

# THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE**

Spécialité Sciences de la Terre



## **Circulations fluides, transferts de matière et évolution minéralogique entre deux réservoirs à géochimie contrastée**

Les septa carbonatés dans les granites du Quérigut  
(Pyrénées, France)

---

**Cyril DURAND**

Soutenue le 27 novembre 2006, à Besançon

### Composition du Jury

L. Baumgartner	Professeur, Université de Lausanne	Rapporteur
J.M. Lardeaux	Professeur, Université Nice Sophia Antipolis	Rapporteur
P. Boulvais	Maître de Conférences, Université Rennes 1	Examinateur
J. Mudry	Professeur, Université de Franche-Comté	Examinateur
O. Vidal	Directeur de Recherche CNRS, Université Grenoble 1	Examinateur
D. Marquer	Professeur, Université de Franche-Comté	Directeur
M. Rossy	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté	Co-directeur



## Résumé

L'objectif de ce travail est de quantifier les transferts de matière et les circulations fluides au contact entre des septa carbonatés et des roches magmatiques au cours du métamorphisme de contact dans le massif de Quérigut (Pyrénées, France). Une étude minéralogique et géochimique a été couplée avec une modélisation pétrogénétique afin de spécifier et quantifier les processus géologiques invoqués lors de la formation de skarns.

Les relations géométriques entre les septa carbonatés et les roches granitiques encaissantes ont été contraintes par une étude cartographique détaillée. Le contact est caractérisé par le développement d'un endoskarn et d'un exoskarn du côté granitique et carbonaté respectivement. L'endoskarn consiste en un assemblage à Kfs-Qtz-Cpx-Amp-Pl développé au dépend d'un assemblage à Pl-Amp-Bt-Qtz-Kfs. L'exoskarn montre une évolution minéralogique continue et complexe depuis un assemblage à Cal-Cpx-Amp-Qtz-An vers un assemblage à Grt-Wo/Czo-Cpx-Qtz.

Les résultats sur les isotopes stables ( $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$ ) suggèrent que ce système se comporte comme un système fermé vis-à-vis des circulations de fluides externes et des arrivées de matière. Seuls des processus de diffusion apparaissent entre les deux réservoirs à géochimie contrastée avec une infiltration limitée de fluides magmatiques dans les métacarbonates proches du contact. Le métamorphisme de contact entre ces deux types de roche est également associé avec d'importants transferts de matière mais toujours sans échanges chimiques significatifs entre les granitoïdes et les carbonates. Dans les roches magmatiques, les transferts se restreignent à l'endoskarn avec un enrichissement significatif en  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Y, Ce, Nb et Ba. A l'opposé, les transferts de matière dans les septa carbonatés apparaissent sur une distance significativement plus épaisse que l'endoskarn. Une forte diminution des teneurs en CaO, Sr et  $\text{CO}_2$  (atteignant plus de 80 %) est corrélée à une chute des teneurs en calcite en direction du contact. Les autres éléments chimiques, initialement présents dans le carbonate, se comportent comme des éléments immobiles et sont alors concentrés passivement. La perte de calcite est expliquée par des réactions de décarbonatation et des phénomènes de pression-dissolution. Ces processus sont accompagnés par une forte perte de volume atteignant plus de 80% du volume initial en direction de la zone de contact.

La modélisation thermodynamique suggère des gammes de température entre 460°C et 600°C avec une diminution significative de la composition fluide  $X_{\text{CO}_2}$  en direction du contact afin de stabiliser des assemblages Grt-Wo/Czo ( $X_{\text{CO}_2} < 0,021$ ). Les relations de phase établies en fonction de la composition chimique ( $X_{\text{compo}}$ ) et de la composition fluide ( $X_{\text{CO}_2}$ ) sont en parfait accord avec les assemblages minéralogiques observés, confortant l'hypothèse d'une forte perte de calcite dans les septa carbonatés lors de l'épisode de métamorphisme de contact. De plus, ces résultats montrent que les diagrammes de phases  $X_{\text{CO}_2}$  vs  $X_{\text{compo}}$  établis à température et pression constantes sont des modèles prédictifs adéquats à l'étude de la formation des skarns.

Un modèle couplant les circulations fluides et les transferts de matière et contrôlé par des processus de diffusion et de perte de calcite est proposé pour expliquer les évolutions minéralogiques et géochimiques des septa carbonatés emprisonnés dans les roches granitiques du massif de Quérigut.

Mots clés : métamorphisme de contact, skarns, transferts de matière, perte de calcite, perte de volume, circulations fluides, cartographie, pétrographie, isotopes stables O-C, géochimie majeurs-traces, modélisation thermodynamique.

## **Abstract**

The purpose of this contribution is to quantify chemical mass-transfers and fluid circulations between carbonate septa and magmatic host rocks during contact metamorphism in the Quérigut massif (Pyrenees, France). A mineralogical and geochemical study has been coupled with a petrogenetic modelling to specify and quantify the geological processes involved during skarn formation.

The geometric relations between carbonate septa and the granitic host rocks have been constrained by a detailed field mapping. The contact is characterized by the development of an endoskarn and exoskarn on the granitic and carbonate septa side respectively. The endoskarn consists of a Kfs-Qtz-Cpx-Amp-Pl assemblage developed at the expense of the magmatic assemblage Pl-Amp-Bt-Qtz-Kfs. The exoskarn shows a continuous and complex mineralogical evolution from a Cal-Cpx-Amp-Qtz-An assemblage to a Grt-Wo/Czo-Cpx-Qtz assemblage.

Stable isotopes results ( $\delta^{18}\text{O}$  and  $\delta^{13}\text{C}$ ) suggest that this system behaves like a closed-system with respect to external fluids and chemical entrance. Only diffusion processes occur between the two geochemically contrasted reservoirs with a limited input of magmatic fluids in metacarbonates closed to the contact. Contact metamorphism between these two rock types is also coeval with a strong chemical mass-transfer but still without significant exchanges between these two rocks. In magmatic rocks, chemical mass-transfers are restricted to the endoskarn with a significant enrichment in  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Y, Ce, Nb and Ba contents. In contrast, chemical mass-transfers in metacarbonate septa occur on a distance significantly wider than the endoskarn. A strong decrease in CaO,  $\text{CO}_2$  and Sr contents (up to 80%) is correlated with a decrease of the calcite content toward the contact zone. The others chemical elements, initially present in the limestone, behave like immobile elements and are therefore passively concentrated. The calcite loss is due to decarbonation reactions and pressure-solution phenomena. These processes are accompanied by a strong volume loss up to 80 % of the initial volume toward the contact zone.

Thermodynamic modelling suggests that temperature ranges between 460 and 600°C with a significant decrease in  $X_{\text{CO}_2}$  fluid composition towards the contact in order to stabilize Grt-Wo/-Czo assemblages ( $X_{\text{CO}_2} < 0,021$ ). Phase relations mapped as a function of bulk composition ( $X_{\text{compo}}$ ) and fluid composition ( $X_{\text{CO}_2}$ ) are in good agreement with observed chemical assemblages, strengthening the hypothesis of strong calcite loss in metacarbonate septa during the contact metamorphism event. Furthermore it shows that isothermal/isobaric  $X_{\text{CO}_2}$  vs  $X_{\text{compo}}$  phase diagrams are powerful tools to investigate and predict skarn formation.

A model coupling fluid circulations and chemical mass-transfers controlled by diffusion and calcite loss processes is proposed to explain mineralogical and geochemical evolutions in carbonate septa enclosed in granitic rocks of the Quérigut massif.

*Key words:* contact metamorphism, skarn, mass-transfer, calcite loss, volume loss, fluid circulation, cartography, petrology, O-C stable isotopes, major-trace element geochemistry, thermodynamic modelling.





## Remerciements

Nombreuses sont les personnes à remercier...

Commençons tout d'abord par mes impressions sur ce travail de recherche. Trois ans sur une problématique scientifique, ceci paraît long au départ... mais trop court à la fin. En voulant répondre à quelques questions scientifiques au départ, je me suis retrouvé à avoir quelques dizaines de questions scientifiques en attente de réponses à la fin. Des résultats, une interprétation, des discussions et surtout de nombreuses questions... j'ai bien quelques suggestions mais il va encore falloir travailler pour « tout comprendre ». Alors, merci la thèse...

Sinon, mes premiers remerciements s'adressent bien sûr à Didier Marquer. Sa porte de bureau toujours grande ouverte témoigne de sa grande disponibilité, source de très nombreux échanges : j'ai une question, il a sa réponse ; j'ai une réponse, il a bien sûr sa question. De bonnes prises de tête à réfléchir des heures et des heures sur les transferts de matière associés aux pertes de volume. Sa grande pédagogie à expliquer des choses compliquées avec des termes simples et ses belles métaphores : l'évolution des septa carbonatés du Quérigut peut s'apparenter à l'évolution d'un sucre plongé dans une tasse de café chaud. Seul problème, c'est que maintenant j'ai « trop » souvent l'image de ces septa. Et puis, sur le terrain, c'est également un régal : je l'écoute et j'apprends. En quelques mots, merci Didier et quelle grande joie de pouvoir travailler à tes côtés. Egalement un vrai grand plaisir de travailler avec Michel Rossy ou plutôt d'écouter Michel parler. Michel, c'est un livre de connaissance et quand tu ouvres ce livre, il te comte ses anecdotes et toi tu restes là, la bouche grande ouverte, en espérant en savoir d'avantage. Egalement un grand merci à Philippe Goncalves. Certes, voyant l'écart entre nos niveaux de jeu au badminton, il a feint une blessure mais ceci lui a permis de bien se reposer pour le sprint final de fin de thèse. Acquérir autant de résultats prometteurs en si peu de temps, c'est quand même génial. N'oublions pas non plus la patience de Béa et de Tiago. Merci à vous trois. Philippe Boulvais a malheureusement accumulé un retard trop important par rapport à moi en ce qui concerne la pêche. Faute de pouvoir prendre plus de truites que moi, il peut néanmoins se narguer de mieux pronostiquer les valeurs à venir en O et C et il est vrai qu'il a réussi à franchir une étape de plus que moi lors d'une tentative de don du sang. Bref, que de bons souvenirs et merci Philippe ! Egalement un grand merci à Jean Cornichet avec qui les séances en isotopes stables ont été un vrai plaisir. Avec l'humour et l'entrain de Jean, j'avais tout le temps le sourire. Merci à Lukas Baumgartner pour son aide et de s'être pris d'un tel engouement pour mes données. Il ne nous reste plus qu'à fondre les carbonates... Merci également à Jean-Marc Lardeaux, Jacques Mudry et Olivier Vidal dont les questions pertinentes le jour de ma soutenance me hante encore la tête... il ne me reste « plus qu'à » me pencher sur ces problèmes !

Merci aussi à tous les membres du laboratoire de Géosciences de Besançon avec lesquels j'ai passé trois superbes années. Il est vraiment très agréable de travailler dans une équipe où la bonne entente et la bonne humeur sont de mises. Une pensée particulière aux membres du groupe actif des thésards. Commençons par M'sieur Belle, collègue actif de la bonne humeur du bureau et encore désolé pour les nombreuses crises de fou rire qui ont pu déranger les voisins... Mais il est vrai que face à ses blagues à 2 balles il m'est totalement impossible de résister, et ceci malgré les nombreuses thérapies testées. Merci au p'tit Arnaud (car il est vraiment petit par rapport aux autres...) et à la géniale Mélanie pour tous les bons moments, la découverte du Jura, l'initiation à l'escalade etc, etc. Une grosse pensée à mon

meilleur élève à la pêche (le seul), Phano, avec qui les monstres de l'Ognon ont du souci à se faire (et pourquoi pas ceux de la Rêverotte ?). Seul problème avec les trois personnages précédemment cités, c'est qu'ils skient vraiment comme des dieux... et moi pas !!! (entre parenthèses, Mélanie non plus d'ailleurs). Merci à Guilhem qui a su réchauffer nos cœurs dans ces contrées jurassiennes si froides aussi bien par l'accent chantant du Sud que par les p'tites soirées rhum. Egalement une pensée à la folie hors norme de Bruno qui, pour me permettre de décompresser, m'incitait à me défouler sur lui. Merci à la super Flo qui malgré toutes ses qualités a eu le toupet de finir sa thèse avant moi : on était quand même bien à galérer ensemble ! Ah oui, à la fin, il y a eu les p'tits derniers. Miss Aurélie et son tempérament un peu fort quand même. Bon, nous avons quand même eu la chance d'être invités chez elle et... quel bordel ! Et puis, il reste François avec qui les dix heures de sport hebdomadaire ont réussi à nous sculpter... enfin du moins nous défouler. Une petite pensée quand même à ce cher voleur (hein François...), qui s'est pris d'amour pour mon ordinateur trois semaines avant de rendre ce manuscrit. Merci à toi, car je pense n'avoir jamais été aussi performant côté travail tout en repoussant mon cotât de sommeil... Un grand merci pour l'hospitalité et la gentillesse de Anne et de Delphine et leurs bons plans pour nos superbes week-ends en Bretagne. Egalement un grand merci à Gene, Flo et Isa pour avoir pu supporter les longues conversations scientifiques lors de nos soirées. Une grosse pensée aux congrès grelettesques, à tous ses membres greletisants de morues, cagoles, grelets et autres Naint-Sectaire et au dépaysement (pour ne pas utiliser des termes plus extrêmes...) que ces réunions « scientifiques » procurent.

Et ensuite, il y a les Pyrénées avec ses souvenirs impérissables. Je tiens tout d'abord à remercier tous les membres du Relais de Pailhères qui m'ont dorloté pendant mes missions de terrain : Ginette avec son énergie et sa connaissance en champignons, la géniale Nadine avec sa bonne humeur et sa gentillesse et Laurent avec ses spécialités culinaires délicieuses. De superbes moments avec Patrick qui m'a initié à la pêche à la mouche dans les torrents de la Bruyante (PS : 12 prises... mais seulement 3 à mon actif, les plus petites). Et puis après, il y a tous les souvenirs fantastiques, énormes, etc... du terrain et des bivouacs dans la montagne : j'avoue que seul je n'ai pas toujours été rassuré surtout lorsque de belles bêtes à cornes viennent vous sortir de votre sommeil dès l'aube... Monsieur le taureau, je vous en prie, faites à votre guise... et toute sa descendance qui s'amusait à mâcher ma tente. Merci à la jeune marmotte avec laquelle j'ai eu le temps de partager un moment de jeu... Par contre, aucune félicitation à Boutxy, l'ours du pays du Donezan, qui a décliné toutes mes invitations. Merci également aux touristes option géologie : à Hervé et David qui n'ont rien vu de ces superbes paysages ; à l'agilité et à la souplesse de Nico lors du franchissement de névés ; à Cédric et Manu pour... au fait, je ne vous ai pas vu ruminer lors de la transhumance ; aux beaufs, Didier et Viviane, qui ont certainement eu peur de bivouaquer avec Boutxy et qui ont préféré me laisser seul en haut afin de profiter pleinement des douceurs de Mijanes... et de leur fille ; au sens de l'orientation de Maman qui a failli nous faire perdre lorsque la nuit s'annonçait et à la force physique hors norme de Papa (un peu moins d'Emilie et de Sylvie) qui a enchaîné les allers-retours pour m'aider à descendre des sacs à dos remplis de cailloux...quelle idée ! Egalement une grosse pensée à Olivier qui n'aura pas eu le temps de goûter au plaisir de la pêche dans les Pyrénées.

Mon dernier mot revient bien évidemment à ma p'tite chérie, Soizic. Evidemment, je n'arrive pas à trouver les mots justes pour te faire part de tout... un grand merci à toi car sans toi, je ne serai jamais parvenu à tout ça...

Encore merci à tous.







# **Sommaire**

<b>Sommaire</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>7</b>
<b>1<sup>ère</sup> Partie</b>	<b>11</b>
<b><i>Le massif plutonique tardi-hercynien de Quérigut et son encaissant sédimentaire paléozoïque – Cadre géologique – Cartographie</i></b>	<b>11</b>
<b>1. Situation géographique</b>	<b>13</b>
<b>2. Résumé de l'histoire géologique des Pyrénées</b>	<b>13</b>
2.1 La position des Pyrénées au sein de l'orogénèse paléozoïque	14
2.2 La tectonique alpine dans les Pyrénées	16
2.3 Résumé de l'histoire paléozoïque pyrénéenne	17
• La sédimentation paléozoïque	17
• Le métamorphisme paléozoïque	18
• Le magmatisme tardi-paléozoïque	18
<b>3. Géologie du massif granitique de Quérigut et de son encaissant sédimentaire paléozoïque</b>	<b>18</b>
3.1 Le complexe magmatique de Quérigut	19
• Travaux antérieurs	19
• Les différents faciès	20
• Structure et mise en place	20
• Genèse des magmas	22
3.2 L'encaissant sédimentaire paléozoïque	23
• Travaux antérieurs	23
• Stratigraphie	23
• Métamorphisme	26
3.3 Les septa métasédimentaires paléozoïques	27
• Les travaux antérieurs	29
• Les lithologies	29
• Le métamorphisme de contact	30
<b>4. Cartographie géologique de la partie Sud-Ouest du Massif de Quérigut – Compte rendu BRGM</b>	<b>31</b>
4.1 Carte géologique	31
4.2 Notice explicative (extrait)	31

**2<sup>ème</sup> Partie** \_\_\_\_\_ **51**

**Minéralogie – Etude Pétrographique – Evolution des assemblages minéralogiques lors du métamorphisme de contact entre roches sédimentaires carbonatées et roches intrusives silicatées.** \_\_\_\_\_ **51**

<b>1. Introduction</b>	<b>53</b>
1.1 Introduction générale sur la pétrologie des skarns	53
1.2 Résumé des travaux antérieurs sur la pétrologie des skarns du massif de Quérigut	55
1.3 Terminologie utilisée dans cette étude	57
<b>2. Echantillonnage</b>	<b>57</b>
<b>3. Présentation des profils</b>	<b>58</b>
3.1 Laurenti haut (MaP 04-169)	58
3.2 Laurenti bas granite (MaP 02-37, MaP 02-40 et MaP 02-41)	59
3.3 Laurenti bas granodiorite (MaP 02-38, MaP 02-39, MaP 02-40 et MaP 02-41)	64
3.4 Estagnet (GrP 02-1)	64
3.5 Puyvalador (MaP 02-57)	65
3.6 Col de Pailhères	66
<b>4. Etude pétrographique des profils</b>	<b>58</b>
4.1 Laurenti haut (MaP 04-169)	66
4.2 Laurenti bas granite (MaP 02-37)	70
4.3 Laurenti bas granodiorite (MaP 02-38, MaP 02-39, MaP 02-40 et MaP 02-41)	74
4.4 Estagnet (GrP 02-1)	76
4.5 Puyvalador (MaP 02-57)	77
4.6 Soucarat (MaP 04-175)	81
<b>5. Systématique et conclusions</b>	<b>83</b>
5.1 Systématique des zones à endoskarns et exoskarns	83
• Les zones à endoskarns	83
• Les zones à exoskarns	84
5.2 Interprétation des zones à épidotes	84

**3<sup>ème</sup> Partie** \_\_\_\_\_ **87**

**Circulations fluides : systèmes ouverts / systèmes fermés aux circulations de fluides extérieurs.** \_\_\_\_\_ **87**

<b>1. Introduction</b>	<b>89</b>
<b>2. Systèmes fermés et systèmes ouverts aux circulations de fluides extérieurs : comparaison des zones de contacts entre encaissant et intrusif et entre septa et intrusif.</b>	<b>92</b>
Résumé	92
<b>Stable isotope transfer in open and closed system across</b>	<b>93</b>
<b>chemically contrasted boundaries:</b>	<b>93</b>
<b>Example from metacarbonate - granitoid contacts</b>	<b>93</b>
<b>in the Quérigut magmatic complex (Eastern Pyrénées, France)</b>	<b>93</b>
Abstract	93
2.1 Introduction	94
2.2 Geological setting	94
2.3 Petrology and sampling strategy	95
2.4 Analytical techniques	98
2.5 Stable isotope results	101

---

2.6	Discussion	106
•	Differences between external and septa contacts	106
•	Differences between septa profiles	109
	Acknowledgments	110
	References	110
<b>3.</b>	<b>Calculs des rapports infiltration/diffusion</b>	<b>114</b>
3.1	Définition du nombre de Peclet	114
3.2	Le programme ISOfit	115
3.3	Résultats et discussion	115
<b>4.</b>	<b>Conclusions</b>	<b>117</b>
 <b>4<sup>ème</sup> Partie</b>		<b>119</b>
<b>Transferts de matière et changements de volume associés lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées.</b>		<b>119</b>
<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>121</b>
1.1	Introduction générale sur les transferts de matière	121
1.2	Transferts de matière lors du métamorphisme régional	122
1.3	Transferts de matière lors du métamorphisme de contact	124
<b>2.</b>	<b>Analyses chimiques majeurs et traces</b>	<b>124</b>
<b>3.</b>	<b>Caractérisation de l'état de référence</b>	<b>125</b>
3.1	Importance de bien caractériser l'état de référence	125
3.2	Etat de référence dans les septa métacarbonatés	125
3.3	Etat de référence dans les roches intrusives silicatées	126
<b>4.</b>	<b>Transferts de matière et importantes pertes de volume associées lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées</b>	<b>126</b>
	Résumé	126
<b>Chemical mass transfer and large volume loss</b>		<b>128</b>
<b>during contact metamorphism</b>		<b>128</b>
<b>between metacarbonate septa and magmatic rocks :</b>		<b>128</b>
<b>An example from metacarbonate septa in the Quérigut</b>		<b>128</b>
<b>massif (French Pyrénées)</b>		<b>128</b>
	Abstract	128
4.1	Introduction	129
4.2	Geological setting	130
4.3	Sampling strategy and petrology	131
•	Sampling strategy	131
•	Mineralogical evolution in metacarbonates	132
•	Mineralogical evolution in the granitoids	134
4.4	Geochemical deviation with respect to the protoliths	134
4.5	Mass balance calculation: normalised Gresens method	138
4.6	Chemical mass transfer results	138
•	Chemical mass transfer results in metacarbonates	138
•	Chemical mass transfer results in granitic rocks	140
4.7	Chemical mass transfer modelling of carbonate evolution	143
•	Model 1: open system model with respect to mass input	144
•	Model 2: closed system model with respect to mass input	144
•	Conclusion and application of model 2 to immobile element concentrations	146

---

---

- Elements like SiO <sub>2</sub> , MgO and others are immobile and evolved in the same proportion. They are passively enriched due to strong depletion of CaO and CO <sub>2</sub> .	146
- The decrease in CaO and CO <sub>2</sub> content induces a significant volume loss up to 80%.	146
4.8 Discussion	147
• Mass transfer in metacarbonates	147
• Mass transfer in granitoids	148
4.9 Conclusions	149
References	149
<b>5. Discussion</b>	<b>153</b>
5.1 Immobilité des éléments chimiques non constitutifs de la calcite dans les septa métacarbonatés	153
5.2 Distances initiales des profils étudiés et implications sur les profils isotopiques en oxygène	155
<b>6. Conclusion</b>	<b>157</b>
<b>5<sup>ème</sup> Partie</b>	<b>159</b>
<i>Evolution des assemblages minéralogiques à l'intérieur des septa carbonatés - approche thermodynamique.</i>	<b>159</b>
<b>1. Introduction</b>	<b>161</b>
1.1 Introduction générale sur les modélisations thermodynamiques des roches carbonatées	161
1.2 Le système étudié	162
• La pression	162
• La température	163
• La composition du fluide	163
• La composition chimique du système	164
<b>2. Outils</b>	<b>164</b>
2.1 Grille pétrogénétique	165
2.2 Pseudosection	165
2.3 Conditions d'utilisation des diagrammes de phases	166
<b>3. Modélisation thermodynamique</b>	<b>167</b>
3.1 Profil étudié	167
3.2 Les différents diagrammes de phases établis	172
• Projection et pseudosections T-X <sub>CO2</sub>	172
• Pseudosections T-X <sub>compo</sub>	172
• Pseudosections X <sub>CO2</sub> -X <sub>compo</sub>	172
3.3 Modélisation	172
<b>4. Résultats</b>	<b>173</b>
4.1 Projection T-XCO <sub>2</sub>	173
4.2 Pseudosections T-XCO <sub>2</sub>	176
• Protolithe – MaP02-40	177
• Influence de la composition chimique de la roche sur l'évolution des champs de stabilité des phases minérales dans les pseudosections T-XCO <sub>2</sub>	177
• Interprétation	185
4.3 Diagrammes T-Xcompo	187
• XCO <sub>2</sub> = 0,5	188
• XCO <sub>2</sub> = 0,1	188
• XCO <sub>2</sub> = 0,01	189
4.4 Diagrammes XCO <sub>2</sub> -Xcompo	193
• 0 < XCO <sub>2</sub> < 1	193
• 0 < XCO <sub>2</sub> < 0,1	193
<b>5. Discussion</b>	<b>196</b>

---

<b>6. Conclusion</b>	<b>201</b>
<i>Conclusion générale</i>	<b>203</b>
<i>Références bibliographiques</i>	<b>207</b>
<i>Liste des figures</i>	<b>221</b>
<i>Liste des tableaux</i>	<b>228</b>
<b>Annexes</b>	<b>231</b>
Annexe 1	232
Annexe 2	234
Annexe 3	235
Annexe 4	239
Annexe 5	241
Annexe 6	247
Annexe 7	263
Annexe 8	273
Annexe 9	285
Annexe 10	287
Annexe 11	289





## **Introduction générale**

Afin de mieux comprendre les bilans de matière à l'échelle crustale et les processus impliqués, de nombreux auteurs se sont intéressés aux transferts de matière d'éléments chimiques majeurs et traces associées aux circulations fluides. Ces transferts de matière ont été mis en évidence dans des contextes géologiques variés : zones de subduction (Sorensen, 1988; Bebout and Barton, 1989; Philippot and Selverstone, 1991), altération des planchers océaniques (Wood et al., 1976; Humphris et al., 1998; Elderfield et al., 1999; Laverne et al., 2001; Schramm et al., 2005), altération hydrothermale (Giggenbach, 1984; Heinrich et al., 1996; Altaner et al., 2003; Mori et al., 2003), migmatisation (Olsen and Grant, 1991; Chavagnac et al., 2001), zones de cisaillements (O'Hara, 1988; Marquer, 1989; O'Hara and Blackburn, 1989; Marquer and Burkhard, 1992; Hippertt, 1998; Steyrer and Strum, 2002; Rolland et al., 2003), métamorphisme régional (Bridgwater et al., 1989; Ague, 1991; Ague and van Haren, 1996; Ague, 2003) et métamorphisme de contact (Ferry, 1994; Yoshinobu and Girty, 1999; Sindern and Kramm, 2000; Abu El-Enen et al., 2004). Cependant de nombreuses questions et interrogations persistent : Quelles sont les échelles de temps et de distance pour les transferts de matière ? Comment varie la mobilité des éléments chimiques en fonction des conditions métamorphiques ? Quel est le rôle des déformations sur les transferts de matière ? Quels sont les changements de volume impliqués dans les processus de transferts de masse ? Quels sont les rôles des processus d'advection et de diffusion dans les transferts de matière ? L'advection suffit-elle à expliquer les principales redistributions de masse dans la croûte et en particulier dans la croûte profonde ? Quelles sont les quantités de fluide impliquées et libérées lors des processus de transfert de matière ? Quelle est l'influence de la composition chimique de la phase fluide sur la mobilité des éléments chimiques ? Est-il possible d'élaborer des abaques de mobilité des éléments chimiques en fonction des paramètres pression, température, composition de la phase fluide et composition chimique du système (paramètres  $P$ - $T$ - $X_{\text{fluide}}$ - $X_{\text{compo}}$ ) ?

L'objectif de cette étude est de quantifier les circulations fluides et d'expliquer les évolutions minéralogiques et chimiques qui prennent place au contact entre deux réservoirs à géochimie contrastée. Les objets géologiques étudiés sont des septa métasédimentaires carbonatés emprisonnés à l'intérieur de roches intrusives silicatées lors d'un épisode de métamorphisme de contact. Les carbonates, qui ne représentent qu'une fraction réduite de la croûte terrestre, ont déjà fait l'objet de nombreuses études métamorphiques en particulier sur les transferts de volatils et d'éléments chimiques (Vidale, 1969; Vidale and Hewitt, 1973; Thompson, 1975; Brady, 1977; Ferry, 1982; Ferry, 1983; Tracy et al., 1983; Ague and van

Haren, 1996; Walther, 1996; Ague, 2000; Ague, 2003). Ces transferts de masse engendrent régulièrement de fortes pertes en volatils (principalement CO<sub>2</sub> lors de réactions de décarbonatation) ainsi que des gains et des pertes pour les éléments chimiques mobiles. Ceci s'accompagne alors de variations de volume qui ne peuvent plus être négligées (Ague, 2003). Ces pertes de volatils augmentent lorsque le grade métamorphique augmente (Hewitt, 1973; Tracy et al., 1983; Ague and van Haren, 1996; Ague, 2003). Au cours du métamorphisme de contact, les formations carbonatées évoluent régulièrement vers des exoskarns caractérisés par l'apparition de minéraux calc-silicatés (grenat, wollastonite, clinopyroxène, amphibole, vésuvianite, épidote). Ces zones skarnifiées ont été étudiées en particulier en raison de l'intérêt économique qu'elles suscitent : certains exoskarns apparaissent minéralisés avec des teneurs élevées en certains métaux (Ag, Au, Pb, Fe, W...) sources de nombreuses explorations minières. Cet intérêt a donc engendré de nombreuses études afin de comprendre la mise en place de ces dépôts minéralisés et les processus impliqués dans la formation des exoskarns. Différents paramètres présentent un rôle prépondérant sur la stabilité des assemblages minéralogiques qui caractérisent ces roches : la température, la pression, la composition du fluide, les rapports fluide/roche, la composition chimique du système, etc. Des réactions de décarbonatation sont également à l'origine de la déstabilisation de la calcite et de la libération de CO<sub>2</sub>. Le CaO restant est alors intégré dans les nouveaux minéraux calc-silicatés. Ces réactions nécessitent l'intervention de fluides aqueux chimiquement réactifs (Ferry, 1983; 1988; 1991; 2002). La formation des skarns est principalement expliquée par l'intervention de processus métasomatiques caractérisés par d'importantes circulations fluides et d'importants transferts de matière d'origine extérieure au système carbonaté (Vidale, 1969; Thompson, 1975; Brady, 1977; Einaudi et al., 1981; Tracy et al., 1983; Abu El-Enen et al., 2004). Certains auteurs indiquent une infiltration de fluide fortement localisée dans les zones skarnifiées avec une interaction eau/roche très limitée dans les marbres adjacents (Matthews et al., 2002). Ces observations sont certainement à mettre en relation avec l'évolution de la porosité et de la perméabilité lors des réactions métamorphiques et métasomatiques (Baumgartner et al., 1997; Cartwright, 1998; Cartwright and Buick, 2000a). Lors du métamorphisme de séries carbonatées, la phase fluide renferme généralement du CO<sub>2</sub>, issu des réactions de décarbonatation, et la mobilité des éléments chimiques dans de tels fluides reste encore mal connue. Les roches magmatiques au contact des formations carbonatées ont été moins étudiées. L'évolution pétrographique de ces roches aboutit pourtant à la formation d'endoskarns impliquant également la présence de fluides et de transferts de matière.

Cette étude va tenter de répondre à un certain nombre de questions afin d'expliquer les évolutions géochimiques et minéralogiques observées dans les septa carbonatés et les roches intrusives du massif de Quérigut (Pyrénées, France) : Quelle est l'origine des fluides ? Quels sont les processus de circulations fluides impliqués ? Est-ce que les formations des endoskarns et des exoskarns requièrent de larges pertes ou gains de masse et de volume ? Quels sont les processus nécessaires pour expliquer les transferts de matière ? Quelle est l'influence des conditions P-T-X<sub>fluide</sub>-X<sub>compo</sub> sur la stabilité et l'évolution minéralogique ?

La première partie de ce travail concerne la description du cadre géologique. Le massif de Quérigut correspond à un complexe plutonique tardi-hercynien renfermant des formations magmatiques allant de termes ultrabasiques (cortlandites) à des termes différenciés (granite de Quérigut). Ce massif est intrusif dans un encaissant sédimentaire Paléozoïque constitué de métapélites et de métacarbonates. Une des caractéristiques de ce massif est la présence de nombreuses enclaves sédimentaires (septa) emprisonnées dans les roches magmatiques lors de leur mise en place. Cette première partie présente la cartographie de la partie sud-ouest du massif de Quérigut et la notice géologique s'y rattachant (compte-rendu BRGM). La deuxième partie de ce travail concerne une étude pétrographique. L'objectif est de caractériser l'évolution minéralogique des roches carbonatées et des roches intrusives en direction de la zone de contact. Ces roches évoluent respectivement vers des exoskarns, caractérisés par l'apparition de minéraux calc-silicatés (Grt-Wo-Cpx-Czo) et des endoskarns, caractérisés par la présence d'une zone leucocrate (Kfs-Qtz-Cpx-Pl). Cette analyse se base sur l'étude de profils réalisés perpendiculairement aux zones de contact. Les différents profils échantillonnés sont décrits macroscopiquement puis microscopiquement en vue d'obtenir une systématique des évolutions minéralogiques. La troisième partie de ce travail concerne l'étude des circulations fluides à partir des isotopes stables O et C. L'objectif est de déterminer l'origine des fluides et le régime des circulations fluides. Deux systèmes différents ont été comparés : (i) des zones de contact entre l'encaissant métacarbonaté et les roches magmatiques caractérisées par de larges circulations de fluides d'origine métamorphique (système ouvert aux circulations de fluides extérieurs) et (ii) des zones de contact entre des septa métacarbonatés et les roches magmatiques caractérisées par la présence de processus de diffusion (système fermé aux circulations de fluides extérieurs). La quatrième partie de ce travail concerne la quantification des transferts de matière (éléments chimiques majeurs et traces) et des variations de volume associées. L'étude porte sur les zones de contact entre les septa carbonatés et les roches magmatiques, système simplifié car fermé aux arrivées de fluides extérieurs et donc de matière extérieure. D'importants transferts de matière sont enregistrés et particulièrement dans les roches carbonatées avec une forte chute des teneurs en calcite accompagnée d'importantes pertes de volume. La cinquième partie de ce travail concerne une étude thermodynamique afin de modéliser l'évolution pétrogénétique des septa carbonatés. Les diagrammes établis tiennent compte des conditions de pression et de température, de la composition chimique des fluides ( $X_{CO_2}$ ) et de la composition chimique du système ( $X_{compo}$ ). Les objectifs sont de tester l'influence de ces différents paramètres sur les relations de phases, de contraindre la température et la composition du fluide et d'évaluer l'intérêt de pseudosections  $X_{compo}$  vs  $X_{CO_2}$  dans le cadre de la formation des skarns.



## **1<sup>ère</sup> Partie**

### **Le massif plutonique tardi-hercynien de Quérigut et son encaissant sédimentaire paléozoïque – Cadre géologique – Cartographie**

***Objectif**: Etablir une carte géologique de la partie sud-ouest du massif plutonique de Quérigut – géométrie des septa métasédimentaires emprisonnés au sein des roches intrusives.*



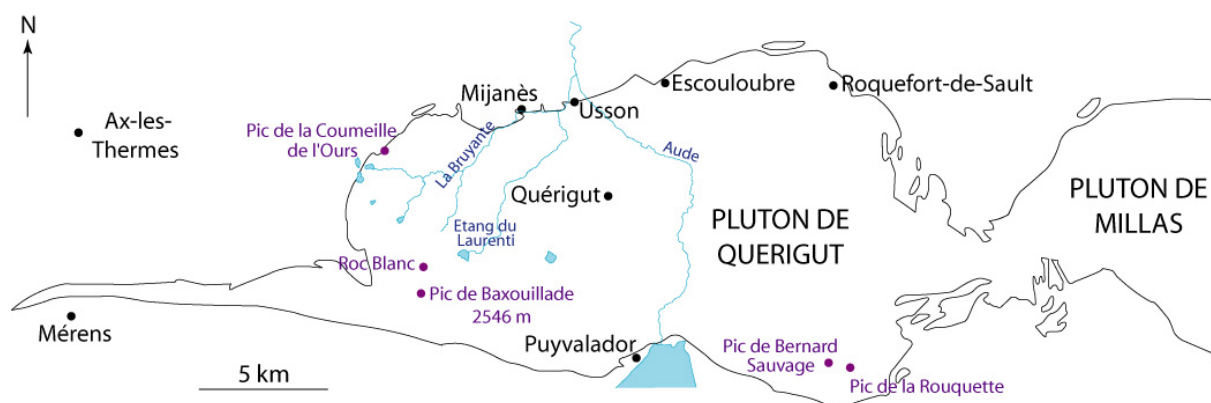
## 1. Situation géographique

Le massif de Quérigut appartient à la partie orientale de la chaîne pyrénéenne (Figure 1). Il se situe dans les Pyrénées françaises, à environ 30 km au nord de la frontière espagnole. Ce massif s'étend sur trois départements que sont l'Ariège (09), l'Aude (11) et les Pyrénées Orientales (66). Il se présente sous forme d'une ellipse orientée Est-Ouest de 25 km de long sur 12 km de large pour une superficie totale d'environ 250 km<sup>2</sup>.



**Figure 1.** Localisation géographique du massif de Quérigut (images NASA).

Les limites de ce massif avec l'encaissant sédimentaire sont marquées par des reliefs élevés (généralement supérieurs à 2000m) dépourvus de forêts. Ces derniers forment une ligne de crêtes depuis le Pic de la Coumeille de l'Ours au Nord-Ouest jusqu'au Pic de la Rouquette au Sud-Est (Figure 2). Le Pic de Baxouillade correspond au point le plus haut du massif avec une altitude de 2546 m. La partie interne du massif présente des reliefs plus mous avec une couverture forestière développée. L'altitude moyenne est comprise entre 1000 et 1500 m. L'altitude minimale de 785 m est atteinte au niveau de Usson dans la vallée de l'Aude. La rivière Aude traverse du Sud au Nord le massif de Quérigut.



**Figure 2.** Géométrie du pluton de Quérigut et localisation des principaux villages et sommets. Les zones grisées représentent la ligne de crête délimitant la partie sud du massif de Quérigut avec des reliefs supérieurs à 1800 m.

## **2. Résumé de l'histoire géologique des Pyrénées**

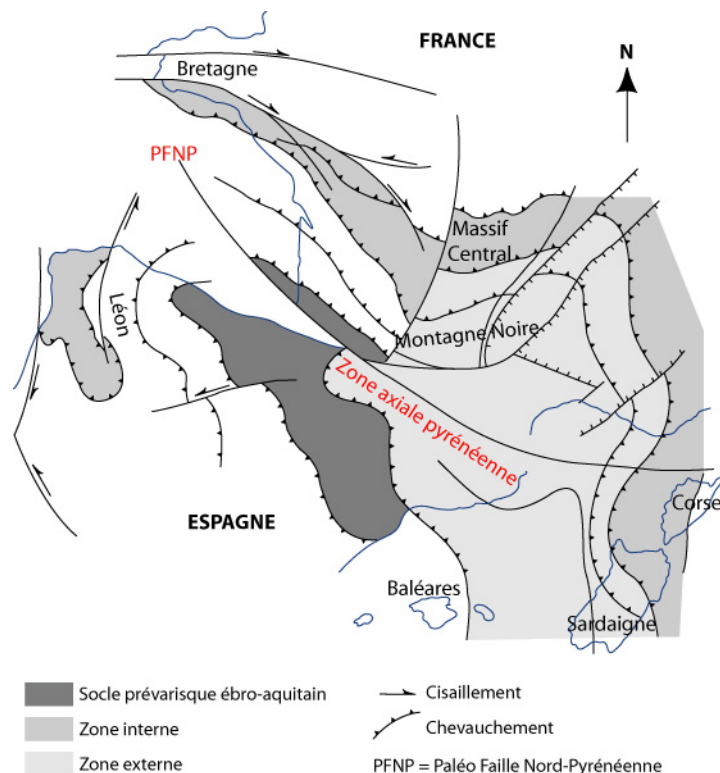
Ce résumé simplifié de l'histoire géologique des Pyrénées a été rédigé avec l'aide de la synthèse géologique et géophysique des Pyrénées Tome 1 (Barnolas and Chiron, 1996). L'histoire géologique des Pyrénées est très complexe du fait des deux orogénèses, paléozoïque et mésozoïque-cénozoïque, subies par les terrains pyrénéens. De ce fait, des désaccords persistent encore actuellement sur certaines interprétations.

### **2.1 La position des Pyrénées au sein de l'orogénèse paléozoïque**

L'orogène paléozoïque s'est formée suite à la collision entre deux super continents que sont la Laurasia au Nord et le Gondwana au Sud. Ce cycle orogénique s'étend depuis le Cambrien (550 Ma) jusqu'au Permien (250 Ma). Les Pyrénées hercyniennes sont nées de la collision entre la microplaque ibérique et la plaque européenne. La chaîne hercynienne ainsi formée apparaît sous forme d'une virgation appelée l'arc ibéro-armoricain (Figure 3). Cet arc renferme le Massif Central et le Massif Armoricain sur la plaque européenne et le Massif du Léon sur la plaque ibérique. Ces massifs forment la zone interne de la chaîne. Les Pyrénées hercyniennes se situent à l'intérieur de cet arc ibéro-armoricain. Elles se localisent au sein de la zone externe de la chaîne hercynienne à la bordure sud de la zone interne, à l'intérieur d'un bassin dévono-carbonifère. Les déformations hercyniennes affectant la région des Pyrénées n'apparaissent que tardivement lors des stades tardi-carbonifères (depuis 315 jusqu'à 275 Ma). Les directions privilégiées des structures varisques pyrénéennes sont de direction N120. Il existe différents modèles géodynamiques tentant d'expliquer l'orogène varisque dans les Pyrénées. Ces modèles font intervenir des processus de collision et/ou des processus



d'extension intracontinentale (voir Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées, Tome 1, Barnolas and Chiron (1996)).



**Figure 3.** Essai de reconstitution de la position de la plaque ibérique et de la plaque européenne à la fin du Paléozoïque (Westphalien, 310 Ma). La chaîne hercynienne montre une virgation appelée arc ibéro-armoricain. Les Pyrénées hercyniennes se situent dans la zone externe de la chaîne (d'après Barnolas and Chiron (1996)).

Le métamorphisme résultant de la formation de la chaîne hercynienne se divise en trois grandes étapes :

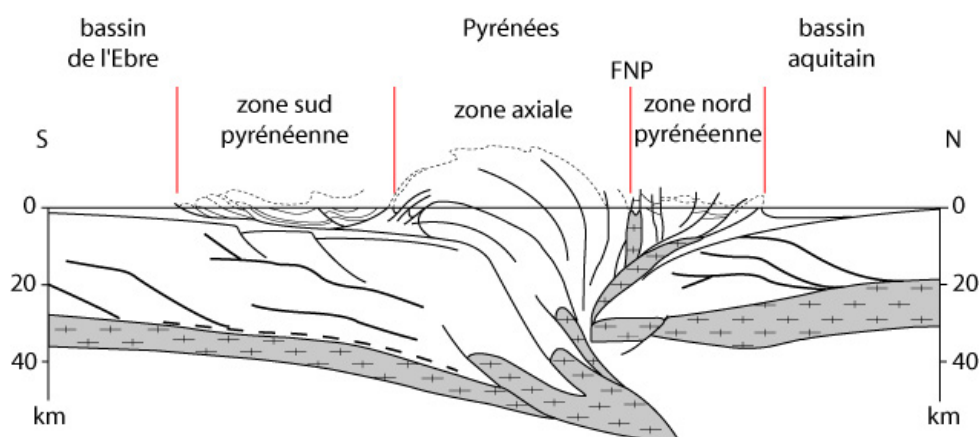
- De 420 à 380 Ma : subduction avec fermeture de domaines océaniques engendrant un métamorphisme de haute pression dans les faciès granulite et éclogite au niveau de la zone interne.
- De 380 à 310 Ma : collision continentale avec chevauchements de nappes accompagnée de phénomènes de migmatisation au niveau de la zone interne.
- De 310 à 280 Ma : stade tardif caractérisé par la relaxation de la chaîne s'accompagnant de distensions et de cisaillements décrochants. Cet épisode est caractérisé par un métamorphisme de haute température - basse pression accompagné de la mise en place de corps plutoniques tardi-hercyniens dans la croûte continentale supérieure.

## 2.2 La tectonique alpine dans les Pyrénées

L'orogénèse Mésozoïque-Cénozoïque résulte de la collision entre le continent africain et le continent européen. Au niveau des Pyrénées, la formation de la chaîne résulte plus précisément d'un décrochement senestre long d'environ 100 km et d'une collision entre la plaque ibérique et la plaque européenne. Cette collision, datant du Crétacé supérieur au Miocène inférieur (20 Ma), est à l'origine d'une compression des terrains et d'un raccourcissement sur une longueur d'environ 150 km. Ce cycle alpin dans les Pyrénées se caractérise par une chaîne de collision intracontinentale uniquement, avec absence de cortège ophiolitique pouvant témoigner de la fermeture d'un océan. Le stade de compression aboutit à la formation d'une chaîne en éventail à double déversement et est à l'origine d'une zonation en trois grandes unités structurales (Figure 4) :

- La zone primaire axiale mettant à nu les terrains paléozoïques ayant subi l'orogénèse hercynienne.
- La zone sud-pyrénéenne correspondant à une pile sédimentaire mésozoïque-éocène est caractérisée par la formation de grandes nappes à vergence sud. Cette zone est devancée par un avant pays plissé à vergence sud et est constituée de molasses oligo-miocène du bassin de l'Ebre.
- La zone nord-pyrénéenne, renfermant des écaillés paléozoïques, correspond à des chevauchements à vergence nord de terrains mésozoïques. Cette zone est séparée de la zone axiale par la faille nord-pyrénéenne (FNP). Plus au Nord, un avant pays plissé à vergence nord apparaît, constitué de terrains mésozoïques et éocènes.

L'édifice pyrénéen apparaît ainsi dissymétrique avec la surrection de la zone axiale comprise entre une zone nord formée de plis serrés et d'écaillés et une zone sud formée de plis peu serrés et moins redressés. Les directions privilégiées des structures alpines pyrénéennes sont de direction Est-Ouest. Ce cycle alpin est également caractérisé par le rejeu de nombreuses failles hercyniennes.



**Figure 4.** Coupe schématique des Pyrénées centrales interprétée d'après un profil sismique de la mission ECORS (d'après Choukroune et al., 1990).

## 2.3 Résumé de l'histoire paléozoïque pyrénéenne

- La sédimentation paléozoïque

Du Cambrien à l'Ordovicien, un régime de plate-forme marine se met en place. Il est caractérisé par une sédimentation de matériel fin silicaté (argilites à grès fins) provenant de l'érosion de zones émergées. Cet ensemble est entrecoupé d'intercalations carbonatées et de quelques venues volcaniques. Ces séries cambro-ordoviciennes, pouvant atteindre plusieurs km d'épaisseur, forment le groupe de Canaveilles comprenant les formations de Canaveilles, de Cabrils et d'Evol et le groupe de Jujols. A l'Ordovicien supérieur, le Caradocien, constitué de conglomérats et poudingues, repose en discordance sur les formations schisto-gréseuses précédentes. Il est caractérisé par la présence de calcschistes gréseux (les « schistes troués ») et par des formations volcaniques acides et basiques. De l'Ordovicien supérieur au Silurien, la sédimentation est caractérisée par un dépôt de plate forme continentale peu profond avec le dépôt continu de pélites et d'argiles riches en carbone organique dans lesquelles s'intercalent des formations carbonatées. Les séries dévoniennes se caractérisent par une répartition tectonique en contexte distensif de la sédimentation avec des séries silico-clastiques à l'Ouest (flysch) et des séries carbonatées à l'Est typiques d'une plate forme carbonatée. A partir du Viséen, la sédimentation devient synorogénique et est caractérisée par le faciès Culm qui correspond à un faciès silico-détritique, témoin du remplissage d'une avant-fosse orogénique. Ce matériel détritique provient peut-être de l'érosion des domaines internes de la chaîne varisque présents plus au Nord. Du Carbonifère supérieur au Permien, des bassins se forment le long de failles préexistantes avec remplissage détritique et carbonaté. Ces dépôts se caractérisent par la présence de grès rouge et d'un volcanisme acide.

- Le métamorphisme paléozoïque

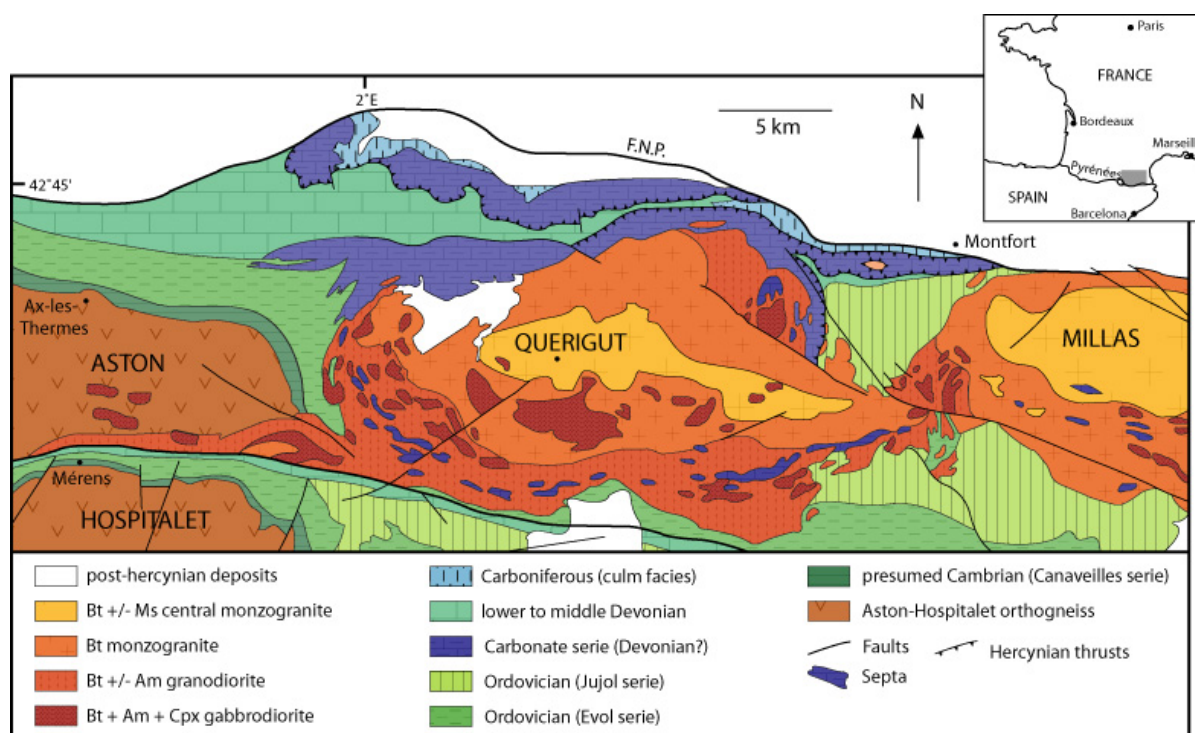
Le métamorphisme résultant de l'orogénèse paléozoïque et affectant les séries paléozoïques pyrénéennes, correspond à un métamorphisme tardif (320 à 280 Ma - étape 3 du métamorphisme hercynien, cf. § I.2.1). Il se caractérise par un métamorphisme de haute température-basse pression à l'origine de forts gradients thermiques variant de 50 à plus de 100°C/km. Il existe différents modèles tentant d'expliquer le métamorphisme hercynien des Pyrénées. Le modèle de relaxation orogénique semble le plus tenir compte des différentes observations (Pin and Vielzeuf, 1983; Vielzeuf, 1984; Saint Blanquat, 1993).

- Le magmatisme tardi-paléozoïque

Les Pyrénées comptent plus de trente corps plutoniques datant de l'orogénèse paléozoïque. Ce magmatisme, à tendance calco-alcaline à sub-alcaline, est caractérisé par son caractère composite faisant intervenir des magmas basiques mantelliques et des magmas acides crustaux. La mise en place de ces plutons est sub-contemporaine du métamorphisme avec des âges allant de 315 à 275 Ma (datations avec les systèmes Rb/Sr et U/Pb). La majorité de ces corps plutoniques se met en place à faible profondeur au sein des formations paléozoïques, engendrant une auréole métamorphique discordante sur le métamorphisme régional. Les faciès représentés vont des gabbros aux granites avec une prédominance des faciès granodioritiques. Le contexte géodynamique de mise en place de ces corps intrusifs n'est toujours pas résolu et fait l'objet de nombreux modèles (voir Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées, Tome 1, Barnolas et Chiron (1996)).

### **3. Géologie du massif granitique de Quérigut et de son encaissant sédimentaire paléozoïque**

Le massif de Quérigut (Figure 5) se localise dans la zone primaire axiale des Pyrénées. Cette zone axiale est composée de terrains sédimentaires paléozoïques et de massifs gneissiques. C'est dans cette couverture sédimentaire que se met en place le pluton de Quérigut lors des stades tardifs de l'orogénèse paléozoïque. Le massif est compris entre deux grands accidents tectoniques orientés Est-Ouest représentés par la faille Nord-pyrénéenne au Nord et la faille de Mérens au Sud.



**Figure 5.** Carte géologique simplifiée du massif granitique de Quérigut et de son encaissant sédimentaire.

### 3.1 Le complexe magmatique de Quérigut

- Travaux antérieurs

Le complexe magmatique de Quérigut a fait l'objet de nombreuses études dès le 18<sup>ème</sup> siècle. Notons les importants travaux de A. Lacroix (1899-1900) qui, par une étude pétrographique approfondie, décrit en détail des formations plutoniques du massif. Par la suite de nombreux auteurs se sont également intéressés à ce complexe au cours du 20<sup>ème</sup> siècle. Leterrier (1972), en particulier, a étudié en détail les aspects pétrographiques et a fourni une grande base de données géochimiques des différents faciès (majeurs et traces). Durant la même période, Pons (1971) et Marre (1973) se sont également intéressés au massif en orientant leurs recherches sur la compréhension de la cinématique de mise en place par l'analyse de la pétrofabrique et des structures enregistrées par les roches intrusives. Récemment, Aurejac et al. (2004) et Laumonier (2004) se sont intéressés à la mise en place du pluton en relation avec les épisodes de déformation liés à l'orogénèse hercynienne. La genèse des roches formant le complexe de Quérigut a également été étudiée du point de vue géochimique et isotopique (Vitrac-Michard, 1975; Vitrac-Michard and Allegre, 1975;

Fourcade, 1981; Fourcade and Allegre, 1981; Ben Othman et al., 1984; Fourcade and Javoy, 1991; Roberts et al., 2000).

- Les différents faciès

Le massif de Quérigut, daté à  $307 \pm 2$  Ma (Roberts et al., 2000), est un massif composite constitué de formations magmatiques variant depuis des termes ultrabasiques jusqu'à des termes acides. Quatre unités pétrographiques différentes peuvent être distinguées au sein de ce complexe (Leterrier, 1972) : (1) une unité regroupant des termes basiques (gabbros et diorites) à ultrabasiques (hornblendites, pyroxéno-amphibolites et cortlandtites) ; (2) une unité composée de termes tonalitiques à granodioritiques ; (3) une unité monzogranitique à biotite (granite d'Escouloubre et granite des Bains d'Escouloubre) ; (4) une deuxième unité monzogranitique à biotite (granite de Quérigut).

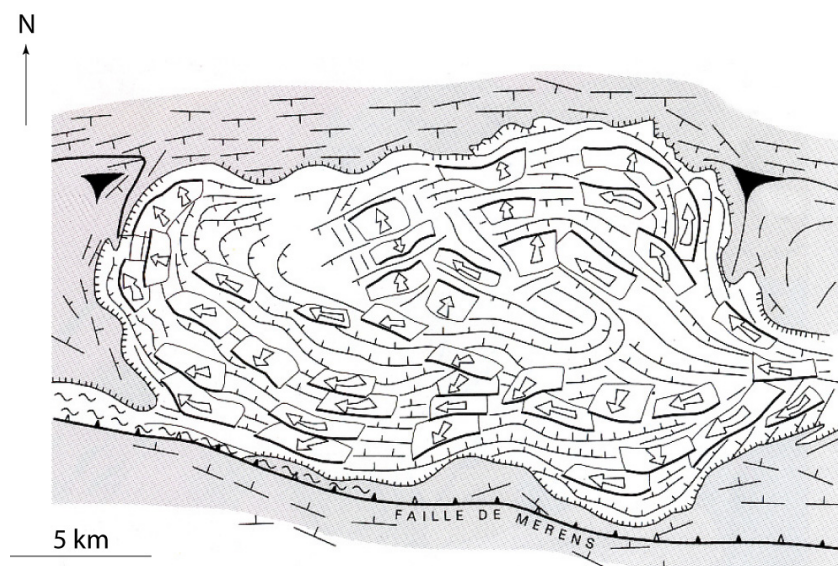
Une description précise de chaque faciès est présentée dans le chapitre suivant intitulé « Cartographie géologique du Massif de Quérigut – Notice explicative ».

- Structure et mise en place

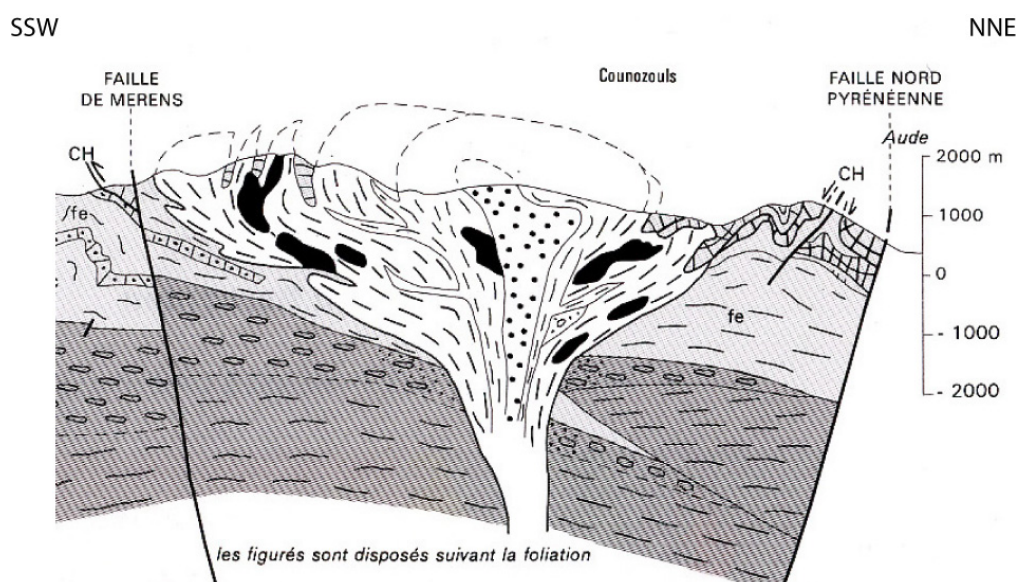
Le complexe magmatique de Quérigut, se prolongeant à l'Est par le pluton de Millas, se présente cartographiquement sous forme d'une ellipse orientée Est-Ouest. A l'intérieur de ce massif apparaît une zonation des différents faciès magmatiques. La partie méridionale du massif est composée de tonalites et granodiorites. Cette unité présente une forte foliation magmatique qui évolue depuis des directions Nord-Sud à l'ouest vers des directions Est-Ouest au sud du massif. Cette formation renferme de nombreux septa métasédimentaires orientés parallèlement à la foliation magmatique. En position plus interne et formant une couronne autour d'une unité centrale, apparaît une première unité monzogranitique renfermant les granites d'Escouloubre et des Bains d'Escouloubre. Cette unité est en contact avec l'unité précédente au Sud et à l'Ouest et en contact avec l'encaissant métasédimentaire au Nord et à l'Est. Au cœur de la structure apparaît une deuxième unité monzogranitique représentée par le granite de Quérigut. Enfin, les termes basiques à ultrabasiques se présentent sous forme d'enclaves kilométriques à décamétriques localisées au sein des unités tonalitiques-granodioritiques et monzogranitiques externes.

L'orientation des foliations et des structures enregistrées par les différentes unités montrent que ces déformations sont contemporaines de la mise en place du pluton (Laffont, 1971; Pons, 1971; Marre, 1973; Auréjac et al., 2004). Les unités méridionales correspondant aux premières arrivées magmatiques, ont été déformées par des phénomènes d'aplatissement et d'étirement lors de la mise en place plus tardive des unités internes représentées par les monzogranites, à l'origine de la foliation magmatique. La structure en entonnoir dissymétrique, supposée pour le pluton de Quérigut, est expliquée par des alimentations magmatiques multiples provenant de l'Est du massif et ayant repoussé vers le Sud et l'Ouest

les formations magmatiques plus précoces (Figure 5, Figure 6 et Figure 7). Roberts et al. (2000), par l'étude des assemblages minéralogiques présents dans les roches encaissantes métasédimentaires de l'auréole de contact, ont montré que les magmas atteignent des niveaux structuraux élevés. En effet, les pressions maximales d'emplacement des magmas se situent entre 0,26 et 0,27 GPa, indiquant des profondeurs de mise en place inférieures à 7 km.



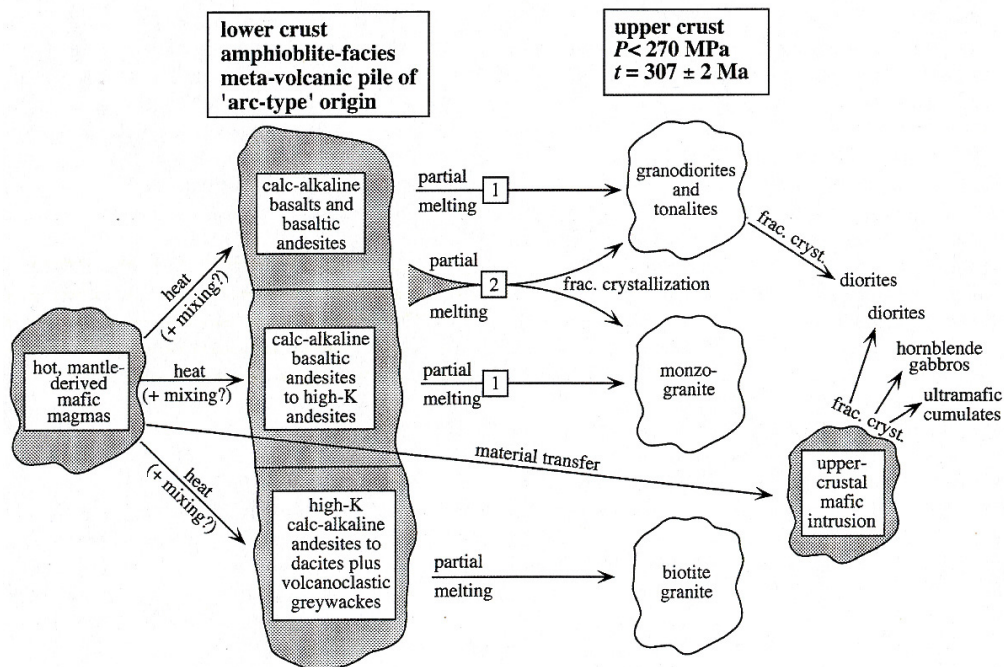
**Figure 6.** Structure du pluton de Quérigut montrant l'orientation des déformations magmatiques (flèche) et la direction et le sens de pendage des foliations magmatiques (Marre, 1973).



**Figure 7.** Coupe du pluton de Quérigut montrant la structure interne du massif. La zonation magmatique est illustrée par la position des différentes unités magmatiques. (Autran in Barnolas et Chiron, 1996).

- Genèse des magmas

De nombreux auteurs se sont intéressés à l'origine des différents magmas formant le complexe de Quérigut à partir d'études géochimiques et isotopiques. L'évolution géochimique des roches magmatiques de Quérigut montre une affinité calco-alcaline légèrement sub-alcaline. Des magmas d'origine mantellique et crustale sont invoqués pour expliquer des formations allant de termes ultrabasique à acide. L'étude récente de Roberts et al. (2000) aboutit à un modèle pétrogénétique pour l'évolution du massif de Quérigut (Figure 8). Les roches ultrabasiques seraient issues de phénomènes de cristallisation fractionnée à partir d'un magma dérivé d'une source mantellique. Les autres formations magmatiques résulteraient de la fusion partielle de matériels situés dans la croûte inférieure, fusion induite par la chaleur apportée par le manteau sous-jacent. Des phénomènes de mélange entre magmas mantelliques et crustaux seraient envisageables. Les magmas ainsi formés aboutiraient, directement ou après des phénomènes de cristallisation fractionnée, aux faciès observés sur le terrain. Les différences géochimiques entre les faciès granodioritiques et monzogranitiques résulteraient de la fusion de matériels crustaux différents avec des tendances plus alcalines pour les termes monzogranitiques comparés aux termes granodioritiques.



**Figure 8.** Modèle pétrogénétique pour l'évolution du Massif de Quérigut (Roberts et al., 2000).



## 3.2 L'encaissant sédimentaire paléozoïque

L'encaissant sédimentaire du pluton de Quérigut se divise en deux grands ensembles (Figure 5):

- des formations grésopélitiques cambro-ordoviciennes dans la partie méridionale.
- des formations carbonatées dévoniennes dans la partie septentrionale.

- Travaux antérieurs

Les premiers travaux sont ceux de Cavet (de 1951 à 1961) qui décrit la stratigraphie des formations paléozoïques des Pyrénées orientales et en particulier celle de l'encaissant sédimentaire du pluton de Quérigut (Cavet, 1957a; Cavet, 1959; Cavet, 1960). Depuis, de nombreux travaux se sont intéressés à l'encaissant paléozoïque du point de vue stratigraphique (Struwe, 1957-1958; Cygan et al., 1980; Raymond and Weyant, 1982; Laumonier and Guitard, 1986; Laumonier, 1987), métamorphique (Autran and Guitard, 1957b; Leterrier, 1972; Aparicio, 1975; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994) et structural (Mattauer et al., 1967; Laumonier and Guitard, 1978; Raymond, 1980; Raymond, 1986; Aubry, 1999; Monnot, 1999; Auréjac et al., 2004; Laumonier, 2004).

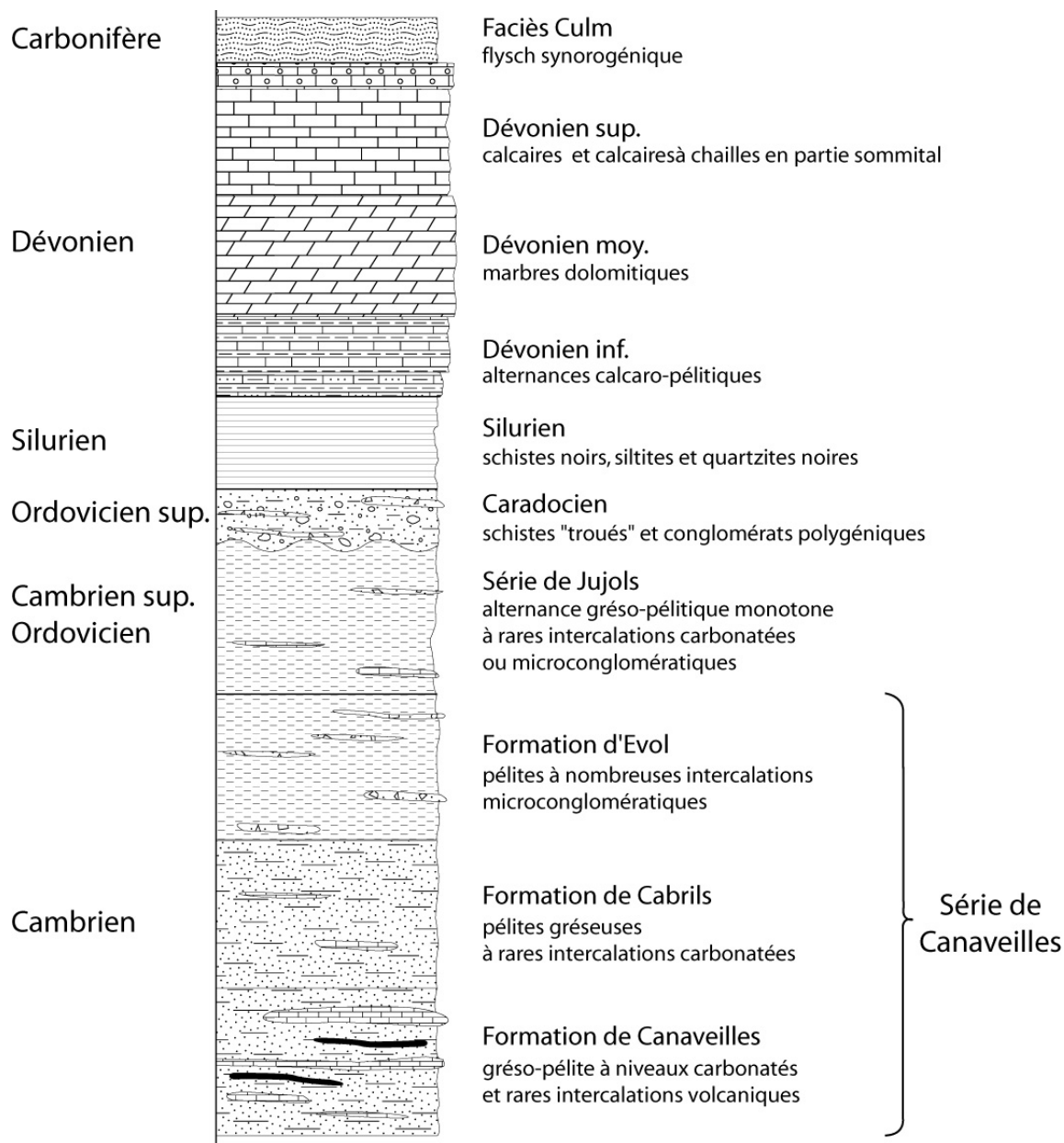
- Stratigraphie

La stratigraphie des terrains paléozoïques, formant l'encaissant du massif de Quérigut, peut-être résumée de la façon suivante (Cavet, 1957a; Laumonier and Guitard, 1978; Raymond and Weyant, 1982; Raymond, 1986; Aubry, 1999; Monnot, 1999), avec de la base au sommet (Figure 9):

- La série de Canaveilles (Cambrien). Cette série se divise en trois formations : (i) la formation de Canaveilles caractérisée par des dépôts pélitiques et gréseux renfermant de nombreux niveaux carbonatés et quelques intercalations volcaniques ; (ii) la formation de Cabrils composée de pélites gréseuses renfermant de rares passées carbonatées ; (iii) la formation d'Evol constituée de pélites claires alternant avec des pélites sombres riches en carbone organique et renfermant de nombreux niveaux microconglomératiques.
- La série de Jujols (Cambrien supérieur-Ordovicien). Série monotone grésopélitique avec alternance de lits pélitiques sombres et de lits silteux clairs comprenant de rares intercalations carbonatées ou microconglomératiques. Cette formation est connue sous le nom des schistes de Jujols.

- Le Caradocien (passage de l'Ordovicien supérieur au Silurien). Formation regroupant des schistes décalcifiés dits « schistes troués » et des conglomérats polygéniques (quartz, feldspath, gneiss). L'interprétation actuellement retenue pour expliquer cette formation est la présence d'une lacune de sédimentation avec une discordance au passage entre l'Ordovicien et le Silurien.
- Silurien. Formation regroupant des schistes noirs, des siltites et des quartzites noirs. Ce niveau est riche en carbone organique. La sédimentation évolue vers des shales carbonatés à la fin du Silurien.
- Dévonien. Formation carbonatée présente au Nord du pluton de Quérigut. Cette formation débute par des alternances calcaro-pélitiques de marbres foncés avec des bancs siliceux d'ordre centimétrique à décimétrique. La partie médiane est formée de marbres dolomitiques plus clairs. La partie supérieure est formée de calcaires et se termine par des calcaires à chailles.
- Faciès Culm (Carbonifère). Formation constituée d'un flysch synorogénique.

Cependant, des désaccords persistent dans l'appartenance de certaines formations à tel ou tel étage géologique. Ces désaccords sont dus (1) au caractère azoïque des formations et (2) aux déformations liées aux orogénèses varisques et alpines ayant extrêmement plissé et fracturé les formations compliquant ainsi la reconstitution du log stratigraphique. De même, les caractères autochtone ou allochtone de certaines formations restent encore discutés. En fonction de ces observations, la puissance de chaque lithologie demeure également difficile à estimer.



**Figure 9.** Log stratigraphique des terrains paléozoïques formant l'encaissant du pluton de Quérigut. La puissance des séries est approximative en raison des fortes déformations enregistrées par ces séries suite aux orogènes paléozoïque et mésozoïque-cénozoïque.

- Métamorphisme

L'histoire métamorphique de l'encaissant paléozoïque se divise en deux épisodes:

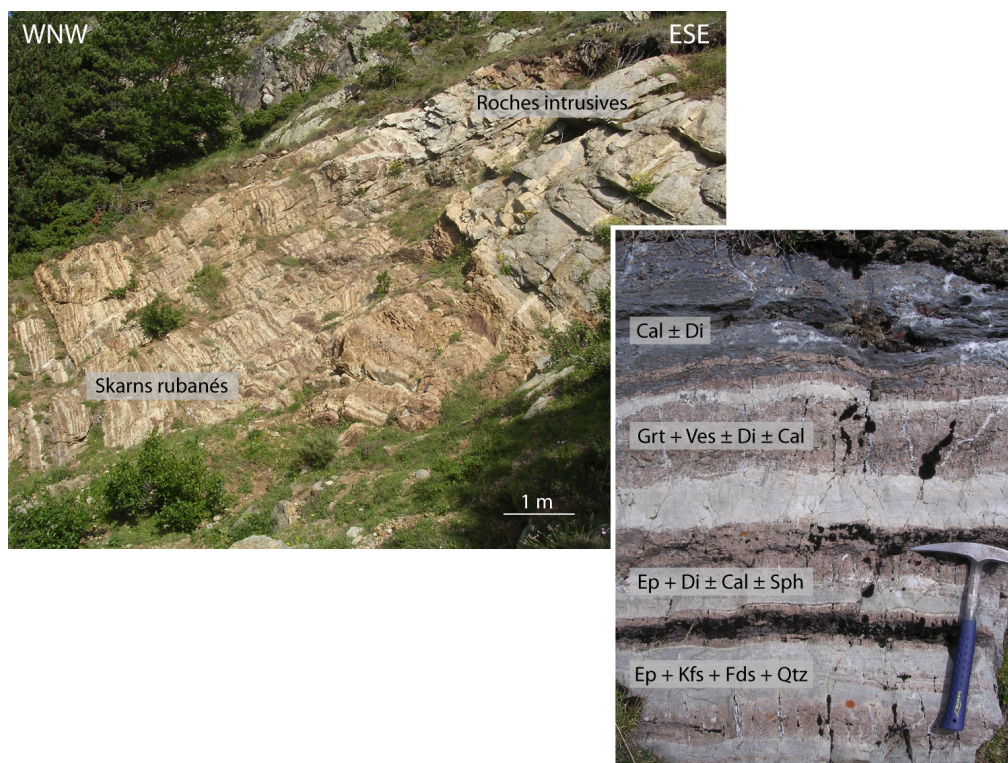
- Un métamorphisme régional affectant la totalité de l'encaissant paléozoïque.
- Un métamorphisme de contact à proximité de l'intrusif granitique.

Le métamorphisme régional est observable aussi bien dans les formations grésopélitiques cambro-ordoviciennes que dans les formations carbonatées dévoniennes (Leterrier, 1972; Aparicio, 1975; Aubry, 1999; Monnot, 1999), à une distance suffisante du pluton granitique pour ne pas être affecté par le métamorphisme de contact plus tardif. Cependant des désaccords persistent quant à l'attribution de certains assemblages minéralogiques au métamorphisme régional ou au métamorphisme de contact.

Le métamorphisme affectant les septa micaschisteux a fait l'objet d'une étude par Leterrier and Predali (1968). Les résultats et les conclusions ont, par la suite, été étendus aux métapélites encaissantes (Leterrier, 1972). Trois phases de déformation ont été identifiées : la première s'accompagne de l'apparition de la biotite et du grenat puis de minéraux post-cinématiques représentés par l'andalousite, la cordiérite et la staurotide ; la deuxième voit l'apparition de la sillimanite au dépens de la biotite ; enfin, une troisième phase tardive est identifiée avec l'apparition de la muscovite. Leterrier (1972), suite à cette étude, accorde une importance mineure au métamorphisme de contact comparé au métamorphisme régional. L'apparition précoce de la biotite et du grenat puis de l'andalousite, la cordiérite et la staurotide est rattachée, selon lui, au métamorphisme régional. Seule l'apparition tardive de la sillimanite serait issue des phénomènes de métamorphisme de contact.

A l'opposé, selon Autran et al. (1972), Aparicio (1975), Aubry (1999) et Monnot (1999), le métamorphisme régional affecte de façon plus discrète l'encaissant sédimentaire. D'après ces auteurs, les minéraux métamorphiques attribuables à cet épisode sont la chlorite, la muscovite, la zoïsite et la biotite qui se développent au sein d'une schistosité pénétrative aussi bien dans les métapélites que dans les formations carbonatées. Ces associations minérales révèlent des conditions du faciès schistes verts avec des conditions pression-température de l'ordre de 0,3 – 0,4 GPa et 350-400°C (Monnot, 1999). D'après ces auteurs, l'apparition d'autres minéraux métamorphiques est la conséquence du métamorphisme de contact qui se surimpose au métamorphisme régional à proximité du pluton de Quérigut. Ce métamorphisme se développe dans une auréole large de quelques centaines de mètres et pouvant atteindre 1000 m. Dans les séries grésopélitiques, le métamorphisme de contact s'accompagne de l'apparition de l'andalousite et de la biotite avec, dans certains niveaux, l'apparition de la cordiérite, de la sillimanite et du grenat almandin (Aparicio, 1975). Lors de la phase tardive rétrograde, une deuxième génération de micas blancs et de chlorites apparaît. Lors du métamorphisme de contact affectant les séries carbonatées, ces dernières évoluent depuis des marbres vers des skarns. Les marbres se caractérisent par l'apparition du diopside, de la trémolite et de la biotite. Les skarns, se développant sur plusieurs mètres au contact immédiat

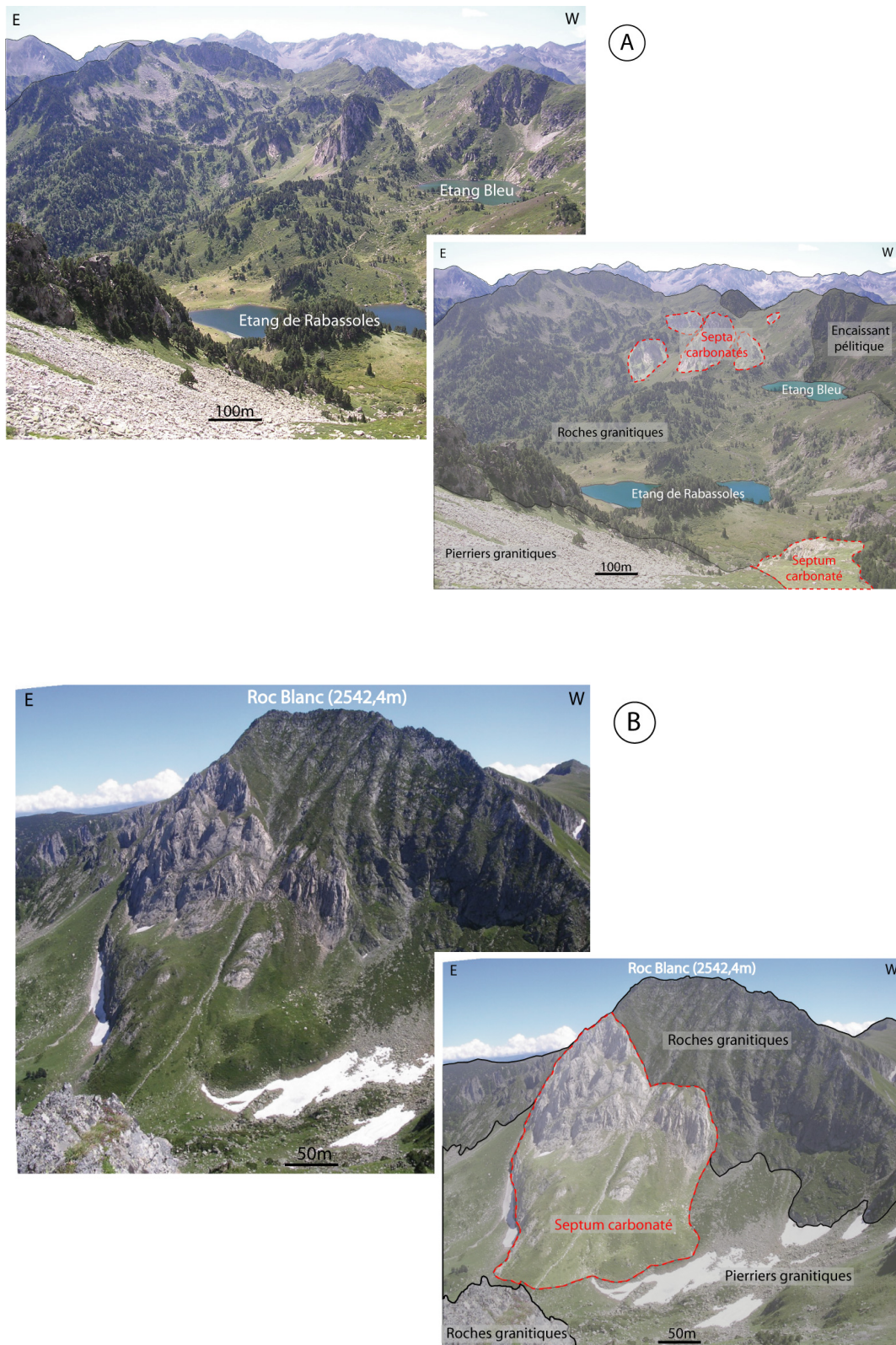
avec l'intrusif, correspondent à des roches riches en minéraux calco-silicatés : diopside, grenat, vésuvianite et wollastonite. Ces skarns apparaissent souvent sous la forme de skarns rubanés (Figure 10). Ces derniers se caractérisent par une zonation marquée avec l'alternance de niveaux à calcite + diopside, grenat + vésuvianite + calcite + diopside et épidote + feldspath potassique + quartz. Ces différentes paragenèses impliquent des températures élevées de l'ordre de 400 à 600°C et des fluides riches en H<sub>2</sub>O pour faire apparaître des paragenèses à wollastonite et vésuvianite ( $X_{CO_2} < 0,1$ ).



**Figure 10.** Skarns rubanés présents au lieu-dit Soucarat, entre Mijanès et le Col de Pailhères.

### 3.3 Les septa métasédimentaires paléozoïques

Le pluton de Quérigut, tout comme son voisin, le pluton de Millas, se caractérise par la présence en son sein de nombreuses enclaves métasédimentaires provenant de son encaissant paléozoïque (Figure 5, Figure 11). D'autres massifs plutoniques carbonifères montrent cette même particularité : le Massif du Lis-Caillaouas, le granite de Mont-Louis, le pluton de Cauterets et le pluton de Panticosa. Les septa du complexe de Quérigut se concentrent dans la partie occidentale et méridionale du massif, au sein des formations granodioritiques et tonalitiques. La taille de ces septa varie depuis une échelle métrique à kilométrique et leurs orientations sont parallèles à la foliation magmatique.



**Figure 11.** Photographies illustrant la présence de septa métasédimentaires au sein de la roche intrusive. A : Vue de la vallée de Rabassoles depuis le col de la Coumeille de l'Ours. B : Vue de la face nord du Roc Blanc depuis le Pic de la Camisette.

- Les travaux antérieurs

Le premier à signaler la présence d'enclaves au sein des roches granitiques fut Lacroix (1899-1900) avec sa théorie sur l'endomorphisme et l'assimilation lente des sédiments aux granitoïdes. Guitard and Raguin (1961), après comparaison entre septa et roches encaissantes, rattachent les septa métasédimentaires aux formations cambriennes de Canaveilles. Leterrier (1967), après la reconnaissance de quartzite noir phosphaté et de conglomérats polygéniques qu'il parallélise à des formations dinantiennes, attribue un âge dévono-dinantien aux septa de Quérigut. De même, Raymond et Marre (1988) attribuent un âge dévonien aux septa métacarbonatés. Ces derniers proviendraient d'une unité allochtone carbonatée présente au nord du massif. Actuellement, les septa constitués de métapélites sont rattachés soit aux formations cambro-ordovo-siluriennes présentes à l'Ouest et au Sud du massif soit au faciès Culm carbonifère, tandis que les septa carbonatés sont rattachés à la formation dévonienne présente au Nord du massif. Du point de vue pétrographique et géochimique, Toulhoat (1982) et Takeno (1994) se sont intéressés aux processus de formation de skarns en étudiant des skarns provenant de l'encaissant et de septa métasédimentaires.

- Les lithologies

De nombreuses lithologies, rattachées à celles de l'encaissant sédimentaire, apparaissent à l'intérieur des septa du massif de Quérigut. Les septa carbonatés représentent la grande majorité des septa présents au sein des roches intrusives (environ 90%). Les autres formations correspondent à des formations pélitiques et plus rarement à de minces bancs de grès ou de conglomérats.

Leterrier (1972) décrit avec précision ces différents faciès qu'il regroupe en 3 catégories distinctes :

- Les micaschistes. Formations représentées par des micaschistes sombres riches en biotite pouvant renfermer de l'andalousite et de la sillimanite, des micaschistes clairs riches en quartz et des micaschistes à alternance de lits clairs et sombres dans lesquels peut apparaître, en plus des associations biotite-andalousite-sillimanite, une association biotite-grenat almandin.
- Les formations carbonatées. Formations représentées par différentes lithologies : des cornéennes calcaïques caractérisés par un rubanement fréquent de lits riches en biotite, grenat, épidote ou diopside ; les cipolins et marbres calcaires caractérisés par des roches riches en carbonates et entièrement recristallisées ; de rares dolomies.
- Les quartzites et poudingues polygéniques. Les quartzites, très massifs, apparaissent souvent sous forme de bancs métriques boudinés. Les poudingues

renferment des galets centimétriques de quartz et quartzites avec la présence plus rare de micaschistes, gneiss ou granites.

- Le métamorphisme de contact

Le métamorphisme affectant les septa micaschisteux a fait l'objet d'une étude par Leterrier and Predali (1968). Les résultats sont identiques à ceux traitant du métamorphisme de l'encaissant sédimentaire. Ainsi, ces auteurs accordent une importance majeure au métamorphisme régional ayant affecté les septa métapélitiques en comparaison aux phénomènes liés au métamorphisme de contact. En fonction des remarques émises pour le métamorphisme de l'encaissant sédimentaire, Autran (1972), Aparicio (1975), Aubry (1999) et Monnot (1999) accorderaient certainement moins d'importance au métamorphisme régional.

Au contact entre les marbres calcaires et les roches intrusives silicatées, apparaît un métamorphisme de contact marqué par la présence d'endoskarns et d'exoskarns (Figure 12).



**Figure 12.** Photographie d'un contact entre un marbre pur et une granodiorite dans la vallée de Baxouillade. L'endoskarn se caractérise par la disparition des minéraux sombres aboutissant à une zone leucocrate. L'exoskarn est ici marqué par la présence de grenat. Le faible développement des skarns (quelques cm) est souvent une caractéristique des marbres purs en enclaves dans les roches intrusives.



L'endoskarn, se développant au sein des granitoïdes, se caractérise par une zone leucocrate où le feldspath potassique et le quartz sont prépondérants et représentent plus de 75% du volume de la roche. Cette zone leucocrate est plus rarement constituée de plagioclases. Dans cette zone, le seul minéral coloré est le clinopyroxène qui apparaît au détriment de la biotite et de l'amphibole initialement présentes. L'exoskarn, se développant au sein des septa carbonatés, se caractérise par la présence de nombreux minéraux calc-silicatés tels que la wollastonite, le diopside, le grenat, la vésuvianite et la clinozoïsite. Le métamorphisme affectant les marbres calcaires purs (teneur en carbonate > 90%) et les roches silicatées au contact sera traité en détail dans les prochains chapitres.

#### **4. Cartographie géologique de la partie Sud-Ouest du Massif de Quérigut – Compte rendu BRGM**

Ce travail de cartographie a été établi en vue d'appréhender les relations géométriques qui existent entre les septa métasédimentaires et les roches intrusives du pluton de Quérigut. Il a fait l'objet de deux campagnes de terrain (étés 2004 et 2005) financées par le B.R.G.M. (Bureau de recherches Géologiques et Minières). La carte géologique établie et l'extrait de notice, présentés dans ce chapitre, ont été réalisés suite à des travaux de cartographie et de synthèse de différents travaux réalisés auparavant sur le massif. La carte géologique et sa notice ont fait l'objet d'un compte-rendu pour le BRGM et participe à l'établissement des cartes géologiques d'Ax-les-Thermes au 1/50 000 (carte n°1088) et de Saint-Paul de Fenouillet au 1/50 000 (n°1089).

##### 4.1 Carte géologique

*Annexe 1. Carte géologique – Sud-Ouest du Massif de Quérigut.*

*Annexe 2. Géométrie des septa métasédimentaires au sein des roches intrusives du Massif de Quérigut.*

##### 4.2 Notice explicative (extrait)

## NOTICE EXPLICATIVE CARTE GEOLOGIQUE DE QUERIGUT

Cette notice explicative des terrains géologiques rencontrés dans la partie sud et ouest du massif de Quérigut a été rédigée à partir des données acquises par Letierrier (1972), Roberts et al. (2000) et des données acquises lors de cette étude. Les analyses chimiques majeurs et traces et les données microsonde ont été compilées et traitées au cours de ce travail d'après les données de Letierrier (1972), Toulhoat (1982), Takeno (1994), Roberts et al. (2000) et celles acquises dans cette présente étude. Les analyses chimiques des différents faciès définis dans cette notice géologique sont présentées en annexe (Annexe 3, Annexe 4 et Annexe 5).

La carte géologique a été établie à l'aide des travaux de terrain réalisés par Letierrier (1972), Marre (1973) et ceux réalisés durant cette étude.

### DESCRIPTION DES TERRAINS

#### **FORMATIONS SEDIMENTAIRES DU PALEOZOIQUE**

Les analyses chimiques des différents faciès sédimentaires et métasédimentaires rencontrés autour et au sein du massif granitique de Quérigut sont présentées dans l'Annexe 5.

#### **Lithostratigraphie du super groupe de Villefranche**

Groupe supérieur argilo-silteux : Cambrien moyen à supérieur supposé

**kE<sub>3</sub>**            **Membre supérieur de la Formation d'Evol** (= Formation d'Alins) : pélites homogènes sombres, litées. Cette formation est décrite dans la carte géologique de Mont-Louis (feuille 1094).

Groupe grésopélitique : Ordovicien supposé

**Sch**            **Micaschistes pélitiques à andalousite, quartzites et quartzites rubanées.**  
Ces roches affleurent au contact direct avec le pluton de Quérigut dans la partie occidentale. Cette formation plonge sous les granitoïdes avec un pendage de 60 à 70°C (bien visible au niveau du Col de l'Egue). Par comparaison avec d'autres massifs pyrénéens, cet ensemble se compose de roches autochtones azoïques attribuées à l'Ordovicien (Cavet, 1959; Aparicio,

1975) avec une série comparable à la série de Jujols (considérée comme ordovicienne). Les micaschistes pélitiques à andalousite constituent la plupart des reliefs depuis le Pic de Tarbésou jusqu'à Ascou-Pailhères. De couleur brun foncé, ces métapélites sont reconnaissables à leur aspect lustré et brillant dû à leurs teneurs élevées en muscovite. D'après (Aparicio, 1975), ces roches dériveraient de niveaux carburés métamorphisés au contact du pluton de Quérigut. Elles comportent du quartz, de la muscovite et de la biotite sous forme de cristaux < 2 mm, de l'andalousite sous forme de porphyroblastes pouvant atteindre 1cm (jusqu'à 8 cm d'après Aparicio (1975)) et des minéraux inframillimétriques tels que la chlorite, l'épidote et des minéraux opaques. L'andalousite est totalement rétrotransformée en pyrophyllite.

Plus au Sud, la série devient plus gréseuse avec alternance de micaschistes à andalousite, quartzites et de bancs gréseux clairs décimétriques (quartzites rubanées).

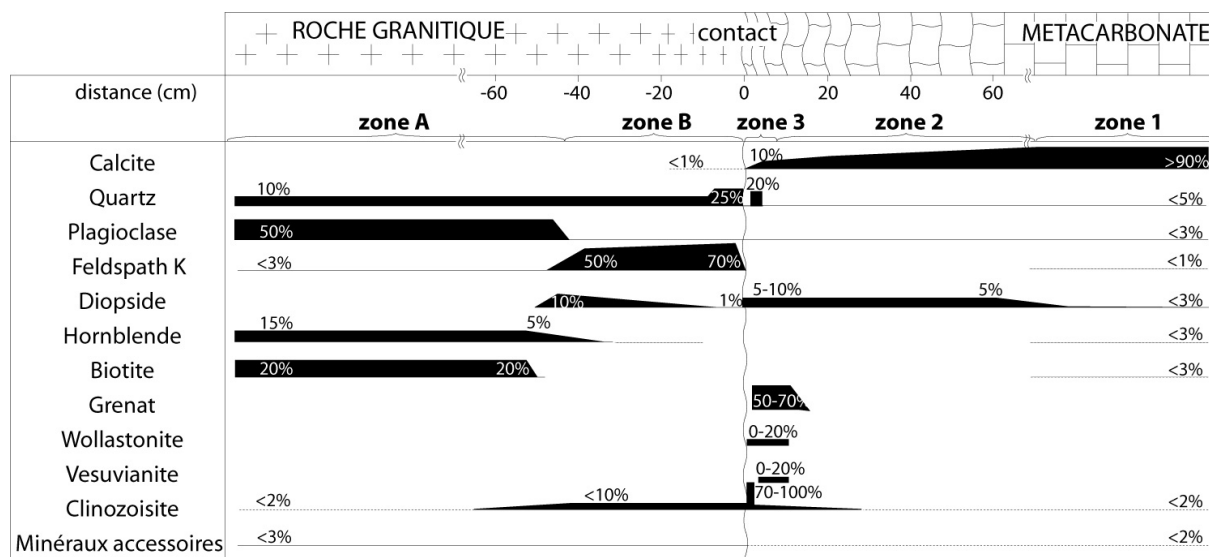
### **Formations métasédimentaires azoïques**

1-2-3            **Formations sédimentaires d'âge Paléozoïque supérieur et/ou inférieur, en grandes enclaves dans les granodiorites méridionales et occidentales du pluton de Quérigut.** Ces xénolithes sédimentaires (septa) proviennent probablement de la couverture sédimentaire, présente au nord et à l'ouest du pluton de Quérigut, composée de métasédiments (métacarbonates et métapélites) et considérée comme ordovicienne (Aparicio, 1975). Ces septa affleurent dans les parties ouest et sud du massif au sein des formations granitiques méridionales. Trois types d'enclaves sont présentes au sein de la granodiorite : des marbres calcaires (calcaires purs et impurs) (1), des schistes variés (2) et de rares minces bancs de grès et de conglomérats (3). Ces xénolithes présentent des tailles très variables allant de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres de long sur quelques mètres à dizaines de mètres de large. La disposition des enclaves sédimentaires se fait parallèlement à la foliation magmatique avec des directions évoluant depuis N150 à l'ouest à N90 au sud du massif de Quérigut. Les conditions de pression et température ont été estimées dans les métapélites où les paragenèses à andalousite - feldspath potassique - biotite donnent des pressions < 0,27 GPa et des températures comprises entre 400°C et 600°C (Leterrier, 1972; Aparicio, 1975; Toulhoat, 1982; Roberts et al., 2000).

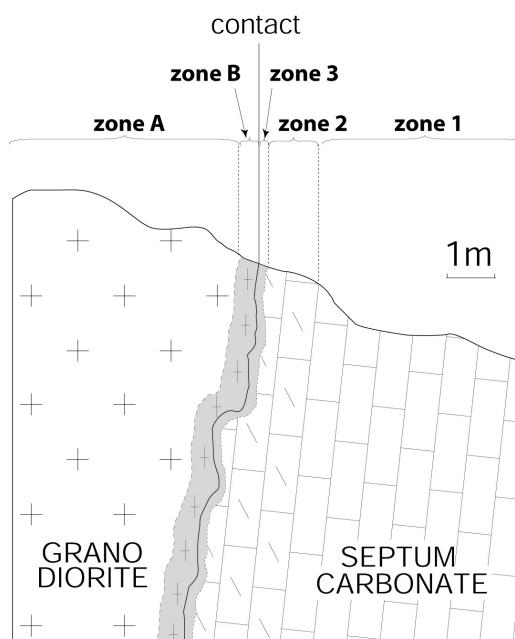
Dans les métapélites, le métamorphisme de contact se traduit par la formation de micaschistes à deux micas renfermant de l'andalousite, de la sillimanite, de la cordiérite et du grenat almandin. Parfois, associés à ces micaschistes, affleurent des gneiss mésocrates définis, par Lacroix (1899-1900) et Leterrier (1972), comme des leptynolites.

Au contact entre les granitoïdes et les enclaves métacarbonatées, la chimie des roches évolue (Annexe 5) et amène à de nouveaux assemblages minéralogiques (Figure 13). La zone de contact présente une zonation minérale et chimique aussi bien dans les granitoïdes que dans les métacarbonates (Figure 12 et Figure 14). Les roches granitiques initiales (zone A) présentent, sur quelques cm à dm, une zone plus claire correspondant à l'endoskarn (zone B). Ces modifications minéralogiques s'accompagnent d'une évolution de la chimie de la roche

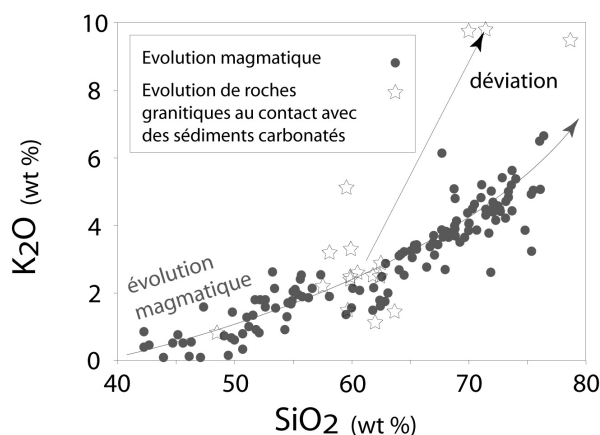
(Annexe 4). Les minéraux ferro-magnésiens initialement présents (biotite et hornblende) y disparaissent au profit du diopside (entre 0 et 20% de la roche, avec une teneur en diopside qui diminue pour être nulle au contact avec les métacarbonates). De même, la nature des minéraux clairs évolue : les plagioclases initialement présents disparaissent et la roche laisse désormais place à un assemblage de quartz et de feldspath potassique, ce dernier devenant majoritaire (> 50% de la roche) ce qui est à l'origine de la déviation de l'évolution magmatique (Figure 15). Cet endoskarn peut également présenter quelques micro-fractures remplies de calcite contemporaine du métamorphisme de contact (Durand et al., 2006). Dans les métacarbonates, la calcite est entièrement recristallisée. Les métacarbonates contiennent des teneurs variables en minéraux détritiques tels que le quartz, le plagioclase (plus ou moins épidotisé sur ses bordures) ainsi que des minéraux métamorphiques tels que la biotite ou l'amphibole (zone 1). La teneur en calcite diminue ensuite vers le contact, sur 1 à 3 m selon la nature de l'intrusif, en passant de teneurs > 90% à des teneurs < 50% (zone 2). Ceci s'accompagne de l'apparition progressive dans la roche de grains infra millimétriques de diopside. Le grenat grossulaire peut également apparaître à quelques dm du contact sous forme de grains plurimillimétriques à centimétriques dans une matrice faite de marbre pur. La formation de cette zone est expliquée par d'importants transferts de matière (forte chute des teneurs en CaO, Sr et CO<sub>2</sub>, et concentration passive des autres éléments chimiques due à leur immobilité). Ce processus de formation implique d'importantes pertes de volume (70 à 80 %) associées à des réactions de décarbonatation et de perte de calcite (Durand, ce travail). Ces réactions se font sans échange chimique important entre les roches granitiques et les septa métacarbonatés, interprétation déduite des résultats sur l'étude des isotopes stables (O et C) (Durand et al., 2006) et des calculs de bilan de matière (Durand, ce travail). Une zone de skarn massif apparaît également sur quelques mm à quelques cm au contact direct avec la roche intrusive (zone 3). Cette zone, constituant l'exoskarn, se compose de grenat grossulaire, de clinozoisite, de diopside, de quartz et de calcite résiduelle avec ou sans la présence de wollastonite et de vésuvianite. La formation de ces minéraux calciques s'explique par des réactions de décarbonatation où le CaO libéré par la déstabilisation de la calcite est mobilisé dans les nouvelles phases minérales tandis que le CO<sub>2</sub> libéré est évacué hors du système. Les études en isotopes stables de l'oxygène et du carbone (Durand et al., 2006) et l'absence de transfert de matière en direction des métacarbonates (Durand, ce travail) ont montré qu'aucun fluide extérieur au système ne participe à ces réactions minéralogiques. Seul des processus de diffusion entre ces deux réservoirs à géochimie contrastée (pôle granitique silicaté et pôle sédimentaire calcique) ont été mis en évidence pour la formation des zones à skarns massifs (sur quelques cm à dm). Un schéma explicatif des processus intervenant au contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées est présenté en Figure 16.



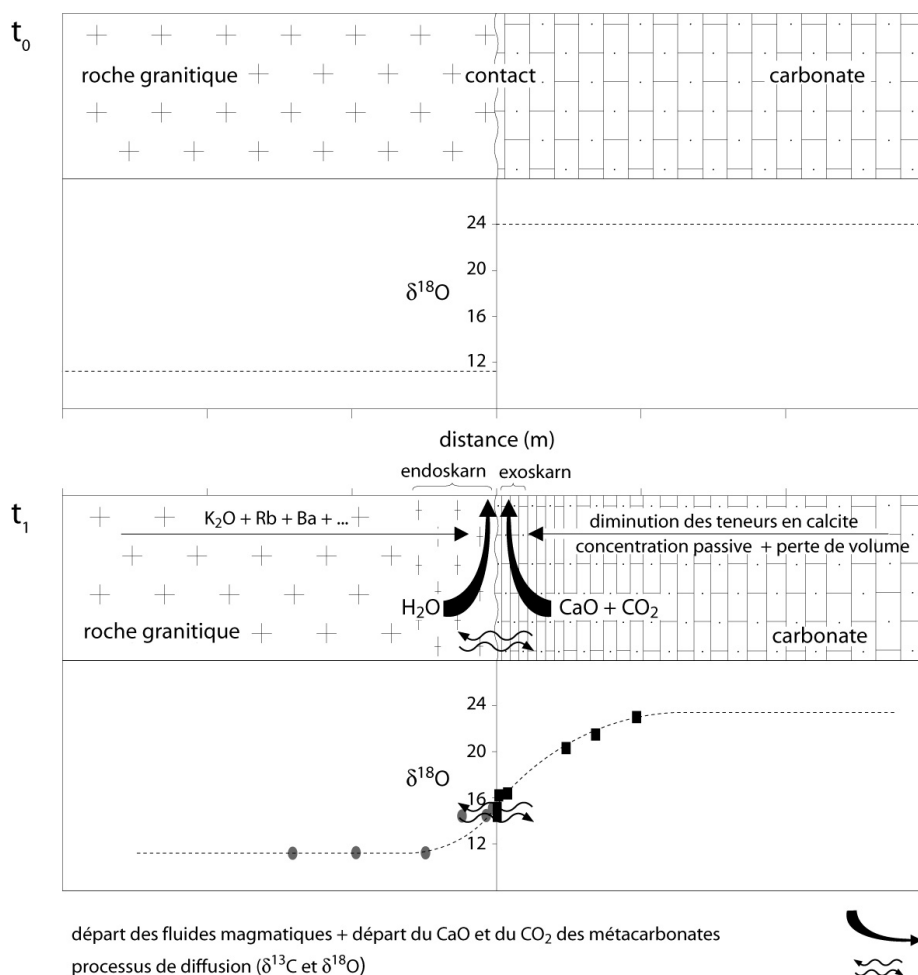
**Figure 13.** Evolution minéralogique au contact entre les roches granitiques et les roches métasédimentaires, amenant aux assemblages formant les zones d'endoskarns (du côté granitique, zone B) et d'exoskarns (du côté métasédimentaire, zone 3).



**Figure 14.** Schéma d'un contact type entre un xénolithe métasédimentaire calcique (septum) et une roche intrusive granodioritique silicatée. Zonation : zone A = roche granitique non modifiée ; zone B = endoskarn massif ; zone 1 = marbre recristallisé ; zone 2 = marbre montrant une diminution des teneurs en calcite en direction du contact ; zone 3 = exoskarn massif.

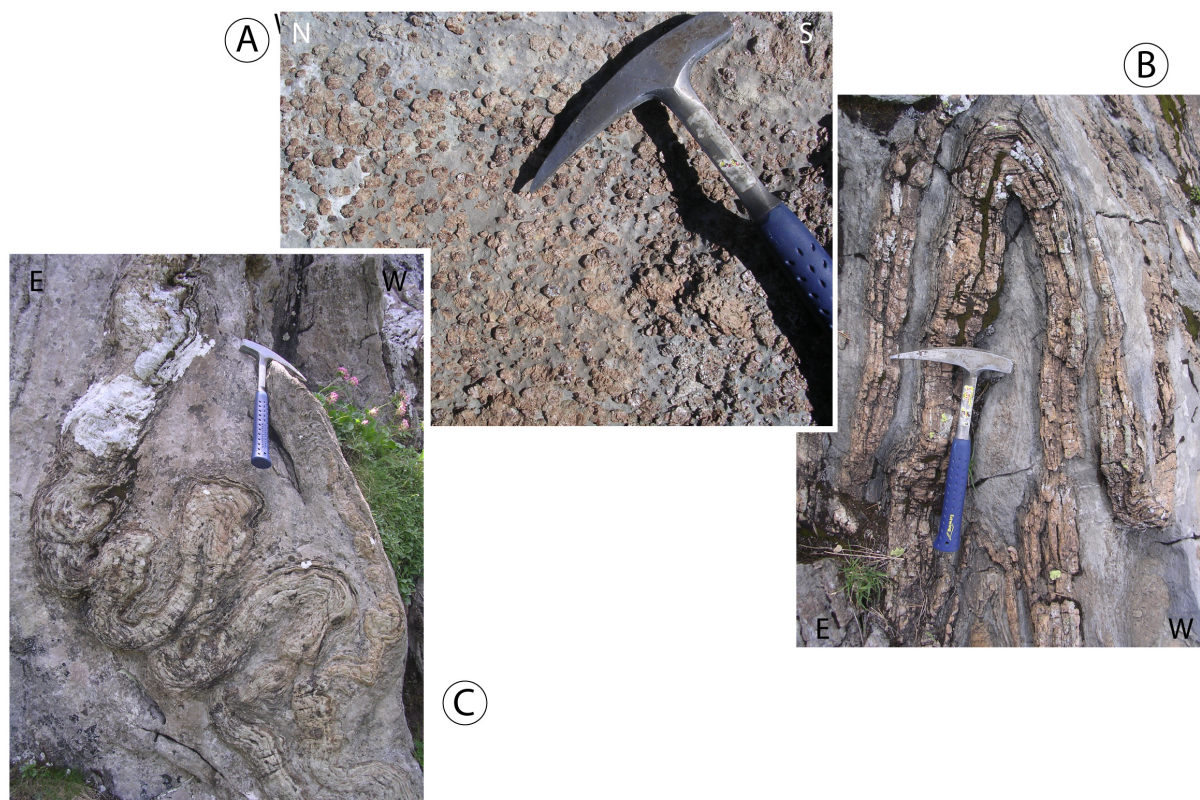


**Figure 15.** Diagramme binaire  $\text{SiO}_2$  vs  $\text{K}_2\text{O}$  montrant l'évolution géochimique des roches magmatiques formant le complexe de Quérigut. Les roches magmatiques en contact direct avec des septa métacarbonatés s'écartent de cette évolution magmatique.



**Figure 16.** Transferts de matière, variations de volume et évolution des profils  $\delta^{18}\text{O}$  entre les roches granitiques et carbonatées suite à l'épisode de métamorphisme de contact depuis l'état initial ( $t_0$ ) à l'état actuel ( $t_1$ ).

Site remarquable : développement d'exoskarn (caractérisé par des grenats centimétriques à pluricentimétriques) au sein d'un septa carbonaté au contact avec des roches granitiques. Ces formations sont affectées par des déformations marquées par la présence de nombreux plis. Localisation : 300m au SSE de l'Etang Bleu (coordonnées : 415,9 / 4727,5). Figure 17.



**Figure 17.** A : Photographie d'un exoskarn à développement de grenats centimétriques dans une matrice carbonatée, vallée de Rabassoles. B et C : Photographies de plis affectant les septa métacarbonatés, vallée de Rabassoles.

## FORMATIONS PALEOZOIQUES – CYCLE PALEOZOIQUE

Les analyses chimiques des différents faciès plutoniques rencontrés sur la zone cartographiée du massif de Quérigut sont présentées en Annexe 3. Sur la carte géologique, les limites entre les différentes formations plutoniques apparaissent soit sous forme de limites continues (cas d'une transition franche entre deux formations) soit sous forme de limites en pointillés (cas d'une transition progressive entre deux formations).

## **Roches magmatiques du pluton de Quérigut**

La mise en place du pluton de Quérigut, tout comme celle du massif granitique de Millas, voisin situé plus à l'est, est contemporaine de celle des nombreux massifs granitiques carbonifères qui jalonnent les Pyrénées, avec un allongement parallèle à la direction hercynienne principale des Pyrénées (N110). Ce massif constitue un complexe granitique calco-alcalin tardi-hercynien à l'intérieur de la Zone Axiale des Pyrénées, âgé de  $307 \pm 2$  Ma (âge U-Pb sur zircon obtenu sur un faciès granodioritique, Roberts et al. 2000) – deux autres âges U-Pb sur zircon à  $303 \pm 2$  Ma et  $310 \pm 4$  Ma ont été obtenus, respectivement sur une roche dioritique (terme plus basique) et sur un filon tardif de granite à cocardes de tourmaline (terme plus acide) (en cours et pour de plus amples informations s'adresser à Alain Cocherie, BRGM) –. Le massif de Quérigut est un massif composite formé de différentes roches plutoniques allant de roches ultrabasiques (hornblendites, pyroxéno-amphibolites et cortlandtites) à des granites porphyroïdes. La disposition des différentes roches magmatiques au sein de ce massif montre clairement une zonation pétrographique concentrique divisée en 4 unités ignées principales : (1) une unité composée de tonalite et granodiorite (renfermant des septa sédimentaires et renfermant plus ou moins d'enclaves dioritiques) située dans les parties sud et sud-ouest du massif (zone méridionale) ; (2) une unité composée d'un monzogranite à biotite (granite d'Escouloubre et granite des Bains d'Escouloubre ; zone interne) ; (3) une unité composée d'un monzogranite à biotite située dans la partie centrale du massif (granite de Quérigut ; zone interne). La quatrième unité (4), la plus précoce, est composée de roches basiques à ultrabasiques incluses à l'intérieur des deux premières unités. La mise en place des monzogranites a agencé la structure du massif en repoussant au Sud et au sud-ouest les formations précoces de l'unité 1 qui enregistrent une foliation et moulent la structure du complexe soulignée par la direction privilégiée des enclaves basiques et métasédimentaires. Les magmas à l'origine des roches plutoniques du massif de Quérigut montrent des origines variées avec des participations mantelliques et crustales (Roberts et al., 2000). Les roches basiques à ultrabasiques (unité 1 et 4) sont des cumulats de magmas basaltiques hydratés. Leurs signatures isotopiques sont expliquées soit par une contamination crustale à partir d'une source mantellique appauvrie soit par une évolution à partir d'un manteau enrichi (moyenne des compositions isotopiques pour des hornblendites à olivine :  $0,7050 < {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} < 0,7078$  ;  $-4,8 < \varepsilon\text{Nd}_{(307\text{Ma})} < -1,1$ ). Les roches acides (unité 2 et 3), localisées dans la partie centrale du pluton de Quérigut, présentent des signatures isotopiques expliquées par des phénomènes de fusion en base de croûte continentale à partir d'un protolithe crustal Protérozoïque (moyenne des compositions isotopiques pour des monzogranites  $0,7085 < {}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr} < 0,7091$  ;  $-6,4 < \varepsilon\text{Nd}_{(307\text{Ma})} < -3,2$ ).

Les données pétrographiques et géochimiques proviennent des travaux de Leterrier (1972), Roberts et al. (2000) et ceux de cette étude.



### Intrusions des unités 1 et 4 : tonalites et granodiorites des parties méridionales du massif de Quérigut et les unités basiques à ultrabasiques renfermées

<sup>2</sup> $\chi$             **Formations ultrabasiques (hornblendites, pyroxéno-amphibolites, cortlandtites).** Ces roches apparaissent en amas de petites tailles (quelques mètres à décamètres de diamètre) toujours à l'intérieur des formations gabbro-dioritiques. Le contact entre ces deux types de roches est généralement franc avec une variation brutale de la granulométrie et de la composition minéralogique avec parfois de petites enclaves de roches ultrabasiques au sein des gabbro-diorites à proximité du contact. Les roches ultrabasiques, très massives, sont largement cristallisées (granulométrie évoluant de 0,3 à 1,5 cm) avec une prédominance minéralogique de l'amphibole calcique. Trois ensembles sont distingués : (1) les hornblendites : roches massives de teinte gris verdâtre constituées de cristaux d'amphibole vert sombre (hornblende), de quelques plagioclases trapus et zonés (An<sub>52</sub> ; cœur An<sub>85-70</sub>, bordure An<sub>38-55</sub>) et de biotite peu abondante ; (2) les pyroxéno-amphibolites : roches très denses de couleur gris verdâtre avec deux variétés d'amphiboles (majorité de cristaux xénomorphes enchevêtrés de couleur vert sombre de cummingtonite – amphibole ferromagnésienne –, et quelques cristaux centimétriques brun mat de trémolite-actinote), de rares plagioclases automorphes zonés (An<sub>51</sub> ; cœur An<sub>85-70</sub>, bordure An<sub>38-55</sub>) et de très rares biotites ; (3) les cortlandtites : représentant les roches les plus ultrabasiques du massif, elles sont reconnaissables à leur patine rouille et à leur grande cristallinité, et sont constituées de l'enchevêtrement de grands cristaux d'amphiboles à éclat brillant (cummingtonite) et marquée par l'absence du plagioclase. D'autres minéraux, moins fréquents, interviennent dans la composition minéralogique de ces roches : (a) les pyroxènes : représentés par deux variétés (augite et bronzite-hypersthène), ils se présentent sous forme de petits cristaux souvent en inclusions dans les amphiboles ; (b) l'olivine : uniquement présente dans les cortlandites, elle apparaît en cristaux xénomorphes incolores au sein des amphiboles ; (c) le quartz : uniquement présent dans les amphibolites, il se développe en petites sections interstitielles xénomorphes moulant les autres phases ; (d) les minéraux accessoires (< 1% des roches) : apatite, sphène, magnétite, ilménite et picotite (uniquement dans les cortlandites).

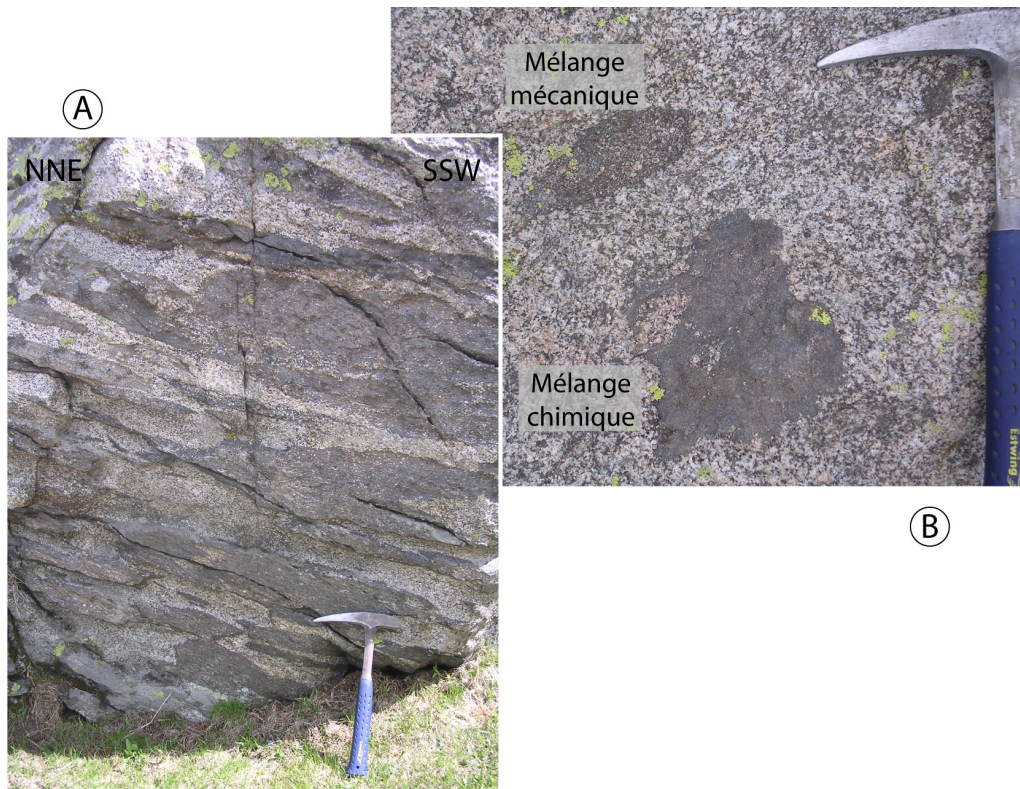
<sup>2</sup> $\theta$  et <sup>2</sup> $\eta$             **Formations basiques : Gabbros à hornblende brune et diorite à hornblende verte ou gabbros et diorites quartzifères.** Ces roches, très représentées dans le massif de Quérigut, affleurent au sein de nombreuses formations allant des granodiorites et tonalites méridionales jusqu'à certains termes granitiques de la zone interne du pluton de Quérigut. Ces roches, à grain généralement fin, sont riches en amphibole, sombres (mélanocrates à mésocrates) et se distinguent très nettement sur le terrain des roches leucocrates qui les renferment (tonalites à granites). Elles apparaissent sous deux types d'habitats différents : soit sous forme d'enclaves pluridécimétriques au sein des différentes roches granitiques du complexe plutonique de Quérigut (et plus particulièrement à l'ouest de la vallée de l'Aude au sein d'une association complexe de roches basiques et acides – voir les

formations  ${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_a$  et  ${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_b$ ), soit sous forme de masses importantes (quelques dizaines de  $m^2$  à plusieurs  $km^2$ ) présentes sur l'ensemble du massif et plus particulièrement au sud du granite de Quérigut (au niveau du Roc de l'Ermite et de la forêt de Joucarets). Le contact entre les masses de roches basiques et les roches granodioritiques se fait par l'intermédiaire d'une zone leucocrate formée de tonalite à grain moyen (épaisseur de la zone variant de 1 cm à plusieurs dizaines de mètres et isolant des fragments souvent anguleux de roches basiques – zone correspondant à la formation  ${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_b$ ). Les roches basiques présentent d'importantes variations de texture, de granulométrie et de minéralogie et cette hétérogénéité se retrouve à l'échelle de l'affleurement. La taille des grains évolue depuis 0,1mm jusqu'à 4 mm selon les faciès avec une proportion de plus en plus importante de plagioclase et de quartz dans les termes les plus grenus. La minéralogie des corps basiques se compose de plagioclase, d'amphibole, de biotite et de quartz avec pour minéraux accessoires le sphène, l'apatite, le zircon, l'ilménite et la magnétite. Le plagioclase est le seul feldspath représenté, souvent subautomorphe mais également présent en plages polycristallines dans les termes les plus grenus, il présente une zonation avec un cœur  $An_{75-60}$  et des bordures  $An_{30-58}$ . L'amphibole, qui constitue le principal minéral ferro-magnésien, est une hornblende. Elle apparaît soit sous forme de cristaux isolés soit en plages de cristaux entremêlés et plus rarement en inclusion automorphe au cœur des plagioclases. Ses contacts sont francs avec les autres phases minérales. La teinte varie du vert pâle dans les faciès mélanocrates au brun verdâtre dans les faciès mésocrates. La hornblende présente également des inclusions de plagioclase, de biotite et parfois de pyroxène. L'actinote apparaît de façon sporadique sous forme de fins cristaux aciculaires autour de certaines hornblendes. La biotite, présente dans tous les faciès, devient plus abondante que l'amphibole dans les faciès les plus mésocrates. Le quartz, présent dans tous les faciès basiques, apparaît de manière très subordonnée par rapport aux autres phases minérales. Il se présente en cristaux xénomorphes, ou parfois en plages polycristallines de 4 à 5 mm de diamètre. Du point de vue géochimique, deux groupes se distinguent : les gabbros quartzifères plus riches en minéraux ferro-magnésiens (avec la prédominance nette de la hornblende sur la biotite) et une teneur élevée en anorthite des plagioclases, et les diorites quartzifères présentant une grande variabilité dans leurs compositions chimiques et un plagioclase de type andésine.

${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_b$       **Granodiorites et tonalites, matrice d'enclaves basiques.** Cette formation, renfermant des enclaves basiques gabbro-dioritiques, se localise au sud du granite monzonitique d'Escouloubre ( ${}^3\gamma^2$ ) et borde les masses gabbro-dioritiques ( ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ). Ces roches se distinguent des roches basiques par leur caractère plus leucocrate, leur texture et leur granulométrie. Par contre, il existe un continuum entre ces roches et les divers monzogranites qui les bordent (transition progressive difficile à discerner sur le terrain). Les granodiorites et les tonalites sont des roches isotropes à grain moyen (2 à 4mm) présentant une large variation de composition chimique. Le plagioclase présente une zonation bien marquée ( $An_{29-45}$  dans les granodiorites et  $An_{27-43}$  dans les tonalites avec un cœur plus basique dans certains cristaux des tonalites  $An_{52-57}$ ). Le feldspath potassique est peu représenté et se

limite à des cristaux xénomorphes interstitiels. La biotite est le minéral ferro-magnésien dominant apparaissant soit sous forme de paillettes xénomorphes soit sous forme de fins cristaux sub-automorphes plus clairs autour de ces paillettes. L'amphibole, généralement de la hornblende, est surtout présente dans les termes tonalitiques et se présente sous la forme de cristaux isolés sub-automorphes. Le quartz est un minéral important avec des proportions de 20% dans les termes les plus basiques. Les minéraux accessoires sont la muscovite, l'apatite, le zircon, le sphène, l'allanite, la clinozoïsite et des minéraux opaques. Les tonalites se retrouvent préférentiellement au contact des masses basiques ( ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ) dont elles recoupent les bordures en isolant des blocs anguleux et pénétrant à l'intérieur sur une profondeur maximale de 10m, tandis que les granodiorites, plus éloignées des masses basiques, renferment des enclaves basiques plus ou moins arrondies. Les enclaves basiques sont de même composition minéralogique et chimique que les masses gabbro-dioritiques ( ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ). Elles présentent également une large gamme de faciès avec une prédominance des faciès fins (0,2 à 2mm). Les contacts sont francs entre les enclaves basiques et l'ensemble granodiorite-tonalite avec une variation brutale de la granulométrie. Deux formations acides traversent localement l'ensemble granodioritique et tonalitique : un granite porphyroïde leucocrate à phénocristaux de feldspath alcalin et un microgranite à biotite renfermant quelques enclaves basiques.

${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_a$       **Feuillets épais de leucotonalites hétérogènes formant la matrice d'abondantes enclaves étirées de gabbro-diorites.** Cette formation, présente sous la forme d'un grand croissant entre les parties méridionales et la zone interne du massif de Quérigut, renferme des masses basiques ( ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ) ainsi que des septa métasédimentaires ( ${}_{1-2-3}$ ). Cette formation s'étend depuis la vallée de Rabassoles jusqu'à la vallée de La Rouquette sur une longueur de 17 km et une épaisseur pouvant atteindre 2,5 km au niveau de l'étang du Laurenti. Les enclaves gabbro-dioritiques, présentes sous forme de corps discoïdes et plus généralement de flammèches plus ou moins disjointes, sont séparées par une matrice leucocrate grenue tonalitique. Ces enclaves peuvent représenter 75% du volume de la roche. Les enclaves basiques et la matrice tonalitique présentent les mêmes caractéristiques pétrologiques et géochimiques que les enclaves et les tonalites décrites précédemment dans la formation  ${}^2\gamma^5-{}^4\theta\eta_b$ . La matrice tonalitique est fréquemment foliée et les enclaves basiques sont orientées avec des directions évoluant de N150 à N100 d'ouest en est. Au sein d'un même affleurement, il semble qu'apparaissent plusieurs générations d'enclaves différenciables par le degré de mélange avec la matrice tonalitique. De plus, des figures de mélange entre les magmas basiques et acides sont facilement visibles dans cette formation. Il en existe de deux sortes : des figures de mélange mécanique entre deux magmas (mingling) avec incorporation de phénocristaux de plagioclase de la tonalite dans les enclaves et des figures de mélange chimique (mixing) (Figure 18).



**Figure 18.** A : Tonalite renfermant de nombreuses enclaves gabbro-dioritiques étirées. B : Figures de mélange mécanique et chimique entre la tonalite et les enclaves basiques. Localisation : Sud de l'étang de Laurenti.

Site remarquable : paroi verticale de tonalite, haute d'une dizaine de mètres, sur laquelle apparaissent de nombreuses enclaves étirées de gabbro-diorites représentant 40 à 50 % en volume de la roche totale (Figure 19). Localisation : 50m au N de l'abri appartenant à la commune de Counc lors de la montée à l'Etang de Laurenti depuis le refuge forestier du Laurenti (coordonnées : 420,8 / 4725,6).



*Figure 19. Paroi de tonalite à enclaves basiques. Montée vers l'Etang du Laurenti.*

<sup>2</sup> $\gamma^4$ -<sup>3</sup><sub>b</sub>      **Granodiorite à biotite de bordure.** Cette formation, uniquement présente dans la partie sud du massif de Quérigut, est en contact direct avec les formations schisteuses constituant l'encaissant sédimentaire (formation kE<sub>3</sub>). Cette formation est décrite dans la notice de la carte géologique de Mont-Louis (feuille 1094).

<sup>2</sup> $\gamma^4$ -<sup>5</sup>      **Granodiorite à biotite et hornblende.** Cette formation forme une longue bande méridionale au sein du massif granitique de Quérigut, depuis le Roc de Bragues à l'ouest jusqu'à la vallée de la Castellane à l'est. Il s'agit d'une roche à texture grenue caractérisée par une foliation plus ou moins marquée soulignée par l'orientation préférentielle des paillettes de biotite. Compte tenu de la foliation, les roches tendent à se déliter en minces dalles et confèrent alors un aspect ruiniforme aux reliefs méridionaux (Baxouillade, Roc Blanc...). Lorsque la déformation est bien marquée, la roche devient finement cristallisée avec une nette foliation et une individualisation de lits biotitiques irréguliers englobant des granules arrondies de plagioclase (0,2 à 0,5 mm). Au sud du massif, les granodiorites, situées à proximité de la faille de Mérens, sont affectées par une déformation pouvant aller jusqu'à une complète mylonitisation. L'assemblage minéralogique se compose de plagioclases zonés (An<sub>27</sub> à An<sub>60</sub>) mis à part les petits cristaux de plagioclase de la mésostase (An<sub>28</sub> à An<sub>32</sub>), de

feldspath alcalin, de biotite, de quartz et de minéraux accessoires tels que l'apatite, le zircon, le sphène et l'allanite. De nombreux minéraux sont fracturés ou déformés ductilement (phénomène de mylonitisation). La clinozoïsite et la muscovite apparaissent essentiellement dans les zones déformées comme minéraux tardifs. Notons que ces roches renferment deux générations de plagioclases et de biotites. Ces roches appartiennent à l'ensemble méridional qui forme une série continue depuis un monzogranite jusqu'à des tonalites (formation  ${}^2\gamma^5$ ). Les termes calco-alcalins intermédiaires (granodiorite et tonalite à biotite et hornblende) sont majoritaires sur les termes acides. Le passage entre la granodiorite à biotite et hornblende et la tonalite à biotite et hornblende (formation  ${}^2\gamma^5$ ) est transitionnel et difficilement visible sur le terrain. Seules des proportions plus importantes de biotite dans le faciès tonalitique permettent de les distinguer. Du point de vue géochimique, cette formation se distingue des granodiorites plus septentrionales par leur pauvreté en silice et en sodium et par leur richesse en calcium, potassium, aluminium et en fer (rapport Fe/Mg plus élevé). Cette unité renferme également différents faciès : un monzogranite à phénocristaux de feldspath potassique (à rapprocher de la formation  ${}^3\gamma^2$ ), des masses gabbro-dioritiques (formation  ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ) et la plupart des septa métasédimentaires (formation  ${}_{1-2-3}$ ). Le faciès de monzogranite riche en phénocristaux de feldspath potassique, présent sous forme d'amas de 200 à 300 m de diamètre au sein de cette formation granodioritique, est un granite porphyroïde leucocrate qui peut localement montrer une orientation préférentielle. Le contact avec la granodiorite est rapide (quelques dizaines de m) et marqué par la disparition des phénocristaux de feldspath potassique.

${}^2\gamma^5$  **Tonalite à biotite et hornblende.** Cette formation appartient également à l'unité méridionale du massif de Quérigut tout comme les granodiorites à biotite et hornblende (formation  ${}^2\gamma^{4-5}$ ). La transition entre ces deux unités est difficilement observable sur le terrain. Les tonalites sont majoritaires dans la pointe sud-ouest du massif de Quérigut (à l'ouest du Pic de Baxouillade et de la Porte d'Orlu). Ces tonalites se différencient des granodiorites par leur teneur plus élevée en biotite et la présence de prismes d'amphibole. Par contre, les mêmes observations texturales, structurales et géochimiques sont valables pour les deux faciès tonalitique et granodioritique. D'ailleurs, la tonalite présente également une foliation pouvant être accompagnée de phénomènes de blastomylonitisation.

#### Intrusions des unités 2 et 3 : monzogranites de l'unité interne du massif de Quérigut et filons tardifs

${}^3\gamma^2$  **Granite monzonitique (granite d'Escouloubre).** Cette formation représente la partie la plus externe de la zone interne du massif de Quérigut, en contact direct avec les formations  ${}^2\gamma^{5-4}_a$  et  $b$ . Elle s'étend sur une bande, large de 300 m au maximum, entre le Pic de la Coumeille de l'Ours à l'Ouest et le Col de Jau à l'Est. Le granite monzonitique d'Escouloubre présente des caractères pétrographiques très proches de ceux du granite monzonitique porphyroïde des Bains d'Escouloubre, mais s'en distingue par la rareté ou la

faible taille des phénocristaux de feldspath alcalin. C'est une roche à grain moyen (2 à 4 mm) avec un feldspath alcalin principalement présent dans le fond de la roche sous la forme de cristaux sub-automorphes. L'assemblage minéralogique se compose de plagioclase, de feldspath alcalin (avec une prédominance du microcline sur l'orthose), de biotite et de quartz. Les minéraux accessoires (apatite, zircon, sphène, allanite, clinozoïsite) sont peu abondants en comparaison avec les termes plus basiques (granodiorites, tonalites...). Ce monzogranite renferme également quelques masses gabbro-dioritiques ( ${}^2\theta$  et  ${}^2\eta$ ). La roche évolue alors avec la disparition des phénocristaux de feldspath alcalin et une diminution des teneurs en quartz et, en contrepartie, un accroissement de la biotite accompagnée ou non d'amphibole. Cette évolution peut tendre à faire totalement disparaître le feldspath alcalin et s'accompagne d'un développement important de la teneur en plagioclase. Les termes monzogranitiques évoluent alors vers des granodiorites puis des tonalites (formation  ${}^2\gamma^{5-4}\theta\eta_b$ ) au contact avec ces masses basiques. Du point de vue géochimique, les teneurs en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{K}_2\text{O}$  diminuent tandis que celles des autres oxydes augmentent. De petites enclaves de roches basiques peuvent également apparaître au sein de cette formation mais n'entraînent aucune modification notable des caractères pétrographiques et géochimiques de la roche. Le contact entre cette formation et les formations plus méridionales (granodiorites et tonalites) est transitionnel. Le monzogranite se charge alors de plus en plus en enclaves basiques ovoïdes entraînant la disparition des phénocristaux de feldspath alcalin et un développement plus important de la biotite tendant alors vers une nature plus granodioritique.

<sup>3</sup> $\gamma^3$  **Monzogranite à biotite localement à phénocristaux de feldspath alcalin peu abondants (granite de Quérigut).** Cette formation occupe le cœur des granitoïdes centraux formant un corps ovoïde allongé d'ouest en est. Il occupe une superficie proche de 35 km<sup>2</sup>. C'est une roche à texture grenue équante (2 à 3 mm) sans orientation préférentielle des minéraux et très homogène dans son ensemble. Seuls quelques phénocristaux sub-automorphes de feldspath alcalin (15 à 20 mm), présentant souvent la macle de Carlsbad, s'individualisent dans la roche. Le plagioclase ( $\text{An}_{20}$  à  $\text{An}_{28}$ ), sous forme de cristaux trapus sub-automorphes, peut perdre sa couleur blanchâtre d'origine pour une teinte rose saumon à brun pâle, due à l'altération superficielle, conférant ainsi à la roche une teinte rose. La biotite est peu représentée et apparaît sous forme de paillettes brun sombre disséminées au sein de la matrice quartzofeldspathique. De rares minéraux accessoires complètent l'assemblage minéralogique : apatite, allanite, zircon et quelques rares sphènes. Du point de vue géochimique, ce granite se différencie des autres granites centraux par son caractère sodique et alumineux avec des teneurs plus faibles en fer, magnésium, potassium et titane.

La roche montre une évolution pétrographique différente dans deux contextes distincts. Tout d'abord, à proximité des grandes failles qui cisailent le massif, le granite de Quérigut acquiert une teinte jaune verdâtre sur quelques dizaines de mètres. Ceci s'explique par l'altération du plagioclase (séricitisation) tandis que le feldspath potassique conserve sa teinte blanche initiale. De plus, la biotite disparaît totalement au profit de la muscovite qui apparaît sous forme de fines paillettes. Ceci s'accompagne d'une chute brutale des teneurs en calcium

et à moindre échelle du fer et du magnésium. D'autre part, le granite de Quérigut montre une évolution au contact avec les masses gabbro-dioritiques. Il se charge alors d'abondantes enclaves basiques (ovoïdes ou anguleuses) et ce phénomène s'accompagne de la perte des phénocristaux de feldspath potassique, d'un enrichissement en plagioclase plus calcique et en biotite et aussi de l'apparition de la hornblende directement au contact. Notons que le granite peut également présenter quelques enclaves basiques en son sein mais ceci n'entraîne aucune modification du granite (contacts francs).

Comme il a été dit précédemment, le granite renferme des masses gabbro-dioritiques et il est également recoupé par quelques formations filoniennes : de rares filons de dolérite (puissance 30 à 50 cm) et de nombreux filons de leucogranite alumineux à deux micas (formation  $L\gamma^{2Al}$ ). Le contact entre cette formation et le monzogranite porphyroïde à biotite (formation  ${}^3_p\gamma^3$ ) est fréquemment faillé. Lorsque le contact est normal, la zone de transition est rapide (maximum 1 m) et se traduit par une augmentation brutale de la teneur en phénocristaux de feldspath potassique.

${}^3_p\gamma^3$             **Monzogranite porphyroïde à biotite (granite des Bains d'Escouloubre).** Cette formation, appartenant aux granitoïdes centraux, couvre une superficie de 38 km<sup>2</sup> autour du granite de Quérigut (formation  ${}^3\gamma^3$ ). Ce granite, à structure grenue équante (2 à 3 mm), est relativement homogène avec de rares passées où la taille et la teneur des phénocristaux fluctuent. Il se différencie de celui de Quérigut par sa richesse en phénocristaux de feldspath potassique. Ces phénocristaux (2 à 4 cm) peuvent localement s'aligner dans des directions préférentielles. Le plagioclase, plus basique (An<sub>28</sub> à An<sub>41</sub>), présente les mêmes caractères que dans le granite de Quérigut. La biotite, seul minéral ferro-magnésien, est également mieux représentée.

Les transformations de cette roche au contact avec les masses gabbro-dioritiques et à proximité des failles sont identiques à celles décrites dans le granite de Quérigut. Notons que les masses gabbro-dioritiques couvrent une grande superficie au sein de cette formation (Forêt de Joucarets). Les filons recoupant cette formation sont de rares filons basiques (lamprophyre à amphibole) et de nombreux filons acides de granite peralumineux à deux micas (formation  $L\gamma^{2Al}$  avec la présence du faciès granitique à cocardes de tourmaline).

Son contact avec le granite de Quérigut (formation  ${}^3\gamma^3$ ) est rapide avec la disparition brutale des phénocristaux de feldspath potassique (1m) tandis que son contact avec le granite monzonitique d'Escouloubre (formation  ${}^3\gamma^2$ ) est transitionnel avec des phénocristaux moins nombreux et plus petits (10 à 100 m).

$L\gamma^{2Al}$             **Leucogranite alumineux à biotite, muscovite et tourmaline.** Cette formation se présente le plus souvent sous forme de filons et plus rarement sous forme de masses déca à hectométriques. Elle se retrouve aussi bien dans les zones méridionales que septentrionales où elle traverse de nombreux faciès du massif de Quérigut (des termes monzogranitiques aux termes gabbro-dioritiques et recoupe même des septa métasédimentaires méridionaux). Lorsque le leucogranite affleure sous forme de masse (200 à 300 m de diamètre), il forme le



sommet de petites buttes. Ses contacts avec les roches encaissantes montrent des pendages faibles (20 à 30°) dirigés vers l'intérieur des masses. Ce leucogranite apparaît surtout sous forme de filons (puissance variable de 0,5 à 10 m) qui présentent des contacts nets avec les formations ignées traversées (absence de phénomènes réactionnels). Ces filons sont facilement observables le long des routes départementales D16 et D118. Ces roches leucocrates, à affinité granitique, sont finement grenues (0,1 à 2 mm) et peuvent renfermer quelques phénocristaux (le plus souvent plagioclasiques – 2 à 4 mm). La minéralogie de la roche se compose de feldspath alcalin (orthose et microcline), de plagioclases ( $An_{13}$  à  $An_{22}$ ) et de quartz. Mais ces roches sont surtout caractérisées par la présence de deux micas : la biotite, sous forme de fines paillettes xénomorphes brun mat, et la muscovite, reconnaissable par son aspect nacré. Ces roches renferment régulièrement de la tourmaline présente soit sous forme de cristaux isolés soit sous forme de petits amas arrondis (3 à 5 cm de diamètre). Ces amas sont alors entourés d'une couronne hololeucocrate (épaisseur 0,5 à 2 cm) où la biotite a totalement disparu et où les feldspaths sont entièrement blancs. Ceci donne alors naissance à un granite à cocardes de tourmaline (Figure 20). La mise en place de ces granites à deux micas semble associée à de grands accidents tectoniques cisillant le massif (liaison avec des failles N15 et N105 – Letierrier (1972)).



**Figure 20.** Filon de leucogranite à cocardes de tourmaline. Localisation : sur la route D118 entre Quérigut et Puyvalador.

$\mu\gamma^3$  **Microgranite à biotite, en filon.** Du fait de sa faible puissance (0,5 à 2m), cette formation n'est représentée sur la carte géologique qu'au niveau du refuge pastoral du Becet (à 1,5 km au Nord-Est du barrage de Puyvalador), mais elle recoupe de nombreuses autres formations du massif de Quérigut. Cette formation apparaît aux bordures des masses gabbro-dioritiques (formation  $^2\theta$  et  $^2\eta$ ) ou dans la zone des leucotonalites hétérogènes (formation  $^2\gamma^{5-4}\theta\eta_a$ ). Ce sont des roches grenues claires renfermant des phénocristaux sub-

automorphes de quartz, de feldspath alcalin, de plagioclase et de biotite (8 à 15 mm) dans un fond finement cristallisé (0,5 à 1,5 mm) constitué des mêmes minéraux. Ces roches peuvent également renfermer quelques petits nodules de minéraux ferromagnésiens (biotite et amphibole) correspondant à de petites enclaves basiques.

## QUATERNAIRE ET FORMATIONS SUPERFICIELLES

Fz            **Alluvions.** Cette formation regroupe les alluvions présentes dans les lits des rivières quand la largeur de ce lit autorisait leur restitution cartographique ainsi qu'au niveau de plaines d'altitudes situées au Sud du massif de Quérigut (vallée du Laurenti et vallée de Boutadiol).

E            **Eboulis de pente de nature granitique.** Ces éboulis sont essentiellement présents dans la partie sud et ouest du massif de Quérigut (au niveau des reliefs). Ces éboulis granitiques sont de natures variées (granodiorite, tonalite, avec ou sans enclaves basiques) selon la nature de la roche mère. Ils correspondent à des éboulis cryoclastiques où les éléments rocheux présentent des cassures anguleuses. Cette formation forme de véritables pierriers rocheux avec des blocs de taille pluridécimétrique à métrique.

Em            **Eboulis de pente de nature calcaire.** Cette formation correspond aux éboulis calcaires provenant des septa métasédimentaires (formation 1) enclavés au sein des roches granitiques. Ils se rencontrent dans les parties sud et ouest du massif de Quérigut. Ils correspondent à des éboulis cryoclastiques formés de blocs épars pouvant atteindre plusieurs m<sup>3</sup>.

Es            **Eboulis de pente de nature schisteuse.** Cette formation correspond aux éboulis schisteux provenant d'une part de l'encaissant sédimentaire schisteux présent dans la partie ouest du massif de Quérigut et d'autre part au niveau de septa métasédimentaires schisteux (Coume de Balbonne). Ces éboulis cryoclastiques se différencient facilement sur le terrain des éboulis granitiques : les éléments rocheux renfermés sont de petite taille (maximum de quelques dm).

GRy            **Glaciers rocheux de cirque et éboulis flués.** Cette formation correspond à des retraits récents de glaciers présents à des altitudes supérieures à 1800 m. Un bel exemple de cette formation est visible dans la vallée de l'Estagnet, au Nord du Pic de Balbonne. On y observe deux fronts de moraines (glacier rocheux), facilement reconnaissable dans le paysage par leur forme en fer à cheval (Figure 21).



**Figure 21.** Fronts de moraines témoignant de la présence de glaciers dans la vallée de l'Estagnet.



## **2<sup>ème</sup> Partie**

### **Minéralogie – Etude Pétrographique – Evolution des assemblages minéralogiques lors du métamorphisme de contact entre roches sédimentaires carbonatées et roches intrusives silicatées.**

***Objectif:** Etablir une systématique de l'évolution des assemblages minéralogiques au contact entre roches sédimentaires carbonatées et roches intrusives silicatées au travers des profils étudiés.*



## **1. Introduction**

### **1.1 Introduction générale sur la pétrologie des skarns**

Le skarn fait référence à une roche présentant une grande variété de minéraux calc-silicatés et de minéraux associés (Tableau 1). Les minéraux les plus couramment représentés au sein des skarns sont le grenat, le pyroxène et l'amphibole. La puissance des zones skarnifiées est variable depuis des échelles millimétriques à des échelles kilométriques. Le skarn peut apparaître au cours de différents événements géologiques que sont le métamorphisme régional, le métamorphisme de contact et de nombreux processus métagénétiques faisant intervenir des fluides d'origine magmatique, métamorphique, météorique et/ou marine (Meinert, 1992). De même, les développements skarnifiés apparaissent dans diverses lithologies tels que des pélites, des carbonates dolomitiques ou calciques, des granites, des basaltes et des komatiites. A la suite d'un épisode de métamorphisme de contact, des skarns peuvent se développer aussi bien dans la roche intrusive que dans la roche sédimentaire. Les termes d'« endoskarn » et d'« exoskarn » font alors référence, respectivement, aux skarns présents dans la roche intrusive et dans la roche sédimentaire. Notons que le terme « skarn » utilisé seul fait souvent référence à l'exoskarn présent dans les roches sédimentaires. Les différents assemblages minéralogiques présents au sein des skarns dépendent de plusieurs paramètres qui sont : (1) la composition de la roche initiale, (2) les caractéristiques du fluide percolant et (3) les conditions de pression et de température. Les skarns apparaissent régulièrement sous forme de zonations minérales interprétées comme des zonations spatiales et/ou temporelles. Depuis un marbre vers une roche intrusive, cette zonation minérale est généralement la suivante : wollastonite – grenat – pyroxène. Un même minéral peut également montrer des variations de couleur et de composition chimique au sein d'un même skarn en fonction de la distance au contact (Atkinson and Einaudi, 1978; Harris and Einaudi, 1982; Meinert, 1992). Les skarns présentent un intérêt économique car ils sont parfois le siège de minéralisations renfermant du fer, de l'or, du zinc, du cuivre, de l'étain, du tungstène, du molybdène et/ou des Terres Rares.

Malgré la complexité minéralogique présente dans les zones skarnifiées, Burt (1972), Einaudi et al. (1981), Zharikov (1970) se sont intéressés à décrire les variations systématiques observées dans la minéralogie des skarns. Ces travaux ont abouti à caractériser un grand nombre de types de dépôts minéralisés ainsi qu'à caractériser les variations minéralogiques entre chaque type de dépôts. Ainsi, la composition chimique d'une phase minérale peut permettre d'aboutir à un type de dépôt et d'appréhender ainsi la présence de certains minerais (Nakano, 1998).

Groupe	Minéral	Abbr.	Formule chimique
Grenat	Grossulaire	Grs	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Andradite	Adr	Ca <sub>3</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Ti) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Almandin	Alm	Fe <sub>2</sub> +3Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Pyrope	Prp	Mg <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
	Spessartine	Sps	Mn <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
Pyroxène	Diopside	Di	CaMg[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
	Hedenbergite	Hd	CaFe[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
	Johannsenite	Jh	Ca(Mn,Fe)[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
Amphibole	Cummingtonite	Cum	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>7</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub>
	Grunérite	Gru	(Fe <sup>2+</sup> ,Mg) <sub>7</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH) <sub>2</sub>
	Trémolite	Tr	Ca <sub>2</sub> Mg <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>
	Actinote	Act	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> + <sub>5</sub> [Si <sub>8</sub> O <sub>22</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>
	Hornblende	Hbl	(Na,K) <sub>0-1</sub> Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>5</sub> [Si <sub>6-7</sub> Al <sub>2-1</sub> O <sub>22</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>
	Pargasite	Prg	(Na,K) <sub>0-1</sub> Ca <sub>2</sub> (Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>5</sub> [Si <sub>6-7</sub> Al <sub>2-1</sub> O <sub>22</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>
Olivine	Forstérite	Fo	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Fayalite	Fa	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Tephroite	Tep	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Pyroxénoïde	Wollastonite	Wo	CaSiO <sub>3</sub>
	Rhodonite	Rdn	(Mn,Ca,Fe)SiO <sub>3</sub>
Epidote	Clinozoïsite	Czo	(Ca <sub>2</sub> Al)(Al <sub>2</sub> O)OH[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ]
	Epidote	Ep	(CaFe <sup>3+</sup> )(Al <sub>2</sub> O)OH[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ]
	Piemontite	Pm	Ca <sub>2</sub> (Mn,Fe <sup>3+</sup> ,Al) <sub>2</sub> (AlO)OH[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ]
	Allanite	Aln	(Ca,Ce) <sub>2</sub> (Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )(Al <sub>2</sub> O)OH[Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ][SiO <sub>4</sub> ]
Feldspath	Anorthite	An	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
	Albite	Ab	Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
	Feldspath alcalin	Kfs	(K,Na)[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]
Quartz	Quartz	Qtz	SiO <sub>2</sub>
Carbonate	Calcite	Cal	CaCO <sub>3</sub>
	Magnesite	Mgs	MgCO <sub>3</sub>
	Siderite	Sd	FeCO <sub>3</sub>
	Dolomite	Dol	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Scapolite	Marialite	Ml	Na <sub>4</sub> [Al <sub>3</sub> Si <sub>9</sub> O <sub>24</sub> ]Cl
	Méionite	Me	Ca <sub>4</sub> [Al <sub>6</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>24</sub> ]CO <sub>3</sub>
Autres	Vésuvianite	Ves	Ca <sub>10</sub> (Mg,Fe) <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] <sub>5</sub> (OH,F) <sub>4</sub>
	Sphène	Sph	CaTi[SiO <sub>4</sub> ](O,OH,F)
	Périclase	Per	MgO
	Spinelle	Spl	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Larnite	Ln	Ca <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ]
	Axinite	Ax	(Ca,Mn,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ]OH
	Humite	Hu	Mg(OH,F) <sub>3</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Prehnite	Prh	Ca <sub>2</sub> Al[AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>

**Tableau 1.** Liste des différents minéraux rencontrés dans les skarns. Abréviations des minéraux d'après Kretz (1983).



## 1.2 Résumé des travaux antérieurs sur la pétrologie des skarns du massif de Quérigut

De nombreux auteurs se sont intéressés à étudier et décrire la pétrologie des différents skarns présents sur le massif de Quérigut (Lacroix, 1899-1900; Leterrier, 1972; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Aubry, 1999; Monnot, 1999). Ces skarns peuvent se diviser en trois groupes principaux : des skarns rubanés, des skarns minéralisés et des grenatites/grenato-pyroxénites. Les assemblages minéralogiques des différents skarns décrits par Toulhoat (1982), Takeno (1994), Aubry (1999) et Monnot (1999) sont présentés dans le Tableau 2.

Les marbres rubanés se présentent sous la forme d'alternances de bancs centimétriques à décimétriques. Ils sont représentés au niveau des contacts extérieurs entre l'encaissant sédimentaire et les roches intrusives. Un bel exemple de skarns rubanés affleure au niveau du lieu-dit Soucarat, lors de la montée au Col de Pailhères depuis le village de Mijanès. Ces marbres sont décrits par Toulhoat (1982) et Takeno (1994) comme une alternance sédimentaire originelle avec la présence de niveaux carbonatés et pélitiques. Les niveaux carbonatés sont à l'origine des zones riches en grenat, wollastonite et vésuvianite tandis que les niveaux pélitiques sont à l'origine des zones riches en feldspath potassique et clinozoïsite. Ceci a amené ces auteurs à diviser ce skarn en différentes zones avec des zones à calcite, des zones à grenat et clinopyroxène, des zones à clinozoïsite et clinopyroxène et des zones pélitiques. L'alternance de ces différentes zones est toujours la même et les niveaux riches en calcite et les niveaux pélitiques ne pourront jamais être en contact.

Les skarns minéralisés sont essentiellement représentés dans la vallée de Boutadiol avec la présence de gisements riches en magnétite. Ces skarns apparaissent au contact entre une unité tonalitique renfermant des enclaves basiques et un marbre. Takeno (1994) définit ces skarns comme des skarns hydrothermaux et fait intervenir d'importantes circulations fluides et des processus métasomatiques afin d'expliquer la présence de ces zones enrichies en fer. Ces skarns minéralisés présentent également une zonation avec une zone riche en magnétite, une zone riche en clinopyroxène et une zone riche en aluminium.

La dernière grande catégorie de skarns est représenté par les grenatites et grenato-pyroxénites. Ces dernières se développent sur de faibles épaisseurs excédant rarement un décimètre. Ces formations apparaissent principalement au contact entre les septa carbonatés et les roches intrusives mais peuvent également se retrouver au niveau des contacts extérieurs sur de plus grandes épaisseurs. La minéralogie consiste en la présence de minéraux calc-silicatés représentés par le grenat, le clinopyroxène, la clinozoïsite et la wollastonite. Ce sont ces formations skarnifiées qui font l'objet de cette étude.

## SKARNS RUBANES Soucarat

	Toulhoat (1982)	Takeno (1994)
zone 1 calcaire	Cal ± Di ± Mc ± Grt ± Wo ± Ves	Cal ± Grt ± Cpx
zone 2 Grt + Cpx	Grt + Cpx ± Ves (1) Grt + Wo + Cpx + Ves ; (2) Cal + Qtz + Prh	Grt + Cpx ± Ves ± Qtz ± Cal (1) Ves + Wo ; (2) Grt + Cpx + Wo ; (3) Prh + Cal + Qtz
zone 3 Czo + Cpx	Czo + Cpx	Czo + Cpx ± Sph ± An ± Prh ± Cal ± Qtz (1) Ves + An + Cpx ; (2) Czo + Cpx ; (3) Prh + Cal + Qtz
zone 4 pélite	Mc + Czo ± Ms ± Cm ± Sph	Bt + Ms + Kfs ± Ilm ± Czo ± Crn
zone 5 pélite	Mc ± Bt ± Ms ± oxydes ± Crn	
compo Grt	Adr <sub>8-12</sub>	
compo Cpx	Hd <sub>30</sub>	Hd <sub>30-50</sub>
P (Gpa)	0,1 - 0,2	0,2
T (°C)	520 - 650	500-700
X CO <sub>2</sub>	< 0,15	

## SKARNS MINERALISES Boutadiol

	Toulhoat (1982)	Takeno (1994)
zone 1 Cpx	Cpx + Po ± Grt (1) Cpx ; (2) Po + Grt	Cpx + Grt + Po ± Ep ± Amp (1) Cpx ; (2) Grt + Po + Amp ; (3) Ep
zone 2 Mgt	Mgt + Grt ± Cpx ± Ap ± Chl (1) Cpx ; (2) Mgt + Grt ; (3) Chl	Mgt + Grt ± Cpx ± Chl
zone 3 skarn alumineux	Cpx + Ep + Grt + Amp + Cal + Qtz ± Sph (1) Cpx + Pl ; (2) Ep ; (3) Grt + Amp ; (4) Ep	Grt + Ep + Cpx ± Amp (1) Ves + An + Cpx ; (2) Czo + Cpx ; (3) Prh + Cal + Qtz
compo Grt	grossulaire à andradite	Grs <sub>28-75</sub> Adr <sub>8-75</sub> Prp <sub>10-46</sub>
compo Cpx	hédénbergite	Hd <sub>100-50</sub> Di <sub>0-50</sub>
compo Amp	ferropargasite	ferropargasite
P (Gpa)		0,22 ± 0,04
T (°C)		470 ± 40

## SKARNS : GRENATITES ET GRENATO-PYROXENITE

	Toulhoat (1982)	Takeno (1994)	Aubry (1999)	Monnot (1999)
assemblage minéralogique	Grt + Cpx	Grt + Cpx + Qtz + Czo	Grt + Cpx + Qtz + Cal + Ep + Wo	Grt + Ves + Cpx + Pl + Ep + Zo + Cal + Qtz
compo Grt	Grs <sub>84-78</sub> Adr <sub>10-15</sub> Alm <sub>6-7</sub>	Grs		
compo Cpx	salite	Hd <sub>40-50</sub> Di <sub>60-50</sub>	Di	Di
P (Gpa)	0,1 - 0,2		0,1 - 0,2	< 0,24
T (°C)	750		470 - 560	415 - 510
X CO <sub>2</sub>			0 - 0,1	

**Tableau 2.** Résumé des assemblages minéralogiques décrits dans les différents skarns présents sur le massif de Quérigut d'après Toulhoat (1982), Takeno (1994), Aubry (1999) et Monnot (Monnot, 1999). L'ordre d'apparition des phases minéralogiques est indiqué : (1) phases primaires, (2) phases secondaires, (n) phases énièmes. Sont également indiquées la composition chimique de certaines phases minéralogiques ainsi que les conditions de pression et température de formation des skarns et la composition de la phase fluide.

### 1.3 Terminologie utilisée dans cette étude

Dans l'étude qui suit, la terminologie utilisée pour caractériser les différentes zones et les différents faciès rencontrés au niveau des zones de contact est la suivante :

- Les zones de contact entre l'encaissant sédimentaire et les roches magmatiques sont nommées « contacts extérieurs » en opposition aux zones de contacts entre les septa sédimentaires et les roches magmatiques qui sont nommées « contacts au niveau des septa ».
- L'endoskarn qui se développe dans les granitoïdes au contact avec les roches sédimentaires est également nommé « granite modifié », en référence aux évolutions chimiques et minéralogiques enregistrées par la roche, ou « zone blanche », en référence au caractère leucocrate de la roche. A l'opposé, le « granite non modifié » fait référence à un granite ayant préservé ses caractères magmatiques initiaux sans modification chimique et minéralogique.
- Le terme de « marbre pur » fait référence à un marbre contenant plus de 90 % de calcite. A l'opposé, le terme de « marbre impur » fait référence à un marbre contenant moins de 90 % de calcite et caractérisé par la présence de lits siliceux d'ordre millimétrique à centimétrique.
- L'exoskarn qui se développe dans les roches sédimentaires au contact avec les granitoïdes fait référence à une roche renfermant les minéraux calc-silicatés suivants : grenat, diopside, wollastonite, vésuvianite et/ou clinozoïsite. Le terme de « exoskarn massif » fait référence à un exoskarn renfermant plus de 90 % de minéraux calc-silicatés précédemment nommés et moins de 10 % de calcite (en pourcentage volumique).
- Les abréviations minéralogiques utilisées sont d'après celle de Kretz (1983).

## **2. Echantillonnage**

Les missions d'échantillonnage se sont déroulées au cours des étés 2002 à 2005. La description et la localisation de chaque échantillon sont fournies en Annexe 6. L'échantillonnage a été réalisé en vue de deux travaux différents : (i) des travaux de cartographie afin d'identifier et de caractériser les différents faciès rencontrés sur le terrain (cf. 1<sup>ère</sup> partie) et (ii) des travaux de recherche plus thématiques. Ces derniers portent sur le métamorphisme de contact apparaissant entre des roches sédimentaires carbonatées et des roches intrusives silicatées conduisant à la formation de skarns. Les roches ainsi formées ont été étudiées du point de vue des circulations fluides, des transferts de matière et des

conditions d'évolution des assemblages minéralogiques. Ces travaux ont nécessité eux-mêmes deux échantillonnages distincts. Le premier a été réalisé en vue de caractériser avec précision les protolithes sédimentaires et magmatiques. Pour cela, des échantillons de roches sédimentaires carbonatées et les différents faciès magmatiques du massif de Quérigut ont été échantillonnés loin de toute zone de contact afin que ces roches ne soient pas affectées par le métamorphisme de contact. Le deuxième concerne directement les zones de contacts entre roches intrusives et roches métacarbonatées. Il consiste en des profils perpendiculaires à la zone de contact. Ces profils s'étendent sur plusieurs mètres depuis les roches granitiques jusqu'au roches sédimentaires carbonatées. A cela, il faut ajouter des échantillons, provenant de diverses zones de contact skarnifiées, prélevés afin de mener des études pétrographiques complémentaires.

### **3. Présentation des profils**

Les différents profils décrits ci-dessous feront l'objet des études présentées dans cette partie et les parties suivantes. Tous les profils présentés sont des profils perpendiculaires aux zones de contact entre roches métasédimentaires et roches intrusives. L'échantillonnage effectué pour chaque profil est détaillé en Annexe 6.

Ce chapitre présente une description macroscopique des profils étudiés. Les descriptions microscopiques seront détaillées dans le chapitre suivant.

#### **3.1 Laurenti haut (MaP 04-169)**

Ce profil se situe dans la vallée du Laurenti entre l'Etang du Laurenti et la Portella del Llaurenti (coordonnées UTM-WGS84 : 419,22 ; 4724,31). Il a été effectué entre une granodiorite et un septum carbonaté (Figure 22). Il présente une longueur de 12 m dont 4 m dans la granodiorite et 8 m dans le septum. L'échantillonnage réalisé est présenté dans la Figure 23.

La granodiorite est une roche intrusive appartenant au faciès des granodiorites et tonalites ( ${}^2\gamma^{5-4}$ ) précédemment décrit (cf. I.1. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ce profil a été retenu pour l'étude car la granodiorite est dépourvue d'enclaves basiques permettant ainsi à la roche de présenter une composition homogène tout au long du profil. Cette roche grenue est constituée de grains plurimillimétriques représentés par du plagioclase, de la biotite, de l'amphibole et du quartz. En direction de la zone de contact avec le septum carbonaté, le passage entre granodiorite non modifiée et granodiorite modifiée est brutal et s'opère en quelques centimètres. La granodiorite évolue alors vers un faciès très leucocrate constitué de minéraux de grandes tailles (plurimillimétriques). Cet endoskarn présente une faible épaisseur (quelques centimètres) sauf au niveau d'une apophyse granodioritique pénétrant dans le

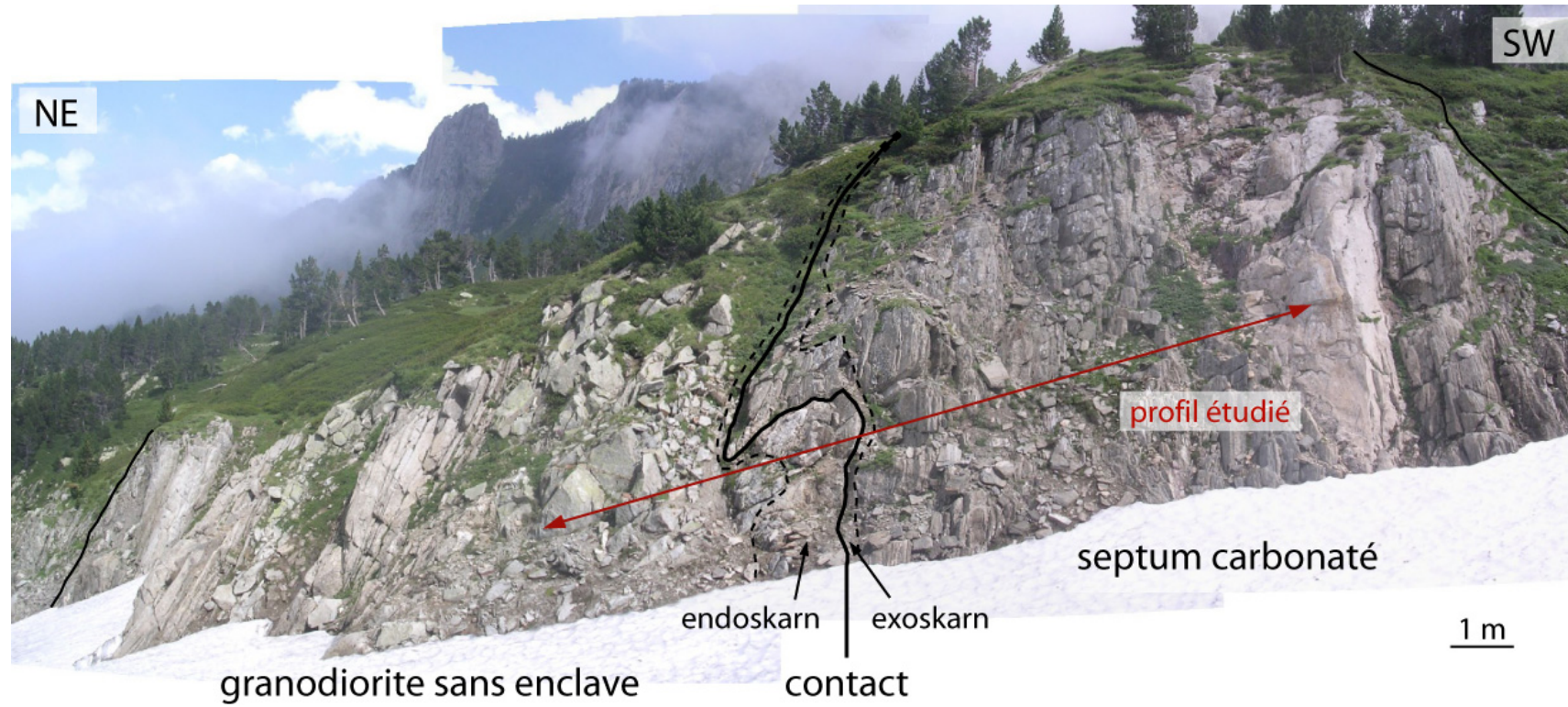
septum où il atteint 60 cm de large. Le profil étudié dans la granodiorite a été effectué au niveau de cette apophyse afin d'appréhender une possible zonation dans l'endoskarn. Ce dernier se caractérise par la raréfaction des minéraux sombres précédemment décrits et l'apparition du pyroxène dont les teneurs diminuent pour être nulles au contact du septum. La majorité de cette zone blanche est constituée de minéraux clairs dont les teneurs évoluent depuis 90 % à 100 %.

Le septum carbonaté est constitué de marbres impurs avec des intercalations de niveaux pélitiques millimétriques au sein des carbonates. Seul le cœur du septa est constitué de marbres purs donnant une couleur blanchâtre à la roche (Figure 22). La zone de contact est sub-parallèle à la stratification originelle de la roche sédimentaire sauf au niveau de l'apophyse où elle apparaît sécante. Les carbonates évoluent en direction du contact avec le développement d'exoskarns. Au contact direct avec l'endoskarn, l'exoskarn présente sur environ 1 cm une zone très blanche, suivie ou non d'une zone à grenat millimétrique. Le grenat peut également se développer sur 25 cm au sein des carbonates sous forme de grains pouvant atteindre 1 cm de diamètre. Ce développement du grenat atteint des zones distantes de 60 cm du contact au-dessus de l'apophyse granodioritique.

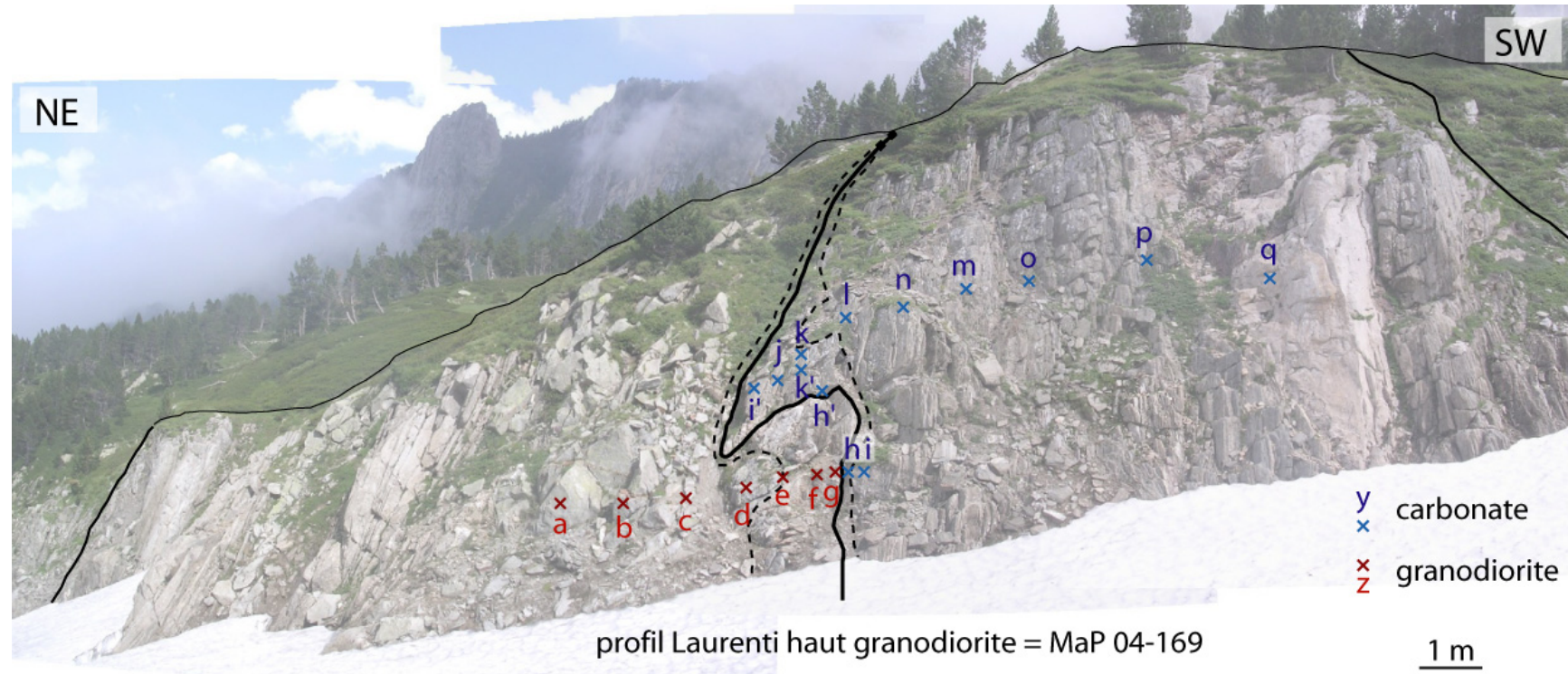
### 3.2 Laurenti bas granite (MaP 02-37, MaP 02-40 et MaP 02-41)

Ce profil se situe plus bas dans la vallée du Laurenti, entre l'Etang du Laurenti et la Portella del Llaurenti (coordonnées UTM-WGS84 : 416,525 ; 4731,725). Il a été effectué dans un septum carbonaté intrudé par un filon granitique épais de 60 à 90 cm (Figure 24). Il présente une longueur de 6 m dont 5,5 m dans les carbonates. L'échantillonnage réalisé est présenté dans la Figure 25. Ce profil est continu avec le profil Laurenti bas granodiorite (MaP 02-38 et MaP 02-39) qui est décrit dans le paragraphe suivant. Ces deux profils ont été échantillonnés afin de comparer l'effet d'une masse granodioritique à celui d'un filon granitique sur un seul et même protolithe carbonaté.

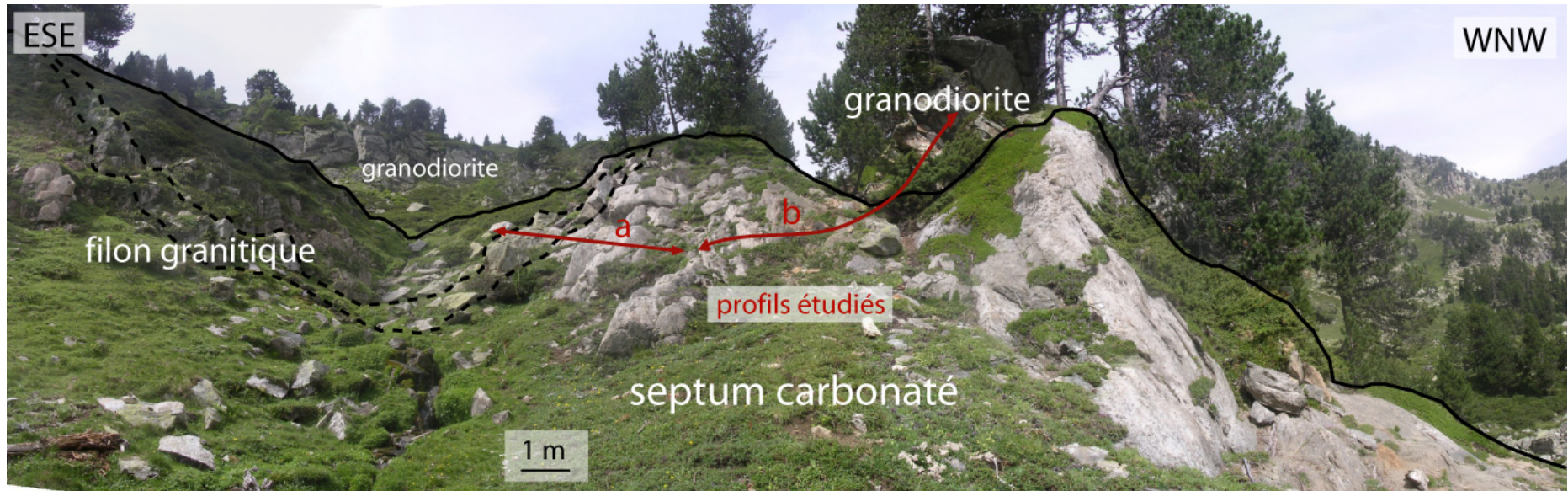
Le filon granitique correspond à une arrivée magmatique plus tardive ayant intrudé le septum. Cette roche microgrenue est constituée de grains de petite taille (inframillimétrique à millimétrique) où peuvent être identifiés la biotite, l'amphibole et des minéraux clairs avec le feldspath et le quartz. Le passage du faciès granitique non affecté au faciès granitique affecté par la présence des carbonates est graduel depuis le cœur du filon à la zone blanche. Dans cette zone, les minéraux sombres sont orientés parallèlement à la zone de contact. Le développement de la zone blanche apparaît sur 10 à 15 cm au contact avec les marbres. Elle se caractérise par un faciès leucocrate où les teneurs en biotite et en amphibole diminuent. Le minéral coloré le plus représenté est le clinopyroxène qui se développe principalement aux épontes du filon, à l'intérieur d'une zone épaisse de 3 à 4 cm. Le reste de la zone blanche est essentiellement constituée de minéraux clairs.



**Figure 22.** Profil Laurenti haut (échantillon MaP 04-169) entre une granodiorite dépourvue d'enclaves et un septum carbonaté constitué de marbres impurs.

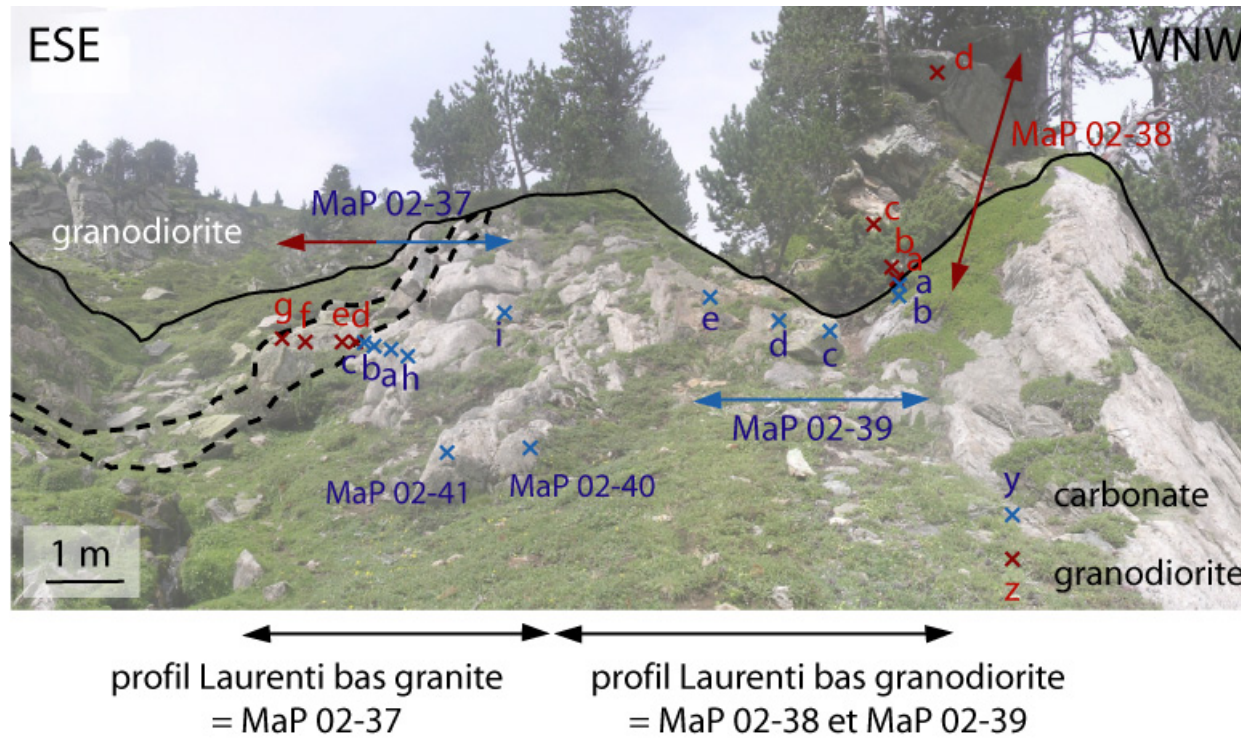


**Figure 23.** Echantillonnage effectué sur le profil Laurenti haut (échantillon MaP 04-169).



**Figure 24.** Profils (a) Laurenti bas granite (échantillon MaP 02-37) entre un septum carbonaté constitués de marbres purs et un filon granitique et (b) Laurenti bas granodiorite (échantillons MaP 02-38 et MaP 02-39) entre le même septa carbonaté constitué de marbres purs et une granodiorite dépourvue d'enclave dioritique.





**Figure 25.** Echantillonnage effectué sur les profils Laurenti bas granite (échantillon MaP 02-37) et Laurenti bas granodiorite (échantillons MaP 02-38 et MaP 02-39).

Le septum carbonaté est constitué de marbres purs situés au centre du septa (échantillons MaP 02-40 et MaP 02-41). En direction du contact, ce marbre pur se caractérise par des teneurs plus faibles en calcite (effervescence moins marquée à l'acide chlorhydrique). L'exoskarn se développe sur 1 à 2 cm et est représenté par un lit rougeâtre formé de grenat puis un lit blanchâtre au contact avec le granite.

### 3.3 Laurenti bas granodiorite (MaP 02-38, MaP 02-39, MaP 02-40 et MaP 02-41)

Ce profil se situe plus bas dans la vallée du Laurenti, entre l'Etang du Laurenti et la Portella del Llaurenti (coordonnées UTM-WGS84 : 416,525 ; 4731,725). Il a été effectué au contact entre une granodiorite et un septum carbonaté (Figure 24). Il présente une longueur de 11,5 m dont 3 m dans la granodiorite et 8,5 m dans le septum. L'échantillonnage réalisé est présenté dans la Figure 25. Ce profil est continu avec le profil Laurenti bas granite (MaP 02-37) qui est décrit dans le paragraphe précédent.

La granodiorite est une roche intrusive appartenant au faciès des granodiorites et tonalites (<sup>2</sup> $\gamma$ <sup>5-4</sup>) précédemment décrit (cf. § I.1. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cette roche a également été choisie dépourvue d'enclaves basiques afin d'étudier une roche magmatique présentant une composition homogène. Il s'agit d'une roche grenue, présentant des cristaux plurimillimétriques, constituée de minéraux colorés représentés par la biotite et l'amphibole et de minéraux clairs avec le plagioclase et le quartz. L'endoskarn, présent sur une dizaine de centimètres, montre un contact franc avec la granodiorite non modifiée. Cette zone se caractérise par la disparition des minéraux sombres et une taille de grain qui augmente vers le contact.

Le septum carbonaté est constitué de marbres purs situés au centre du septa (échantillons MaP 02-40 et MaP 02-41). En direction du contact, ce marbre pur se caractérise par des teneurs plus faibles en calcite (effervescence moins marquée à l'acide chlorhydrique), tout comme le profil Laurenti bas granite. L'exoskarn apparaît zoné avec, au contact direct avec l'endoskarn, une bande blanche large de 3 à 5 cm constituée de cristaux fibreux de wollastonite dans laquelle apparaissent des cristaux millimétriques de couleur rouge et verte correspondant respectivement au grenat et au pyroxène. Au contact avec le marbre, une bande rougeâtre constituée principalement de grenat et épaisse de 4 à 6 cm fait suite à la zone de wollastonite.

### 3.4 Estagnet (GrP 02-1)

Ce profil se situe dans la vallée de Rabassoles, le long de la montée entre l'Etang de l'Estagnet et le Col de l'Egue (coordonnées UTM-WGS84 : 415,850 ; 4727,550). Il a été

effectué au sein d'un faciès granodioritique au contact d'un septum carbonaté de marbres impurs à nombreuses lamines siliceuses. Il présente une longueur de 5 m.

La granodiorite est dépourvue d'enclaves basiques. Elle présente une texture grenue avec des grains millimétriques de biotite, d'amphibole, de feldspath et de quartz. La zone de contact entre granodiorite non modifiée et granodiorite modifiée est diffuse avec un changement qui s'opère sur 3 à 4 cm. L'endoskarn présente une faible épaisseur atteignant au maximum 6 cm. Le marbre juxtaposant la granodiorite n'a pu être prélevé en raison des conditions d'affleurement.

### 3.5 Puyvalador (MaP 02-57)

Ce profil a été échantillonné dans une carrière située au bord de la D16 à 1,5 km au Nord du village de Puyvalador (coordonnées UTM-WGS84 : 428,100 ; 4723,325). Il a été effectué au sein d'un bloc de roche extrait du front de taille suite aux travaux des carriers. Il correspond à une zone de contact, longue de 70 cm dont 60 cm dans les carbonates, entre une granodiorite et un marbre impur. La zone de prélèvement se situe à proximité du contact entre l'encaissant pélitique et les roches intrusives. De très nombreux septa métasédimentaires de nature carbonatée et siliceuse affleurent dans cette zone Sud du massif. Les caractéristiques du profil, décrites par la suite, permettent de rapprocher cette zone de contact aux zones de contacts extérieurs présentes entre l'encaissant sédimentaire et les roches plutoniques.

Un échantillon de granodiorite (GrC 02-9) a été prélevé à l'écart de tout septum, afin de pouvoir caractériser le pôle granodioritique. Cette roche, ne présentant aucune enclave basique, appartient au faciès des granodiorites et tonalites ( $\gamma^5-4$ ). C'est une roche grenue renfermant des cristaux plurimillimétriques de biotite, d'amphibole, de feldspath et de quartz. La granodiorite, échantillonnée sur le bloc, apparaît modifiée en comparaison au protolithe et peut déjà être qualifiée d'endoskarn. Il s'agit d'une roche plus claire à teinte verdâtre. La biotite et l'amphibole ont disparu au profit du pyroxène. Une zonation de la taille des grains est observable avec des cristaux inframillimétriques situés dans une frange large de 1 à 4 cm au contact direct avec les marbres, laissant place à des cristaux plurimillimétriques à une distance plus importante. Cette frange, constituée de cristaux inframillimétriques, présente une teinte plus sombre.

Les marbres, correspondant à des marbres impurs, présentent une alternance de niveaux bleu foncé et de niveaux blancs. De petits minéraux noirs apparaissent au sein de cette formation carbonatée. Le développement important de l'exoskarn, sur une épaisseur de 40 cm, caractérise ce profil. Cet endoskarn apparaît zoné avec une alternance entre des niveaux clairs constitués principalement de calcite et des niveaux rouges renfermant majoritairement du grenat. L'épaisseur de chaque niveau fluctue depuis des valeurs centimétriques à millimétriques. Au contact avec la granodiorite, le skarn se présente sous forme d'une fine bande blanche épaisse de quelques millimètres et réagissant difficilement à l'acide indiquant la faible teneur en calcite et la présence de nouveaux minéraux clairs.

### 3.6 Col de Pailhères

Ce profil a été échantillonné dans les formations carbonatées et calcaro-siliceuses présentes au Nord du Massif de Quérigut. Il s'étend sur près de 2000 m depuis le lieu-dit Soucarat (situé sur la D25 reliant le village de Mijanès à Ax-les-Thermes, coordonnées UTM-WGS84 : 418,360 ; 4731,125) au Col de la Pinouse (situé 250 m au Nord du Col de Pailhères, coordonnées UTM-WGS84 : 417,725 ; 4732,850). Ce profil comprend 15 échantillons rassemblant les différents faciès rencontrés. Le lieu-dit Soucarat correspond à la zone de contact entre ces formations sédimentaires et les roches magmatiques intrusives. Ce site est marqué par le développement sur plusieurs dizaines de mètres de skarns rubanés précédemment décrits (cf. Figure 10 et § I.3.2). A 50 m au Nord de Soucarat, d'autres formations skarnifiées apparaissent au contact avec une apophyse granitique. Les autres échantillons prélevés correspondent à des roches sédimentaires ne contenant pas de zones skarnifiées. Ces roches évoluent depuis des marbres purs à des marbres impurs contenant des lamines siliceuses millimétriques à centimétriques. Un faciès de quartzites est représenté au Nord du Col de Pailhères.

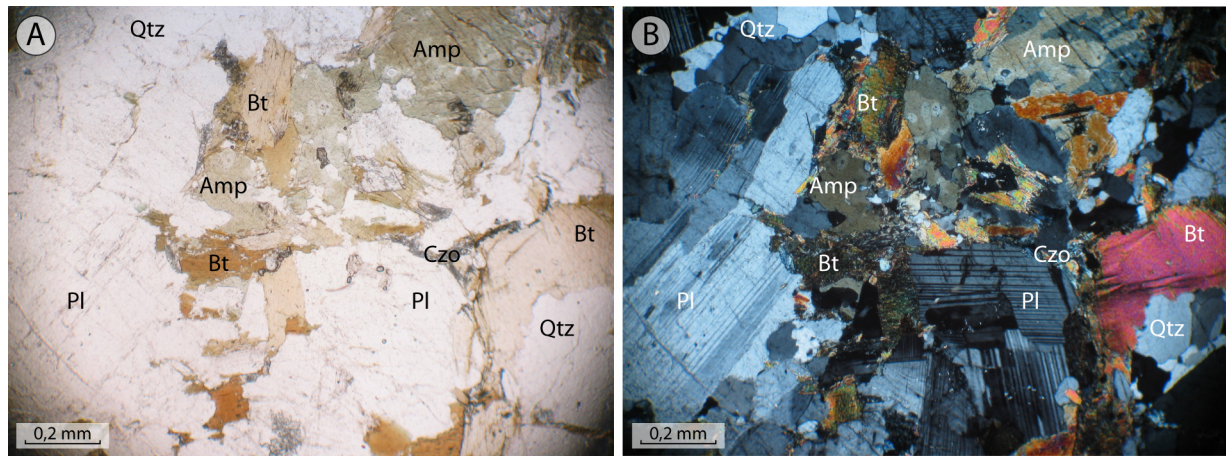
## **4. Etude pétrographique des profils**

Les descriptions pétrographiques ont été effectuées à partir d'études de lames minces sous microscope optique. Les échantillons, appartenant aux profils étudiés du point de vue minéralogique, ont fait l'objet d'une estimation des pourcentages volumiques de chaque phase minérale (Annexe 7). Les analyses chimiques sur minéraux, obtenues à partir d'analyses sur microsonde électronique, sont présentées en Annexe 11. Les profils ayant fait l'objet d'analyses sur minéraux sont le profil Laurenti haut granodiorite pour les roches intrusives et le profil Laurenti bas granodiorite pour les roches métacarbonatées, au niveau d'un septum de marbre pur.

### 4.1 Laurenti haut (MaP 04-169)

Une granodiorite, dépourvue d'enclaves basiques, constitue la roche magmatique silicatée au contact du septum calcaro-silicaté. La composition minéralogique, typique d'une granodiorite, n'évolue pas depuis l'échantillon MaP 04-169a (situé à 400 cm du contact) à l'échantillon MaP 04-169d (situé à 100 cm du contact). Cette roche renferme du plagioclase ( $An_{52}$  à  $An_{36}$  du cœur aux bordures), de la biotite, de l'amphibole (Fe-Hbl), du quartz et du feldspath potassique avec pour minéraux accessoires du sphène, de l'apatite, du zircon en

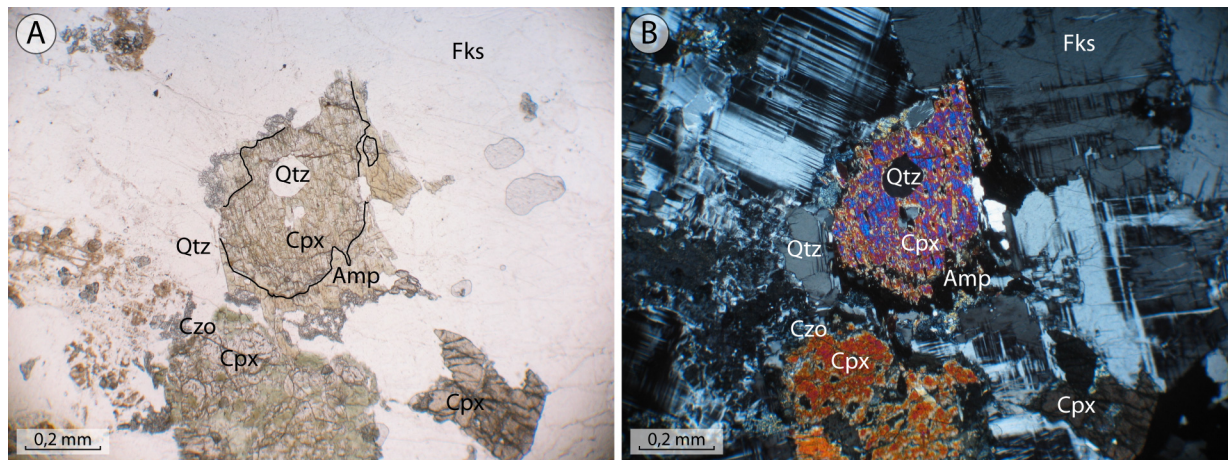
inclusions dans les biotites et de la clinozoisite autour de quelques plagioclases et biotites (Figure 26). La texture grenue de la roche, typique d'une roche magmatique avec une taille de grain plurimillimétrique, demeure également inchangée.



**Figure 26.** Granodiorite non affectée par le métamorphisme de contact (échantillon MaP 04-169b). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

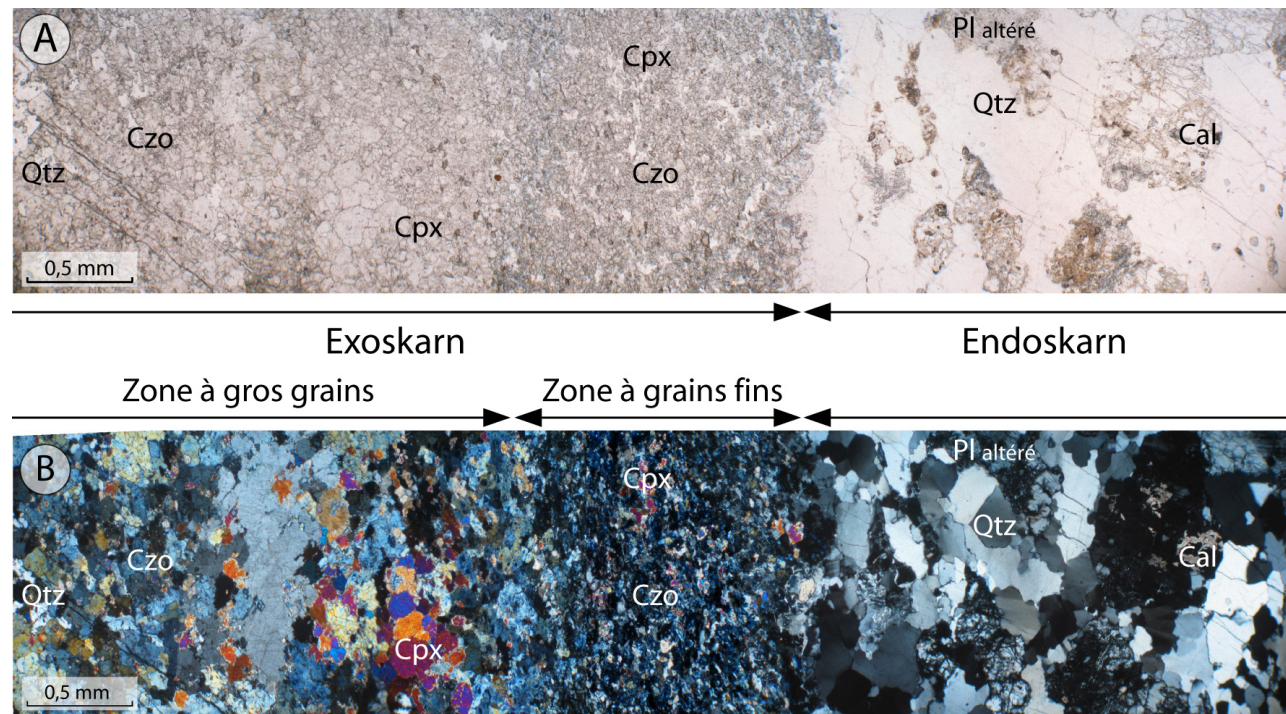
Le passage entre la granodiorite non modifiée et la granodiorite modifiée est brutal avec une transition qui s'opère sur 3 à 5 cm. Cet endoskarn, prélevé au niveau d'une apophyse de la granodiorite, est présent sur une épaisseur de 60 cm au contact du septum carbonaté. Il est représenté par les échantillons MaP 04-169e à MaP 04-169g. Il se caractérise par son caractère très leucocrate. L'évolution minéralogique y est importante avec la disparition de la biotite, la chute des teneurs en plagioclase et en amphibole, l'augmentation des teneurs en feldspath potassique et l'apparition du clinopyroxène. Le sphène se présente sous forme de beaux cristaux automorphes. Le clinopyroxène montre des compositions chimiques qui varient entre  $En_{13}Fs_{39}Wo_{48}$  et  $En_{38}Fs_{12}Wo_{50}$ , avec une composition moyenne proche de  $En_{23}Fs_{27}Wo_{50}$  mettant en évidence une égalité entre les caractères magnésiens et ferriques. L'amphibole est représentée par la ferrohornblende et la ferroedenite. Une zonation minéralogique apparaît au sein de la zone blanche en direction de la zone de contact. Le feldspath potassique est le minéral majoritaire avec des teneurs qui évoluent depuis 55 % à 70 % (Figure 27) avant de disparaître à 2 cm du contact. Il se présente soit sous forme de gros cristaux pouvant atteindre 7 mm, soit sous forme de petits cristaux inframillimétriques, soit formant un fond matriciel autour des autres minéraux. De nombreuses myrmékites apparaissent au contact entre le feldspath potassique et le plagioclase. A proximité de la zone de contact, le feldspath potassique disparaît et ceci s'accompagne de l'apparition d'un plagioclase altéré qui représente alors jusqu'à 60 % de la roche (Figure 28). L'altération du plagioclase ( $An_{38}$  à  $An_{15}$  du cœur aux bordures) est marquée par une forte epidotisation. Le pourcentage de quartz augmente en direction du contact jusqu'à atteindre 30%. Au contraire, les teneurs en amphibole et en clinopyroxène diminuent progressivement pour devenir nulles

au contact. Notons que l'amphibole se développe postérieurement au clinopyroxène en formant autour de ce dernier une auréole (Figure 27).

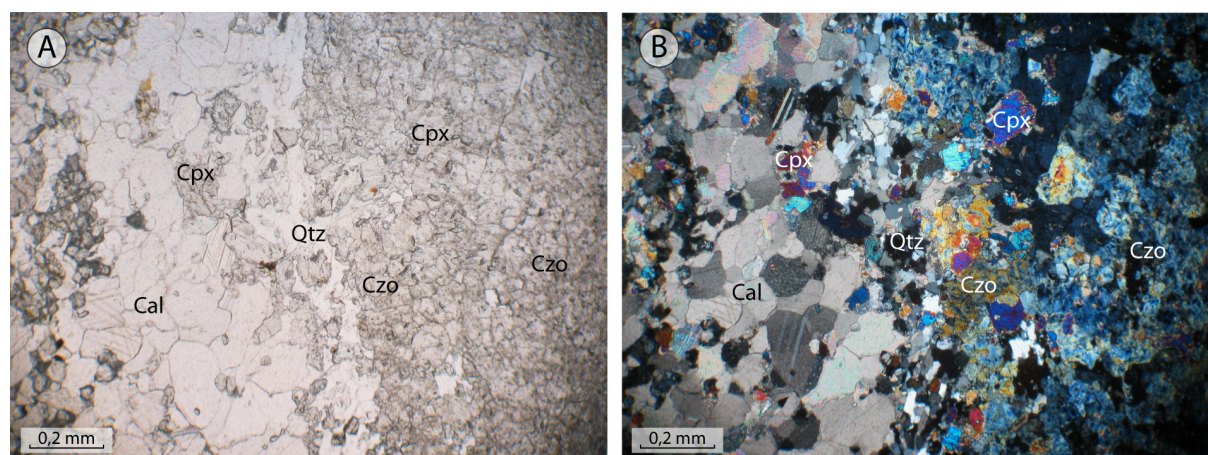


**Figure 27.** Endoskarn riche en feldspath potassique (MaP 04-169f). Le clinopyroxène présente une auréole d'amphibole (les limites entre les deux minéraux est marquée par le trait noir). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

Le septum carbonaté est représenté par un marbre impur dans lequel les teneurs en calcite sont variables (de 30 à 70 %). Ce marbre se caractérise par l'alternance de niveaux calcitiques et silicatés. Les lits calcitiques renferment au minimum 90 % de calcite (avec des cristaux de l'ordre du millimètre), des grains détritiques de quartz et de feldspath et des minéraux métamorphiques représentés par du clinopyroxène et de l'amphibole. Les lits silicatés sont riches en quartz et feldspaths détritiques (présents sous forme de grains de l'ordre de 10 à 30  $\mu\text{m}$ ) et renferment également du pyroxène et de l'amphibole. L'amphibole disparaît en direction du contact et s'accompagne d'une augmentation des teneurs en pyroxène. Notons également la présence d'une clinozoïsite tardive qui se développe en formant une auréole autour des petits cristaux de plagioclases. Le passage à l'exoskarn est marqué par l'apparition de minéraux calc-silicatés représentés par du grenat, de la vésuvianite et la clinozoïsite. Cet exoskarn présente une faible puissance (< 25 cm) sauf au dessus de l'apophyse granodioritique où le grenat est observable à 60 cm du contact. Le grenat et la clinozoïsite apparaissent alors sous forme de fines bandes millimétriques à l'intérieur des carbonates. Le skarn massif se caractérise par la présence d'une zonation avec une zone à grenat suivie d'une zone à clinozoïsite. Les zones à grenat renferment du pyroxène et de la calcite et parfois de la vésuvianite. Les zones à clinozoïsite renferment du pyroxène et de rares cristaux de quartz et de calcite. Au contact entre ces différents niveaux apparaît une fine bande de quartz épaisse de 100 à 300  $\mu\text{m}$  (Figure 29). Au contact avec l'endoskarn, sur une épaisseur d'environ 10 cm, la clinozoïsite est omniprésente. Seuls quelques lits riches en quartz et clinopyroxène ainsi que de rares lits carbonatés sont encore présents. La taille des cristaux de clinozoïsite évolue avec le passage à des grains très fins sur une épaisseur d'environ 1 cm, au contact avec la zone blanche (Figure 28).



**Figure 28.** Zone de contact entre l'endoskarn et l'exoskarn (M169 LMc). L'endoskarn se caractérise par la disparition du feldspath potassique et du clinopyroxène et l'apparition de plagioclases altérés accompagnés de quartz. De la calcite apparaît à l'intérieur de microfractures. L'exoskarn, formé essentiellement de clinozoïsite et de clinopyroxène, est marqué par une zonation de la taille des grains. Les grains de petite taille apparaissent au contact de l'endoskarn. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.



**Figure 29.** Exoskarn présentant un lit riche en calcite et un lit riche en clinozoïsite. Ces deux lits sont séparés par une fine zone constituée de quartz (MaP 04-169h2). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

#### 4.2 Laurenti bas granite (MaP 02-37)

Le profil Laurenti bas granite a été échantillonné entre un septum de marbres purs et un filon de granite intrusif dans ce septum carbonaté.

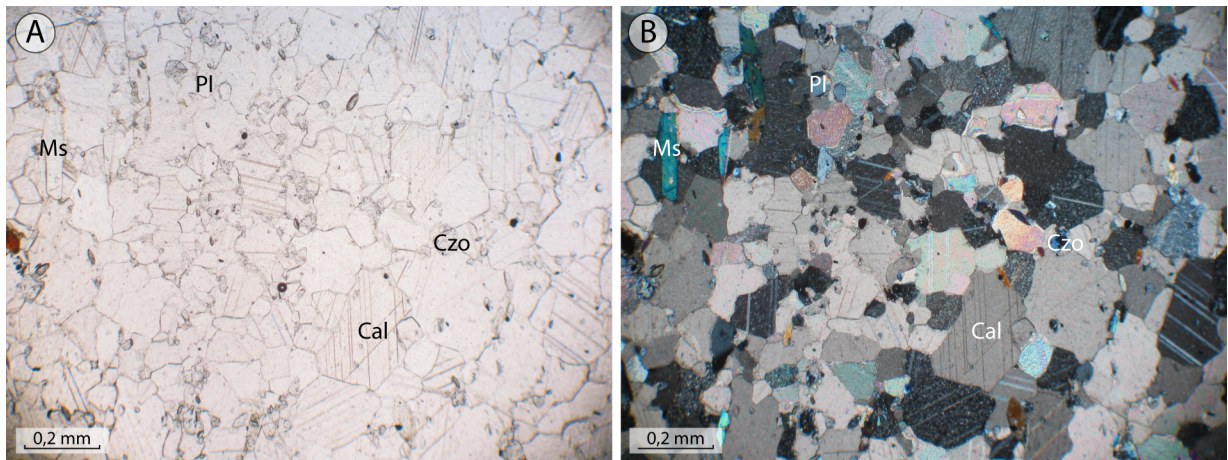
Le filon granitique montre une évolution de son assemblage minéralogique en direction du contact permettant d'y différencier trois zones distinctes : un granite non modifié, un granite plus leucocrate et un véritable endoskarn se développant aux épontes. Le granite non modifié (MaP 02-37 f) présente un assemblage minéralogique constitué de quartz, de plagioclase, de biotite, d'amphibole et de feldspath potassique. Les minéraux accessoires sont le sphène et l'allanite. En se rapprochant du contact, à l'intérieur d'une zone se développant jusqu'à 3 cm du contact sur une épaisseur d'environ 10 cm, le granite évolue progressivement avec une diminution des teneurs en minéraux sombres et une augmentation des teneurs en quartz et plagioclases. Cette zone voit l'apparition du clinopyroxène tandis que les teneurs en feldspath potassique demeurent faibles (< 5 %). Ce filon granitique se caractérise par la présence de grains de petites tailles (grains généralement de tailles inframillimétriques) depuis le cœur du filon jusqu'à la zone blanche. Seuls quelques rares cristaux de plagioclases ou d'amphiboles, isolés au sein de cette matrice microgrenue, présentent des tailles supérieures au millimètre. Les grains de quartz présentent des contours arrondis tandis que de nombreux grains de plagioclases sont affectés par des microfractures. La foliation magmatique est à l'origine d'une orientation préférentielle des minéraux qui apparaissent parallèle à la zone de contact. Une clinozoïsite plus tardive se met en place aux endroits où des déformations se localisent, occupant jusqu'à 15 % du volume de la roche. Le développement de la clinozoïsite est à l'origine d'une déstabilisation de nombreux plagioclases ainsi que de certains cristaux de biotite et d'amphibole. Seul le passage avec le véritable endoskarn est rapide avec une



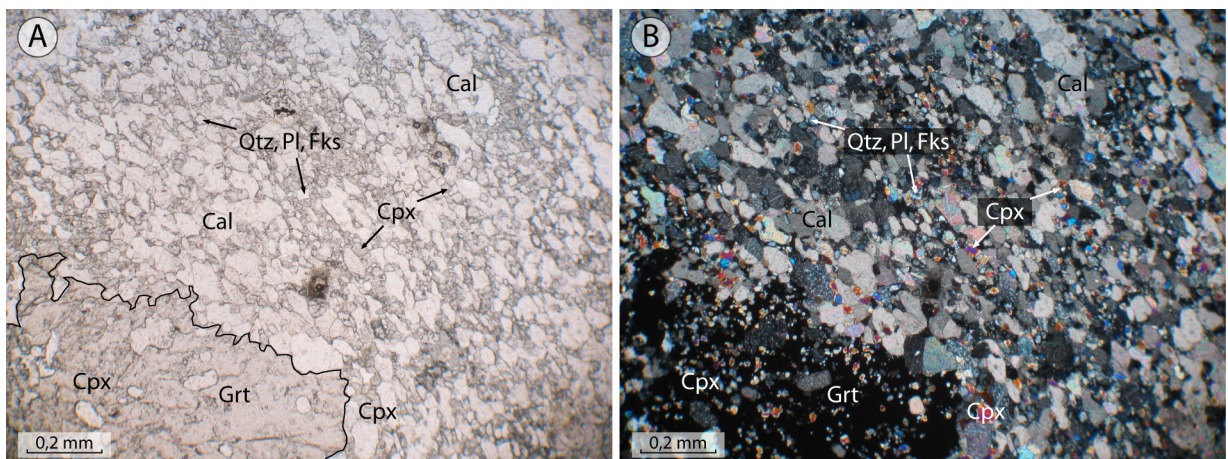
augmentation brutale des teneurs en feldspath potassique (> 50 %). Cet endoskarn se caractérise par la disparition de la biotite et la raréfaction de l'amphibole et du plagioclase. Il est ainsi constitué de feldspath potassique, de quartz et de clinopyroxène avec pour minéraux accessoires le plagioclase, l'amphibole, le sphène et l'allanite. Notons que les teneurs en clinopyroxène sont plus élevées dans l'endoskarn situé à proximité des carbonates que dans l'endoskarn situé à proximité du granite. La texture de la roche évolue également en comparaison de celle décrite dans le granite et celle observée dans l'endoskarn. La zone blanche présente de nombreux cristaux plurimillimétriques de feldspath potassique. Les autres cristaux sont principalement représentés par des grains de feldspath potassique et de quartz de taille inframillimétrique. Les pyroxènes présentent une taille de grain intermédiaire et renferment souvent des reliques d'amphibole. La présence de la clinozoïsite est limitée du fait de l'absence de fracturation au sein des minéraux. Notons qu'à proximité immédiate de l'exoskarn, l'endoskarn voit la raréfaction du feldspath potassique en faveur du plagioclase. La zone de contact entre l'endoskarn et l'exoskarn est complexe avec une zone diffuse présentant des minéraux appartenant soit à l'endoskarn (quartz et plagioclase) soit à l'exoskarn (quartz et wollastonite) (Figure 32).

Le septum carbonaté est représenté par un marbre pur caractérisé par des teneurs en calcite supérieure à 90 wt% (échantillon MaP 02-40, MaP 02-41 et MaP 04-37 h ; Figure 30). Ce métacarbonate est constitué en grande majorité de calcite accompagnée de quartz et de diopside qui représentent environ 8 à 10 % du volume de la roche. Les minéraux accessoires sont le plagioclase, le feldspath potassique, la clinozoïsite, le sphène, l'allanite et un mica blanc. Les grains sont de petite taille (inférieure au mm) avec des cristaux de calcite généralement 5 à 6 fois plus gros que les cristaux de quartz et de diopside. En direction du contact, les teneurs en calcite diminuent passant de 90 % à 40 % du volume de la roche (échantillon MaP 02-37 b situé à 18 cm du contact). La roche s'enrichit alors en quartz et en plagioclase (20 à 65 % de la lame mince) ainsi qu'en diopside (jusqu'à 30 % de la lame mince). Les minéraux accessoires sont le feldspath potassique, la biotite et l'amphibole. La texture de la roche montre également une évolution depuis le marbre pur situé à plusieurs mètres de la zone de contact et les échantillons présents à proximité de cette zone de contact. Les échantillons de marbres situés près de la zone de contact présentent une orientation des cristaux qui apparaît plus marquée que l'orientation présente dans les marbres purs situés à plusieurs mètres du contact. De plus, les cristaux de calcite sont de plus petite taille avec des contours qui apparaissent plus complexes, diffus et arrondis. Seules quelques passées de l'ordre du millimètre montrent des cristaux de calcite de plus grande taille avec des faces planes et des angles à 120° renfermant de plus gros cristaux de diopside. A 2 cm du contact, des passées grenatiformes apparaissent au sein du carbonate marquant le passage à l'exoskarn (Figure 31). Cet exoskarn présente une zonation en direction du contact avec 4 zones distinctes (Figure 32) : (1) un marbre à grenat poecilitique constitué de grenat, calcite, quartz et diopside ; (2) un marbre à grenat et wollastonite constitué de calcite, diopside, wollastonite et grenat ; (3) un exoskarn à grenat constitué de grenat, quartz et wollastonite renfermant seulement quelques pourcents de calcite et diopside ; (4) un exoskarn à wollastonite en

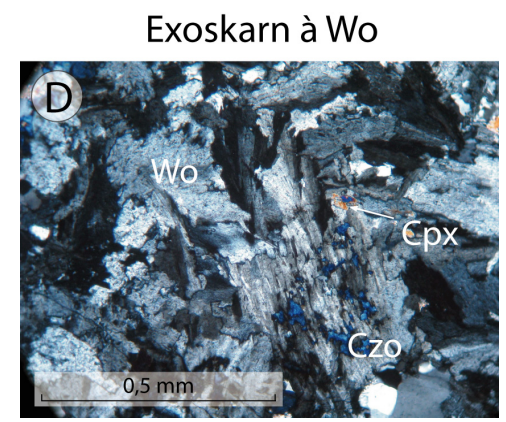
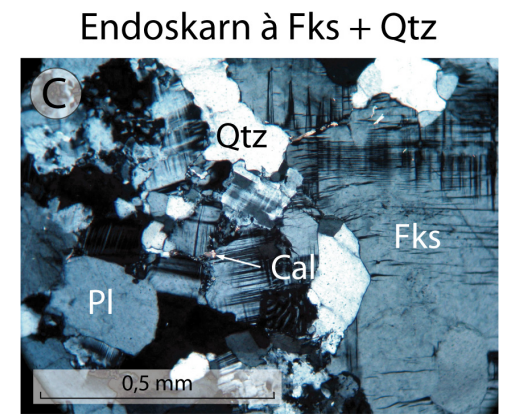
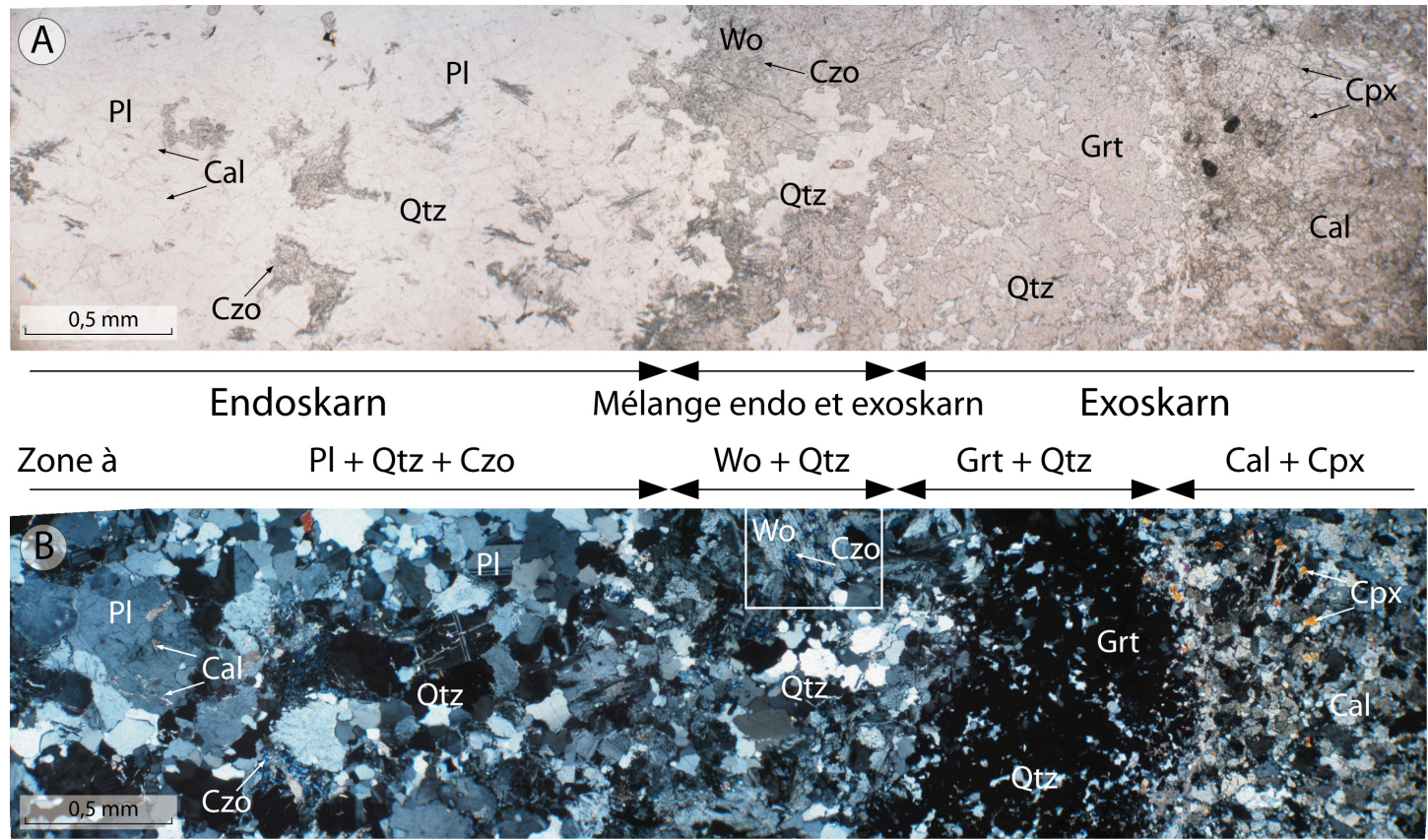
contact direct avec l'endoskarn constitué de wollastonite et quartz avec très peu de calcite et diopside.



**Figure 30.** *Marbre pur riche en calcite (échantillon MaP 04-37 h situé à 65 cm de la zone de contact). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.*



**Figure 31.** *Marbre renfermant des passées de grenat centimétriques à 2 cm de la zone de contact (échantillon MaP 02-37 c). Ce marbre se compose de calcite, de grenat, de clinopyroxène, de plagioclase, de feldspath potassique et de quartz avec des cristaux de petites tailles (taille inférieure à 0,1 mm). La roche présente une orientation marquée des cristaux à proximité de la zone de contact. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.*

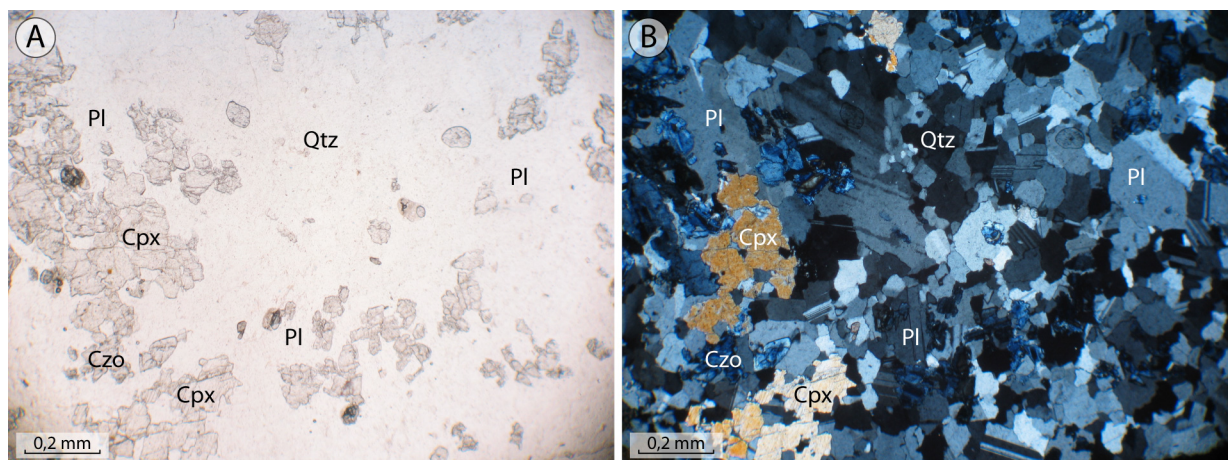


**Figure 32.** Zone de contact entre l'endoskarn du filon granitique et l'exoskarn du septum carbonaté de marbre pur du profil Laurenti bas granite (MaP 02-37). L'endoskarn est riche en plagioclases et quartz à proximité du contact. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. C : endoskarn riche en feldspath potassique situé à 4 cm du contact. D : zoom de la zone à Wo présente au sein de l'exoskarn.

### 4.3 Laurenti bas granodiorite (MaP 02-38, MaP 02-39, MaP 02-40 et MaP 02-41)

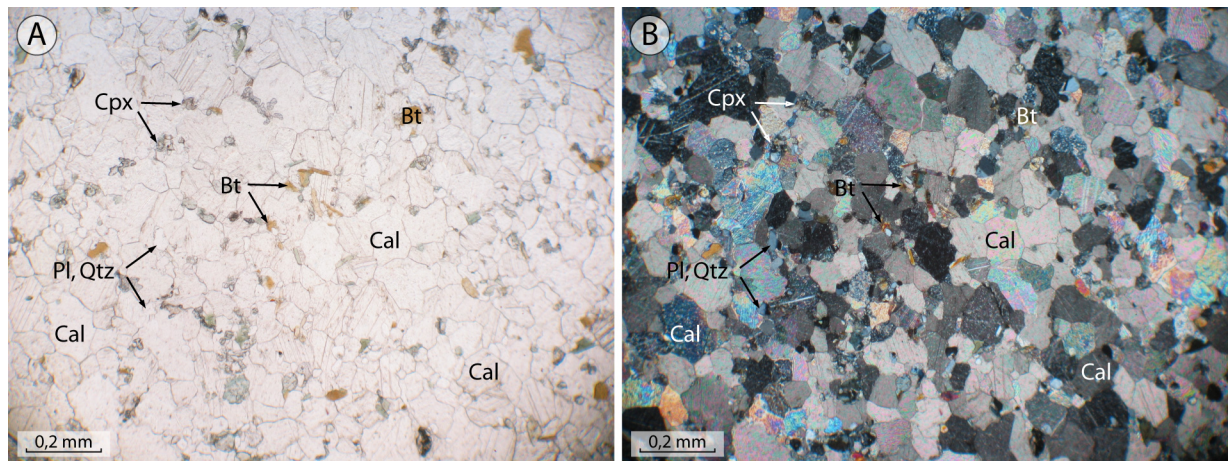
Le profil Laurenti bas granodiorite est le prolongement du profil décrit précédemment. Il concerne le contact entre un septum de marbres purs emprisonné au sein d'une roche intrusive de nature granodioritique.

La granodiorite située à plusieurs mètres du contact est une granodiorite type présentant une texture magmatique et des grains de taille supérieure au millimètre. Elle se compose de plagioclase, quartz, biotite, amphibole et feldspath potassique avec pour minéraux accessoires du sphène. Les cristaux de plagioclases montrent de très nombreuses zonations magmatiques. Les minéraux sombres occupent environ 20 % du volume de la roche. Une clinozoïsite tardive se développe sous forme de petites baguettes inframillimétriques aux bordures du plagioclase et de la biotite. Aucune variation dans la composition minéralogique ou dans la texture de la roche n'est observable en direction de la zone de contact. Seul le passage à l'endoskarn montre une évolution dans l'assemblage minéralogique avec une transition rapide qui s'opère sur 1 à 2 cm. Cette zone blanche (Figure 33), large de 4 à 6 cm, se distingue des zones blanches précédemment décrites par l'absence de la zone riche en feldspath potassique. Le plagioclase et le quartz demeurent les deux seuls minéraux clairs. Les minéraux colorés initialement présents disparaissent au profit d'un clinopyroxène très peu représenté (quelques %). La clinozoïsite occupe une place beaucoup plus importante et peut occuper jusqu'à 70 % de la lame mince. Elle se développe au dépens du plagioclase pouvant entièrement le remplacer. Des macles, témoignant de la présence antérieure de plagioclase, sont visibles au sein de ces zones totalement épidotisées. La taille des cristaux chute brutalement dans l'endoskarn avec des grains de l'ordre de 0,05 à 0,1 mm. Seuls quelques cristaux de plagioclases et ceux de clinopyroxène montrent des tailles de l'ordre de 0,2 mm.

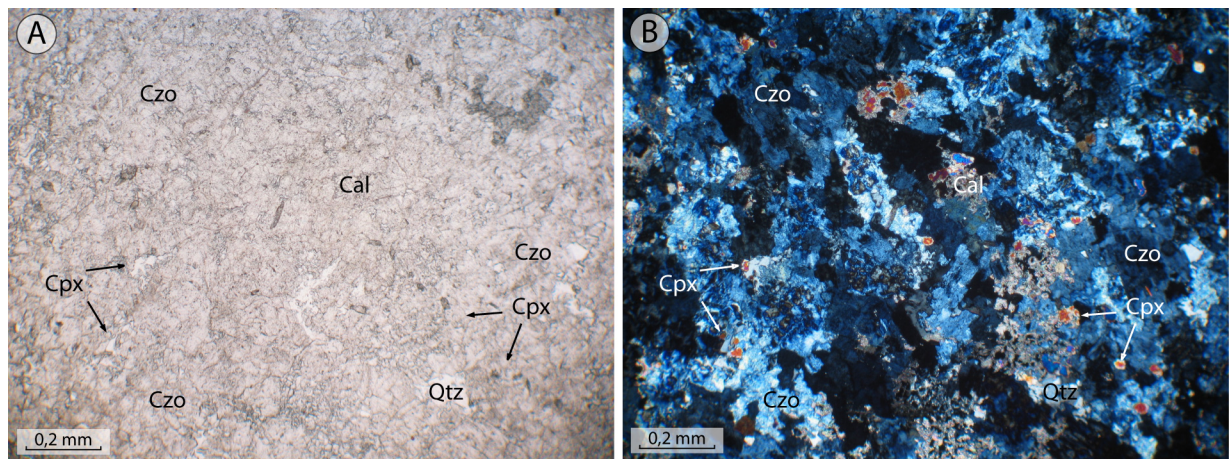


**Figure 33.** Endoskarn riche en plagioclase et où le feldspath potassique est absent (échantillon MaP 02-38 a). A : vue en lumière naturelle. B : Vue en lumière polarisée.

Le marbre pur, situé à plusieurs mètres du contact, est constitué en majorité de calcite avec du quartz, de l'anorthite ( $An_{92}$  à  $An_{97}$ ), de l'amphibole (ferrohornblende à ferropargasite) et du clinopyroxène (MaP 02-40 et MaP 02-41). En se rapprochant du contact, les teneurs en calcite diminuent jusqu'à représenter 75 % du volume de la roche totale. La roche renferme alors, en plus des minéraux précédemment cités, de la biotite (Figure 34). De la clinozoïsite se développe aux bordures des plagioclases pouvant former autour de ces derniers une auréole. Les cristaux sont de petite taille souvent inférieure à 0,05 mm mis à part la calcite avec une taille moyenne autour de 0,1 mm. En direction du contact, la taille des cristaux de calcite diminue avec des contacts entre cristaux beaucoup moins francs, des surfaces de contact arrondies et des angles à  $120^\circ$  qui tendent à disparaître. L'exoskarn se développe sur une épaisseur n'excédant pas 15 cm avec une valeur moyenne de 6 à 8 cm. Il se divise en 6 zones distinctes : (1) une zone épaisse de 1 à 3 mm, au contact direct du marbre à clinopyroxène, constituée de quartz (environ 60 %), de calcite et de clinopyroxène ; (2) une zone riche en calcite dans laquelle apparaît des cristaux millimétriques de grenat en plus de la présence de clinopyroxène ; (3) une zone riche en grenat renfermant également du quartz et du clinopyroxène et laissant apparaître des plages plus ou moins épidotisées ; (4) une zone à wollastonite renfermant de nombreux cristaux de clinopyroxène avec des minéraux de grandes tailles (plusieurs millimètres) ; (5) une zone totalement épidotisée (clinozoïsite) dans laquelle apparaissent quelques petits cristaux de calcite, de clinopyroxène, de grenat et de quartz (Figure 35) ; (6) une zone à grenat large de 0,5 à 0,2 mm, au contact avec l'endoskarn, renfermant du quartz, de la clinozoïsite et du clinopyroxène sous forme de cristaux de plus grande taille. Cette zone à grenat contient également de nombreux sphères automorphes. Notons que la zone riche en clinozoïsite laisse penser que la clinozoïsite est tardive en remplacement de wollastonite plus précoce dont subsiste les fantômes caractérisés par des formes allongées en baguettes filandreuses (Figure 35). Le clinopyroxène montre une évolution de sa composition chimique en direction de la zone de contact. Sa composition moyenne dans les marbres est  $En_{21}Fs_{29}Wo_{50}$ . Dans l'exoskarn, le caractère magnésien du clinopyroxène est moins marqué avec des compositions évoluant depuis  $En_{25}Fs_{25}Wo_{50}$  à  $En_{14}Fs_{38}Wo_{48}$ . De même, le grenat, uniquement présent dans l'exoskarn, montre une évolution chimique sur quelques centimètres avec un pourcentage du pôle grossulaire qui augmente en direction de la zone de contact. L'échantillon MaP02-39b, situé à 15 cm du contact, présente des compositions comprises entre  $Adr_{50}Grs_{50}Alm_0$  et  $Adr_{36}Grs_{63}Alm_1$  tandis que l'échantillon MaP02-39a, situé à 5 cm du contact, présente des compositions comprises entre  $Adr_{26}Grs_{71}Alm_2$  et  $Adr_2Grs_{95}Alm_2$ .



**Figure 34.** *Marbre pur avec un assemblage minéralogique constitué de calcite, diopside, biotite, quartz et feldspath (échantillon MaP 04-39 e situé à 200 cm du contact). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.*



**Figure 35.** *Exoskarn à clinozoïsite situé à 5 mm du contact avec l'endoskarn (échantillon MaP 02-39 a2). La clinozoïsite provient certainement d'un phénomène d'épidotisation tardive en remplacement de cristaux de wollastonite plus précoce. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.*

#### 4.4 Estagnet (GrP 02-1)

Le profil de l'Estagnet a été effectué dans une granodiorite au contact d'un septum de marbre impur. La granodiorite est composée de plagioclase, biotite et quartz avec quelques cristaux de feldspath potassique et d'amphibole. Cette roche présente une texture magmatique grenue avec des cristaux de plagioclases bien développés de taille généralement supérieure à 3-4 mm. La biotite, plus tardive, moule les cristaux de plagioclases et l'orientation de ses cristaux marque la foliation magmatique enregistrée par la roche. Enfin, le quartz apparaît

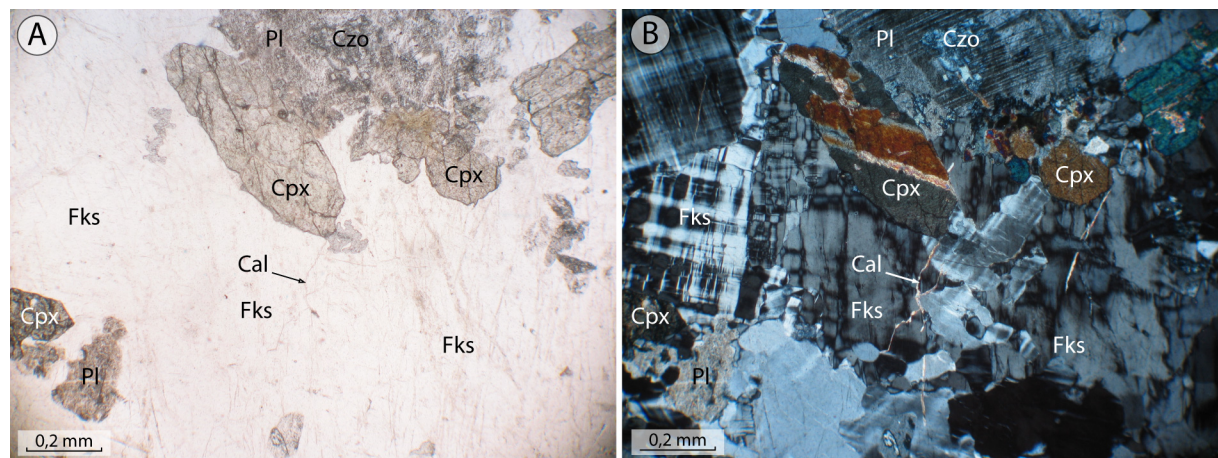
sous forme de cristaux inframillimétriques dans les interstices formés par les minéraux précédemment cités. Les minéraux accessoires sont le sphène et la clinozoïsite. Au contact avec le marbre, un endoskarn apparaît sur une épaisseur de 4 à 6 cm. La biotite initiale disparaît tandis que le clinopyroxène et l'amphibole se développent pouvant représenter jusqu'à 15 % du volume de la roche. Cet endoskarn est marqué par le développement de nombreux cristaux de feldspath potassique qui coexistent avec des cristaux de plagioclase et de quartz. L'épidotisation des plagioclases est avancée avec, par endroit, la présence de fantômes de plagioclases totalement épidotisés. De nombreuses veines de calcite sont présentes au sein de cet endoskarn.

#### 4.5 Puyvalador (MaP 02-57)

Le profil effectué dans la carrière de Puyvalador concerne une zone de contact entre une granodiorite dépourvue d'enclaves basiques et un marbre contenant des lamines siliceuses.

La granodiorite présente une texture magmatique grenue avec des cristaux de taille supérieure au millimètre. Cette roche renferme du plagioclase, de l'amphibole, de la biotite et du quartz. Les minéraux accessoires sont le sphène, le feldspath potassique, l'allanite, l'apatite, le zircon et la clinozoïsite. Le passage depuis la granodiorite non modifiée à l'endoskarn s'effectue sur 1 à 2 décimètres avec une roche montrant des teintes de plus en plus claires vers le contact, sauf à proximité immédiate du contact sur une frange de 1 à 4 centimètres où la granulométrie diminue avec des cristaux inférieurs au millimètre. L'endoskarn, situé de 5 à 10 cm du contact, est constitué de trois minéraux principaux que sont le feldspath potassique, le plagioclase et le clinopyroxène (Figure 36). Le feldspath potassique, minéral dominant, apparaît sous forme de cristaux très propres présentant différentes tailles. De nombreux cristaux précoces sont supérieurs à 1 mm tandis qu'une génération plus tardive, présentant une taille de grain inférieure à 0,5 mm, comble les interstices de la roche. Le plagioclase apparaît sous forme de gros cristaux salis, de taille millimétrique à plurimillimétrique. Le clinopyroxène, qui occupe 5 à 15 % du volume de la roche, apparaît sous forme de cristaux limpides d'environ 1 mm. Le quartz est très peu à pas représenté sauf à quelques centimètres du contact où ses teneurs augmentent pour atteindre 15% du volume de la roche. L'épidotisation de l'endoskarn est limitée sauf à proximité du contact où elle concerne la déstabilisation des plagioclases. Notons que sur les quelques centimètres en contact direct avec le marbre, l'endoskarn apparaît très sali, ne permettant pas de déterminer la minéralogie de certains niveaux. Certains passages laissent suggérer la présence de wollastonite au sein de l'endoskarn (aucune analyse microsonde n'a été effectuée sur ce profil pour confirmer ou non la présence de ce minéral). De même, s'il s'agit de wollastonite, il n'a pas été possible de déterminer si ce minéral appartenait à l'endoskarn ou à l'exoskarn. Des digitations de grenat, appartenant à l'exoskarn, pénètrent sur quelques millimètres au sein de l'endoskarn tout comme de nombreuses petites fractures remplies de calcite. Le contact entre l'exoskarn et l'endoskarn apparaît très réactionnel avec des mélanges

de minéraux appartenant aux deux faciès. Cette transition s'opère sur une distance inférieure à 1 cm.



**Figure 36.** Endoskarn riche en feldspath potassique contenant des cristaux limpides de clinopyroxène et des cristaux salis de plagioclases (échantillon MaP 02-57 f2). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

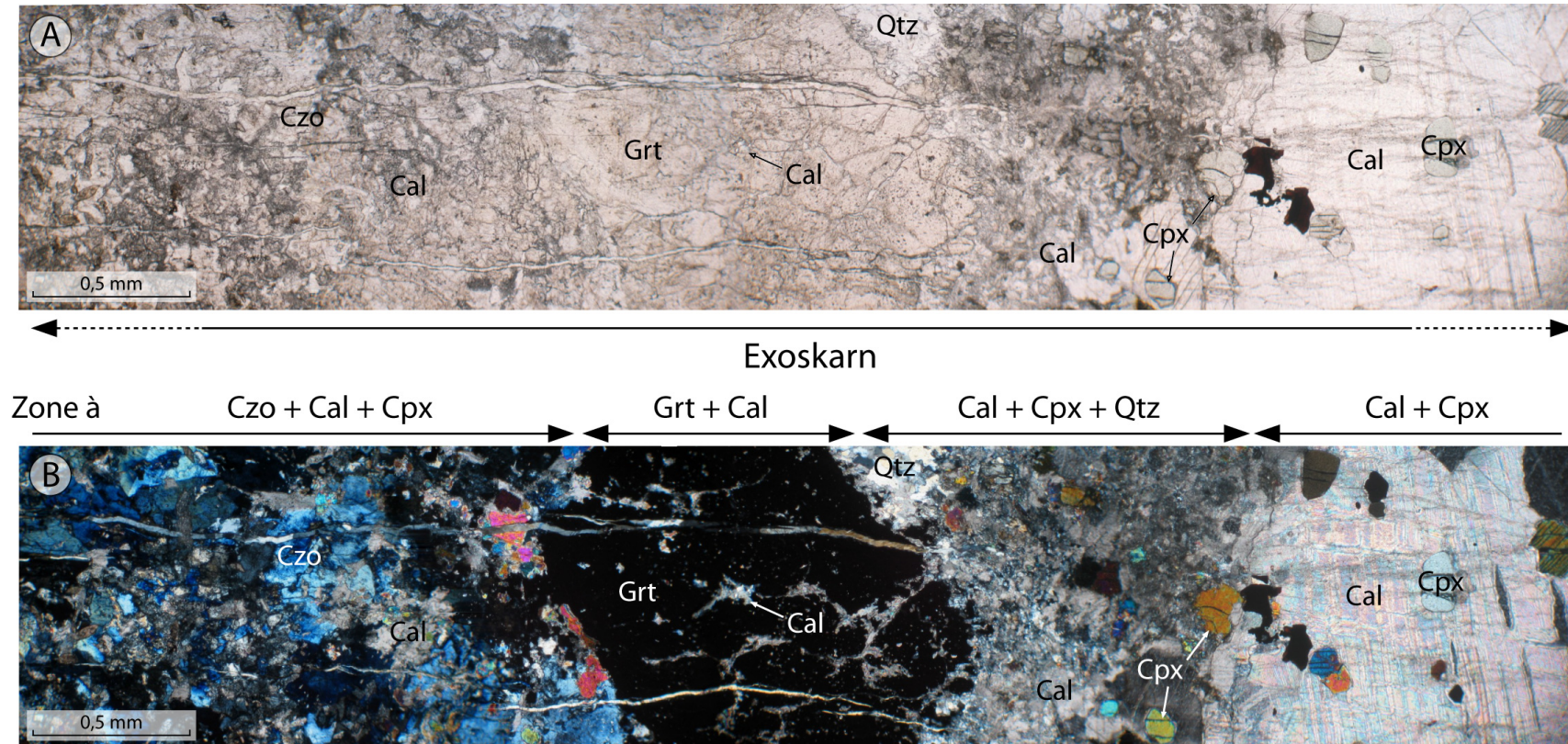
L'échantillon MaP 02-57a, situé à 56 cm du contact, est un marbre impur renfermant des lamines siliceuses millimétriques en alternance avec des niveaux carbonatés. Ces derniers sont constitués de cristaux de calcite de 0,5 à 1 mm, de nombreux petits cristaux de biotite (0,1 à 0,2 mm) orientés ainsi que de petits cristaux de quartz, feldspath potassique et plagioclase (< 0,1 mm), ces derniers pouvant être épidotisés en clinozoïsite. Les niveaux siliceux sont composés de grains de quartz, plagioclase et feldspath potassique (< 0,1mm) et de biotite. La calcite, très peu représentée, apparaît alors sous forme de grains de petites tailles. La proportion de chaque feldspath est difficile à établir en raison de la taille des cristaux mais des plagioclases ainsi que des feldspaths potassiques ont été identifiés. Le passage entre le marbre et l'exoskarn est rapide avec l'apparition de zones riches en nouveaux minéraux calc-silicatés : grenat, clinozoïsite, wollastonite et clinopyroxène. Cet exoskarn se développe sur plusieurs décimètres au contact de la zone blanche et se présente sous forme d'alternances millimétriques à centimétriques de différents niveaux minéralogiques (Figure 37) :

- Les niveaux riches en calcite, lorsqu'ils subsistent, sont toujours en contact avec des zones riches en grenat et très rarement avec des niveaux riches en wollastonite et en clinozoïsite. Ces passages riches en calcite contiennent également du clinopyroxène, du quartz et du plagioclase, ces derniers pouvant être épidotisés en clinozoïsite. La taille des cristaux de calcite varie énormément avec des passages où les grains présentent une taille inférieure à 0,1 mm tandis que d'autres présentent des tailles de grains supérieures à plusieurs millimètres.
- Les niveaux riches en grenat renferment plus de 60 % de grenat. Les autres minéraux présents sont emprisonnés au sein de ces passages grenatifères. Il s'agit



principalement de calcite et de clinopyroxène. Le quartz, les feldspaths et la clinozoïsite sont faiblement représentés. Dans certains passages, la vésuvianite apparaît sous forme de cristaux millimétriques présentant des surfaces de contact planes avec le grenat. Le grenat présente souvent de nombreuses fractures remplies de calcite.

- Les niveaux riches en wollastonite apparaissent au contact avec les niveaux à clinozoïsite, à grenat et/ou les niveaux à calcite. Notons que la détermination de la wollastonite a été établie après des études microscopiques sans n'avoir pu être confirmé par des analyses microsondes. Les cristaux, de taille inframillimétrique, apparaissent sous forme allongée et fibreuse. Ces niveaux peuvent renfermer jusqu'à 35 % de clinozoïsite qui semble apparaître en remplacement de la wollastonite. Ces niveaux renferment également de la calcite interstitielle ainsi que de petits cristaux de clinopyroxène.
- Les niveaux riches en clinozoïsite peuvent renfermer jusqu'à 95 % de clinozoïsite. Des assemblages à quartz + feldspath + clinozoïsite ou à clinopyroxène + clinozoïsite sont également observables. Les teneurs en clinozoïsite peuvent alors être inférieures à 50 %. La calcite est peu représentée sauf à l'intérieur d'un jeu de fractures qui peut apparaître très développé.



**Figure 37.** Exoskarn à alternances de lits riches en clinozoïsite, en grenat, en wollastonite et en calcite. Ces illustrations présentent trois niveaux distincts riches en clinozoïsite, en grenat et en calcite (échantillon MaP 02-57 d2e). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

#### 4.6 Soucarat (MaP 04-175)

La carrière de Soucarat présente des skarns rubanés, épais de plusieurs dizaines de mètres, qui représentent le contact entre l'encaissant sédimentaire et la granodiorite intrusive. Ces skarns rubanés apparaissent sous forme d'alternances centimétriques à décimétriques de niveaux minéralogiquement distincts. Ils ont fait l'objet d'études détaillées suite aux travaux de Toulhoat (1982) et Takeno (1994). Ces auteurs ont expliqué l'existence de ces skarns rubanés comme une alternance sédimentaire originelle avec des passages carbonatés et pélitiques dans lesquels se sont développés des skarns.

Les différents niveaux présents dans les skarns rubanés sont les suivants :

- Des niveaux riches en calcite. Ces niveaux sont toujours en contact avec des zones riches en grenat. Ils sont constitués en grande majorité de grains de calcite, de clinopyroxène avec de rares grains de quartz, de plagioclase et/ou de feldspath potassique. Des plages ou des grains de grenat d'ordre millimétrique peuvent apparaître au sein de cette zone.
- Des niveaux riches en grenat (Figure 38). Ces niveaux sont en contact avec les zones riches en calcite et les zones riches en clinozoïsite. Ces zones sont constituées d'un fond grenatifère à l'intérieur duquel apparaissent de la vésuvianite automorphe, du clinopyroxène, de la calcite, du quartz, du plagioclase et/ou du feldspath potassique. Quelques plages de quartz peuvent apparaître à l'intérieur du niveau à grenat. Le développement de clinozoïsite est limité. Ces plages à grenat apparaissent souvent très fracturées avec un remplissage des fractures par de la calcite.
- Des niveaux riches en clinozoïsite (Figure 39). Ces niveaux sont toujours en contact avec des zones riches en grenat. Ils sont en majorité constitués de clinozoïsite, de quartz et de feldspath. Des passages riches en clinopyroxène et/ou amphibole apparaissent localement. La calcite est présente au sein de fractures ou en position interstitielle.

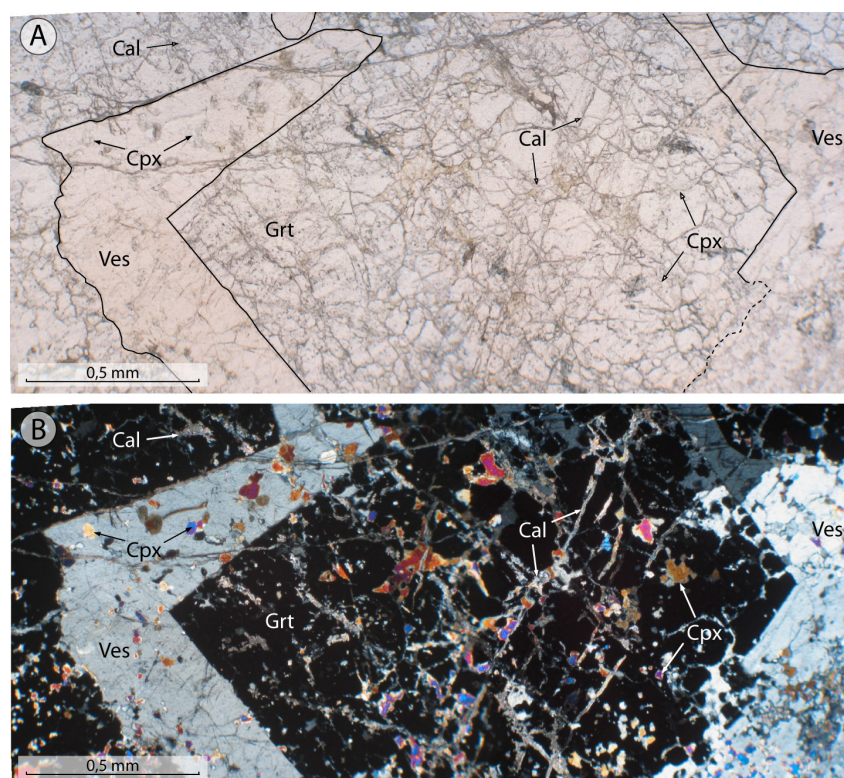
Les zones à clinozoïsite sont toujours en contact avec des zones à grenat et jamais avec des zones à calcite. De même, la calcite est toujours en contact avec des zones à grenat et jamais avec des zones à clinozoïsite. Ceci aboutit à une alternance (Figure 10) :

... – zone à grenat – zone à clinozoïsite – zone à grenat – zone à calcite – zone à grenat – ...

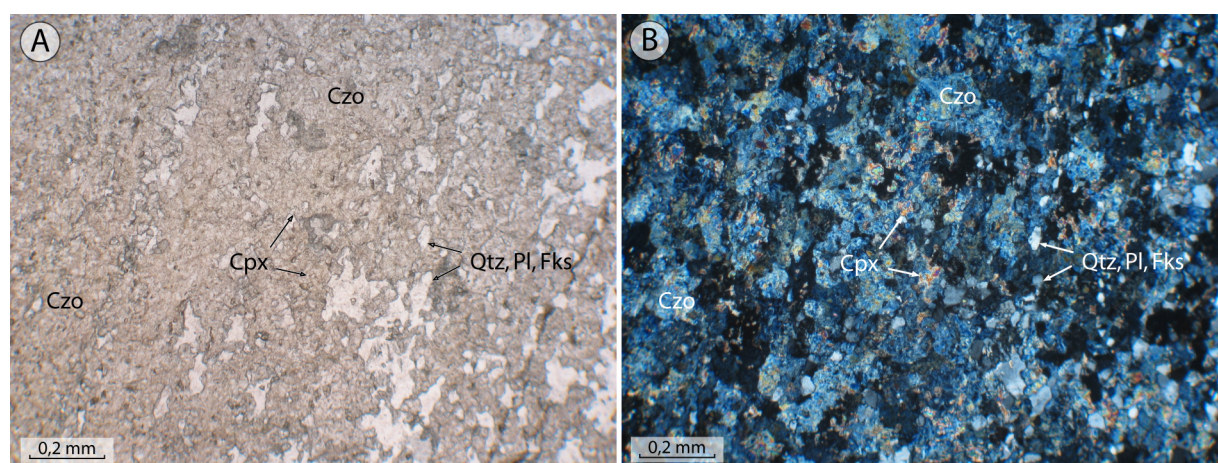
Notons que les niveaux à calcite et à clinozoïsite peuvent être absents dans cette alternance, ce qui aboutit à des séquences :

... – zone à calcite – zone à grenat – zone à calcite - ...

ou ... – zone à clinozoïsite – zone à grenat – zone à clinozoïsite - ...



**Figure 38.** Niveau à grenat dans les skarns rubanés de Soucarat avec des cristaux automorphes centimétriques de grenat et de vésuvianite (échantillon MaP 04-175a1). A : Vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.



**Figure 39.** Niveau à clinozoisite dans les skarns rubanés de Soucarat (échantillon MaP 04-175a2). A : Vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée.

## **5. Systématique et conclusions**

### **5.1 Systématique des zones à endoskarns et exoskarns**

La Figure 40 présente une synthèse de l'évolution minéralogique apparaissant au contact entre les septa métacarbonatés constitués de marbre pur et les roches intrusives silicatées de nature granodioritique.

- **Les zones à endoskarns**

Plus de 90 % des zones blanches échantillonnées au niveau du contact entre des marbres et des roches granitiques (majoritairement des roches de nature granodioritique et plus rarement de nature granitique) montrent une affinité potassique avec une prépondérance du feldspath potassique dans les phases minéralogiques. Ces observations sont valables aussi bien au niveau des contacts extérieurs qu'au niveau des contacts avec les septa carbonatés. Ces exoskarns montrent des développements variables avec des épaisseurs qui varient depuis quelques millimètres à plusieurs décimètres. Les développements les plus importants apparaissent souvent au niveau des contacts extérieurs. La limite entre la roche granitique non modifiée et l'endoskarn est généralement rapide et s'opère sur quelques centimètres. Du point de vue minéralogique, le passage à l'endoskarn est marqué par la raréfaction voire la disparition du plagioclase au profit du feldspath potassique qui représente alors régulièrement 70 % du volume de la roche. Le quartz voit également ses teneurs augmenter en direction de la zone de contact. A proximité immédiate du contact, sur quelques millimètres, la zone blanche s'enrichit en plagioclases et quartz. Les minéraux sombres initialement présents, représentés par la biotite et l'amphibole, disparaissent au profit du clinopyroxène. Les teneurs en clinopyroxène chutent en direction du contact pour devenir nulles au contact dans la majorité des zones de contact étudiées. Notons que des reliques d'amphibole subsistent régulièrement au sein des clinopyroxènes. L'épidotisation est souvent limitée et concerne principalement l'altération des plagioclases en clinozoïsite. Les contacts entre endoskarn et exoskarn sont souvent francs mais peuvent dans certains cas apparaître diffus.

Les 10 % restants sont des zones blanches riches en plagioclase. Dans ces zones blanches, le feldspath potassique est peu représenté (même proportion que dans les roches initiales) alors que le plagioclase représente de 50 à 80 % du volume de la roche. Les autres caractéristiques sont identiques à celles des zones blanches riches en feldspath potassique, avec la raréfaction de l'amphibole et la disparition de la biotite et le développement du clinopyroxène.

- Les zones à exoskarns

La systématique diffère selon le type de contact.

Au niveau des contacts extérieurs, le développement des exoskarns est important atteignant régulièrement plusieurs décimètres à plusieurs mètres. Ils se composent d'alternances millimétriques à décimétriques de niveaux minéralogiques distincts avec (1) des zones à calcite renfermant du clinopyroxène, du quartz, du feldspath et éventuellement du grenat ; (2) des zones à grenat renfermant de la vésuvianite, du clinopyroxène, de la calcite, des minéraux blancs représentés par du quartz et des feldspaths ainsi que de la clinozoïsite ; (3) des zones à clinozoïsite renfermant du quartz, des feldspaths, du clinopyroxène, de la wollastonite et de la calcite (les différentes phases minéralogiques sont citées selon leurs importances volumiques depuis la phase majoritaire à la phase minoritaire).

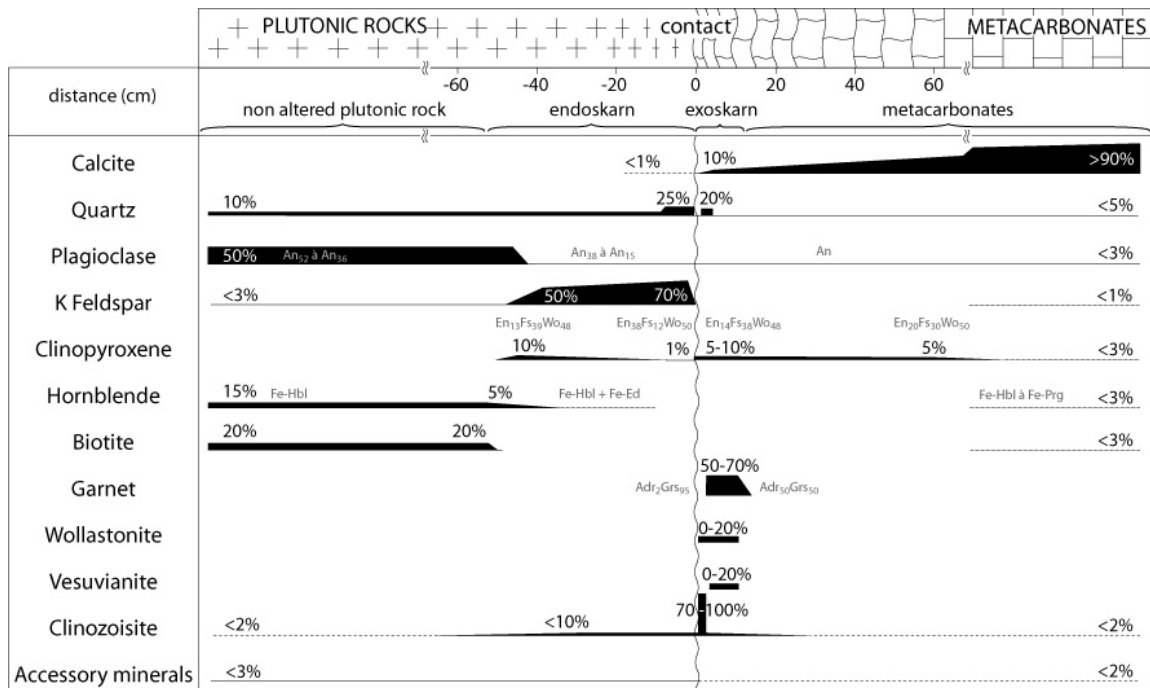
Au niveau des septa carbonatés, le développement des exoskarns est limité avec des épaisseurs d'ordre millimétrique à centimétrique et très rarement sur des épaisseurs supérieures. Ces exoskarns se caractérisent de ceux rencontrés au niveau des contacts extérieurs car ils ne présentent pas d'alternances minéralogiques. Le plus souvent, au sein du marbre, les teneurs en calcite diminuent en direction du contact avec des grains de calcite de plus petite taille présentant des contours diffus. A l'opposé, les phases silicatées voient leurs teneurs augmenter comme c'est régulièrement le cas pour le clinopyroxène. Le grenat peut apparaître sous forme de grains plurimillimétriques à l'intérieur de cette matrice carbonatée mais c'est souvent sous forme d'une frange épaisse de quelques millimètres à centimètres que le grenat apparaît en contact direct avec le marbre. Cette zone à grenat renferme du clinopyroxène, de la calcite, du quartz et des feldspaths ainsi que des teneurs variables en clinozoïsite. Suite à la zone à grenat, c'est une zone à wollastonite et/ou à clinozoïsite qui apparaît en contact direct avec l'endoskarn. La zone à wollastonite renferme du quartz et/ou des feldspaths, du clinopyroxène, de la clinozoïsite et de la calcite. La zone à clinozoïsite renferme du clinopyroxène, du quartz et/ou des feldspaths et de la calcite. Le terme « feldspath » regroupe le plagioclase et le feldspath potassique qui restent difficile à identifier et différencier en raison d'une taille de grain inframillimétrique.

Toute chronologie relative d'apparition des phases minérales est souvent difficile à établir au sein des exoskarns en raison de la complexité des zones skarnifiées.

## 5.2 Interprétation des zones à épidotes

Dans les exoskarns présents au niveau des septa carbonatés, la zone à clinozoïsite se développe toujours au contact direct avec l'endoskarn. Cette zone apparaît souvent sous forme de bourgeonnements de clinozoïsite à l'intérieur d'une zone très complexe. Sur certains profils, cette zone à clinozoïsite est associée à une zone à wollastonite partiellement épidotisée. Dans certaines zones à clinozoïsite, des fantômes de wollastonite peuvent être

reconnus. Ceci amène alors à penser que la clinozoïsite se développe au dépens d'une wollastonite plus précoce.



**Figure 40.** Synthèse de l'évolution minéralogique le long des zones de contact entre des granodiorites et des septa métacarbonatés de marbre pur. Cette évolution est valable pour 90% des zones de contact observables entre les roches intrusives silicatées et les septa métacarbonatés de marbre pur du massif de Quérigut. Les minéraux accessoires sont représentés par le sphène, l'apatite, l'allanite et/ou la muscovite.





## **3<sup>ème</sup> Partie**

### **Circulations fluides : systèmes ouverts / systèmes fermés aux circulations de fluides extérieurs.**

***Objectif*** : Comparer les circulations fluides lors du métamorphisme de contact entre (1) l'encaissant métacarbonaté et les roches intrusives et (2) les septa métacarbonatés et les roches intrusives.



## **1. Introduction**

Les fluides occupent un rôle très important dans la compréhension des phénomènes géologiques. Tous les systèmes géologiques renferment une phase fluide qui occupe un volume plus ou moins grand au vu du système ou de la roche étudiés. La phase fluide, qui peut être stationnaire ou en mouvement, se localise dans la porosité de la roche, les fractures ou les chenaux de circulations. En modifiant la quantité ou la composition de la phase fluide, le système géologique va être perturbé avant de retrouver un état d'équilibre si la cinétique de réaction le permet. Ainsi, la roche peut voir, au cours de l'arrivée, du départ et/ou de l'évolution de la composition chimique de la phase fluide, des phases minéralogiques initiales se déstabiliser et de nouvelles phases minéralogiques apparaître. Les fluides sont également vecteurs de transferts de matière par des processus de diffusion lorsque la phase fluide est immobile ou par des processus d'advection lorsque la phase fluide est mobile. Au cours du métamorphisme, le rôle des fluides est accentué du fait des modifications de pression et de température impliquant des phénomènes de déshydratation et d'hydratation et donc des libérations et/ou des circulations de fluides. Les phénomènes de métamorphisme de contact, du fait des forts gradients de température qui existent entre l'encaissant et la roche intrusive, facilitent les circulations de fluides pouvant ainsi créer des systèmes convectifs de circulations fluides à l'origine de perturbations des systèmes étudiés. Il est donc important de caractériser la présence et la nature des fluides afin de comprendre au mieux l'évolution d'un système géologique.

De nombreuses études traitant du métamorphisme, en particulier du métamorphisme de contact et de la formation des skarns, portent sur le traçage des fluides par les isotopes stables de l'oxygène et du carbone en raison de la présence régulière de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> dans ces fluides. A partir des données acquises sur les isotopes stables, de nombreux processus et paramètres peuvent être contraints : le passage ou non d'un fluide d'origine extérieure au système, la source des fluides, la nature des fluides, l'estimation des conditions de température, l'importance des phénomènes de volatilisation, la cinétique de réaction, le rapport fluide/roche, les flux de fluide, système ouvert ou fermé aux fluides (Gregory and Criss, 1986; Valley, 1986; Nabelek, 1991; Gerdes and Valley, 1994; Bowman, 1998; Baumgartner and Valley, 2001).

L'évolution des roches et la formation des skarns, relatives à un épisode de métamorphisme de contact, sont régulièrement associées au passage de fluides réactifs chimiquement à l'origine des modifications minéralogiques, géochimiques et isotopiques des roches initiales. Forester et Taylor (1977) et Taylor et O'Neil (1977) se sont les premiers intéressés à caractériser de tels fluides. L'extension des circulations fluides dépend des zones étudiées avec des échelles variant de l'ordre métrique à hectométrique. Par exemple, Cartwright et Valley (1991) montrent que l'évolution isotopique en oxygène de marbres au contact avec des granites se restreint à l'intérieur d'une zone épaisse de 5 à 6 m. A l'opposé, Ferry et al. (2002) met en évidence une évolution minéralogique, dans des dolomies siliceuses

au contact avec une granodiorite, causée par des circulations fluides, avec le développement de périclase au sein d'une auréole métamorphique large de plusieurs centaines de mètres. La porosité et la structure de la roche sont des paramètres importants qui influent sur l'extension et la géométrie des circulations fluides. De même, les directions des circulations fluides fluctuent avec des circulations horizontales ou verticales, dirigées vers des températures croissantes ou décroissantes (Ferry, 1994; Ferry et al., 2002). Il est à noter que la géométrie des terrains (la stratigraphie, les structures et les accidents tectoniques) facilite des circulations fluides parallèles aux structures géologiques (Buick and Cartwright, 2002; Ferry et al., 2002). Notons, tout de même, que les circulations fluides apparaissent généralement parallèles au contact. Les flux de fluides sont généralement verticaux, dirigés vers le haut, avec ou sans une légère composante horizontale en direction de l'encaissant (Ferry et al., 2002). Les rapports eau/roche et les flux de fluides présentent également de forts contrastes avec des flux variant de plusieurs ordres de grandeur (Ferry, 1991; Ferry et al., 2002; Matthews et al., 2002) (Tableau 3). Par exemple, Ferry (1991), lors d'une comparaison entre plusieurs sites d'étude, indique des flux de fluides variant depuis  $8 \text{ mol/cm}^2$  dans des pélites à  $20\,000 \text{ mol/cm}^2$  dans des dépôts calc-silicatés. Enfin, la composition de la phase fluide est également sujette à des variations des teneurs en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ . Le plus souvent, les assemblages minéralogiques indiquent des compositions pour les fluides comprises entre  $0,05 < X_{\text{CO}_2} < 0,2$ . Mais les fluides peuvent parfois être beaucoup plus riches en  $\text{CO}_2$ , comme l'indiquent Cartwright et Valley (1991), avec des valeurs pour  $X_{\text{CO}_2}$  comprises entre 0,05 et 0,4. Malgré de nombreux cas où les circulations fluides sont importantes et mettent en jeu des fluides d'origine extérieure au système, certains systèmes se comportent en système clos vis-à-vis des circulations fluides extérieures, avec uniquement des processus de diffusion entre la roche sédimentaire et la roche intrusive (Cartwright and Valley, 1991).

Une systématique des zones de contact et des conditions de formation des skarns est donc difficile à établir au vu des variations des nombreux paramètres relatifs aux circulations fluides. Il est donc important de déterminer l'importance et le rôle des circulations fluides afin de caractériser au mieux le système étudié.

Dans le chapitre suivant, l'étude consiste à caractériser les circulations fluides qui se mettent en place lors du métamorphisme de contact entre une roche métasédimentaire carbonatée et une roche intrusive silicatée. Ce travail porte sur la comparaison de deux systèmes géologiques différents : des zones de contacts entre encaissant carbonaté et roches intrusives et des zones de contact entre septa carbonatés et roches intrusives. L'objectif est de déterminer l'origine des fluides et de savoir si les deux systèmes ont enregistré les mêmes circulations fluides. Les fluides ont été tracés par une approche isotopique des isotopes stables de l'oxygène et du carbone sur calcite et sur minéraux séparés pour les roches sédimentaires carbonatées et sur roche totale et sur minéraux séparés pour les roches intrusives silicatées.

Aureole	Location <sup>a</sup>	Lithology <sup>b</sup>	Age of metamorphism	Max T (°C)	P (bar)	Dip <sup>c</sup>	O-isotope alteration <sup>d</sup>	Principal flow direction <sup>e</sup>	<i>q</i> (mol/cm <sup>2</sup> )	Reference <sup>f</sup>
Beinn an Dubhaich	Scotland	SD	54 Ma	710°	500	45°	Some	45° to V-U	<500	1, 2
Monzoni (East)	Italy	SD	214–245 Ma	>565°	500	30–45°	Some	30° to V-U	~5,000	3, 4
Predazzo	Italy	SD	232–238 Ma	710°	500	30°	None	30° to V-U	200–400	4
Oslo Rift	Norway	Marl	250–280 Ma	400°	500–1,000	Variable	Ex've	NV-U + H-O	~7,000	5, 6
Elkhorn	Montana	SD	Tertiary	600°	1,000	40–70°	None	V-U <sup>g</sup>	~100 <sup>h</sup>	7, 8
Silver Star	Montana	SDL	77 Ma	620°	1,000	V	Ex've	V-U	2,000–6,000	2
Bufa del Diente	Mexico	SL, chert	Tertiary	680°	1,200	NH-A	Some	H-O	>100 <sup>i</sup>	9, 10, 11
Alta	Utah	SD	32–42 Ma	625°	1,500	H	Ex've	H-O	3,000–4,000	12, 13, 14
Mt. Morrison	California	QCS	89 Ma	560°	1,500	NV	None	NV-U	1,700–3,700	15
Ritter Range	California	SDL, SL	91 Ma	600°	1,500	NV	None	NV-U	250–1,600	16, 17
Ubehebe Peak	California	SD	173 Ma	680°	1,500	50°-V	Some	NV-U + H-O	>~400 <sup>j</sup>	18, 19
Notch Peak	Utah	Marl, SDL	165 Ma	600°	1,500–2,000	NH-A	Ex've	H ± VU?	~2,000 or ~20,000	20, 21, 22, 23
Horsethief Creek	Canada	SD	108–109 Ma	650°	2,200	~35°	Some	NV-U + H-O	~300–400	24
Ballachulish	Scotland	SDL, SL	~412 Ma	750°	3,000	NV	None	V-U	100–400 (SDL) > 1,000 (SL)	25, 26
Bergell	Italy	OCR	30–32 Ma	680°	3,500	NV	Some	V-U	1,000–70,000	27, 28, 29

<sup>a</sup>Country or state if within USA

<sup>b</sup>SD Siliceous dolomite; SDL siliceous dolomitic limestone; SL siliceous limestone; QCS quartz-calcite sandstone; OCR ophicarbonate rock

<sup>c</sup>Overall dip of lithologic layering, NV nearly vertical; NH nearly horizontal; H horizontal; NH-A nearly horizontal away from pluton

<sup>d</sup>Oxygen isotope alteration: Ex've extensive

<sup>e</sup>V-U Vertical, upward; H-O horizontal, outward from pluton; NV-U nearly vertical, upward; H horizontal

<sup>f</sup>References: 1 Holness (1992); 2 Rumble and Ferry (1997); 3 Masch and Huckenholz (1993); 4 this study; 5 Jamtveit et al. (1992a); 6 Jamveit et al. (1992b); 7 Bowman and Essene (1982); 8 Bowman et al. (1985); 9 Heinrich (1993); 10 Heinrich and Gottschalk (1994); 11 Heinrich et al. (1995); 12 Bowman et al. (1994); 13 Cook et al. (1997); 14 Cook and Bowman (2000); 15 Ferry et al. (2001); 16 Hanson et al. (1993); 17 Ferry et al. (1998); 18 Roselle (1997); 19

Roselle et al. (1999); 20 Nabelek et al. (1984); 21 Labotka et al. (1988); 22 Ferry and Dipple (1992); 23 Nabelek and Labotka (1993); 24 Dipple and Niermann (1997); 25 Masch and Heuss-Abbichler (1991); 26 Ferry (1996); 27 Trommsdorff and Evans (1977); 28 Ferry (1995b); 29 Pozzorini and Früh-Green (1996)

<sup>g</sup>Based on occurrence of Per marble with unaltered O-isotope composition 1 cm from the marble-pluton contact

<sup>h</sup>Based on the absence of prograde diopside and talc (Ferry 1994, his Fig. 7)

<sup>i</sup>Based on estimated location of an O-isotope alteration front in siliceous marbles 17 m from the marble-pluton contact. Lower bound from inference that siliceous marbles were less permeable than chert interbeds

<sup>j</sup>Based on estimated whole-system volumetric fluid-rock ratio = 0.18 and reactive fluid flow over a distance on the order of 1 km. Lower bound from inference that fluid flow was heterogeneous and focused within tube-shaped channels

**Tableau 3.** Résumé des résultats acquis sur les flux de fluides métamorphiques traversant des roches carbonatées situées dans différentes auréoles de contact (d'après Ferry et al., 2002).

## **2. Systèmes fermés et systèmes ouverts aux circulations de fluides extérieurs : comparaison des zones de contacts entre encaissant et intrusif et entre septa et intrusif.**

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article scientifique paru dans le journal « Journal of the Geological Society, London », vol. 163, 2006, p. 827-836.

### Résumé

Les processus de transferts des isotopes stables de l'oxygène et du carbone sont étudiés au contact entre des roches sédimentaires carbonatées et des roches intrusives silicatées au sein du complexe de Quérigut (Pyrénées, France). Ces zones de contact, datant d'un épisode de métamorphisme de contact, permettent l'étude des circulations fluides entre deux réservoirs à géochimie contrastée. Les résultats sur deux types de zones de contact différentes sont présentées.

Les contacts extérieurs, entre l'encaissant sédimentaire et les intrusions magmatiques, se comportent comme un système ouvert aux circulations de fluides extérieurs. Le long de ces contacts, des skarns se développent sur plusieurs décimètres à plusieurs décamètres. Les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite, tamponnées entre 13,5 et 14‰, suggèrent l'advection de fluides métamorphiques aqueux avec une contribution mineure de  $\text{CO}_2$  à bas  $\delta^{13}\text{C}$  lors de la formation de ces skarns.

Les contacts intérieurs, entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives qui les renferment, se comportent comme un système fermé aux circulations de fluides extérieurs. Le long de ces contacts, les skarns se limitent à une zone peu épaisse, excédant rarement le décimètre. Les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite suivent une évolution expliquée uniquement par des processus de décarbonatation. Les profils d'échange en  $\delta^{18}\text{O}$  au travers des zones de contact montrent des profils typiques de processus de diffusion avec une légère translation des points d'inflexion à l'intérieur des septa interprétés comme une infiltration limitée de fluides magmatiques. De plus, la forme des profils de diffusion varie en fonction du bilan énergétique libéré par l'intrusion : les altérations isotopiques les plus importantes apparaissent au contact des intrusions les plus chaudes et les plus volumineuses.

**Stable isotope transfer in open and closed system across  
chemically contrasted boundaries:  
Example from metacarbonate - granitoid contacts  
in the Quérigut magmatic complex (Eastern Pyrénées, France)**

Cyril DURAND<sup>1</sup>, Philippe BOULVAIS<sup>2</sup>, Didier MARQUER<sup>1</sup> and Michel ROSSY<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Département de Géosciences, EA 2642, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon, France

<sup>2</sup> Géosciences, UMR 6118, Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France

Abbreviated title: contact metamorphism in open/closed systems

Abstract

The processes of stable isotope transfer between chemically contrasted boundaries are examined for two different metacarbonate – granitoid contacts in the Quérigut complex, Pyrénées, France. External contacts, between the sedimentary basement and granitic intrusions, behaved like a fluid-dominated open-system while septa contacts, between carbonate septa and the host granitoids, behaved like a closed-system with respect to external fluids. Along external contacts, dm to dam-sized skarns were developed.  $\delta^{18}\text{O}$  values of calcite, buffered at 13.5 to 14‰, suggest an advection of metamorphic aqueous fluid with a minor contribution of low  $\delta^{13}\text{C}$   $\text{CO}_2$  during skarn formation. Internal contacts are characterized by a thin cm-sized skarn layer.  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  values of calcite follow an evolution explained by decarbonation processes alone.  $\delta^{18}\text{O}$  exchange profiles across the contact show a typical diffusion profile with their inflection points slightly translated towards the metacarbonate side, interpreted as a limited influx of magmatic fluids. Moreover, the shape of septa profiles varies according to the thermal energy budget induced by the intrusive rock: more isotopic alteration appears where the intrusion size is larger.

Key words: Stable isotope, contact metamorphism, fluid, Quérigut complex, skarn

## 2.1 Introduction

Stable isotopes are a useful tool to decipher fluid behaviour in metamorphic rocks (Valley, 1986; Nabelek, 1991; Gerdes and Valley, 1994). The isotopic compositions of metamorphic rocks are controlled by numerous factors that include (1) composition of the pre-metamorphic protolith, (2) the effects of devolatilization reactions which may increase porosity and then enhance permeability and enhance associated fluid circulation, (3) fluid sources and fluid/rock ratios, (4) the temperature and kinetics of exchange (Ferry and Dipple, 1991). Contact metamorphic aureoles have received a great attention because of better geometrical and geological constraints than those of regional metamorphism. Stable isotope alterations recorded by skarns and host metacarbonates near the intrusive rock have been used to track the amount and nature of fluid flow (igneous, metamorphic, meteoric) during the magmatic intrusion (Taylor and O'Neil, 1977; Bowman et al., 1985; Nabelek et al., 1992; Cook et al., 1997) (see reviews of Valley, 1986; Nabelek, 1991; Baumgartner and Valley, 2001).

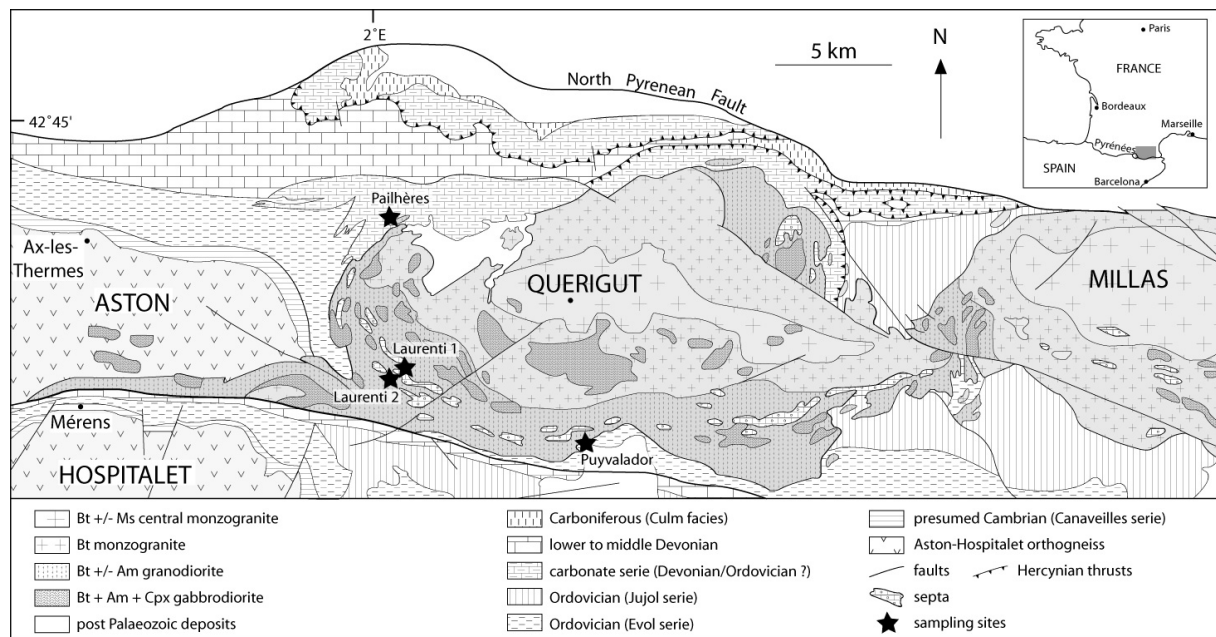
The Quérigut intrusion (Eastern Pyrénées, France) offers the opportunity to study two different types of skarn formation. Skarns are developed both at the outer contacts and at the expense of carbonate septa entirely enclosed within the intrusive rocks, named hereafter “external contact” and “septa contact”, respectively. We present stable isotope data (O and C) of marbles, skarns and igneous rocks that reveal two contrasting fluid regimes. At the external contacts, skarn development is related to an important infiltration of metamorphic fluids, whereas along septa contacts, skarns are mainly developed by diffusion process at smaller scale due to low magmatic fluid input. Furthermore, the large variation in composition of the intrusive rocks (mafic to granitic) and the different intrusions sizes make this system a natural laboratory to study the control of skarn development by thermal energy budget.

## 2.2 Geological setting

The Quérigut granitoid complex, located in the Eastern part of the French Pyrénées, is intrusive in a deformed Palaeozoic metasediment sequence, which consists of metapelites and metacarbonates (Leterrier, 1972; Marre, 1973; Aparicio, 1975; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Aubry, 1999; Monnot, 1999) (Figure 41). This complex, dated at  $307 \pm 2$  Ma (Roberts et al., 2000), is one of the late Hercynian calc-alkaline granitoid complexes within the Axial Zone (more details in Debon et al., 1996b; Guitard et al., 1996). This composite magmatic complex shows a concentric petrographical zonation and is divided into four main igneous units (Leterrier, 1972; Marre, 1973; Roberts et al., 2000): (1) a granodiorite-tonalite unit in the southern margin of the Massif, (2) a Bt monzogranite unit and (3) a Bt central monzogranite unit. The fourth unit is composed of mafic to ultramafic rocks (diorite, gabbrodiorite, gabbrogranite, cortlandite) which are enclosed into the two first units. These granitoids are surrounded by a contact metamorphic aureole in the metasedimentary country rocks that



consists of And-Kfs-Ms-bearing metapelites and Grt-Cpx-Ves-Wo-Czo-bearing skarns (mineral abbreviations used in the text after Kretz, 1983). These mineralogical assemblages reveal metamorphic conditions in the range of 500-650°C and 0.2-0.3 GPa (Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Roberts et al., 2000). Numerous carbonated septa are entirely enclosed within the intrusive rocks (Leterrier, 1972; Marre, 1973; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994) (Figure 41 et Figure 42). Their size varies from decametres to hectometres (Figure 42). Septa are sometimes crosscut by metre-scale dykes of granite. In the field, the development of skarn in the metacarbonates and the development of metasomatic alteration in the granitic rocks are visible at both external and septa contacts.



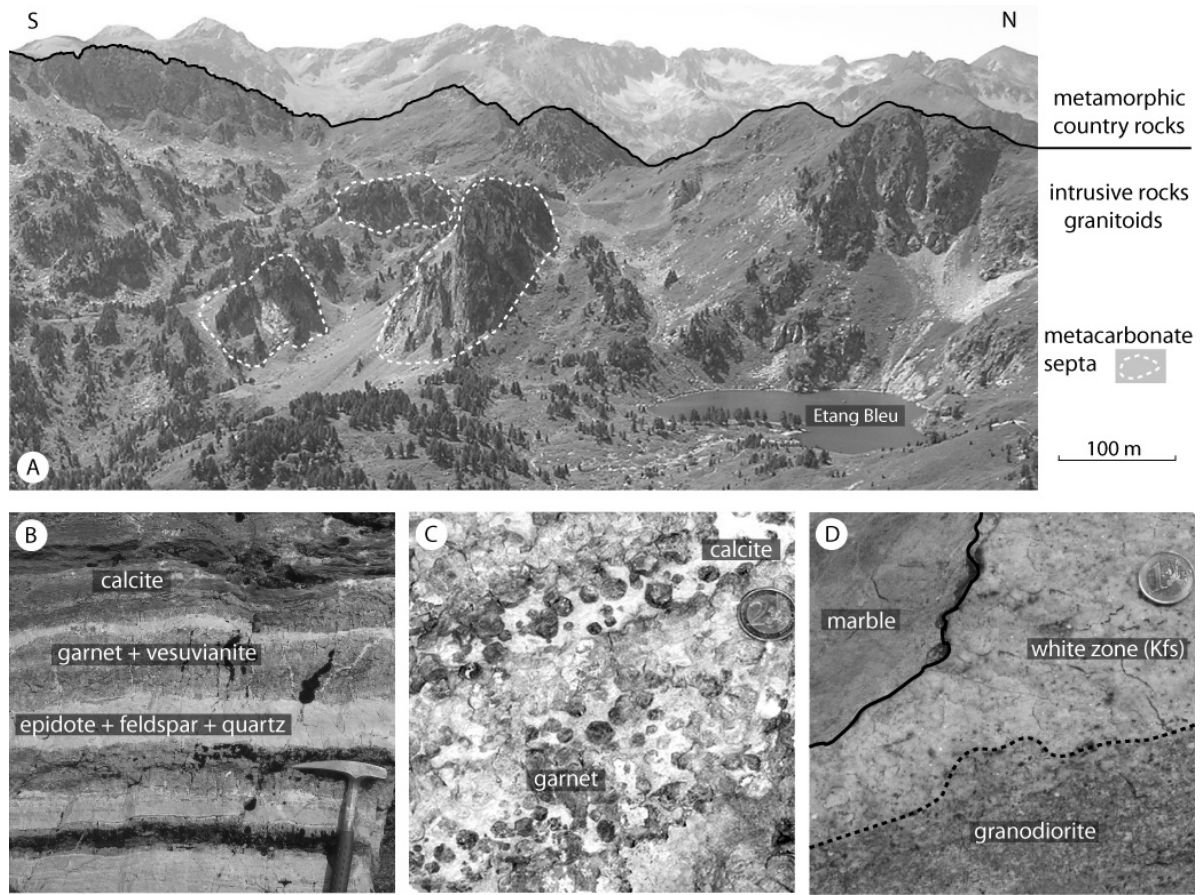
**Figure 41.** Simplified geological map of the Quérigut region in the Eastern Pyrénées, France (after Debon et al.(1996a) and our own data), showing the Quérigut and Millas magmatic complexes in grey. Metacarbonate septa are localized in the South-West part of the Quérigut complex. Also shown are the locations of sampling sites (black stars).

### 2.3 Petrology and sampling strategy

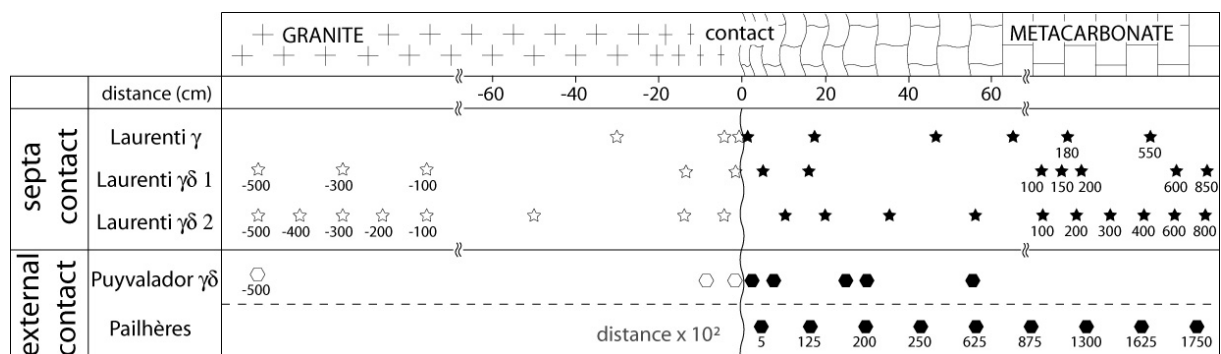
Evolution of mineralogical assemblages as a function of distance from the contact is summarized in Tableau 4. Magmatic rocks in contact with metacarbonates are diorite, granodiorite and granite. They consist of Pl ( $An_{60-70}$  in diorite to  $An_{20-40}$  in granite), Bt, Hbl and some accessory minerals (Ap, Rt, Zrn, Ep), plus Qtz and Kfs for the latter two (Roberts et al. (2000) and our own data). The metacarbonates vary from pure calcitic marbles to impure calcitic marbles that contain various amounts of minerals such feldspars (Pl and Kfs), Qtz, Tr, Bt and oxides. Mineralogical transformations are evident in both metacarbonates and intrusive rocks at the contact zone (Figure 42 B, C, D). Granitic rocks are transformed into a

millimetric to decimetric-sized wide leucocratic feldspathic zone (called the white zone, Figure 42 D). This zone, which corresponds to an endoskarn, contains Mc (> 50 volume %, in part formed at the expense of Pl which was completely destroyed), Qtz, Augitic Cpx (developed at the expense of Bt and Hbl) and minor Cal in veinlets. In rare cases, the white zone consists of Pl and some Qtz without Mc and Aug. Away from the contact, where magmatic Pl is still present, coronitic Ep around Pl is observed. Within metacarbonates near both external and septa contacts, calcite content decreases continuously towards the contact (e.g. marbles Laurenti  $\gamma$  and Laurenti  $\gamma\delta 1$ , Tableau 4) despite some initial mineralogical heterogeneities (see for example the calcite content of marbles in the Laurenti  $\gamma\delta 2$  contact). The skarn zone consists of various amounts of Di, Grt, Wo, Czo, Ves, Qtz and residual Cal (Figure 42 B,C). These metamorphic mineral assemblages are the same whatever the nature of the adjacent intrusive. The thickness of the skarn zone is better developed at external contacts (several dm to several m) than at septa contacts (rarely thicker than a few cm). From the metacarbonate protolith toward the contact, the mineral zonation is the same with (i) decreasing calcite content and Qtz, Pl, Czo and Di content increasing (ii) a layer of Grt with Di and residual Cal, with or without Ves occurrence, (0.2 to 1 cm wide in septa) and (iii) a layer of Czo sometimes with a small amount of Wo or Di (0 to 0.5 cm wide in septa). The occurrence of Czo and Ves constrain the CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ratio: the X<sub>CO<sub>2</sub></sub> in the pore fluid is lower than 0.03 at 2kbar and 500°C (calculation using the 27th January 2004 upgrade of the Holland and Powell (1998) internally consistent thermodynamic dataset).

Sampling was carried out perpendicular to both external and septa contacts from the intrusive rocks to metacarbonates (Figure 43). Two profiles (Puyvalador on 105 cm and Pailhères on 1750 x 10<sup>2</sup> cm) across the external contact were performed. At the septa contact, three profiles were selected based on the nature of the intrusive rock (i) a granite with 72 wt % SiO<sub>2</sub> referred to as Laurenti  $\gamma$  (ii) two granodiorites with 62 and 59 wt % SiO<sub>2</sub> referred to as Laurenti  $\gamma\delta 1$  and Laurenti  $\gamma\delta 2$ , respectively.



**Figure 42.** (A): Panoramic view of the Rabassoles area (South of Pailhères) showing large scale metacarbonates septa enclosed within the Quérigut granitoids. (B): Example of massive external skarns (Soucarat area, Pailhères, sample M175). (C): Hand specimen of internal skarns showing large garnet crystals (Rabassoles area). (D): Hand specimen of white feldspathic zone showing the granitic rock alteration at the contact with metacarbonates (Laurenti area, sample M37).



**Figure 43.** Sketch of studied external and septa profiles at the contact between granitoids and metacarbonates.

## 2.4 Analytical techniques

Stable isotope analyses were performed at University of Rennes 1, France. Separation of silicate minerals was carried out by hand-picking and magnetic separation. Minerals were then washed for few minutes in dilute HCl to remove any traces of calcite. The purity of mineral separates was checked under microscope. Silicate minerals and granitoid whole rocks (WR) were reacted using BrF<sub>5</sub> as the oxidising reagent following the method of Clayton and Mayeda (1963). Oxygen and carbon stable isotope ratios were analysed on powders of impure limestones, skarns and veinlets in granitoids. The calcite was reacted with anhydrous phosphoric acid (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) in sealed vessels at 25°C overnight following the method of McCrea (1950). Isotopic analyses were performed on CO<sub>2</sub> with a VG SIRA 10 triple collector mass spectrometer. Values of δ<sup>18</sup>O and δ<sup>13</sup>C are reported in standard permil (‰) notation relative to V-SMOW (Vienna - Standard Mean Ocean Water) and PDB (Peedee Belemnite), respectively. During the course of this work, repeated analyses of internal calcite standard gave δ<sup>18</sup>O = 11.29 ± 0.12 ‰ and δ<sup>13</sup>C = -9.68 ± 0.03 ‰ (n = 35, 1σ). Using also the NBS 19 limestone international standard, a correction of -0.12 ‰ was applied to O measured compositions. No correction was needed for C. NBS 28 quartz standard measurements gave a δ<sup>18</sup>O value of 9.34 ± 0.12 ‰ (n = 23, 1σ). Silicate analyses were normalized to NBS 28 value of 9.6‰ by adding +0.26‰ to measured values. The average uncertainties on isotopic compositions are better than 0.1 ‰ for C in calcite, about 0.15 ‰ for O in calcite, and about 0.2 ‰ for O in silicates.

Weight percent total carbonate data were calculated after measuring the CO<sub>2</sub> content of samples by coulometry on a Coulomat 702 at University of Lausanne, Switzerland. Reference material Merck 2060 (suprapur CaCO<sub>3</sub>) yielded a CO<sub>2</sub> value of 44.8 ± 0.8 % (n=20) close to the theoretical value of CO<sub>2</sub> in pure CaCO<sub>3</sub> of 43.97 %.

Sample	Type	Distance (cm)	Mineral assemblage *	Calcite (wt %)	WR $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Calcite $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Calcite $\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>septa contact</b>							
<i>Laurenti <math>\gamma</math></i>							
M40	marble	700	Cal+Qtz+Cpx $\pm$ (Czo+Pl)	96		24.4	2.04
M41	marble	550	Cal+Cpx+Qtz $\pm$ (Czo+Ttn+Pl+Kfs+Ms)	91		24.4	1.52
M37-i	marble	180	Cal+Ms $\pm$ (Qtz+Pl+Czo)	91		24.7	2.28
M37-h	marble	65	Cal+Ms $\pm$ (Qtz+Pl+Czo)	97		21.7	1.38
M37-a	marble	47	Cal+Qtz+Pl+Cpx $\pm$ (Czo+Bt+Am)	47		22.2	-0.54
M37-b	marble	18	Cal+Qtz+Pl+Am $\pm$ (Bt+Czo)	53		22.0	-0.64
M37-c	skarn	2	Cal+Cpx+Qtz+Pl+Grt+Wo $\pm$ (Kfs+Czo+Ttn)	51		19.1	-0.40
M37-d	white zone	0	Kfs+Qtz+Cpx $\pm$ (Czo+Cal+Am+Pl+Ttn+Aln)	<<1	12.3	20.6	-2.52
M37-e	granite	-5	Qtz+Pl+Czo+Bt+Cpx $\pm$ (Kfs+Am+Aln+Ttn)	0	11.9		
M37-g	granite	-5	Qtz+Pl+Czo+Bt+Am $\pm$ (Kfs+Ttn+Aln)	0	12.4		
M37-f	granite	-30	Qtz+Pl+Czo+Bt+Am $\pm$ (Kfs+Ttn+Aln)	0	11.9		
<i>Laurenti <math>\gamma\delta 1</math></i>							
M41	marble	850	Cal+Cpx+Qtz $\pm$ (Czo+Ttn+Pl+Kfs+Ms)	91		24.4	1.52
M40	marble	600	Cal+Qtz+Cpx $\pm$ (Czo+Pl)	96		24.4	2.04
M39 e	marble	200	Cal+Am+Bt+Qtz $\pm$ (Cpx+Pl+Czo)	81		22.9	1.10
M39 d	marble	150	Cal+Am+Cpx+Qtz $\pm$ (Pl+Bt+Kfs+Czo)	83		20.2	1.12
M39 c	marble	100	Cal+Cpx+Qtz $\pm$ (Pl+Kfs+Czo)	89		21.4	1.72
M39 b	skarn	15	Czo+Grt+Qtz+Cal+Cpx $\pm$ (Ttn)	29		16.3	-5.55
M39 a	skarn	5	Czo+Grt+Qtz+Cal+Cpx $\pm$ (Ttn)	10		16.2	-3.95
M38 a'	white zone	0	Czo+Qtz+Pl $\pm$ (Cpx+Cal+Kfs+Ttn+Ap)	<1	12.6	23.6	-23.00
M38 a	white zone	0	Czo+Qtz+Pl $\pm$ (Cpx+Grt+Kfs+Ttn)	<1	13.4		
M38 b	granodiorite	-15	Pl+Qtz+Bt+Am+Kfs+Ttn $\pm$ (Czo)	<<1	13.2		
M38 c	granodiorite	-100	Pl+Qtz+Bt+Am+Kfs $\pm$ (Czo+Ttn)	<<1	12.0		
M38 d	granodiorite	-300	Pl+Qtz+Bt+Am $\pm$ (Czo+Ttn+Kfs)	0	11.4		
GrC 02-8	granodiorite	-500	Pl+Qtz+Bt $\pm$ (Am+Ttn+Czo+Kfs)	0	10.5		
<i>Laurenti <math>\gamma\delta 2</math></i>							
M169 q	marble	800	Cal+Cpx+Pl+Qtz+Am+Czo	44		23.5	0.14
M169 p	marble	600	Cal+Cpx+Pl+Qtz+Am+Czo	60		23.5	0.15
M169 o	marble	400	Cal+Pl+Cpx+Qtz+Czo+Bt $\pm$ (Am)	39		23.2	-0.21
M169 n	marble	300	Cal+Cpx+Pl+Qtz+Czo+Am	43		23.2	-0.31
M169 m	marble	200	Cal+Pl+Cpx+Qtz+Czo	59		22.3	0.02
M169 l	marble	100	Cal+Pl+Cpx+Qtz+Czo $\pm$ (Grt)	37		19.5	-1.49
M169 k'	marble	55	Cal+Cpx+Czo+Pl+Grt	60		16.0	-1.74
M169 k	marble	55	Cal+Cpx+Czo+Pl	68		16.4	-1.51
M169 j	marble	35	Cal+Cpx+Czo+Pl	68		16.9	-1.50
M169 i'	skarn	20	Cal+Cpx+Pl+Qtz+Czo	61		16.9	-0.83
M169 i	skarn	20	Cal+Grt+Czo+Cpx+Pl $\pm$ (Qtz)	42		16.2	-1.98
M169 h'	skarn	10	Czo+Grt+Cpx+Qtz+Pl+Cal $\pm$ (Ves+Kfs)	5		16.9	-3.55
M169 h	skarn	10	Czo+Cal+Qtz+Cpx $\pm$ (Pl+Kfs)	7		14.8	-3.32
M169 g	white zone	-5	Kfs+Qtz+Pl $\pm$ (Cpx+Czo+Ttn+Cal+Aln)	0	13.3		
M169 f	white zone	-15	Kfs+Qtz+Cpx+Am+Pl $\pm$ (Czo+Ttn)	0	12.6		
M169 e	white zone	-50	Kfs+Qtz+Cpx+Pl+Am $\pm$ (Ttn+Czo)	0	12.5		
M169 d	granodiorite	-100	Pl+Bt+Am+Qtz $\pm$ (Ttn+Ap+Czo)	0	9.4		
M169 c	granodiorite	-200	Pl+Bt+Am+Qtz $\pm$ (Ttn+Ap+Czo)	0	9.3		
M169 b	granodiorite	-300	Pl+Bt+Am+Qtz $\pm$ (Ttn+Ap+Czo)	0	9.2		
M169 a	granodiorite	-400	Pl+Bt+Am+Qtz $\pm$ (Ttn+Ap+Czo)	0	10.2		

Sample	Type	Distance (cm)	Mineral assemblage *	Calcite (wt %)	WR $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Calcite $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
<b>external contact</b>							
<i>Puyvalador <math>\gamma\delta</math></i>							
M57 a	marble	55	Cal+Pl+Qtz+Kfs+Bt $\pm$ (Czo+Ms+Tur+Ttn)	63		20.8	-0.49
M57 b	skarn	30	Czo+Pl+Grt+Cal+Wo $\pm$ (Cpx+Kfs+Qtz+Ms+Ttn)	19		14.3	-4.11
M57 c	skarn	25	Cal+Grt+Wo+Czo+Cpx $\pm$ (Wo+Ves+Pl+Ms)	42		15.1	-1.94
M57 d1	skarn	8	Cal+Grt+Czo+Cpx $\pm$ (Ves+Pl+Qtz)	14		14.5	-4.89
M57 d2	skarn	3	Cal+Grt+Wo+Czo $\pm$ (Cpx+Ves+Qtz+Pl)	22		14.2	-4.15
M57 e	granodiorite	-3	Kfs+Pl+Cpx+Czo $\pm$ (Qtz+Cal+Ttn)	2	12.2	14.4	-6.39
M57 f	granodiorite	-8	Kfs+Pl+Cpx $\pm$ (Czo+Ttn+Cal)	<<1	12.4	14.3	-9.23
GrC 02-9	granodiorite	-50	Kfs+Cpx+Qtz+Pl $\pm$ (Ttn+Czo+Ap)	0	11.6		
<i>Pailhères (m)</i>							
M28	marble	1750	Cal+Czo $\pm$ (Bt+Qtz)	60		15.7	-1.53
M33	marble	1300	Cal+Qtz+Ms	92		19.5	1.92
M42	skarn	200	Czo+Wo+Grt+Ves+Cpx $\pm$ (Cal+Qtz+Ttn+Ms)	10		13.8	-6.33
M44	marble	200	Cal $\pm$ (Qtz+Cpx+Czo+Ms)	96		21.4	2.14
M45	marble	200	Cal+Cpx+Qtz+Pl $\pm$ (Czo+Am)	53		15.3	-3.30
M48	skarn	200	Cal+Cpx+Czo+Grt+Qtz $\pm$ (Pl+Kfs+Am+Ms+Ttn)	9		12.9	-8.40
M52	marble	275	Cal $\pm$ (Qtz+Czo+Ms)	77		18.0	1.17
M95	marble	875	Cal+Qtz+Ms	78		17.9	1.57
M96	marble	625	Cal+Ms $\pm$ (Qtz)	83		19.7	1.92
M97	skarn	225	Czo+Qtz+Am $\pm$ (Ms+Bt+Tur)	<<1		24.3	-11.01
M98	marble	125	Cal+Ves+Grt $\pm$ (Cpx+Qtz)	57		15.2	-1.17
M175 a	skarn	5	Czo+Pl+Qtz+Cpx $\pm$ (Kfs+Cal+Am+Ttn)	1		22.6	-10.44
M175 b	skarn	5	Czo+Pl+Qtz+Cpx $\pm$ (Kfs+Cal+Am+Ttn)	4		24.7	-10.54
M175 c	skarn	5	Cal+Grt+Cpx $\pm$ (Qtz)	47		13.9	-6.05
M175 d	skarn	5	Grt+Ves+Cpx+Qtz+Cal $\pm$ (Pl+Czo+Kfs)	14		13.8	-9.77
<b>protoliths</b>							
<i>Granitoids</i>							
GRC 02-1	monzogranite		Pl+Qtz+Kfs+Am+Bt $\pm$ (Czo+Ap+Ms+Aln)		10.3		
GRC 02-2	diorite		Pl+Am+Bt+Qtz $\pm$ (Czo+Ttn)		8.1		
GRC 02-3	granite		Pl+Bt+Qtz+Kfs $\pm$ (Czo+Am+Ttn)		9.1		
GRC 02-4	granite		Pl+Bt+Qtz+Kfs $\pm$ (Czo+Am+Ttn)		9.1		
GRC 02-5	granodiorite		Pl+Kfs+Qtz+Tur $\pm$ (Czo+Ms+Bt+Ap)		11.4		
GRC 02-6	granodiorite		Pl+Bt+Qtz+Kfs $\pm$ (Am+Czo+Ap)		9.9		
GRC 02-7	diorite		Pl+Bt+Qtz+Kfs+Am $\pm$ (Ttn+Ap)		10.7		
GRC 02-10	diorite		Pl+Qtz+Kfs+Bt+Am $\pm$ (Czo+Ap)		10.9		
<i>Sediments</i>							
M29	quartzite		Qtz	<<1	13.4		
Dev 4	limestone		Cal $\pm$ (Qtz)	94		24.4	0.31
Dev 5	limestone		Cal $\pm$ (Qtz)	97		21.4	0.13

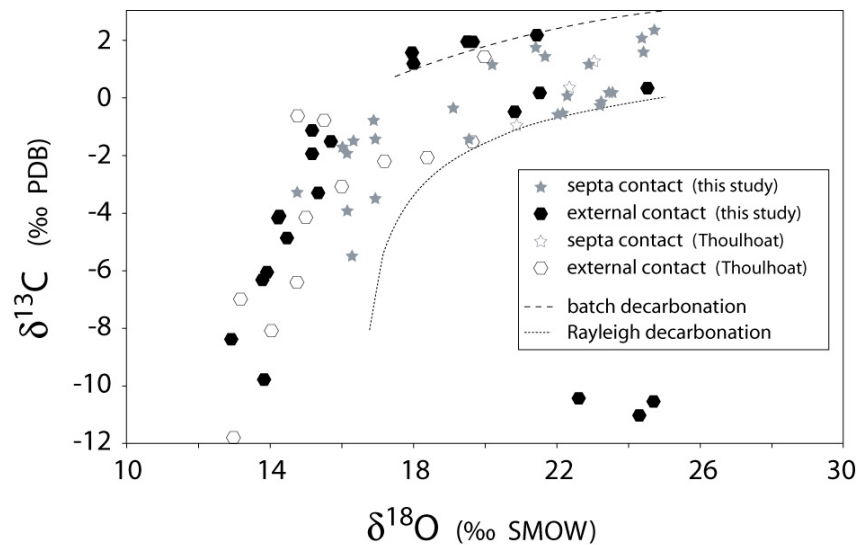
\*Abbreviations after Kretz (1983)

Aln=allanite; Am=amphibole; Ap=apatite; Bt=biotite; Cal=calcite; Cpx=Ca clinopyroxene; Czo=clinozoisite; Grt=garnet; Kfs=K-feldspar; Ms= muscovite; Pl=plagioclase; Qtz=quartz; Ttn=titanite; Tur=tourmaline; Ves=vesuvianite; Wo=wollastonite

**Tableau 4.** Stable isotope compositions of metacarbonates and granitoids rocks of the Quérigut complex (septa contacts, external contacts, protolith rocks). Also reported are the distance of the sample from the contact zone (0 cm reference in each contact zone), a mineralogical description for each sample (in which minerals are ordered by decreasing amount), and the weight amount of calcite. The composition of samples M40 and M41 that belong to profiles Laurenti  $\gamma$  and Laurenti  $\gamma\delta$ 1 are repeated for clarity. Symbol  $\pm$  refers to a content lower than ca. 3 vol%.

## 2.5 Stable isotope results

Stable isotope data from external and septa profiles and from carbonate and granitic protoliths are reported in Figure 44, Figure 45, Figure 46 and Tableau 4. Three samples plot well outside the general trend defined by the overall measurements ( $\delta^{18}\text{O}$  about 22 to 25 ‰,  $\delta^{13}\text{C} = -10$  to  $-11$  ‰; Figure 44). These values are representative of typical low-T carbonation with soil-derived  $\text{CO}_2$  (Cerling, 1984) and will not be considered anywhere in the following discussion.

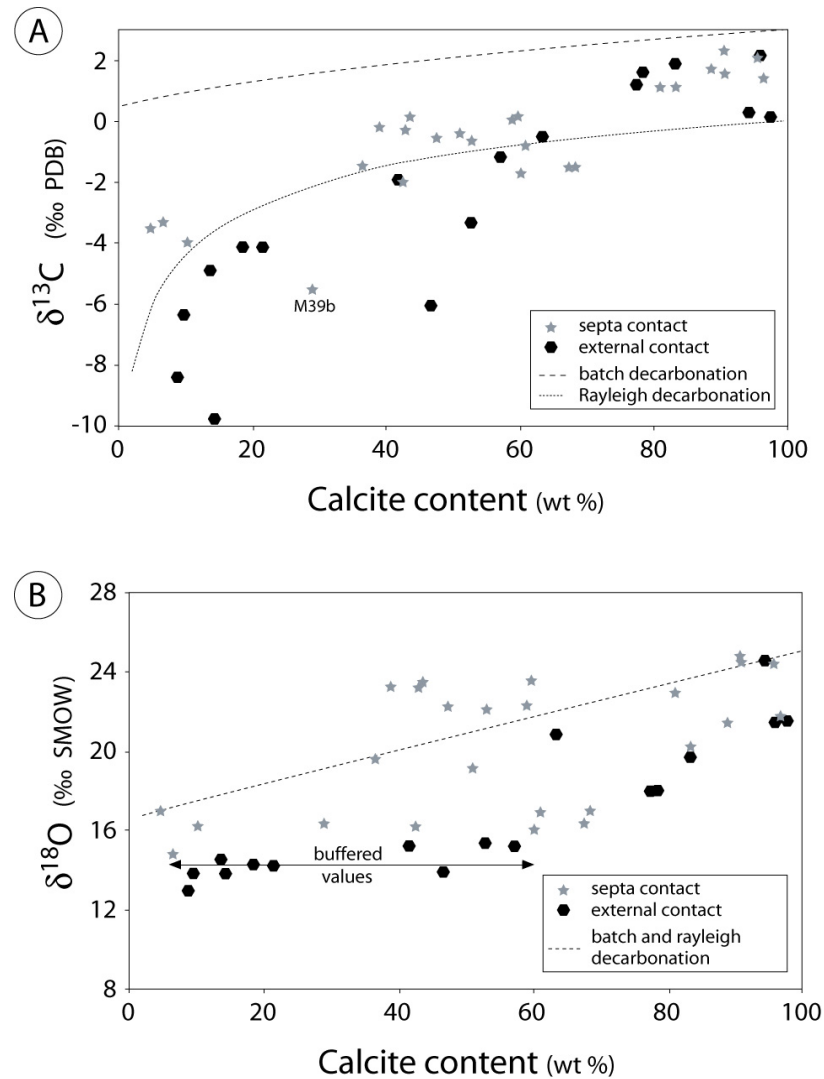


**Figure 44.**  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  diagram for the Quériguit metacarbonates of the external (dots) and septa (stars) profiles (data from Toulhoat (1982) are added). Dotted curves represent the C and O theoretical isotope compositions of carbonates that would have undergone batch and Rayleigh equilibration-decarbonation processes. See text for details.

Figure 44 shows that metacarbonate samples define a covariation of  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  from high values ( $\delta^{18}\text{O} = 25$ ‰,  $\delta^{13}\text{C} = 0$  to  $+2$ ‰) close of those of unaltered marine sediments (Veizer et al., 1999) to lower values in altered samples ( $\delta^{18}\text{O} = 13.5 - 14$ ‰,  $\delta^{13}\text{C} = -10$ ‰). This coupled  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  lowering is well-known in contact metamorphic aureoles (Taylor and O'Neil, 1977; Valley, 1986; Cartwright and Valley, 1991; Nabelek, 1991; Turner and Bowman, 1993; Cartwright et al., 1997; Buick and Cartwright, 2000; Baumgartner and Valley, 2001; Buick and Cartwright, 2002). In detail, external carbonates underwent more  $^{18}\text{O}$ - and  $^{13}\text{C}$ - depletion than septa ones. The range of C and O isotope compositions of both populations are compared with the calculated compositions of calcitic marbles that would have experienced a closed-system process of equilibration-decarbonation (curves in Figure 44 and Figure 45). In this modelling, the amount of decarbonation is related to the amount of silicate minerals initially present in carbonate protolith. O isotope compositions are controlled by both isotopic equilibration between silicate and carbonate phases and the extent of

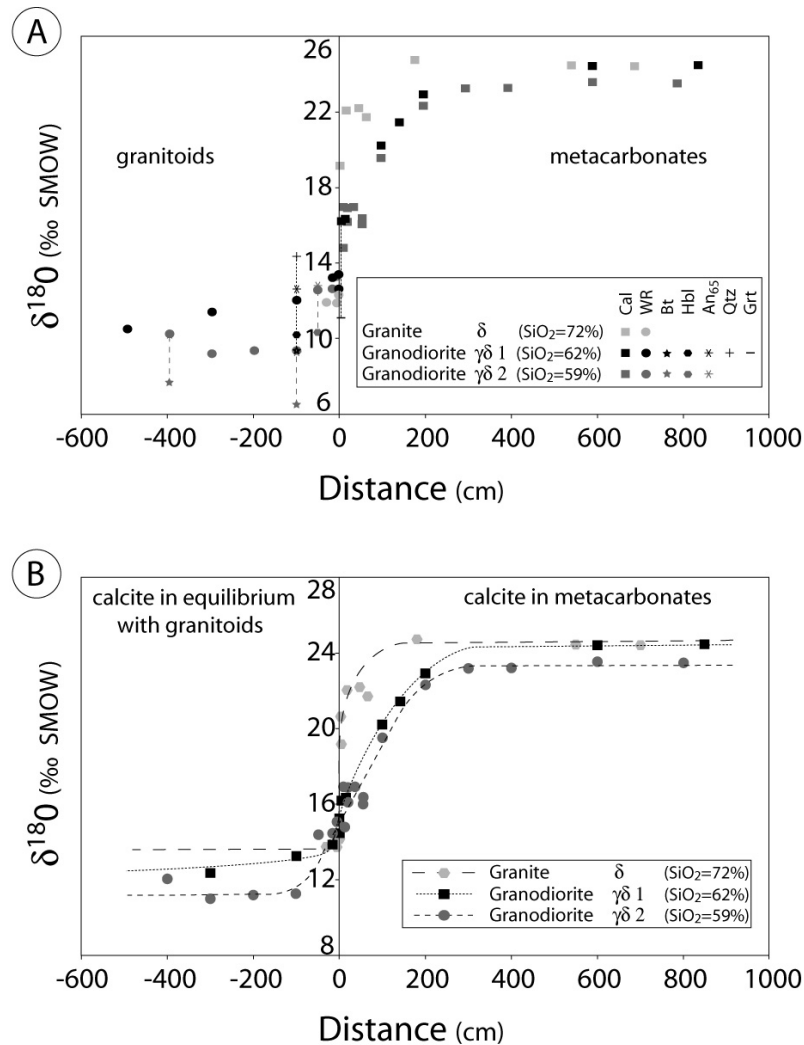
decarbonation reaction. C isotope compositions are only controlled by decarbonation. The parameters used here for the decarbonation calculation are (1) a temperature of 500°C near the estimated temperature of skarn formation conditions in the Quérigut massif (see part 1), (2) 1g of calcite reacts with 1g of silicate (which corresponds to 1 mol of calcite reacting with ca. 1.5 mol of the silicate fraction initially present in the limestone), (3) an initial  $\delta^{18}\text{O}$  value of 13.4 ‰ for the silicate phase contained in metacarbonates (value of sample M29 that likely represents the silicate component in the sedimentary assemblage, Tableau 4), (4) fractionation factors used after Bottinga (1969) and Zheng (1999), (5) batch and Rayleigh equations from Valley (1986), (6) initial batch values of 3 and 25 ‰ and initial Rayleigh values of 0 and 25 ‰ for  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  respectively, closed to values obtained on unaltered carbonate protoliths. For both populations (external and septa contacts), the extent of C isotope alteration is correlated to the amount of calcite actually observed in metacarbonates (Figure 45 A), which provides, to a first-order, a qualitative estimate of the amount of decarbonation that the rocks would have experienced.  $\delta^{13}\text{C}$  values of external metacarbonates plot below the decarbonation field, while most of septa metacarbonates values lie within the calculated batch decarbonation and Rayleigh decarbonation curves (Figure 45 A). For all profiles, the  $\delta^{18}\text{O}$  values of external contacts lie below the calculated curve while the  $\delta^{18}\text{O}$  values of septa contact samples plot above and below the calculated curve (Figure 45 B). External metacarbonates reach a constant value of  $\delta^{18}\text{O}$  close to 13.5 – 14 ‰ for a calcite content lower than 60 wt% (black hexagons in Figure 45 B).





**Figure 45.**  $\delta^{13}\text{C}$  (A) and  $\delta^{18}\text{O}$  (B) values of the Quériguit metacarbonates (external and septa contacts) as a function of their carbonate content. Dotted curves refer to equilibration-decarbonation processes (same conditions as in Figure 44).

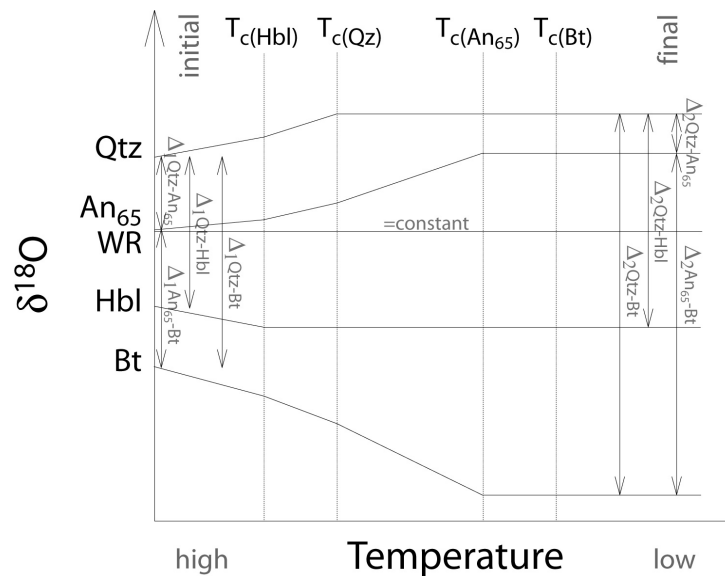
The O isotope profiles for the three septa profiles are reported against distance in Figure 46. For metacarbonates,  $\delta^{18}\text{O}$  values of calcite decrease toward the contact: from about 24 ‰, close to unaltered primary values, in the septa cores and progressively down to 14.8 ‰ at the contact zone (Figure 46 A, Tableau 4). Within granitoids,  $\delta^{18}\text{O}$  values of whole rocks increase toward the contact. This  $\delta^{18}\text{O}$  evolution is consistent with isotopic exchanges between two contrasting rocks (Taylor and O'Neil, 1977; Valley, 1986; Cartwright and Valley, 1991; Nabelek, 1991; Turner and Bowman, 1993; Cartwright et al., 1997; Buick and Cartwright, 2000; Baumgartner and Valley, 2001; Buick and Cartwright, 2002).



**Figure 46.** (A): Evolution of the O isotope composition of mineral separates and whole rocks at Quérigut septa contacts between metacarbonates and three different granitic rocks. (B): Evolution of calculated  $\delta^{18}\text{O}$  values of a calcite in equilibrium with granitic rocks at 500°C for the same contact profiles (see text for explanations).

In order to assess whether the O isotope alteration is related to high temperature phenomena and that isotopic equilibrium is reached, O isotope analysis on separate phases in both granitic rocks and metacarbonates was carried out (Tableau 5). The apparent temperature of equilibration calculated for mineral pairs are in the range 320 – 685 °C (using the fractionation factors of Zheng, 1993a; Zheng, 1993b), regardless of the  $\delta^{18}\text{O}$  of the whole rock happens to be. For example, three An<sub>65</sub>-Bt pairs give values of 320, 365 and 395°C for whole rock values of 12.0, 9.4 and 10.2‰, respectively. These results argue for high temperature isotopic equilibration. Mineral pairs from sample 38c give variable temperature estimates. However, this is consistent with closed-system ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}} = \text{constant}$ ), down-temperature isotopic exchange (Giletti, 1986). Figure 47 illustrates the calculated evolution of  $\delta^{18}\text{O}$  of Qtz, An<sub>65</sub>, Hbl, and Bt with respect to decreasing temperature. Given the different

diffusivities of O in each of these minerals, diffusion ceases at distinct temperatures. The first mineral in which diffusion is insignificant is Hbl. At this time, O continues to be exchanged between Qtz, An<sub>65</sub> and Bt, until diffusion ceases to be significant in Qtz. Then, diffusion ceases in An<sub>65</sub>, and consequently in Bt. This theoretical evolution implies that the final fractionation between Qtz and An<sub>65</sub> ( $\Delta_2$  in Figure 47) is lower than the initial one ( $\Delta_1$ ) whereas the final fractionation between An<sub>65</sub> and Bt is much larger than the initial one. Thus, the theoretical temperature of equilibration must be high for the Qtz-An<sub>65</sub> pair and low for the An<sub>65</sub>-Bt pair. This is what is observed in Tableau 5. The variable temperatures calculated with minerals pairs from sample M38c are globally consistent with the theoretical evolution. This suggests once again that isotopic exchange occurred under closed-system conditions (no externally-derived fluid circulation).



**Figure 47.**  $\delta^{18}O$  theoretical evolution of minerals with respect to decreasing temperatures.  $T_c$  = closure temperature.

In order to compare granitic and host carbonate rocks, the O isotope composition of calcite in equilibrium with granitic whole rocks has been calculated at 500°C, which from the foregoing assumes that equilibrium has been achieved. Considering (1) the  $\delta^{18}O_{WR}$  measured values, (2)  $\Delta_{PI-WR} = 0.25$  ‰ (mean of 4 granitic samples) and (3)  $\Delta_{Cal-PI} = 1.6$  ‰ (after Zheng, 1993a) it is possible to write  $\delta^{18}O_{Cal} = \delta^{18}O_{WR} + \Delta_{Cal-PI} + \Delta_{PI-WR} = \delta^{18}O_{WR} + 1.85$ . These calculated compositions are reported on Figure 46B together with those measured in host metacarbonates. The isotopic profiles are fit with manually drawn curves for clarity. It appears that the spatial extent of alteration is higher in the carbonate host than in the intrusive, which means that  $^{18}O$  diffusivity is higher in chemically labile host rocks than in granitic ones. Moreover the inflection points of these diffusion-like profiles are translated slightly toward the host carbonate side. Finally, in metacarbonate domain, the wider profile of

alteration develops when the size of the intrusion increases and when the magma is more mafic and hence hotter (Figure 46 B). This supports the observation that these equilibrium curves versus distance and especially their slope are strongly temperature dependant.

sample	minerals	$\delta^{18}\text{O}$	mineral pairs	$\Delta^{18}\text{O}$	T (°C)
<b>metacarbonates</b>					
M39 a	Cal	16.3	Cal-Grt	5.2	415
	Grt	11.1			
M57 b	Cal	14.3	Cal-An <sub>100</sub>	1.9	625
	An <sub>100</sub>	12.4	Cal-Grt	4.8	455
	Grt	9.5			
<b>granitoids</b>					
M38 c	bulk rock	12.0	Qtz-An <sub>65</sub>	1.7	685
	Qtz	14.3	Qtz-Hbl	4.1	520
	An <sub>65</sub>	12.6	Qtz-Bt	4.9	460
	Hbl	10.2	An <sub>65</sub> -Hbl	2.4	380
	Bt	9.4	An <sub>65</sub> -Bt	3.2	320
M169 a	bulk rock	10.2	An <sub>65</sub> -Bt	2.6	395
	An <sub>65</sub>	10.3			
	Bt	7.7			
M169 d	bulk rock	9.4	An <sub>65</sub> -Bt	2.8	365
	An <sub>65</sub>	9.3			
	Bt	6.5			
M169 e	bulk rock	12.5	Kfs-Hbl	2.5	550
	Kfs	12.8			
	Hbl	10.3			

**Tableau 5.** *O isotope composition of minerals separates from Quérigut rocks (metacarbonates and granitoids). The isotopic fractionation between minerals pairs ( $\Delta^{18}\text{O}$ ) allows the calculation of an apparent temperature of equilibration (°C). For consistency, only the isotopic fractionations of Zheng (1993a; 1993b) were used. Temperature obtained with pairs for which direct fractionation does not exist (Fds-Bt for example) were estimated using Qtz as an intermediate such as  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Fds-Bt}} = \Delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz-Bt}} - \Delta^{18}\text{O}_{\text{Qtz-Fds}}$ . The uncertainty on temperature estimates is about  $\pm 100^\circ\text{C}$ .*

## 2.6 Discussion

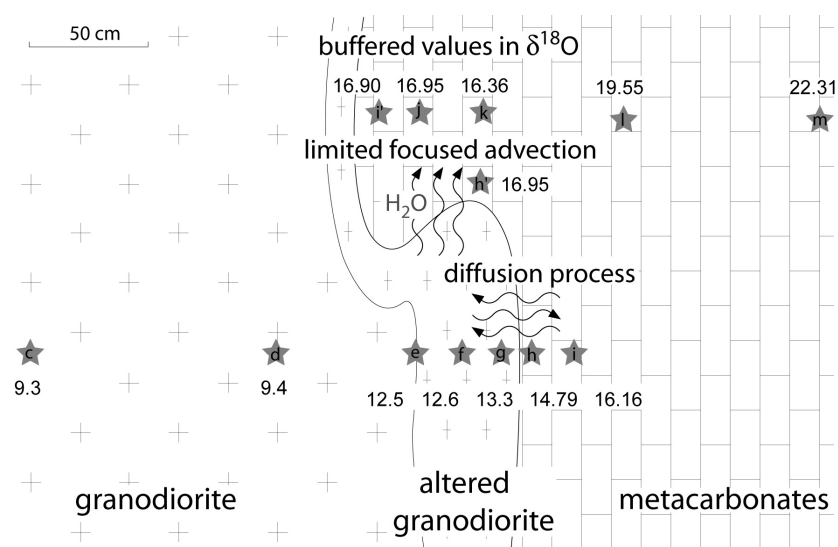
- Differences between external and septa contacts

Infiltration of fluids is required to explain skarn development far from granite-metacarbonate contact zones (Valley, 1986; Ferry, 1991; Ferry, 1994; Buick and Cartwright, 2000; Baumgartner and Valley, 2001; Ferry et al., 2002). In the Quérigut complex, the skarn width is greater in external contacts than at septa contact. For example, Grt-bearing metacarbonates are present at about 200 m away from external Pailhères contact while skarn thickness does not exceed 10 cm in most of the studied septa. This suggests more fluid flow along external contacts compared to septa contacts.

The different isotopic features observed on both external and septa contact zones denote two different mechanisms of skarn formation. External contact metacarbonates exhibit  $\delta^{18}\text{O}$  values buffered at about 13.5 to 14 ‰ for calcite content lower than 60 % (Figure 45 B). This large scale buffering effect in metacarbonate can be interpreted as a consequence of the infiltration of large quantities of fluid. To get information on the O isotopic composition of the fluid source, one can calculate the  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  in equilibrium with such a calcite ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}} = 13.5 - 14 \text{ ‰}$ ), at a temperature in the range 500-600°C, using the Cal-H<sub>2</sub>O fractionation factors of Zheng (1999) and O'Neil et al. (1969). The calculated values of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  range from 11.8 to 14.5 ‰. At 500-600°C, water in equilibrium with Quérigut granitoids ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}} = 9.9 \text{ ‰}$ , average of 8 values (GrC 1 to 7 and GrC 10), Tableau 4) would exhibit a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  value close to 10 ‰, assuming that a granitic rock can be considered as feldspar in the O isotope system and that feldspar-H<sub>2</sub>O isotope fractionation are close to zero at high temperatures. The discrepancy between calculated  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  from the skarn and the granitoid excludes an exclusively magmatic origin for the externally-derived fluid. The  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  values between 11.8 and 14.5 ‰ are compatible with a metamorphic origin for the invading fluid. Such a fluid may be produced through metamorphic reactions at deeper crustal levels. The metamorphic origin is consistent with two observations. Firstly, skarns located at external contacts have quite low  $\delta^{13}\text{C}$  values, below the field of residual carbonates after decarbonation (Figure 45 A). These low  $\delta^{13}\text{C}$  values are thus the result of decarbonation process plus exchange with an externally-derived low  $\delta^{13}\text{C}$  carbon component. The best candidate for a  $\delta^{13}\text{C}$  alteration is CO<sub>2</sub> derived from rich organic matter lithologies ( $\delta^{13}\text{C}$  of organic matter is typically about -25 ‰). In the studied area, Cambro-Ordovician metapelites from the basement (Letierrier, 1972; Marre, 1973; Aparicio, 1975; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Aubry, 1999; Monnot, 1999) are well known for their organic contents. Secondly, the Quérigut skarns are unmineralized, which is the sign of input of metamorphic waters along the contact (Meinert, 1992). In detail, there is a slight difference between the two external contacts skarns: the average of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$  values at Puyvalador (South, Figure 41) is closed to 14.4 ‰, while the average of  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$  values at Pailhères (North) is closed to 13.6 ‰. The difference between the two profiles can be due to either slight different fluid sources or a different temperature of fluid-rock interaction. A temperature about 70-90°C higher at Pailhères than at Puyvalador is enough to explain the O isotope difference between both situations (O'Neil et al., 1969; Zheng, 1999).

Within septa, a progressive decrease in  $\delta^{18}\text{O}$  values is obvious towards the contacts with granitic rocks (Figure 46, Tableau 4). This argues for a diffusive exchange process between the two different rock types. The general shape of O isotope profiles across the contact can be interpreted as diffusion profile. The O isotopic alteration of septa is limited to the first two meters from the contact with granitic rocks (Figure 46, Tableau 4). Such a distance of alteration implies the existence of an interconnected fluid phase, as fluid-absent conditions would have limited diffusive exchange to only a few centimetres even at high temperatures (Nagy and Parmentier, 1982; Cole and Ohmoto, 1986; Valley, 1986; Valley, 2001). The skarn formation process probably induced a transient increase in porosity that enhanced permeability (e.g. Rumble et al., 1982; Marchildon and Dipple, 1998). This process allowed

fluids originated from the intrusive granitoids to flow into metacarbonates. Indeed, the location of the inflection points of O diffusion-like profiles on the septa side suggests limited but significant input of fluid derived from the granite within metacarbonates. This fluid must be H<sub>2</sub>O-rich since epidote crystallized within skarns. In one outcrop (Figure 48), some skarn values are somewhat buffered above a curved contact zone. This particular contact zone may have drained higher amount of aqueous fluid phase derived from the granite. This buffering shows that some fluid flow occurred parallel to the septa contact. Nevertheless, the limited extent of this buffered zone and the lack of skarn development argues for rather limited time-integrated fluid fluxes in a direction parallel to septa contacts.



**Figure 48.** Sketch of the  $\delta^{18}\text{O}$  profile from Quériguit (contact between granodiorite and metacarbonates). The peculiar shape of this contact could have focused some fluid advection above the curved zone and thus have buffered the  $\delta^{18}\text{O}$  values ( $\delta^{18}\text{O} = 16.90$  to  $16.95$  ‰) of samples M169 h', i' and j.

In this scenario where isotopic alteration mainly results from diffusional exchange through a granitic fluid phase, decarbonation plays a limited role in controlling the  $\delta^{18}\text{O}$  values of metacarbonates. This is consistent with the fact that at a given content of calcite, the  $\delta^{18}\text{O}$  fluctuation is rather large (Figure 45 B). For example, at 50 wt % calcite, the  $\delta^{18}\text{O}$  range is about 8 ‰.

$\delta^{13}\text{C}$  values of septa metacarbonates are well bracketted by the calculated theoretical decarbonation curves, sample M39b being the only exception (Figure 45 A). This suggests that decarbonation can be the only process involved in  $\delta^{13}\text{C}$  alteration. No C-bearing input of fluid derived from granitic rocks is required to explain the C isotope variation in septa. Decarbonation processes are enhanced by the influx of water into metacarbonates, which has the effect of lowering the  $X_{\text{CO}_2}$  of the intergranular fluid and/or brings chemical species in solution (e.g. silica).

Moreover, in metacarbonate septa, mass-balance calculations show a progressive CaO, Sr and CO<sub>2</sub> decreases accompanied by a progressive volume loss (up to 80 %) from two metres toward the contact. These chemical mass-transfers and volume change result from two different processes: decarbonation and dissolution reactions. During the calcite dissolution, the other chemical elements, constitutive of other mineral phases, remain immobile and concentrate passively. These observations imply no chemical mass-transfer from the granite or from external fluid circulations in metacarbonate septa. Thus, mass-balance results also argue for the absence of externally derived fluid input in metacarbonate septa. Only on few centimetres, in the massive exoskarn zone, the formation of metamorphic minerals (as Grt, Wo, Ves, Ep) during decarbonation reactions, implies high X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> values: a limited input of aqueous fluid, from the granitic rocks, is required to explain these metamorphic assemblages.

To summarize, we suggest that external skarns developed through the advection of large amount of metamorphic aqueous fluid (with a minor low- $\delta^{13}\text{C}$  CO<sub>2</sub> component) and associated decarbonation. In contrast, septa skarn formation is mainly controlled by diffusion between granitic rocks and metacarbonates with a limited flux of fluids derived from the granitic rocks, which also promoted decarbonation in the carbonate septa.

- Differences between septa profiles

In the septa profiles (Figure 46), the intensity isotopic alteration and the distance at which it occurred are more important in metacarbonates in contact with granodiorite (SiO<sub>2</sub> about 60 %) than in metacarbonates in contact with granite (SiO<sub>2</sub> = 72 %). Two parameters can be invoked to explain this feature: the difference in the temperature of intrusion emplacement and, the most important process, the difference in the size of the intrusions. As diffusion is a thermally enhanced process, one can reasonably expect that oxygen diffusion was more effective in metacarbonates in contact with granodiorites than with the granite because of its higher temperature of emplacement. Secondly, the granite intrusive is a metre wide dyke whereas granodiorites are large intrusive bodies from which a larger amount of heat can be released. Thermal decay and the time span for diffusive exchange are then shorter in the granite-metacarbonate system than in the granodiorite-metacarbonate one. Despite the fact that granitic magmas may contain higher amounts of dissolved fluids than granodioritic ones, and thus may liberate significant fluid volume at the time of crystallisation, small size of the granitic dyke precludes a clear evaluation of this parameter.

## Acknowledgments

We thank Adélie Delacour for her help during field sampling, Jean Cornichet for his help during analytical sessions, Serge Fourcade for helpful discussions and Philippe Goncalves for his constructive remarks. Substantial funding by the B.R.G.M. and analytic facilities at the I.M.P.-Lausanne (H. R. Pfeifer Laboratory) are gratefully acknowledged. M. P. Roberts and an anonymous reviewer are thanked for their constructive and helpful reviews.

## References

- Aparicio, M. 1975. Métamorphisme et déformation au contact d'un massif plutonique : l'encaissant du complexe de Quérigut. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paul Sabatier, Toulouse.
- Aubry, A. 1999. Etude pétrologique, structurale et métamorphique de la bordure ouest du pluton de Quérigut (Ariège, France). Diplôme, Université de Neuchâtel.
- Baumgartner, L. P. & Valley, J. W. 2001. Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow. In: Valley, J. W. & Cole, D. R. (eds) Stable Isotope Geochemistry. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 43, 415-467.
- Bottinga, Y. 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33, 49-64.
- Bowman, J. R., O'Neil, J. R. & Essene, E. J. 1985. Contact skarn formation at Elkhorn, Montana. II: Origin and evolution of C-O-H skarn fluids. *American Journal of Science*, 285, 621-660.
- Buick, I. S. & Cartwright, I. 2000. Stable isotope constraints on the mechanism of fluid flow during contact metamorphism around the Marulan Batholith, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, 291-295.
- Buick, I. S. & Cartwright, I. 2002. Fractured-controlled fluid flow and metasomatism in the contact aureole of the Marulan Batholith (New South Wales, Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, 733-749.
- Cartwright, I., Buick, I. S. & Mass, R. 1997. Fluid flow in marbles at Jervois, central Australia : oxygen isotope disequilibrium and zoning produced by decoupling of mineralogical and isotopic resetting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128, 335-351.
- Cartwright, I. & Valley, J. W. 1991. Steep oxygen-isotope gradients at marble-metagranite contacts in the northwest Adirondack Mountains, New York, USA: products of fluid-hosted diffusion. *Earth and Planetary Science Letters*, 107, 148-163.
- Cerling, T. E. 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 71, 229-240.



Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27, 43-52.

Cole, D. R. & Ohmoto, H. 1986. Kinetics of isotopic exchange at elevated temperatures and pressures. In: Valley, J. W., Taylor, H. P. & O'Neil, J. R. (eds) *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 16, 41-90.

Cook, S. J., Bowman, J. R. & Forster, C. B. 1997. Contact metamorphism surrounding the Alta stock : Finite element model simulation of heat and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  mass-transport during prograde metamorphism. *American Journal of Science*, 297, 1-55.

Debon, F., Enrique, P. & Autran, A. 1996a. Magmatisme hercynien. In: Chiron, J. C. (eds) *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées*. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, 361-499.

Debon, F., Enrique, P. & Autran, A. 1996b. Magmatisme hercynien. In: Barnolas, A. & Chiron, J. C. (eds) *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées*. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, 1, 361-499.

Ferry, J. M. 1991. Dehydration and decarbonation reactions as a record of fluid infiltration. In: Kerrick, D. M. (eds) *Contact metamorphism*. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 26, 351-393.

Ferry, J. M. 1994. Role of fluid flow in the contact metamorphism of siliceous dolomitic limestones. *American Mineralogist*, 79, 719-736.

Ferry, J. M. & Dipple, G. M. 1991. Models for coupled fluid flow, mineral reaction and isotopic alteration during contact metamorphism : The Notch Peak aureole (Utah). *American Mineralogist*, 77, 577-591.

Ferry, J. M., Wing, B. A., Penniston-Dorland, S. C. & Rumble, D. 2002. The direction of fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks: new data for the Monzoni and Predazzo aureoles, northern Italy, and a global review. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142, 679-699.

Gerdes & Valley, J. W. 1994. Fluid flow and mass transport at the Valentine wollastonite deposit, Adirondak Mountains, New York State. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 589-608.

Giletti, B. J. 1986. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 77, 218-228.

Guitard, G., Vielzeuf, D. & Martinez, F. 1996. Métamorphisme hercynien. In: Barnolas, A. & Chiron, J. C. (eds) *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées*. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, 1, 501-584.

Holland, T. J. B. & Powell, R. 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, 309-343.

Kretz 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68, 277-279.

Leterrier, J. 1972. Etude pétrographique et géochimique du massif de Quérigut (Ariège), France. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Nancy I.

- Marchildon, N. & Dipple, G. M. 1998. Irregular isograds, reaction instabilities, and the evolution of permeability during metamorphism. *Geology*, 26, 15-18.
- Marre, J. 1973. Le complexe éruptif de Quérigut : Pétrologie, structurologie, cinématique de mise en place. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paul Sabatier.
- McCrea, J. M. 1950. On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal Chem Phys*, 18, 849-857.
- Meinert, L. D. 1992. Skarns and skarn deposits. *Geosciences Canada*, 19, 117-134.
- Monnot, P. 1999. Etude géologique dans la région de la montagne de Gargaillet : Lithostratigraphie, structures et métamorphisme de l'encaissant au contact de la bordure septentrionale du massif de Quérigut (Pyrénées orientales françaises, Aude et Ariège), Diplôme de l'Université de Neuchâtel.
- Nabelek, P. I. 1991. Stable isotope monitors. In: Kerrick, D. M. (eds) Contact metamorphism. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 26, 395-435.
- Nabelek, P. I., Labotka, T. C. & C., R.-N. 1992. Stable isotope evidence for the role of diffusion, infiltration and local structure on contact metamorphism of calc-silicate rocks at Notch Peak, Utah. *Journal of Petrology*, 33, 557-583.
- Nagy, K. L. & Parmentier, E. M. 1982. Oxygen isotopic exchange at an igneous intrusive contact. *Earth and Planetary Science Letters*, 59, 1-10.
- O'Neil, J. R., Clayton, R. N. & Mayeda, T. K. 1969. Oxygen isotope fractionation of divalent metal carbonates. *Journal Chem Phys*, 51, 5547-5558.
- Roberts, M. P., Pin, C., Clemens, J. D. & Paquette, J.-L. 2000. Petrogenesis of mafic to felsic plutonic rock associations : the calc-alkaline Quérigut complex, French Pyrenees. *Journal of Petrology*, 41, 809-844.
- Rumble, D., Ferry, J. M., Hoering, T. C. & Boucot, A. J. 1982. Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. *American Journal of Science*, 282, 886-919.
- Takeno, N. 1994. Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut (Pyrénées Orientales, France) : géochimie des éléments traces et modélisation des transferts de matière. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France.
- Taylor, B. E. & O'Neil, J. R. 1977. Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63, 1-49.
- Toulhoat, P. 1982. Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) des skarns du Quérigut, comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.
- Turner, D. R. & Bowman, J. R. 1993. Origin and evolution of skarn fluids, Empire zinc skarns, Central Mining District, New Mexico, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 8, 9-36.
- Valley, J. W. 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: Valley, J. W., Taylor, H. P. & O'Neil, J. R. (eds) Stable isotopes in high temperature geological processes. Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 16, 445-489.
-

Valley, J. W. 2001. Stable isotope thermometry at high temperatures. In: Valley, J. W. & Cole, D. R. (eds) Stable Isotope Geochemistry. Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 43, 365-413.

Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G. A. F., Diener, A., Ebner, S. & Godderis, Y. 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. Chemical Geology, 161, 59-88.

Zheng, Y.-F. 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 1079-1091.

Zheng, Y.-F. 1993b. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. Earth and Planetary Science Letters, 120, 247-263.

Zheng, Y.-F. 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. Geochemical Journal, 33, 109-126.

### 3. Calculs des rapports infiltration/diffusion

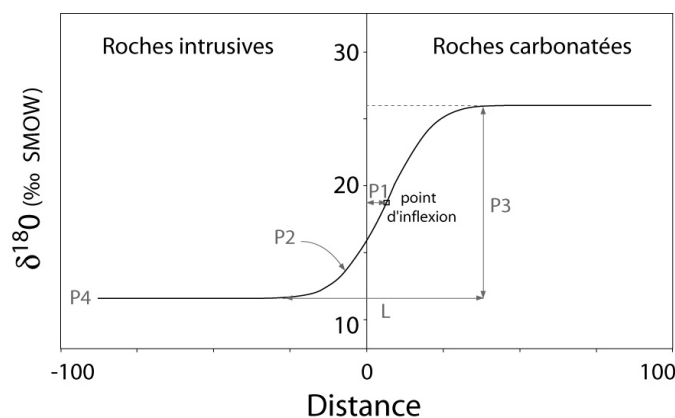
Nous avons vu dans le paragraphe précédent que la diffusion est le processus dominant pour expliquer les circulations de fluides entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives. Ce processus de diffusion est seulement accompagné d'une légère infiltration de fluides magmatiques à l'intérieur des métacarbonates. L'objectif de ce paragraphe est de quantifier les rapports infiltration/diffusion afin de confirmer les conclusions précédemment émises.

#### 3.1 Définition du nombre de Peclet

Dans chaque profil étudié, le rapport infiltration/diffusion a été calculé afin de vérifier la dominance des processus de diffusion entre les septa métacarbonatés et les roches granitiques. Le nombre de Peclet ( $N_{Pe}$ ) est une variable de transport sans dimension qui donne le rapport de l'infiltration sur la diffusion dans la phase fluide (Bear, 1972; Bowman and Willett, 1991; Baumgartner and Valley, 2001). Le nombre de Peclet ( $N_{Pe}$ ) se définit comme suit :

$$N_{Pe} = v_p L / D$$

$v_p$  correspond à la vitesse de pore du fluide ( $m.s^{-1}$ ) et  $D$  correspond à la diffusion moléculaire dans la phase fluide ( $m^2.s^{-1}$ ).  $L$  est une distance de transport ( $m$ ) caractéristique du processus opérant. Dans le cas présent,  $L$  correspond à la longueur sur laquelle s'effectuent les altérations isotopiques entre les septa métacarbonatés et les granitoïdes. Le transport est dominé par des processus d'infiltration lorsque le nombre de Peclet est grand ( $N_{Pe} \gg 1$ ) et par des processus de diffusion lorsque le nombre de Peclet est faible ( $N_{Pe} < 1$ ) (Gerdes et al., 1995; Baumgartner and Valley, 2001).



**Figure 49.** Schéma explicatif illustrant un profil isotopique en oxygène entre des roches carbonatées et des roches intrusives où apparaissent les différents paramètres nécessaires au calcul du nombre de Peclet. Pour plus d'informations, voir le texte.

### 3.2 Le programme ISOfit

Le programme ISOfit, mis au point par L. Baumgartner (Université de Lausanne, Suisse), permet de relier les données isotopiques à une équation de transport à une dimension (1D). L'équation est la suivante :

$$\delta(i) = P3 * \operatorname{erf} [ (x-P1) / (2 * \operatorname{sqrt}(P2)) ] + P4$$

avec  $\delta(i)$  = signature isotopique de l'isotope i (ici O ou C)

$$P1 = v_p * t$$

$$P2 = D * t$$

$$P3 = \delta(i)_{\max} - \delta(i)_{\min}$$

$$P4 = \delta(i)_{\min}$$

$$x = \text{distance (cm)}$$

t est le temps (s).  $\delta(i)_{\max}$  et  $\delta(i)_{\min}$  correspondent à la signature  $\delta^{13}\text{C}$  ou  $\delta^{18}\text{O}$  des protolithes carbonaté et granitique, respectivement. Ces protolithes, suffisamment éloignés de la zone de contact pour ne pas être affectés par les processus liés au métamorphisme de contact, doivent présenter leurs rapports isotopiques initiaux sédimentaires et magmatiques, respectivement.

Le programme ISOfit, après calculs itératifs, donne une solution pour  $P1 = v_p * t$  et  $P2 = D * t$ . Ceci permet alors de calculer le nombre de Peclet pour chaque profil étudié :

$$N_{Pe} = (v_p * L) / D = (v_p * t * L) / (D * t)$$

L'incertitude sur  $N_{Pe}$  est :

$$\sigma_{N_{Pe}} / N_{Pe} * 100 = \sqrt{((\sigma_{P1} / P1 * 100)^2 + (\sigma_{P2} / P2 * 100)^2) + \sigma_x^2}$$

d'où

$$\sigma_{N_{Pe}} = (\sqrt{((\sigma_{P1} / P1 * 100)^2 + (\sigma_{P2} / P2 * 100)^2) + \sigma_x^2}) * N_{Pe} / 100$$

avec  $\sigma_{P1}$ ,  $\sigma_{P2}$  et  $\sigma_x$  les incertitudes sur  $P1$ ,  $P2$  et  $x$ , respectivement.

### 3.3 Résultats et discussion

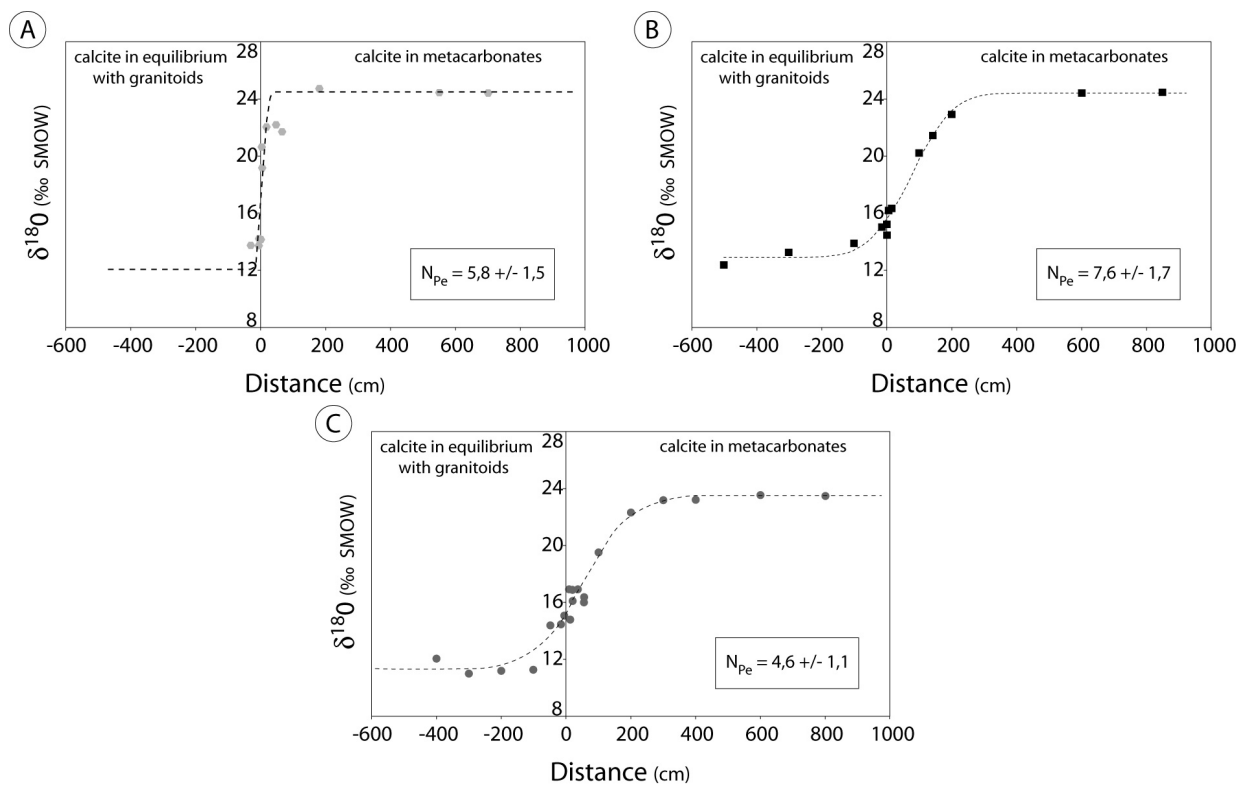
Les calculs ont été effectués sur chacun des trois profils en oxygène obtenus entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6 et la Figure 50.

Les valeurs obtenues pour le nombre de Peclet sont comprises entre  $4,6 \pm 1,1$  et  $7,6 \pm 1,7$ . Ces valeurs, légèrement supérieures à 1, indiquent une forte influence des processus de

diffusion par rapport aux processus d'infiltration et ceci pour les trois profils étudiés. Les fronts isotopiques se situent tous du côté des métacarbonates indiquant une infiltration d'H<sub>2</sub>O magmatique au sein des septa. En comparant la distance de l'infiltration isotopique par rapport au contact à la distance sur laquelle s'opère l'altération isotopique en oxygène (L), on constate que les fronts isotopiques sont peu décalés au sein des septa indiquant là encore un rôle prépondérant des mécanismes de diffusion.

Profils	P1 = v*t	P2 = D*t	L (cm)	Front isotopique (cm)	N <sub>Pe</sub>
Laurenti bas granite	5,72 ± 0,86	69,1 ± 14,5	70	6	5,8 ± 1,5
Laurenti bas granodiorite	76,4 ± 8,7	5210 ± 1000	520	78	7,6 ± 1,7
Laurenti haut granodiorite	54,8 ± 6,9	7130 ± 1430	600	53	4,6 ± 1,1

**Tableau 6.** Nombre de Peclet calculé pour chacun des trois profils en oxygène établis au niveau des zones de contact entre des septa métacarbonatés et des roches intrusives. Le front isotopique correspond à la distance sur laquelle s'opère une altération isotopique liée à un processus d'infiltration. Cette distance est calculée par rapport à la zone de contact.



**Figure 50.** Evolution des valeurs  $\delta^{18}O$  de la calcite des septa métacarbonatés et d'une calcite en équilibre avec les roches granitiques à 500°C pour les profils Laurenti bas granite (A), Laurenti bas granodiorite (B) et Laurenti haut granodiorite (C) (pour plus d'informations voir Figure 46B). La courbe, reliant les données, correspond à une solution de l'équation de transport à 1D du programme ISoFit, pour chacun des profils considérés.

Le profil Laurenti bas granite, qui concerne le contact entre un septum et un filon granitique large de 75 cm, présente une altération isotopique moins étendue que celles observées sur les profils Laurenti bas granodiorite et Laurenti haut granodiorite, qui concernent des contacts entre des septa et des corps granodioritiques décamétriques. Ceci est à relier aux conclusions précédemment faites : le filon granitique (1) présente une température de mise en place plus faible et (2) libère une quantité de chaleur beaucoup plus faible en raison de sa faible extension.

#### **4. Conclusions**

L'étude des circulations fluides, par une approche des isotopes stables de l'oxygène et du carbone, met en évidence deux systèmes distincts au niveau des zones de contact entre des roches métacarbonatées et des roches d'origine magmatique au niveau du complexe de Quérigut. Le premier système, concernant les zones de contact entre l'encaissant métasédimentaire et des roches intrusives, révèle un système ouvert aux circulations de fluides extérieurs avec des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  tamponnées entre 13,5 et 14 ‰. Ces observations suggèrent l'infiltration et l'advection de fluides aqueux d'origine métamorphiques pauvres en  $\text{CO}_2$ . Le deuxième système, concernant des zones de contact entre des septa métacarbonatés et des roches intrusives, révèle un système fermé aux arrivées de fluides extérieurs. L'évolution des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  suit une évolution expliquée uniquement par des processus de décarbonatation. Les profils isotopiques en oxygène indiquent la prépondérance des processus de diffusion entre les deux réservoirs avec une légère infiltration localisée de fluides magmatiques au sein des septa (< 1m au contact).

Les zones de contact entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives apparaissent donc simplifiées avec la présence de processus de diffusion entre ces deux réservoirs à géochimie contrastée. L'étude des transferts de matière va donc s'intéresser à ce système fermé à l'arrivée de fluide extérieur et donc de matière extérieure. Tous les transferts de matière seront uniquement dus soit à des échanges entre ces deux réservoirs soit à des évolutions chimiques au sein de chaque réservoir en relation avec les conditions présentes lors de l'épisode de métamorphisme de contact.





## **4<sup>ème</sup> Partie**

### **Transferts de matière et changements de volume associés lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées.**

***Objectif**: Quantifier les transferts de matière lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives dans un système fermé aux arrivées extérieures de fluide et de matière.*

- **4ème Partie** - Transferts de matière et changements de volume associés lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées.

---

## **1. Introduction**

### **1.1 Introduction générale sur les transferts de matière**

Les transferts de matière à une échelle supérieure au centimètre impliquent la présence d'une phase fluide. Dans les roches, les transferts de matière associés à la présence de fluides peuvent se décomposer en deux étapes : (1) l'interaction entre les fluides et les minéraux avec la présence de phénomènes de dissolution, cristallisation et réactions métamorphiques et (2) le transport en solution des éléments chimiques par le fluide. Pour un fluide stationnaire, le processus de transfert de matière mis en jeu est la diffusion avec une échelle de transfert courte (échelle centimétrique). Pour un fluide mobile, les processus de transfert de matière mis en jeu sont l'advection ou la dispersion hydrodynamique avec une échelle de transfert longue (jusqu'à plusieurs kilomètres). Les transferts de matière aboutissent alors à des évolutions minéralogiques, géochimiques et volumique et/ou massique de la roche initiale.

Les bilans de matière consistent à quantifier les variations chimiques ou modales et les variations de masse d'un échantillon modifié suite à divers processus géologiques en comparant cet échantillon modifié à un protolithe préservé de toute modification. Il existe différentes méthodes de calculs de bilan de masse tirés des travaux de Gresens (1967) et modifiés pour améliorer le traitement des données, la lecture des diagrammes et l'interprétation des résultats (Grant, 1986; Brimhall and Dietrich, 1987; Potdevin and Marquer, 1987; Brimhall et al., 1988; Ague, 1994; Baumgartner and Olsen, 1995). Lors des calculs de bilan de matière, plusieurs conditions sont à vérifier. Tout d'abord, il faut s'assurer que les transferts de matière sont contemporains de l'épisode géologique étudié et ne proviennent pas de phénomènes plus tardifs telle que l'altération météorique. De même, il faut s'assurer que les roches étudiées sont initialement de même composition chimique que le protolithe qui représente l'état initial des roches modifiées.

Lors des calculs de bilans de matière, il faut réussir à identifier un ou plusieurs éléments chimiques qui restent immobiles lors de l'épisode géologique étudié afin que ces éléments immobiles servent de référence pour pouvoir (1) identifier les éléments mobiles et (2) quantifier les variations chimiques de ces éléments mobiles. Le choix d'un mauvais élément immobile peut aboutir à conclure à des processus opposés de ceux réellement subis par le système étudié. Par exemple, en considérant un élément x mobile (1<sup>er</sup> cas) ou immobile (2<sup>ème</sup> cas), les calculs peuvent aboutir au même résultat mais avec des processus et des quantifications des transferts de matière opposés (Figure 51). Il est donc primordial de bien identifier les éléments immobiles des éléments mobiles lors des calculs de transferts de matière.

Les bilans de transferts de matière ne concernent pas uniquement les variations chimiques entre une roche modifiée et son protolithe préservé mais également les changements de masse (changements de volume et de densité) : « The actual gains and losses that take place in

metasomatic alterations cannot be obtained without a knowledge of the relationship between composition changes and volume changes that accompany the process » (Gresens, 1967). Certains travaux ont considéré les processus de transfert de matière comme des processus isovolumiques. Or, si des départs ou des arrivées de matière interviennent dans le système étudié, ils seront à l'origine de changements de volume et/ou de densité (dus à des phénomènes de dissolution, de précipitation ou de la stabilisation de nouveaux assemblages minéralogiques présentant des densités différentes). La variation de volume, tout comme la détermination des éléments immobiles, est importante et doit être déterminée afin de ne pas conclure à des résultats opposés de ceux réellement subis par le système (Figure 51).



**Figure 51.** Illustration de l'importance à bien considérer la mobilité ou l'immobilité des éléments chimiques ainsi que les variations de volume lors des calculs de transferts de matière. 1<sup>er</sup> cas : l'élément x est mobile et l'élément y est immobile. L'élément x arrive dans le système étudié entraînant un gain de volume. 2<sup>ème</sup> cas : l'élément x est immobile et l'élément y est mobile. L'élément y quitte le système étudié entraînant une perte de volume. Ces deux processus opposés aboutissent aux mêmes résultats.

## 1.2 Transferts de matière lors du métamorphisme régional

Le métasomatisme apparaissant lors d'épisodes de métamorphisme régional a fait l'objet de nombreuses études. Ces travaux ont révélé de fortes évidences pour des transferts de matière des éléments majeurs et traces conduits par des circulations fluides.

Le métamorphisme régional, apparaissant dans des formations pélitiques, a pourtant longtemps été regardé comme un processus isochimique du point de vue des éléments majeurs (voir revue dans Ague, 1994). Seuls des pertes de fluides et le mouvement de certains éléments traces ont été signalés. Or, des flux de fluides à grande échelle ont été rapportés lors d'épisodes de métamorphisme (Rumble et al., 1982; Chamberlain and Rumble III, 1988;

Ferry, 1988; Ferry, 1991). Nous savons actuellement que les fluides (en particulier les fluides magmatiques) sont de bons vecteurs pour les transferts de matière et le métasomatisme (Ferry, 1991). Ague (1991; 1994) est le premier à signaler des transferts de matière importants accompagnés de changements de volume dans des formations pélitiques. Les éléments chimiques considérés comme immobiles dans ces études sont Al et Ti ( $\pm$  Zr, Cr et Nb) en raison de leur faibles solubilités dans des fluides pauvres en CO<sub>2</sub> (Ague, 1991). Ses résultats aboutissent à conclure à une perte de masse et de volume atteignant jusqu'à 30% du volume et de la masse du système initial lors du métamorphisme progressif des conditions du faciès schiste vert à celui des amphibolites. Ces transferts de matière seraient principalement dus aux pertes enregistrées en silice. D'autres éléments chimiques, tels que Ca, Na et K apparaissent également très mobiles. Les éléments considérés immobiles (Al et Ti) seraient alors concentrés de façon passive suite aux départs des éléments mobiles. En comparant des zones renfermant du grenat, du staurotide et du disthène dans des pélites alumineuses, Ague (1994) indique des évolutions physicochimiques qui s'accroissent lorsque le grade métamorphique augmente. La perte de volume augmente de façon graduelle en passant de la zone à grenat à celle à disthène avec des pertes de  $12 \pm 10 \%$  à  $28 \pm 6 \%$  ( $\pm 2\sigma$ ) du volume initial. De nombreux éléments chimiques apparaissent mobiles avec des gains en Mn, Zn, K et Ba et des pertes en Si, P et Na. Les pertes de masse en silice augmentent depuis  $15 \pm 17 \%$  à  $38 \pm 9 \%$  vers les zones à kyanite ( $\pm 2\sigma$ ).

Lors du métamorphisme régional affectant des formations carbonatées, l'augmentation du grade métamorphique aboutit à la libération de CO<sub>2</sub> (Tracy et al., 1983; Ague and van Haren, 1996; Ague, 2000; Ague, 2003). Ague (2003) indique que la perte des volatils approche 90 % dans les faciès de haut grade en comparaison de ceux de faible grade. Ces fortes pertes en volatils impliquent des flux de fluides importants qui percolent au sein des roches. Ces percolations sont souvent associées à des transferts de matière avec, par exemple, la perte de Na et K (Ferry, 1982; Ferry, 1994), la perte ou le gain de Na et K à l'échelle locale (Ferry and Dipple, 1992), la perte en K, Rb, Sr et Ba (Ague and van Haren, 1996). La formation de zones calc-silicatées, riches en diopside, amphibole et clinozoïsite/zoïsite au sein des formations carbonatées, est expliquée par l'action d'importants processus métasomatiques. Ces processus font souvent intervenir des pertes en Ca, K et Na et la mobilité de Si, Fe et Mg (Vidale, 1969; Thompson, 1975; Brady, 1977; Tracy et al., 1983; Ague, 2003). Ague (2003) indique que les formations calc-silicatées résultent de réactions métasomatiques avec trois processus différents : (1) l'arrivée de Al et Si (souvent Fe) ; (2) la destruction de la calcite ; (3) la perte de Ca et des volatils (principalement CO<sub>2</sub>). Dans les veines riches en diopside, les pertes de volume atteignent 20 à 30 %.

Ainsi, les transferts de matière semblent très importants lors du métamorphisme régional, en particulier ceux observés dans des formations carbonatées, et aboutissent à de fortes pertes de volume.

### 1.3 Transferts de matière lors du métamorphisme de contact

Le métamorphisme de contact entre des roches carbonatées et des roches intrusives silicatées, de par leur fort contraste géochimique, a fait l'objet de nombreuses études sur les transferts de matière. Souvent, au contact direct avec les roches intrusives, des skarns et des zones riches en minéraux calc-silicatés (zones riches en diopside, amphibole et clinozoïsite/zoïsite) se développent au sein des formations carbonatées.

Les circulations fluides à l'intérieur des auréoles de contact et contemporaines du métamorphisme font intervenir des flux différents selon la zone étudiée (Ferry et al. (2002) et cf. 3<sup>ème</sup> Partie). Cependant, de nombreuses zones de contact ont enregistré des circulations importantes à l'intérieur de formations carbonatées pouvant conduire à des réactions chimiques et minéralogiques faisant intervenir des transferts de fluide et de matière. Actuellement, l'interprétation fournie pour expliquer la présence de zones skarnifiées fait intervenir des processus métagénétiques (Vidale, 1969; Thompson, 1975; Brady, 1977; Tracy et al., 1983; Meinert, 1992; Holness, 1997; Holness, 2000; Ague, 2003; Cui et al., 2003; Abu El-Enen et al., 2004). Dans une étude récente, Abu El-Enen et al. (2004) indiquent une immobilité de Ca et Sr et une augmentation des teneurs en Si, Al, Fe, Mg, Ti, C, Cr, Y et Zr lors du métamorphisme de contact entre un sill de dolérite intrusif à l'intérieur d'une formation constituée de calcaires purs. Ces augmentations sont attribuées à des processus métagénétiques avec l'arrivée de ces éléments chimiques depuis la roche intrusive vers les roches carbonatées. Lors de cet épisode, aucun changement de volume n'a été enregistré.

La présente étude porte sur la quantification des transferts de matière au sein de formations carbonatées sédimentaires et de formations plutoniques silicatées. Ces transferts de matière font suite à un épisode de métamorphisme de contact entre des septa métacarbonatés emprisonnés à l'intérieur de roches intrusives. En raison du caractère clos des systèmes étudiés vis à vis des circulations fluides extérieures et donc des arrivées de matière extérieures (cf. 2<sup>ème</sup> partie), le système se voit simplifié pour l'étude des transferts de matière. Les transferts enregistrés ne pourront donc provenir que de transferts au sein des métacarbonates et des roches intrusives ou résultant de l'interaction de ces deux formations.

## **2. Analyses chimiques majeurs et traces**

Les études de quantification des transferts de matière concernent les profils Laurenti bas granodiorite, Laurenti haut et Estagnet effectués dans les roches intrusives ainsi que les profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite effectués dans les septa métacarbonatés. Les analyses chimiques des échantillons étudiés sont présentées en Annexe 8.

### **3. Caractérisation de l'état de référence**

#### **3.1 Importance de bien caractériser l'état de référence**

Les études portant sur les quantifications des transferts de matière impliquent de bien définir l'état de référence c'est-à-dire de bien définir le protolithe du point de vue de sa composition chimique initiale. En effet, la quantification des transferts de matière consiste à comparer la composition chimique d'une roche modifiée par rapport à ce protolithe non modifié. Ce protolithe doit donc représenter l'état initial de la roche modifiée avant l'intervention de tout processus de transferts de matière.

#### **3.2 Etat de référence dans les septa métacarbonatés**

L'encaissant sédimentaire du massif de Quérigut est constitué de différents dépôts de nature essentiellement pélitique et carbonatée (cf. I.3.2). Ces différents niveaux sédimentaires se retrouvent au sein des septa sédimentaires emprisonnés à l'intérieur des roches intrusives. Pour l'étude des transferts de matière, seuls les septa de nature carbonatée ont été étudiés. Ces septa ont été préférés de part leur fort contraste géochimique avec les roches intrusives silicatées. En effet, les variations géochimiques résultant des transferts de matière à l'interface entre deux réservoirs géochimiques contrastés, représentés d'une part par les sédiments carbonatés et d'autre part par les roches intrusives silicatées, seront plus facilement mis en évidence et pourront ainsi être quantifiés.

Au sein même des formations sédimentaires carbonatées, les faciès varient depuis des marbres impurs renfermant des lamines siliceuses d'ordre millimétrique à centimétrique (teneur en calcite < 90 % ; Annexe 8, secteur de Pailhères) vers des marbres purs constitués essentiellement de carbonates (teneur en calcite > 90 %). Les marbres purs ont été préférés pour l'étude des transferts de matière et ceci pour deux raisons distinctes : (1) leur contraste géochimique plus marqué avec les faciès plutoniques silicatés et (2) pour la facilité à caractériser un protolithe homogène.

Le protolithe servant d'état de référence pour l'étude des transferts de matière a donc été défini en moyennant la composition chimique de neuf échantillons de marbres purs : Dev4, Dev5, M27, M33, M39c, M40, M41, M44 et M58. La composition du protolithe carbonaté est donnée en Annexe 8. L'étude consiste donc à comparer la composition chimique des différents échantillons carbonatés prélevés le long des profils étudiés à la composition chimique du protolithe carbonaté afin de quantifier les transferts de matière qui apparaissent lors du métamorphisme de contact entre des roches sédimentaires carbonatées et des roches intrusives silicatées.

### 3.3 Etat de référence dans les roches intrusives silicatées

Les roches magmatiques du complexe plutonique de Quérigut ont fait l'objet de nombreuses études à l'origine d'une grande base de données géochimiques (Letierrier, 1972; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Roberts et al., 2000). Les compositions chimiques moyennes des différents faciès représentés à l'intérieur du massif sont données en Annexe 3. L'évolution magmatique des roches intrusives du complexe a été définie à l'aide de 112 analyses chimiques des éléments majeurs et 87 analyses chimiques d'éléments traces.

Les profils étudiés ont été prélevés dans des faciès granodioritiques. Tous ces profils ont été échantillonnés dans des roches plutoniques dépourvues d'enclaves basiques afin de s'assurer du caractère isotrope et homogène de la roche tout au long du profil. Pour chaque profil étudié, l'état de référence est représenté par l'échantillon situé le plus loin de la zone de contact. L'analyse chimique de l'échantillon de référence a été comparée à celles des autres roches intrusives afin de s'assurer qu'aucune modification chimique n'ait affecté cet échantillon de référence. L'appartenance des échantillons de référence à l'évolution magmatique permet de s'assurer du caractère non modifié de ces échantillons. Ces derniers représenteront donc les protolithes granodioritiques auxquels seront comparés les autres échantillons appartenant au profil et situé plus près de la zone de contact.

## **4. Transferts de matière et importantes pertes de volume associées lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées**

Ce chapitre est rédigé sous la forme d'un article scientifique.

### Résumé

D'importants transferts de matière chimique entre deux réservoirs à géochimie contrastée, représentés par des septa métacarbonatés emprisonnés au sein de roches intrusives silicatées du massif de Quérigut (Pyrénées françaises), ont été quantifiés suite à un épisode de métamorphisme de contact. Les résultats sur les bilans de matière et sur les isotopes stables ont révélé que ce système se comportait comme un système fermé vis à vis des arrivées de fluides et de matières extérieurs, bien que d'importants départs de CaO et CO<sub>2</sub> apparaissent.

Pour les roches intrusives, représentées par des roches granodioritiques, les transferts de matière se restreignent à l'intérieur d'une zone leucocrate, le plus souvent riche en feldspath potassique et quartz, qui se développe sur quelques centimètres à quelques décimètres de la



zone de contact. Cet endoskarn est caractérisé par une augmentation significative des teneurs en  $K_2O$ , Rb, Y, Ce, Nb et Ba. L'origine la plus probable pour ces éléments chimiques mobiles est la roche intrusive elle-même. Pour les septa métacarbonatés, les transferts de matière sont observés sur une distance atteignant jusqu'à deux mètres à partir de la zone de contact. Ces transferts de matière sont caractérisés par l'absence de larges échanges chimiques avec la roche intrusive. Une diminution forte et progressive des teneurs en CaO, Sr et  $CO_2$  (atteignant jusqu'à 80 à 90 %) est corrélée avec une diminution de la teneur modale en calcite. Les autres éléments chimiques, tels que  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , initialement présents dans la roche sédimentaire, se comportent comme des éléments immobiles et sont donc concentrés de façon passive. Cette évolution géochimique est achevée par : (i) des réactions de décarbonatation avec la formation de minéraux calc-silicatés et le départ de  $CO_2$  et (ii) des réactions de pression-dissolution responsables des pertes majeures en calcite. Une forte perte de volume résulte de ces processus de pertes de calcite : jusqu'à 80 % du volume initial de la roche carbonatée est perdu au contact avec les roches intrusives.

Cette étude démontre que les variations de volume doivent être prises en compte lors d'études sur les transferts de matière entre deux roches à géochimie contrastée et plus particulièrement au niveau des auréoles de contact où des carbonates sont impliqués. De plus, les fortes pertes en  $CO_2$ , lors de la formation des skarns, doivent influencer sur les bilans de matière lors des circulations de fluides riches en  $CO_2$  au-dessus des intrusions magmatiques et sur les processus de dépôts de minerais.

**Chemical mass transfer and large volume loss  
during contact metamorphism  
between metacarbonate septa and magmatic rocks :  
An example from metacarbonate septa in the Quérigut  
massif (French Pyrénées)**

Cyril Durand<sup>1\*</sup>, Didier Marquer<sup>1</sup>, Philippe Boulvais<sup>2</sup>, Michel Rossy<sup>1</sup> and Philippe Goncalves<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Département de Géosciences, EA 2642, Université de Franche-Comté, 16 Route de Gray, 25030 Besançon cedex, France

<sup>2</sup> Géosciences, UMR 6118, Université Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France

Abstract

Important chemical mass transfers between two contrasted geochemical reservoirs, granitoids and metacarbonate septa from the Quérigut massif (French Pyrénées), have been quantified during contact metamorphism. Mass-balance and stable isotopic results show that this system behaved like a closed system with respect to external fluids and chemical elements input, although important CaO and CO<sub>2</sub> output occurred.

In granitic rocks, chemical mass transfers are restricted to a leucocrate feldspathic zone (Kfs- and Qtz-rich), developed on few cm to dm close to the contact. This endoskarn is characterized by a significant increase of K<sub>2</sub>O, Rb, Y, Ce, Nb and Ba contents. The most probable origin for these mobile elements is the granitic intrusion itself. In metacarbonate septa, chemical mass transfers are observed up to two metres away from the contact zone. Mass transfers are characterized by the lack of large chemical exchanges with the granitic protolith. A strong and progressive decrease of the CaO, Sr and CO<sub>2</sub> contents (up to 80 to 90 %) is correlated with a decrease of modal calcite content. The others chemical elements, like SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, initially present in the limestone, behave like immobile elements and are

therefore passively concentrated. This geochemical evolution is achieved by: (i) decarbonation reactions with the formation of calc-silicate minerals and release of CO<sub>2</sub> and (ii) pressure-solution reactions responsible of the major calcite loss. A large volume decrease results from these calcite loss processes: up to 80 % of the initial carbonate volume is lost at the contact with granitic intrusions.

This study demonstrates that volume variations must be taken into account in mass transfer studies between contrasted rocks and especially on metamorphic contact aureoles where carbonates are involved. Furthermore, the important CO<sub>2</sub> release and volume loss during skarn formation is of importance concerning the mass balance budget of CO<sub>2</sub>-rich fluid circulations above magmatic intrusions and related economic ore deposit processes.

Key words: chemical mass transfer, skarn, metacarbonate septa, volume change, diffusion, dissolution, decarbonation.

## 4.1 Introduction

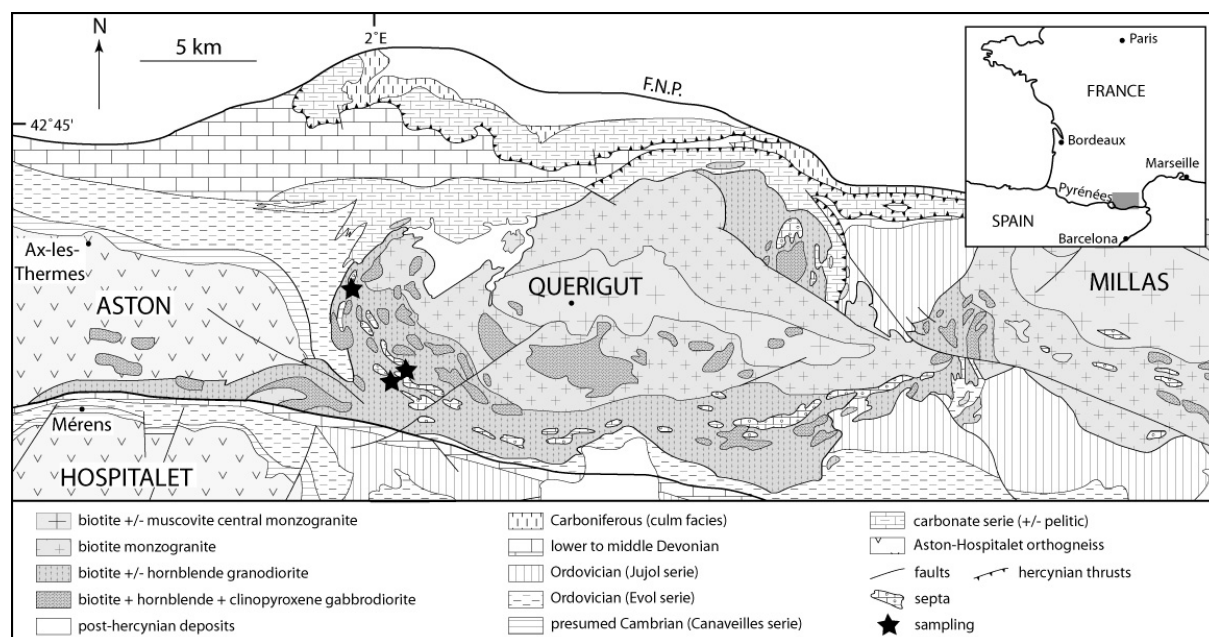
Chemical mass transfer processes associated with fluid circulations, and more particularly the role of transport mechanisms by diffusion and/or advection, are important research topics to understand the dynamics of localized metamorphism in major continental shear zones (Dipple and Ferry, 1992; McCaig, 1997) or the evolution of regional or contact metamorphism at the boundaries of magmatic intrusions (Taylor and O'Neil, 1977; Buick and Cartwright, 2002; Ferry et al., 2002). Chemical mass transfers associated with regional metamorphism have been well constrained by numerous quantitative studies during the last decades (Ferry, 1982; Ague, 1991; Ague, 1994; Ague, 1997; Ague, 2003). In references to these studies, two different chemical mass transfer processes are proposed. (i) Chemical element mobility: the mobility of numerous chemical species, as the input of K, Ba, Mn, Zn and/or the output of Si, P, K and Na, according to the different concerned studies (Ferry, 1982; Ague, 1994; Ague, 2003). (ii) Passive concentration: a residual enrichment due to the output of one or some chemical species allows to passive concentration of the other elements (example of Si removal in Ague, 1991). Fluid flows with advection processes are generally required to explain chemical mass transfers (Ague, 1991; Ague, 1994; Ague, 1997) but diffusion processes can also occurred (Ferry, 1982). These chemical mass transfers are often accompanied by losses of volatiles and, more particularly, by a CO<sub>2</sub> loss in metacarbonates which appears with increasing metamorphic grade (Ferry, 1982; Ague, 2000). During regional metamorphism, these chemical mass transfers are commonly accompanied by volume change and more particularly by volume losses up to  $28 \pm 6$  percent (Ague, 1991; Ague, 1994). In contact metamorphic aureoles, the main goal of numerous studies was to constrain the role of

chemically reactive fluid flow associated with mineralogical, isotopic and chemical changes and evolutions (Forester and Taylor, 1977; Taylor and O'Neil, 1977; Nabelek et al., 1984; Ferry, 1991; Ferry, 1994; Cartwright et al., 1997; Ferry et al., 1998; Buick and Cartwright, 2000; Cartwright and Buick, 2000b; Cook and Bowman, 2000; Buick and Cartwright, 2002; Ferry et al., 2002). The chemical evolution along metamorphic profiles in country rocks and more particularly the quantification of chemical mass transfers related to the magmatic intrusions are rarely the subject of studies and still poorly studied despite recent investigations (Yoshinobu and Girty, 1999; Abu El-Enen et al., 2004).

In this study, we focus on the understanding of chemical mass transfers between metacarbonate septa and granitic rocks, representing two contrasted chemical reservoirs. Here, mass-balance calculations are used to estimate the absolute mobility of chemical elements and to understand the processes related to the observed large volume change occurring during the Quérigut intrusion related-contact metamorphism.

## 4.2 Geological setting

The Quérigut granitoid massif, located in the Eastern part of the French Pyrénées, is one of the late Hercynian calc-alkaline granitoid complexes within the Axial Zone (Barnolas and Chiron, 1996; Debon et al., 1996b; Guitard et al., 1996) dated at  $307 \pm 2$  Ma (Roberts et al., 2000). This composite magmatic complex shows a concentric petrographical zonation, which is divided into three igneous units (Leterrier, 1972; Marre, 1973; Roberts et al., 2000) (Figure 52). From core to rim, it consists of (1) a central Bt-Ms-bearing monzogranite unit, (2) a Bt-bearing monzogranite unit and (3) a Bt- Hbl-bearing granodiorite unit only present in the southern margin of the Massif (mineral abbreviations after Kretz, 1983). The two outermost units are characterized by the occurrence, at a meter to hectometre scale, of mafic to ultramafic lenses of gabbrodiorite, amphibolite and cortlandite. This magmatic complex is intrusive in a deformed Palaeozoic metasediment sequence, which consists of metapelites and metacarbonates (Leterrier, 1972; Marre, 1973; Aparicio, 1975; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Aubry, 1999; Monnot, 1999). The emplacement of the granitoids induced a contact metamorphic aureole in the metasediment country rocks. Metapelites in contact with the granitoid developed a low- pressure metamorphic assemblage (And, Kfs, Ms), which has been used to constrain the PT condition of the granite emplacement at 500-650°C and 0.2-0.3 GPa (Leterrier, 1972; Takeno, 1994; Monnot, 1999; Roberts et al., 2000). Paleozoic carbonates occur either as the host rock of the magmatic complex or as decametre to hectometre septa fully enclosed within the intrusive magmatic rocks (Figure 52).



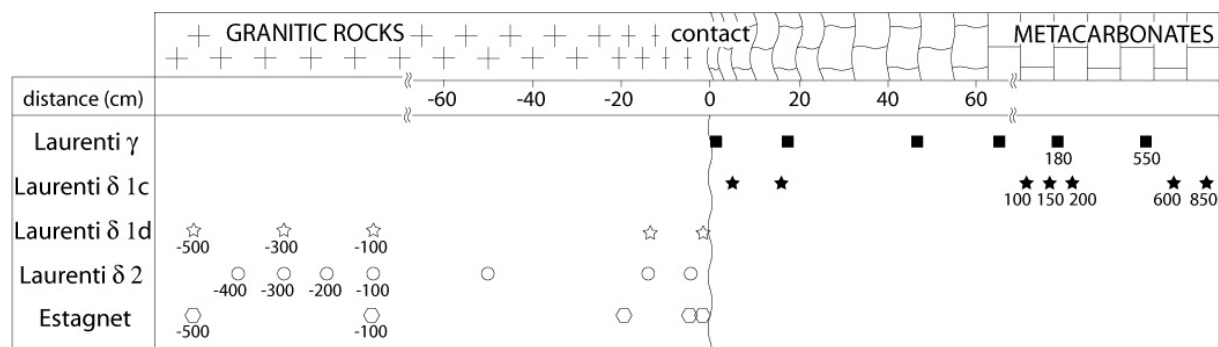
**Figure 52.** Simplified geological map of the Quérigut region in the Eastern Pyrenées, France (after Debon et al. (1996a) and our own data), showing the Quérigut-Millas magmatic massifs in grey. Metacarbonate septa are localized in the South-Western part of the Quérigut complex. Also shown are the locations of sampling sites (black stars).

### 4.3 Sampling strategy and petrology

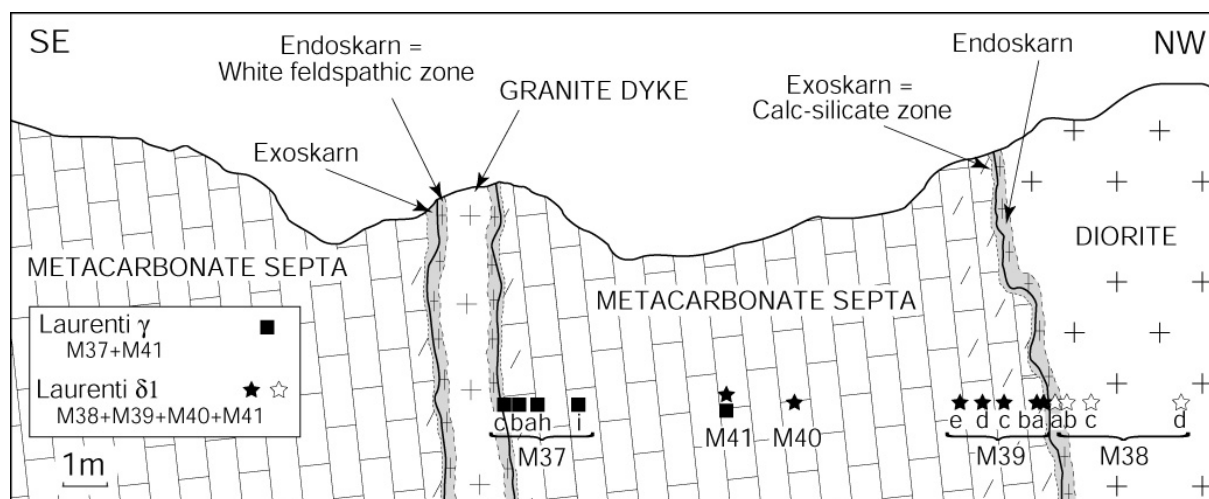
- Sampling strategy

The sampling was performed along profiles in granitic rocks and metacarbonate septa towards the contact. Contacts between granitoids and septa were favoured because previous stable isotope results (O and C) show that these systems behave like closed systems with respect to external fluid flow, instead of external contacts (Durand et al., 2006). The  $\delta^{18}\text{O}$  values define sigmoid profiles typical of diffusion processes and argue for a limited input of magmatic fluid into metacarbonates.

Five profiles, with a mean length of 500 cm each, were sampled perpendicular to the granitoid / metacarbonate contacts (Figure 53). Carbonates were sampled along two profiles (Laurenti  $\delta 1c$  and Laurenti  $\gamma$ , Figure 54). Both profiles are from a single septa but the nature of the granitoid in contact with the metacarbonate differs. It is noteworthy that these two profiles share the same starting sample M41 (Figure 54). Laurenti  $\delta 1c$  profile was made towards the main diorite intrusion whereas Laurenti  $\gamma$  profile is near a late metre-scale granitic dyke which cross-cuts the metacarbonates (Figure 54). Three profiles were performed in the intrusive diorite (Laurenti  $\delta 1d$ , Laurenti  $\delta 2$  and Estagnet). Laurenti  $\delta 1d$  is in continuity with the carbonate profile Laurenti  $\delta 1c$ .



**Figure 53.** Sample location and distance from the contact between granitic rocks and metacarbonate septa of the five studied profiles. For distances greater than 60 centimeter a non-linear scale is used and the distance of the sample is reported below each symbol. Empty and full symbols are used for granitic rocks and metacarbonates, respectively. The same symbols are used in the following figures. Bulk rock compositions are reported in Tableau 7.



**Figure 54.** Schematic outcrop cross-section in a metacarbonate septum enclosed in a dioritic intrusion and crosscut by a metre-scale dyke of granite. Sample location of three profiles (Laurenti γ, Laurenti δc et Laurenti δd) is reported (See Figure 53 for symbol significance). The endoskarn development appears on several cm to dm inside the granitic rock while the exoskarn development is limited to several mm to cm inside metacarbonates (grey areas).

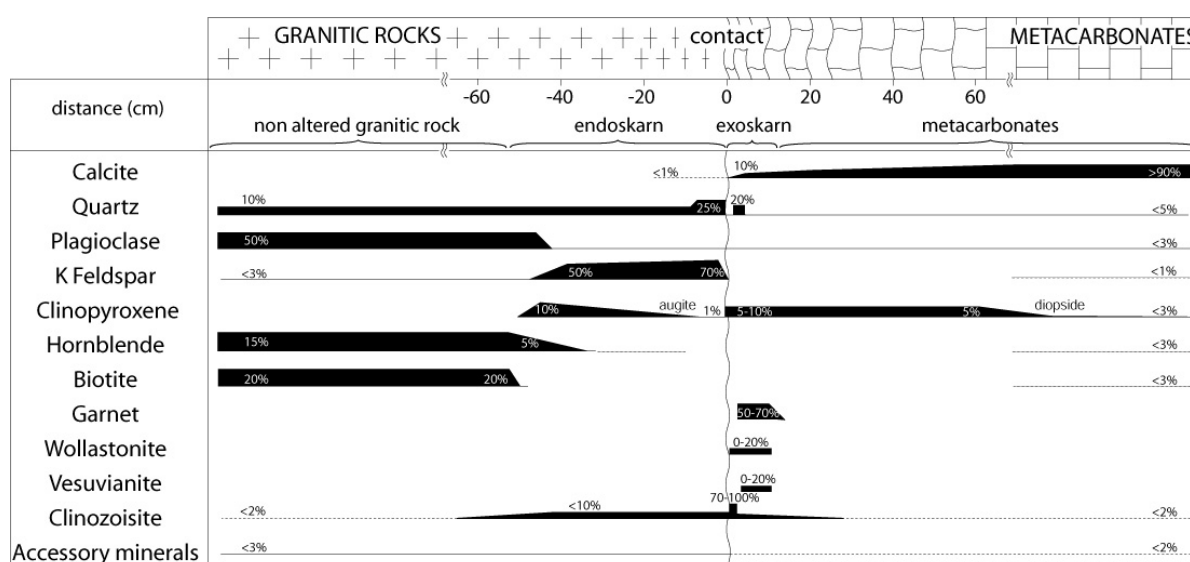
- Mineralogical evolution in metacarbonates

The mineralogical evolutions in the metacarbonates and the granitoids are consistent between each profile and are summarized on Figure 55.

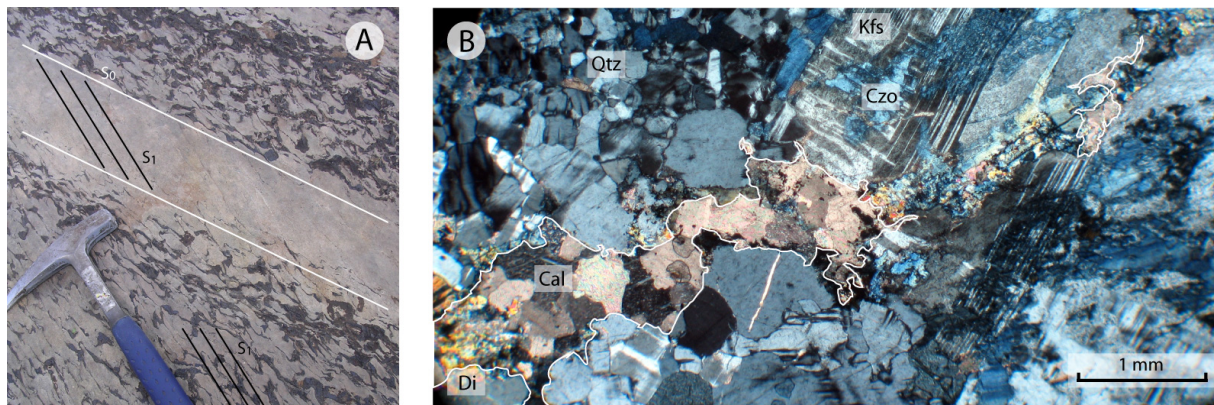
Metacarbonates far away from the contact (> 100 cm) are quasi pure calcitic marbles with modal amounts of Cal greater than 90%. They contain minor amounts of detrital minerals such as Fds, Qtz and metamorphic minerals such as Bt, Amp and Czo. These carbonates are weakly affected by the magmatic intrusion and could represent the initial state. At about 100 cm from the contact, Cal content decreases consistently to produce a final calc-silicate zone

on few mm to cm. We refer to this zone as the ‘massive exoskarn zone’. The decrease in Cal coincides with crystallisation of Di and an increase in other silicate mineral amounts. The massive exoskarn zone consists of (i) a Grt-Di bearing layer (0.2 to 1 cm wide) with residual Cal and locally Ves and Wo and (ii) an Ep-rich layer (0 to 0.5 cm wide) with rare Wo and Di. Except for Di, metamorphic minerals contemporaneous of contact metamorphism are restricted to the massive exoskarn zone. The limited width of the exoskarn reflects probably the lack of large external fluid input. It contrasts with others studies, where important external fluid circulations favoured the development of metamorphic minerals on a large scale (e.g. Ferry and Dipple, 1992).

Most of the septa are almost homogeneous pure carbonates. Impure carbonates are nevertheless observed locally. They contain a significant amount of detrital component. They are characterized by the development of a S1 fabric which developed through a pressure-solution process, related to granite emplacement (Figure 56A).



**Figure 55.** Mineralogical evolution along carbonate and granite profiles. Accessory minerals reported consist of sphene, apatite, allanite and/or muscovite. The endoskarn is characterized by the development of K-feldspar, Augite and Clinozoisite. The exoskarn, limited to some centimeters, is characterized by the occurrence of calc-silicate minerals with the apparition of Garnet, Diopside, Wollastonite, Vesuvianite and/or Clinozoisite metamorphic minerals. Although the exoskarn is restricted to the contact vicinity, it is noteworthy that calcite content starts decreasing continuously 60 cm away from the contact. This modal calcite depletion is correlated with crystallisation of diopside.



**Figure 56.** A: Outcrop photography of an impure metacarbonate septa. A S1 fabric cross-cuts the S0 original sedimentary layers. This S1 fabric is a pressure-solution cleavage interpreted as the result of granitoid emplacement into the carbonates. B: Microphotograph showing a calcite veinlet observed in the surrounding granitic white feldspathic zone (endoskarn). Plane-polarized light.

- Mineralogical evolution in the granitoids

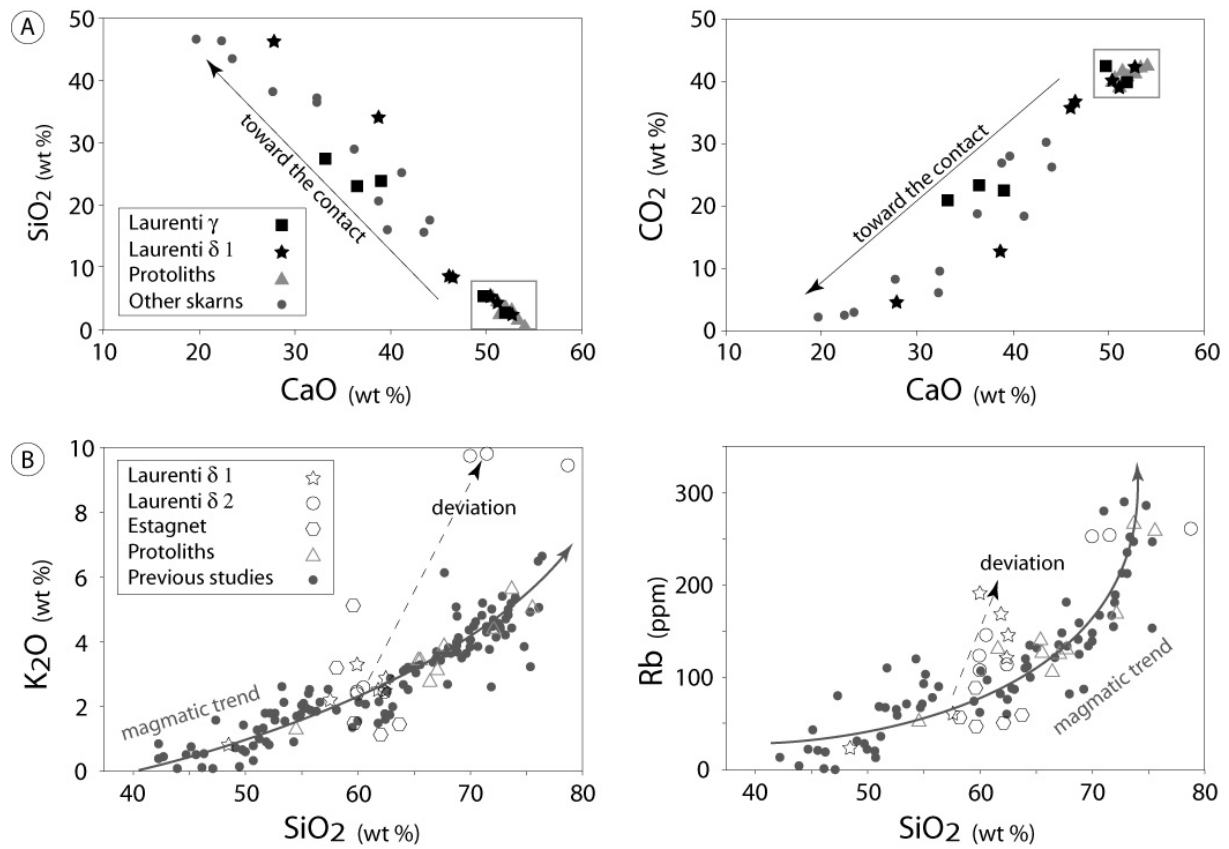
Outside the contact zone, granodioritic and dioritic protoliths preserve a magmatic texture with plagioclase (An<sub>60-70</sub>), Qtz, Bt, Hbl and minor amounts of Kfs, Ttn, Ap and Aln (Roberts et al., 2000). Coronitic epidote is observed around plagioclase. In the vicinity of the contact, magmatic rocks are transformed into a mm to dm wide leucocrate feldspathic zone. We refer to this zone as the ‘white zone’ in the following discussion. A sharp contact separates the white zone from the unaffected granitic rocks. The white zone, which corresponds to an endoskarn, consists mainly of Kfs (> 50% volume) and Qtz, with minor amounts of Di developed at the expense of Bt and Hbl. Rarely, the white zone is only made of plagioclase and Qtz without Kfs. Cal is present in veinlets inside the white zone (Figure 56B).

#### 4.4 Geochemical deviation with respect to the protoliths

The initial chemical compositions of metacarbonate and granitoid protoliths are defined far from the skarn contacts. The carbonate protolith composition was calculated by averaging nine unaffected carbonate rocks coming from the septa and the host rocks (Tableau 7). Protolith compositions and metacarbonate compositions of the Laurenti  $\gamma$  and Laurenti  $\delta 1c$  profiles are reported in Figure 57A. Towards the contact, metacarbonates show a steady decrease in CaO and CO<sub>2</sub> content, while other elements concentrations increase (Figure 57A). For granitoid rocks, the protolith composition is described by the magmatic trend defined in previous studies (Leterrier, 1972; Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Roberts et al., 2000), in addition to 10 new samples (triangles in Figure 57B). Granitoids from the three sampled profiles (Laurenti  $\delta 1d$ , Laurenti  $\delta 2$  and Estagnet) show chemical deviation with respect to the



magmatic trend (Figure 57B). Granitoids affected by skarn formation are mainly characterized by an enrichment in  $K_2O$  and Rb (Figure 57B, Tableau 7).



**Figure 57.** A: Binary diagrams ( $SiO_2$  and  $CO_2$  vs  $CaO$ ) showing the chemical deviation between the carbonate protolith and the studied metacarbonate samples. The rectangle represents the chemical variation of the carbonate protolith. Arrows indicate the chemical evolution of metacarbonate toward the contact zone. B: Binary diagrams ( $K_2O$  and Rb vs  $SiO_2$ ) showing the chemical deviation from the magmatic trend (grey arrows) of the studied granitic samples (black arrows).

- 4ème Partie - Transferts de matière et changements de volume associés lors du métamorphisme de contact entre septa métacarbonatés et roches intrusives silicatées.

Sample	Laurenti γ						Laurenti δ 1c						Laurenti δ 1d						
	M41	M37i	M37h	M37a	M37b	M37c	M41	M40	M39e	M39d	M39c	M39b	M39a	M38a'	M38a	M38b	M38c	M38d	G8
Type	marble	marble	marble	marble	marble	marble	marble	marble	marble	marble	marble	skarn	skarn	white z.	white z.	diorite	diorite	diorite	diorite
Distance (cm)	550	180	65	47	18	2	850	600	200	150	100	15	5	0	0	-15	-100	-300	-500
δ <sup>18</sup> O WR (‰)														12,62	13,38	13,20	12,03	11,40	10,50
δ <sup>18</sup> O Cal (‰)	24,45	24,73	21,71	22,18	22,05	19,13	24,45	24,41	22,91	21,43	20,21	16,32	16,19	23,65					
δ <sup>13</sup> O Cal (‰)	1,52	2,28	1,38	-0,54	-0,64	-0,40	1,52	2,04	1,10	1,72	1,12	-5,55	-3,95	-23,00					
Cal (Wt %)	91	91	97	47	53	51	91	96	81	89	83	29	10	<1	<1				
Density (g.cm <sup>-3</sup> )	2,67			2,73	2,73		2,67	2,72		2,71									
Wt %																			
SiO2	5,46	2,82	5,44	27,40	23,09	23,89	5,46	2,46	8,71	4,52	8,45	34,03	46,23	48,22	57,63	61,60	60,03	62,37	61,84
TiO2	0,08	0,08	0,12	0,47	0,40	0,35	0,08	0,05	0,18	0,08	0,17	0,34	0,28	0,24	0,20	0,72	0,89	0,68	0,79
Al2O3	1,48	1,16	1,91	9,26	8,08	7,17	1,48	0,92	3,79	1,57	3,60	7,31	14,20	25,42	19,50	16,88	16,66	17,30	16,86
Fe2O3	0,73	0,32	0,84	3,22	3,82	3,13	0,73	0,31	3,14	0,70	2,75	5,01	4,30	2,50	3,31	6,29	7,69	5,61	5,89
MnO	0,02	0,04	0,15	0,10	0,11	0,13	0,02	0,03	0,16	0,05	0,17	0,26	0,21	0,04	0,09	0,11	0,12	0,11	0,08
MgO	0,72	0,45	0,62	1,90	1,74	1,62	0,72	0,55	0,88	0,71	0,70	0,80	0,66	0,49	0,64	1,78	2,31	1,78	1,94
CaO	50,48	52,02	49,74	33,23	36,49	39,11	50,48	52,78	46,03	51,18	46,55	38,73	27,85	17,93	13,29	4,45	4,42	4,55	4,66
Na2O	0,00	0,01	0,06	0,16	0,13	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,24	1,92	2,07	4,07	3,51	3,59	3,49
K2O	0,45	0,23	0,32	2,54	1,64	0,91	0,45	0,16	0,63	0,24	0,59	0,00	0,18	0,84	2,21	2,52	3,30	2,88	2,47
P2O5	0,04	0,02	0,04	0,09	0,09	0,10	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,15	0,13	0,14	0,07	0,12	0,12	0,12	0,20
LOI	39,93	41,92	39,63	20,82	23,46	22,86	39,93	41,88	35,75	40,09	35,97	13,14	5,14	1,67	1,09	1,07	1,05	0,81	0,86
CO2	39,93	39,87	42,49	20,89	23,32	22,48	39,93	42,11	35,65	39,04	36,67	12,77	4,58	0,00	0,28	0,27	0,22	0,16	0,00
Total	99,38	99,06	98,86	99,20	99,04	99,28	99,38	99,18	99,39	99,21	99,09	99,75	99,42	99,39	100,10	99,59	100,10	99,79	99,08
ppm																			
Nb	2,1	2,0	3,4	11,4	10,2	9,7	2,1	1,2	4,8	2,8	5,2	9,6	13,9	18,9	11,8	33,6	21,0	11,6	13,7
Zr	23	23	35	108	90	82	23	18	44	26	45	88	133	253	156	248	277	214	225
Y	4,8	4,8	10,5	19,3	21,7	21,2	4,8	4,1	13,0	11,3	13,3	25,3	26,5	14,1	17,4	18,1	26,9	19,4	15,9
Sr	236	182	252	330	299	307	236	201	220	271	231	166	233	569	369	199	195	224	229
U	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	24	19	9	3	<2	<2	<2	<2
Rb	13,6	8,8	9,4	88,6	59,6	31,2	13,6	6,4	22,2	8,8	30,5	<1,0	5,5	23,5	61,5	169	191	145	122
Th	4	2	4	8	8	9	4	3	4	4	3	9	17	18	13	<2	<2	4	13
Pb	4	<2	7	9	6	4	4	2	13	20	14	4	5	9	10	11	10	13	14
Ga	5	5	5	14	13	12	5	5	8	6	7	13	18	27	22	24	23	21	22
Zn	15	10	25	40	41	49	15	12	30	37	33	55	45	18	30	162	131	80	82
Ni	<2	<2	12	16	14	11	<2	<2	9	9	7	141	84	15	8	7	9	7	6
Cr	7	6	7	48	40	38	7	7	17	10	17	41	29	15	4	20	23	19	27
V	6	3	6	56	47	40	6	5	30	14	26	287	181	16	23	73	89	71	75
Ce	<3	<3	<3	35	32	30	<3	<3	7	<3	16	24	38	52	57	35	45	38	81
Ba	59	38	93	271	207	192	59	41	88	64	133	19	98	428	743	494	740	617	562
La	2	12	19	25	24	23	<4	<4	9	4	10	30	40	31	29	23	30	28	49

Sample	Estagnet					Laurenti δ 2							Carbonate	
	G1a1	G1a2	G1b	G1c	G1d	M169g	M169f	M169e	M169d	M169c	M169b	M169a	protolith C <sub>p</sub>	
Type	white z.	diorite	diorite	diorite	diorite	white z.	white z.	diorite	diorite	diorite	diorite	diorite		
distance (cm)	0	-1,5	-17	-100	-500	-5	-15	-50	-100	-200	-300	-400		
δ <sup>18</sup> O WR (‰)	9,49	9,50	9,77	9,62	9,92	13,26	12,60	12,54	9,43	9,34	9,17	10,22		
Wt %													n=9	2 σ
SiO <sub>2</sub>	59,18	57,69	59,11	63,36	61,66	71,54	64,98	63,73	58,27	60,87	58,58	59,14	3,18	1,70
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,88	0,81	0,55	0,49	0,18	0,33	0,47	0,82	0,77	0,86	0,78	0,07	0,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,89	18,40	19,32	18,49	19,63	13,54	15,42	15,69	18,26	17,83	18,48	18,59	1,04	0,52
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	3,60	3,31	3,38	3,05	1,30	3,20	3,66	6,90	6,12	7,11	6,27	0,47	0,25
MnO	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,05	0,09	0,10	0,12	0,10	0,12	0,11	0,05	0,03
MgO	1,11	1,64	1,57	1,31	1,87	0,19	0,93	1,04	2,31	1,91	2,31	2,17	0,64	0,19
CaO	7,58	7,85	7,45	5,39	5,78	1,92	3,34	3,60	5,62	5,21	5,59	5,56	52,08	1,23
Na <sub>2</sub> O	4,02	4,65	4,28	4,12	4,06	1,47	1,81	1,85	3,52	3,44	3,50	3,88	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	5,07	3,17	1,46	1,43	1,12	8,61	8,94	8,89	2,41	2,41	2,37	2,55	0,16	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,23	0,21	0,14	0,17	0,03	0,07	0,07	0,12	0,12	0,12	0,12	0,05	0,02
LOI	0,78	0,97	1,50	1,15	1,43	0,60	0,65	0,82	1,24	1,18	1,05	1,06	41,59	1,30
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,12		0,16				41,07	1,16
Total	99,23	99,13	99,05	99,37	99,29	99,43	99,76	99,92	99,59	99,96	100,09	100,23	99,33	0,14
ppm														
Nb	14,0	15,9	13,4	9,1	6,7	9,8	9,2	14,0	14,9	13,2	15,0	14,7	2,0	1,2
Zr	188	251	265	213	189	38	128	155	238	209	213	224	29	14
Y	26,1	27,6	18,3	7,8	4,3	32,8	38,5	50,4	28,1	19,7	28,2	29,4	8,9	4,3
Sr	377	471	488	310	351	169	192	178	250	259	250	238	230	40
U	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Rb	88,1	56,0	47,3	59,6	50,9	262	255	254	110	115	124	147	7,1	4,3
Th	3	3	21	5	4	2	<2	3	4	5	3	2	3	1
Pb	5	4	15	9	12	19	21	22	12	12	12	14	3	2
Ga	17	18	23	21	21	13	15	16	23	22	23	23	5	1
Zn	14	23	39	38	44	21	43	53	97	86	96	88	17	11
Ni	4	7	5	4	13	3	5	5	10	7	9	10	2	3
Cr	18	15	19	19	20	3	10	11	30	19	29	27	8	3
V	55	74	70	52	74	5	32	40	87	78	94	88	9	4
Ce	52	51	98	26	23	55	45	56	41	52	38	35	4	4
Ba	1450	1630	1050	541	408	939	1130	851	683	683	628	569	36	23
La	21	18	59	16	17	22	12	13	28	36	17	33	7	5

**Tableau 7.** Bulk rock analyses (major and trace elements) from metacarbonate and granitic rocks of the Quérigut complex along the five studied profiles. Bulk rock analyses were performed by XRF analytical method (University of Lausanne, Switzerland). Also reported are oxygen and carbon stable isotope compositions, the calcite content and density data. Weight percent total carbonate data were calculated after measuring the CO<sub>2</sub> content of samples by coulometry on a Coulomat 702 (University of Lausanne, Switzerland). Reference material Merck 2060 (suprapur CaCO<sub>3</sub>) yielded a CO<sub>2</sub> value of 44.8 ± 0.8 % (n=20) close to the theoretical value of CO<sub>2</sub> in pure CaCO<sub>3</sub> of 43.97 %. Density calculations measurements were performed at Franche-Comté University, France. The average of nine unaffected carbonate samples used as the protolith composition in the geochemical modelling is reported with its standard deviation (2σ). Distances are reported using the granite-carbonate contact as the reference. Positive values are used for metacarbonates and negative values are used for granitic rocks.

#### 4.5 Mass balance calculation: normalised Gresens method

The deviation of metacarbonate and granitoid bulk compositions from their protolith compositions is likely due to chemical mass transfer. Numerous mass balance calculations have been developed during the last decades to estimate absolute chemical mass transfer and volume change (Gresens, 1967; Grant, 1986; Brimhall and Dietrich, 1987; Potdevin and Marquer, 1987; Ague, 1994). In this study, mass balance estimations have been done using the modified Gresens method of Potdevin and Marquer (1987), which does not require a-priori assumptions on the nature of immobile chemical element and volume changes during mass transfer processes.

Normalised Gresens method allows calculating the absolute chemical variation between a modified sample and its protolith with respect to density and volume variations with the following equation:

$$\Delta X = (fv.f.d) * (C_n^s/C_n^p) - 1 \quad (1)$$

where  $\Delta X$  is the normalised absolute chemical variation,  $fv$  and  $fd$  are volume and density factors,  $C_n^s$  is the concentration of the element  $n$  in the modified sample and  $C_n^p$  is the concentration of the element  $n$  in the protolith.

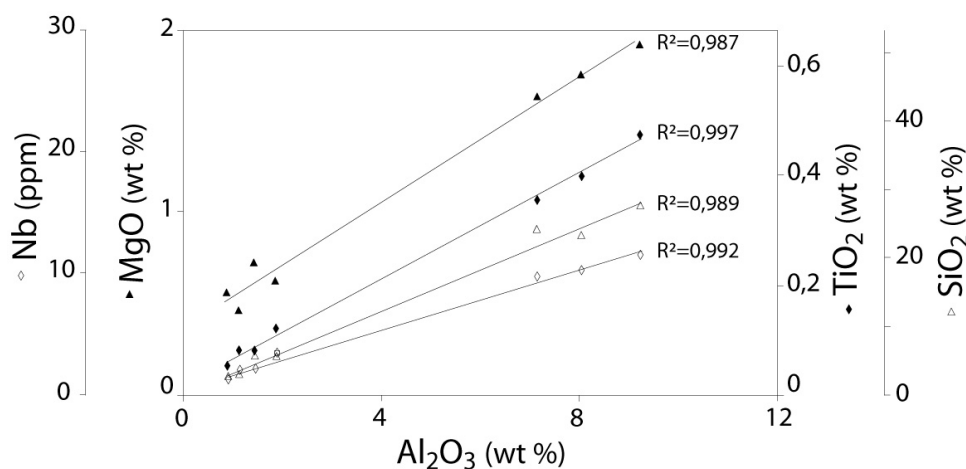
Results are presented in Figure 59 and will be described in the following section. In these diagrams, each line is associated with a single element (major and trace elements) and the elements that have identical slopes are assumed to behave similarly, i.e. with the same mobility properties during mass transfer processes. Because initial chemical heterogeneities in the protolith cannot be completely ruled out, elements with the same behaviour are rather defined by an area including several elements with approximatively the same slope (see grey domains in Figure 59). Elements included in the grey area will define immobile or at least the less mobile elements (Marquer, 1989). Consequently, elements falling outside the immobility area are considered as mobile. Elements below the immobility area leave the system whereas those above it are introduced in the system.

#### 4.6 Chemical mass transfer results

- Chemical mass transfer results in metacarbonates

In metacarbonates, despite their probable initial chemical heterogeneities, the concentration of many chemical elements, like  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ga}$ ,  $\text{Zr}$ , increases while the amount of calcite decreases (Tableau 7). Furthermore, these elements are mutually correlated (Figure 58), implying that they evolved in the same proportion. Both

observations suggest a passive chemical concentration of the above cited chemical elements due to a loss of calcite.



**Figure 58.** Binary diagram showing the linear relations between chemical elements not constitutive of calcite ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $MgO$  and  $Nb$ ) along a metacarbonate profile (Laurenti  $\gamma$ ). These linear relations are consistent with a passive concentration of these chemical elements during a calcite loss process.

To emphasize the chemical evolution in metacarbonates towards the septa contacts, four modified Gresens diagrams from Laurenti  $\delta 1c$ , taken at different distances of the contact, are shown in Figure 59A. In sample M41, located at 850 cm from the contact, most chemical elements, except  $K_2O$  and in a less extend  $MnO$  and  $Rb$ , show the same behaviour (see grey domains in Figure 59A) and are considered as immobile, which suggests no chemical mass transfer. The range in slopes depicted by the grey area is probably related to small initial chemical heterogeneities. The estimated fv.fd factor, assuming no chemical variation ( $\Delta X=0$ ), is almost equal to 1, which implies no volume and density modification. To conclude, sample M41 located at 850 cm from the contact has not been affected by the granite emplacement and the  $K_2O$  enrichment is related to an initial chemical heterogeneity.

Gresens diagrams, calculated for the three others samples (150 cm / M39d; 100cm / M39c and 15cm / M39b) show a significant and continuous change in behaviour while going towards the contact.  $CaO$ ,  $CO_2$ ,  $Sr$  and  $MgO$ , are mobile and show a continuous decrease in content towards the contact (Figure 59A), while other elements remain immobile. Moreover, the fv.fd factor progressively evolves towards a minimum value of  $0.23 \pm 0.14$ . Because the density remains almost unchanged (Tableau 7), it implies a strong volume loss with up to 80 %. Similar results are obtained on the metacarbonate profile, Laurenti  $\gamma$ , with a strong loss of  $CaO$ ,  $CO_2$  and  $Sr$  and a fv.fd minimum value of  $0.27 \pm 0.16$  near the contact zone.

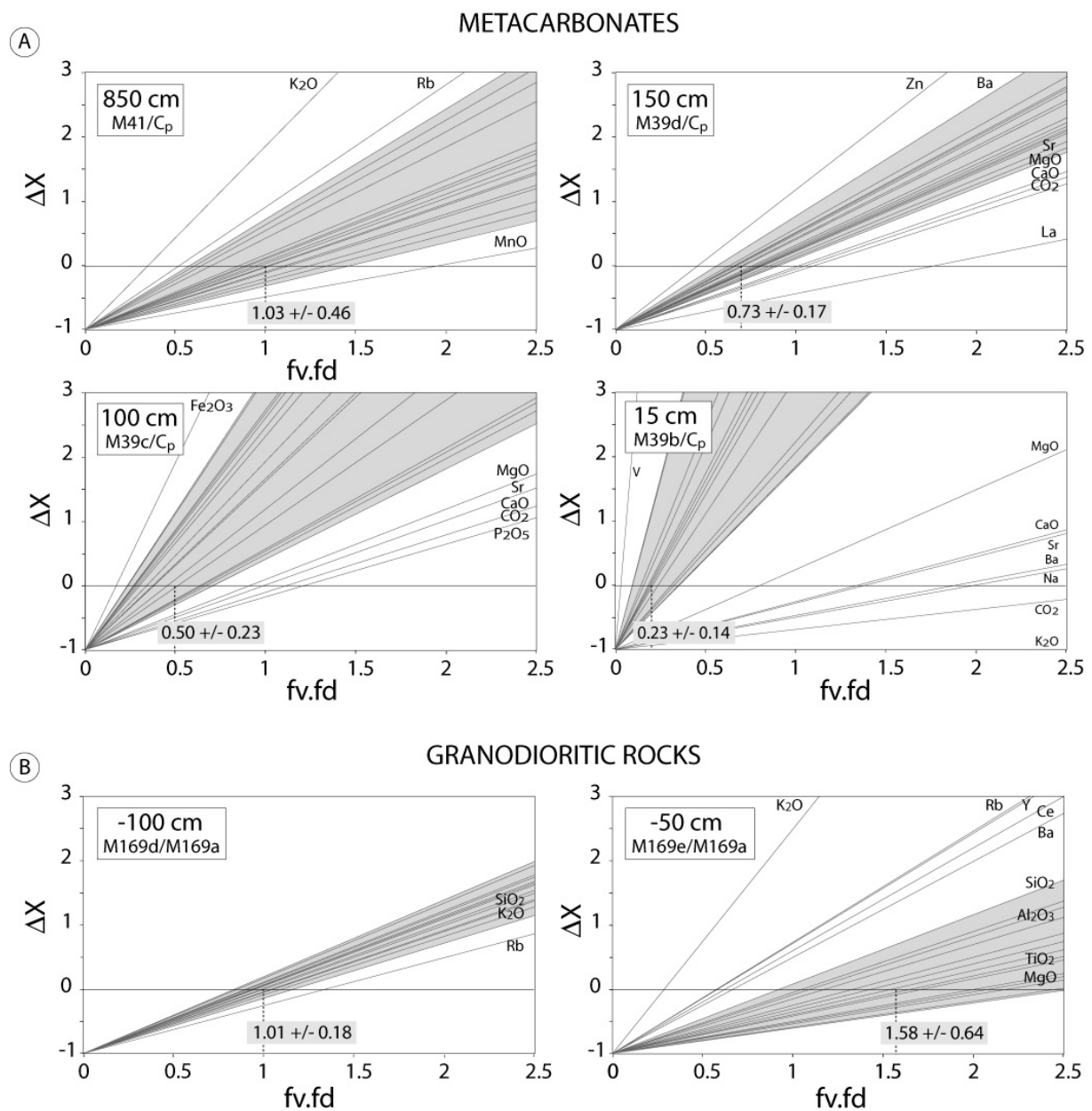
In Figure 60, the relative content evolutions of some chemical species and volume changes associated are shown throughout the studied profiles. This figure emphasizes chemical mass transfer (steady depletion of  $CaO$ ,  $CO_2$  and  $Sr$ ) and volume loss for samples located at less than 200 cm from the contact (Figure 60A and B). In the vicinity of the contact, chemical outputs reach 90%, 85% and 75% for  $CO_2$ ,  $CaO$  and  $Sr$ , respectively.

- Chemical mass transfer results in granitic rocks

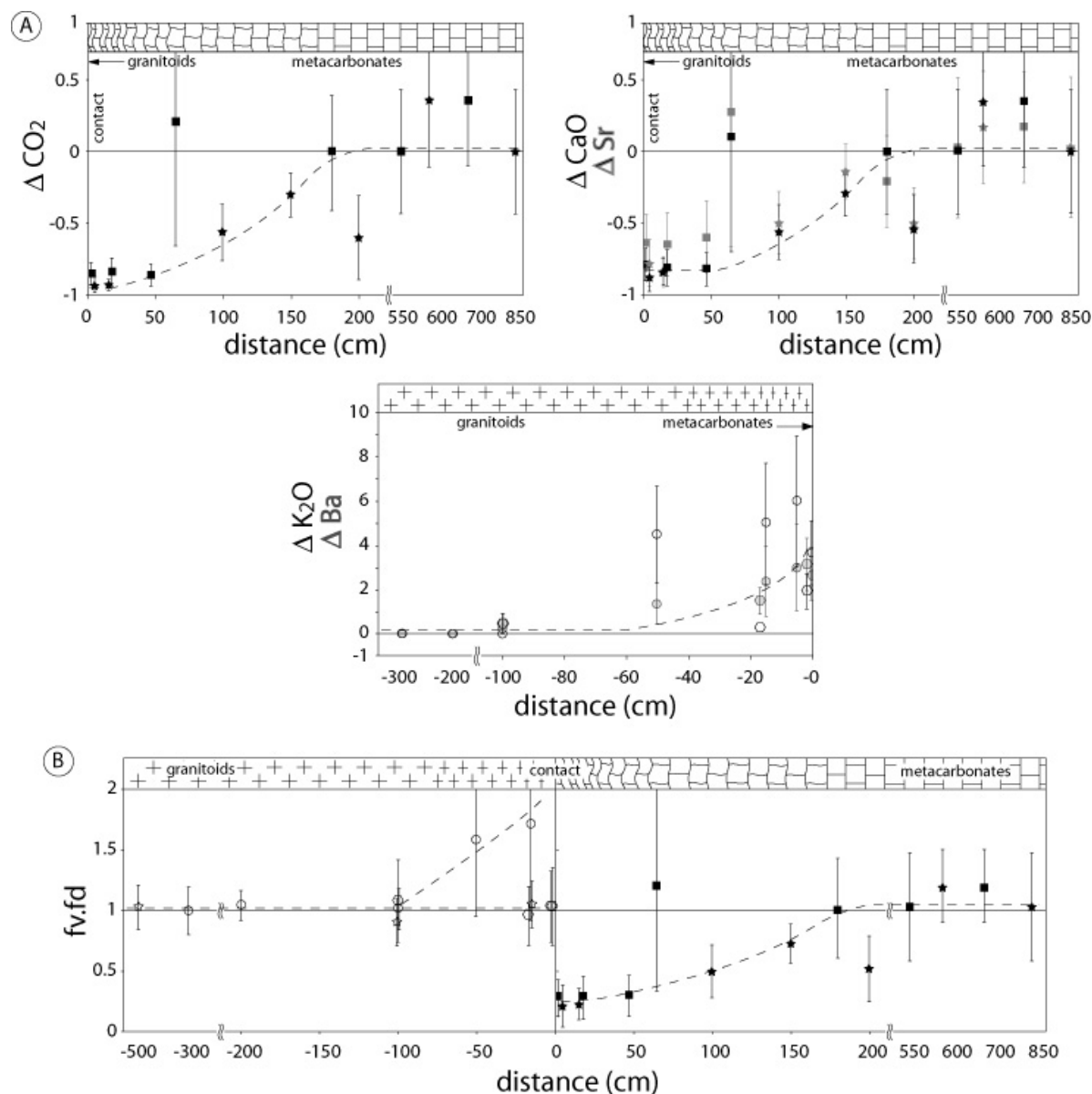
Chemical mass transfers in granitic rocks are discussed based upon results of the Laurenti  $\delta 2$  profile as a representative example. Two modified Gresens diagrams derived from samples taken at 100 cm (sample M169d, located just before the white zone) and 50 cm (sample M169e, located in the white zone) from the contact are presented in Figure 59B. The granitic protolith composition is taken from sample M169a, located at 400 cm from the contact and which has not undergone interaction with the metacarbonate septa (Tableau 7). Modified Gresens diagram of sample M169d (100 cm) suggests that this sample has not been affected by mass transfer. Indeed, all chemical elements behave similarly and thus are considered as immobile elements and the inferred fv.fd factor of 1.01 implies no volume modification with respect to the granitic protolith (Figure 59B).

The modified Gresens diagram of sample M169e (Figure 59B), located in the white zone at 50 cm from the contact, shows that several elements behave similarly and are considered as immobile elements (dashed area) while Rb, Ba, Y, Ce, Nb and more particularly  $K_2O$  are significantly enriched. Chemical mass transfer in the Laurenti  $\delta 2$  profile is also associated with a volume increase as shown by the estimated fv.fd factor of  $1.58 \pm 0.64$  (density variations are negligible, Tableau 7). The same observations have been done on the two other granitic profiles, except that the amount of chemical input and the fv.fd factor varies between each profile (Figure 60). For instance, the Estagnet  $\delta$  and Laurenti  $\delta 1$  profiles do not show significant variations in volume and density towards the contact (Figure 60B and Tableau 7).

The chemical and volume modifications in granitic rocks are strictly restricted to a few centimetres or decimetres from the contact, corresponding to the white zone width. In contrast, to metacarbonates, which show a steady and continuous evolution of chemical and mineralogical evolution towards the contact, the transition between unaffected and metasomatic granite is abrupt. No chemical correlations have been observed between immobile elements (i.e.  $K_2O$ , Rb, Ba, Y, Ce and Nb), which suggests that these elements are not passively concentrated, but rather brought independently in the system.



**Figure 59.** Normalised Gresens diagrams showing the evolution of chemical mass transfer and volume change toward the contact zone. A: Four samples of the metacarbonate Laurenti  $\delta 1c$  located at 850, 150, 100 and 10 cm from the contact are reported. Metacarbonate compositions are normalised to the carbonate protolith composition ( $C_p$ ) reported in Tableau 7. B: Two samples of the Laurenti  $\delta$  granodioritic profile located at 100 cm and 50 cm from the contact. Granitic samples compositions are normalised to the M169a dioritic protolith. Dashed areas represent immobile chemical elements with respect to initial variations. Chemical compositions used for mass-balance calculations are presented in Tableau 7. See text for more explanations.



**Figure 60.** A: Relative evolution of chemical elements content as a function of the distance from the contact zone in metacarbonate and granitic profiles (calculated from mass balance calculations). A strong output of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{Sr}$  is suggested in metacarbonate septa towards the contact (Annexe 9B), whereas an input of  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Ba}$  is observed in granitic rocks (Annexe 9A). B: Evolution of the volume-density factor (fv.fd factor) as a function of the distance from the contact zone in metacarbonate and granitic profiles (Annexe 10). A strong volume decrease towards the contact appears consistently in all studied metacarbonate profiles (70 to 80% for samples close to the contact). See Figure 53 for symbol significance.

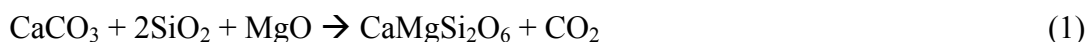


## 4.7 Chemical mass transfer modelling of carbonate evolution

Two different models involving mass transfer are evaluated to explain the mineralogical and geochemical evolution towards the granitoid contacts and to determine the effective mass transfer process which operated during the skarn formation in Quérigut septa.

- (1) Open system model with respect to mass input. In this model, an input of chemical elements from an external reservoir or from the adjacent granitic rocks is associated with a passive calcite content decrease. This mass transfer model has been already suggested by (Ferry et al., 1998; Ferry et al., 2002; Abu El-Enen et al., 2004).
- (2) Close system model with respect to mass input. In this model, calcite breakdown is either due to the increase of temperature (metamorphic reactions), change in equilibrium fluid composition and/or pressure-solution process during contact metamorphism. CO<sub>2</sub> and CaO are considered as mobile elements and are removed from the system. This process induces a passive concentration of the immobile chemical elements.

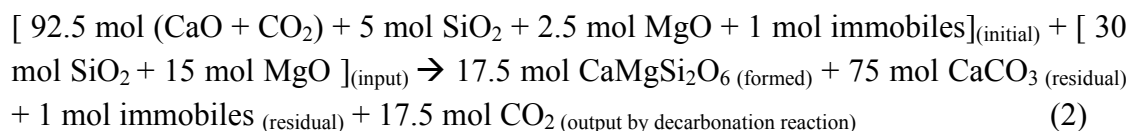
These two different processes will be accompanied by decarbonation reactions with the formation of calc-silicate minerals during contact metamorphism. The most current metamorphic mineral observed in metacarbonate profiles is Di (see 4.3 Mineralogical evolution in metacarbonates and Figure 55). In both models, we assume that Di is the only metamorphic mineral formed during contact metamorphism through the decarbonation reaction:



Starting protolith composition, resulting chemical compositions and Gresens diagrams for both models are presented in Tableau 8 and Figure 61. The protolith for the modelling consists of 92.5 mol of CaCO<sub>3</sub> + 5 mol of SiO<sub>2</sub> + 2.5 mol of MgO + 1 mol of immobile chemical elements. The bulk composition approximates the chemical composition of the studied metacarbonate protolith (Tableau 8A-B). Contents in immobile chemical elements remain the same before and after model calculations. So, immobile chemical elements represent a reference to understand the behaviour of the other mobile chemical elements. In this modelling, we assume that the final rock is a skarn only made of Cal and Di. The final compositions predicted by both models are nearly identical and match the compositions of the Quérigut septa skarns.

- Model 1: open system model with respect to mass input

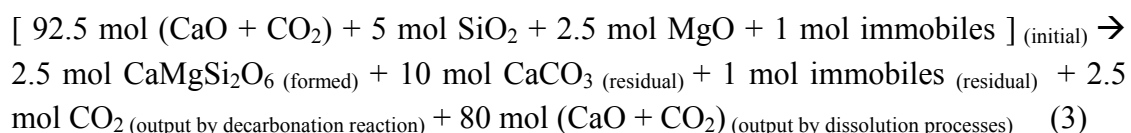
In this model, 30 mol of SiO<sub>2</sub> and 15 mol of MgO are added to the metacarbonate protolith (Tableau 8B and Figure 61A). This chemical input is coeval with the formation of Di and release of CO<sub>2</sub> during decarbonation reactions. This process is explained by the following reaction:



The resulting Gresens diagram is presented in Figure 61A. The main features deduced from the diagram are that (1) CaO and immobile elements have the same behaviour (dashed area in Figure 61A) and (2) the significant mass input of SiO<sub>2</sub> and MgO (see slopes in Figure 61A) induces only a slight volume gain (fv.fd=1.12), despite the release of CO<sub>2</sub> by decarbonation reactions.

- Model 2: closed system model with respect to mass input

In the second model, 80 mol of Cal (CaO and CO<sub>2</sub>) are lost from the metacarbonate protolith (Tableau 8B and Figure 61B), whereas the others chemical elements remain immobile. The Cal breakdown is associated with formation of Di and release of CO<sub>2</sub> during decarbonation reactions. This process is explained by the following reaction:



The resulting Gresens diagram clearly shows that SiO<sub>2</sub> and MgO are immobile (dashed area in Figure 61B) while CaO and CO<sub>2</sub> leave the system. It is noteworthy that CaO and CO<sub>2</sub> lines are not strictly parallel (Figure 61B) because a small amount of CaO remains in the system (to produce Di) whereas all the CO<sub>2</sub> produced by decarbonation escapes the system. In this model the estimated volume factor is about 0.15, which implies a strong volume loss of about 85% (assuming a constant density) due to a large decrease in CaO and CO<sub>2</sub> content.

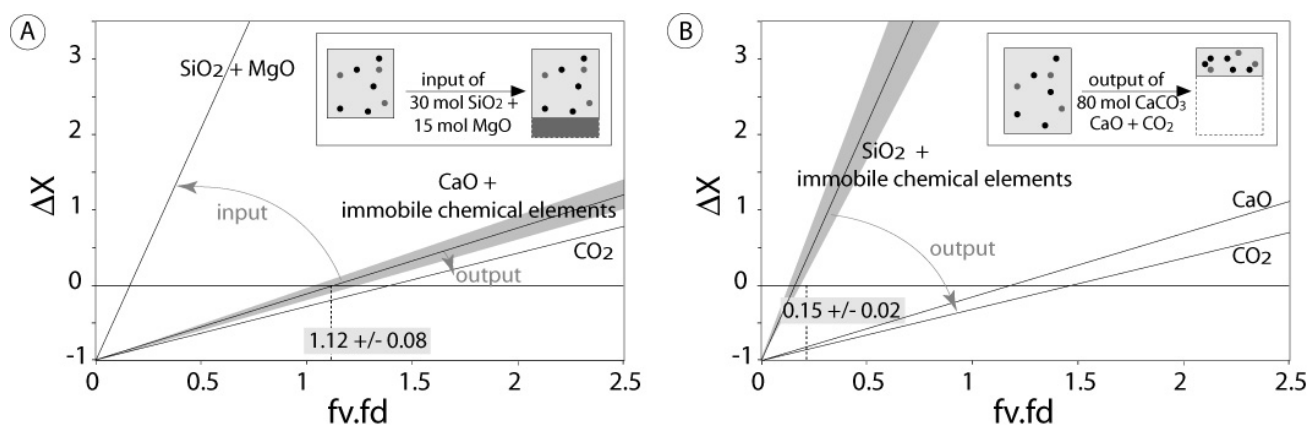
Table 8A: Chemical composition of the natural carbonate protolith. Average of nine pure carbonate samples from septa and country rocks.

	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	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	CO <sub>2</sub>	Total
wt %	3.18	0.07	1.04	0.47	0.05	0.64	52.08	0.00	0.16	0.05	41.59	41.07	99.33
mol %	2.72	0.04	0.53	0.15	0.03	0.82	47.69	0.00	0.09	0.02		47.92	100.00

Table 8B: Chemical composition of the carbonate protolith used in the model and chemical compositions obtained after model calculations. Two cases: SiO<sub>2</sub> and MgO input or CaO and CO<sub>2</sub> output (see text for explanations).

		SiO <sub>2</sub>	immobile	MgO	CaO	CO <sub>2</sub>	Total
initial model composition	mol	5.00	1.00	2.50	92.50	92.50	193.50
	mol %	2.58	0.52	1.29	47.80	47.80	99.99
<b>model 1</b> (open system) input of + 30 mol SiO <sub>2</sub> + 15 mol MgO	mol	35.00	1.00	17.50	92.50	75.00	221.00
	mol %	15.84	0.45	7.92	41.86	33.94	100.00
<b>model 2</b> (closed system) output of - 80 mol ( CaO + CO <sub>2</sub> )	mol	5.00	1.00	2.50	12.50	10.00	31.00
	mol %	16.13	3.23	8.06	40.32	32.26	100.00

**Tableau 8.** Model calculations. Two different models involving mass transfer are evaluated to explain the geochemical evolution in metacarbonate septa towards the granitoid contacts and to determine the effective mass transfer process which operated during the skarn formation in Quérigut septa: input of external chemical elements by fluid percolation (Model 1) or output of CaO and CO<sub>2</sub> from the initial protolith by decarbonation and dissolution processes (Model 2).



**Figure 61.** Predicted normalised Gresens diagrams calculated using two distinct mass transfer models A and B (see text for explanations). A: “open system model” consisting in an input of 20 mol of SiO<sub>2</sub> and 10 mol of MgO in the metacarbonate protolith, associated with a slight volume gain (+12%). B: “closed system model” with respect to external inputs consisting in an output of 75 mol of CaCO<sub>3</sub> (CaO and CO<sub>2</sub>) from the metacarbonate protolith, accompanied by a strong volume loss (-85%). Dashed areas represent immobile chemical elements with respect to initial variations.

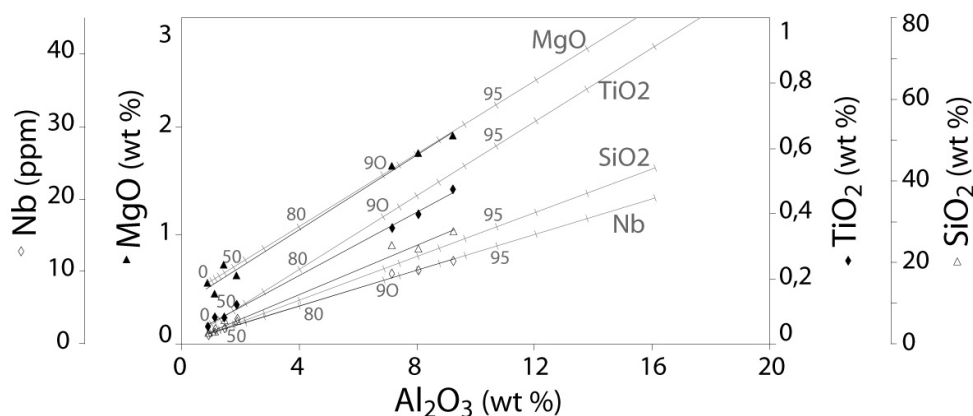
- Conclusion and application of model 2 to immobile element concentrations

It appears clearly that the second model “closed system model with respect to mass input” reproduces more accurately the data observed along the carbonate septa profiles.

- Elements like SiO<sub>2</sub>, MgO and others are immobile and evolved in the same proportion. They are passively enriched due to strong depletion of CaO and CO<sub>2</sub>.
- The decrease in CaO and CO<sub>2</sub> content induces a significant volume loss up to 80%.

Geochemical data and modelling suggest that the skarn formation along granitic-septa contacts is due to dissolution and decarbonation reactions, producing metamorphic minerals like Di, with a significant release of CaO and CO<sub>2</sub>. No chemical element input from an external reservoir or from the adjacent granitic rocks is required.

Using model 2, the passive concentration of immobile elements during skarn formation is modelled as a function of the amount of carbonate removed from the system. The carbonate protolith consists of 99% of Cal and 1% of Dol. Results for SiO<sub>2</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub> and Nb are presented in Figure 62. A good correlation is observed between predicted and observed evolution, which support the model of skarn formation by loss of calcite without input of external chemical elements. This diagram also shows that samples located near the granitic contact have lost about 90 to 94% Cal.



**Figure 62.** Geochemical modelling of major and trace elements contents evolution using calcite loss model. The starting composition used in this model is from the unaffected metacarbonate sample M40 (profile Laurenti  $\gamma$ ) (SiO<sub>2</sub>=2.46 wt.%, TiO<sub>2</sub>=0.05 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=0.92wt.%, MgO=0.55wt.% and Nb=1.2ppm, see Tableau 7). The tick marks along the modelled lines refer to the amount of carbonate (99% calcite + 1% dolomite) removed.. Observed compositions along the Laurenti  $\gamma$  are also reported. The consistency between the modelled concentrations and analyses suggests a passive concentration of these chemical elements during a calcite release process during contact metamorphism.

## 4.8 Discussion

- Mass transfer in metacarbonates

The mineralogical and geochemical evolution in metacarbonate septa suggests mass transfer during skarn formation. Mass balance modelling is consistent with mass transfer in a closed system with respect to mass-input. Only chemical elements constitutive of Cal and minor Dol (CaO, Sr, MgO and CO<sub>2</sub>) are mobile and partially extracted from the system. The Sr decrease is associated to the CaO decrease due to their closed geochemical behaviour. This geochemical evolution is achieved by Cal loss processes which induced a passive concentration of the immobile chemical elements.

Two different calcite loss processes are suggested: (1) decarbonation reactions and (2) pressure-solution. (1) A suite of decarbonation reactions are commonly described in contact metamorphism aureole between metacarbonates and granitic rocks (e.g. Taylor and O'Neil, 1977; Ferry, 1991; Spear, 1995). In the studied septa, these metamorphic reactions consist in the breakdown of Cal and detrital silicate phases (e.g. Qtz, plagioclase) into new calc-silicate bearing assemblages with Di in metacarbonates and Di, Grt, Wo, Ves and/or Ep in the massive exoskarn zone. These decarbonation reactions are only responsible for a slight volume loss due to the output of CO<sub>2</sub>. (2) Pressure-solution features, like a S1 fabric developed during the intrusion emplacement, are observable in impure metacarbonate septa (Figure 56A). This pressure-solution process is non negligible and certainly plays a major role on the strong Cal loss observed and volume loss predicted by calculations (see below). Effectively, large mass losses have equally been inferred to occur during penetrative cleavage development in pelitic rocks (Wright, 1982; Bell, 1985; Beutner and Charles, 1985; Henderson et al., 1986).

Cal veinlets observed in the surrounding granite (Figure 56B) are characterized by the same isotopic signature as the Cal from metacarbonates and skarns, suggesting that they are contemporaneous with the skarn formation (Durand et al., 2006). The occurrence of these veinlets is also consistent with a process of dissolution followed by transport of CaO and CO<sub>2</sub> outside the carbonate.

Geochemical modelling suggests that up to 80% of the initial carbonate volume is lost during contact metamorphism. However, it is noteworthy that this maximum value of volume loss is only restricted to the contact vicinity, in the massive exoskarn zone (<10 cm). This volume loss is progressive from 1-2 m from the contact. Yoshinobu and Girty (1999) have predicted volume loss about 12% during contact metamorphism between pelitic rocks and the granitic intrusion. Some authors make the assumption that volume remains constant in marbles during contact metamorphism (Ferry, 1994; Abu El-Enen et al., 2004). In the present study, this assumption of constant volume during contact metamorphism is irrelevant. It

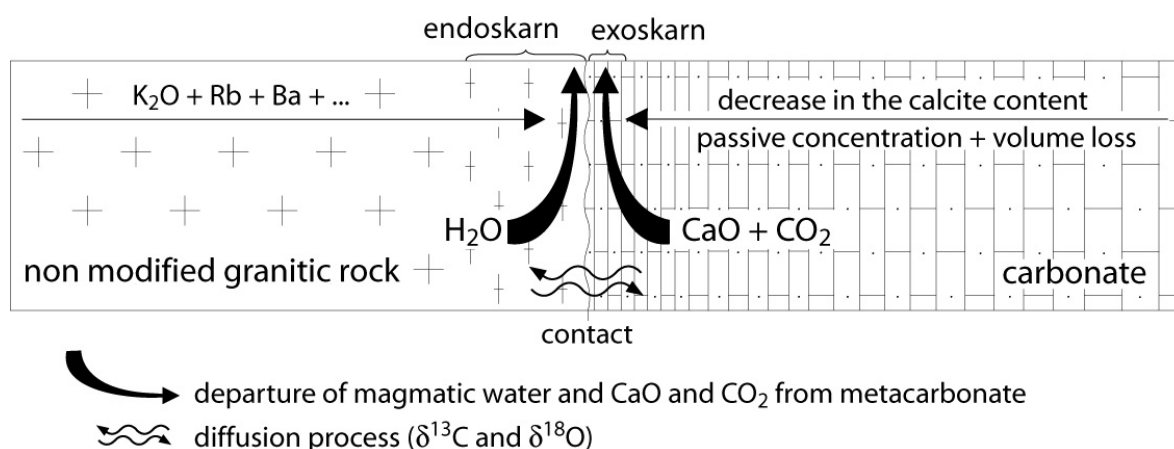
means that volume changes must be taken into account and not systematically disregarded in mass-balance calculations on metamorphic contact aureoles where carbonates are involved.

Stable isotope results are consistent with the closed-system to external fluids model for skarn formation (Durand et al., 2006). Although the skarn width never exceeds 2 centimetres, O isotope exchanges between the two reservoirs occurred at the metric scale through diffusion processes as the chemical mass transfer and volume losses. Buick and Cartwright (2000) suggest that oxygen isotopes should be reset 50 times the distance over which metasomatism occurs. Stable isotopes and mass transfer results in the Quérigut massif are in favour of this model.

To conclude, dissolution and decarbonation processes, associated with the mobility of CaO and CO<sub>2</sub>, are the main processes involved in the formation of skarns in the Quérigut septa (Figure 63). If an input of chemical elements from the granitic protolith still appears, it represents a minor process. So, the granitoid-carbonate septa contacts can be considered as closed system to external input.

- Mass transfer in granitoids

In granitoids, chemical mass transfer is restricted to a few centimetres in the K-feldspar rich zone, the so-called ‘white zone’. Mass-balance calculations show an enrichment in the K<sub>2</sub>O, Rb, Y, Ce, Nb and Ba content. All the other chemical elements remain immobile. Consistently with the stable isotopes study of the skarns from the Quérigut massif (Durand et al., 2006), we suggest that K<sub>2</sub>O and other immobile elements origin can not be external because the stable isotope signature does not reveal any external contamination. Thus, the potassium input can only come from the metacarbonate or the granitic protoliths. Some studies have shown that carbonates become progressively depleted in K<sub>2</sub>O, Rb and Ba with increasing grade of regional metamorphism (Ferry, 1982; Ague, 2003). In our case, the potassium content in the metacarbonate protolith is too weak to explain this input. Thus, the most probable origin for potassium is the granitic intrusion itself (Figure 63).



**Figure 63.** Summary of the observed chemical modifications at the contact between metacarbonates and granitic rocks in the Quérigut massif. See text for explanations.

## 4.9 Conclusions

The main results of this study on chemical mass transfer and fluid circulations between metacarbonate septa included in granitic intrusions reveal an exoskarn development limited to the first millimetre to centimetre in contact with intrusive rocks. On the opposite, exoskarn development at the external contact of the intrusive massif occurred on a meter to decametre scale. Two different processes were acting together during exoskarn development: (i) decarbonation reactions and (ii) calcite dissolution. Decarbonation reactions are demonstrated by the development of calc-silicate minerals like diopside at the expense of calcite. On the other hand, the occurrence of calcite veins in intrusive rocks, with similar O and C isotope compositions to the residual calcite in exoskarns, strongly argues for calcite dissolution process in the metacarbonate side and precipitation as veins in the intrusive contact rocks. Also, the occurrence of pressure-solution structures and microstructures observable at the outcrop scale emphasizes this calcite dissolution process that could have led to the significant volume losses (up to 80%) at the contact with the magmatic rocks. The steady decrease in CaO and CO<sub>2</sub> contents towards the contact is correlated with calcite disappearance. Other chemical elements were immobile during the coupled decarbonation/dissolution process and they were passively concentrated in the residual exoskarn layers.

In the granitic rocks, the endoskarn development only appears into a few millimetre to decimetre width leucocratic feldspathic zone. In that leucocratic zone, an increase of K<sub>2</sub>O, Rb and Ba contents appears without large volume changes. These chemical inputs seem to come from the granitic intrusion itself and controlled by magmatic mineral phases.

The important CO<sub>2</sub> release and volume loss in metacarbonate is of importance concerning the mass balance budget of CO<sub>2</sub>-rich fluid circulations above magmatic intrusions and related economic ore deposit processes. If these large amounts of CO<sub>2</sub> are not trapped in the upper levels of the continental crust during their ascent, they could also lead to increase atmospheric CO<sub>2</sub> concentration depending on the volume amount of metacarbonates involved during the skarn formation processes.

## References

- Abu El-Enen, M.M., Okrusch, M. and Will, T.M., 2004. Contact metamorphism and metasomatism at a dolerite-limestone contact in the Gebel Yelleq area, Northern Sinai, Egypt. *Mineralogy and Petrology*, 81: 135-164.
- Ague, J.J., 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology*, 19: 855-858.

Ague, J.J., 1994. Mass transfer during Barrovian metamorphism of pelites, South-Central Connecticut. I: Evidence for changes in composition and volume. *American Journal of Science*, 294: 989-1057.

Ague, J.J., 1997. Crustal mass transfer and index mineral growth in Barrow's garnet zone, northeast Scotland. *Geology*, 25(1): 73-76.

Ague, J.J., 2000. Release of CO<sub>2</sub> from carbonate rocks during regional metamorphism of lithologically heterogeneous crust. *Geology*, 28(12): 1123-1126.

Ague, J.J., 2003. Fluid infiltration and transport of major, minor and trace elements during regional metamorphism of carbonate rocks, Wepawaug schist, Connecticut, USA. *American Journal of Science*, 303(November): 753-816.

Aparicio, M., 1975. Métamorphisme et déformation au contact d'un massif plutonique : l'encaissant du complexe de Quérigut. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle Thesis, Paul Sabatier, Toulouse, Toulouse, 88 pp.

Aubry, A., 1999. Etude pétrologique, structurale et métamorphique de la bordure ouest du pluton de Quérigut (Ariège, France). Diplôme Thesis, Université de Neuchâtel, 66 pp.

Barnolas, A. and Chiron, J.C., 1996. Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien, 1. Editions BRGM-ITGE, 729 pp.

Bell, A., 1985. Strain paths during slaty cleavage formation--the role of volume loss. *Journal of Structural Geology*, 7(5): 563-568.

Beutner, E.C. and Charles, E.G., 1985. Large volume loss during cleavage formation, Hamburg sequence, Pennsylvania. *Geology*, 13(11): 803-805.

Brimhall, G.H. and Dietrich, W.E., 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 567-587.

Buick, I.S. and Cartwright, I., 2000. Stable isotope constraints on the mechanism of fluid flow during contact metamorphism around the Marulan Batholith, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70: 291-295.

Buick, I.S. and Cartwright, I., 2002. Fractured-controlled fluid flow and metasomatism in the contact aureole of the Marulan Batholith (New South Wales, Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143: 733-749.

Cartwright, I. and Buick, I.S., 2000. Millimetre-scale variation in metamorphic permeability of marbles during transient fluid flow: an example from the Reynolds Range, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(2): 163-179.

Cartwright, I., Buick, I.S. and Mass, R., 1997. Fluid flow in marbles at Jervis, central Australia : oxygen isotope disequilibrium and zoning produced by decoupling of mineralogical and isotopic resetting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128: 335-351.

Cook, S.J. and Bowman, J.R., 2000. Mineralogical Evidence for Fluid-Rock Interaction Accompanying Prograde Contact Metamorphism of Siliceous Dolomites: Alta Stock Aureole, Utah, USA. *Journal of Petrology*, 41(6): 739-757.

---



Debon, F., Enrique, P. and Autran, A., 1996a. Magmatisme hercynien. In: J.C. Chiron (Editor), Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, pp. 361-499.

Debon, F., Enrique, P. and Autran, A., 1996b. Magmatisme hercynien. In: A. Barnolas and J.C. Chiron (Editors), Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, pp. 361-499.

Dipple, G.M. and Ferry, J.M., 1992. Metasomatism and fluid flow in ductile fault zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112: 149-164.

Durand, C., Boulvais, P., Marquer, D. and Rossy, M., 2006. Stable isotope transfer in open and closed system across chemically contrasted boundaries: Example from metacarbonate - granitoid contacts in the Quérigut magmatic complex (Eastern Pyrénées, France). *Journal of the Geological Society*: in press.

Ferry, J.M., 1982. A Comparative geochemical study of pelitic schists and metamorphosed carbonate rocks from south-central Maine, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(1): 59-72.

Ferry, J.M., 1991. Dehydration and decarbonation reactions as a record of fluid infiltration. In: D.M. Kerrick (Editor), Contact metamorphism. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, pp. 351-393.

Ferry, J.M., 1994. Role of fluid flow in the contact metamorphism of siliceous dolomitic limestones. *American Mineralogist*, 79: 719-736.

Ferry, J.M., Sorensen, S.S. and Rumble III, D., 1998. Structurally controlled fluid flow during contact metamorphism in the Ritter Range pendant, California, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130: 358-378.

Ferry, J.M., Wing, B.A., Penniston-Dorland, S.C. and Rumble, D., 2002. The direction of fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks: new data for the Monzoni and Predazzo aureoles, northern Italy, and a global review. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142: 679-699.

Forester, R.W. and Taylor, H.P.J., 1977.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H, and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  studies of the Tertiary igneous complex of Skye, Scotland. *American Journal of Science*, 277: 136-177.

Grant, J.A., 1986. The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81: 1976-1982.

Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2: 47-65.

Guitard, G., Vielzeuf, D. and Martinez, F., 1996. Métamorphisme hercynien. In: A. Barnolas and J.C. Chiron (Editors), Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, pp. 501-584.

Henderson, J.R., Wright, T.O. and Henderson, M.N., 1986. A history of cleavage and folding: An example from the Goldenville Formation, Nova Scotia. *Geological Society of America Bulletin*, 97(11): 1354-1366.

Kretz, 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68: 277-279.

---

Leterrier, J., 1972. Etude pétrographique et géochimique du massif de Quérigut (Ariège), France. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle Thesis, Nancy I, Nancy, 292 pp.

Marquer, D., 1989. Transfert de matière et déformation des granitoïdes. Aspects méthodologiques. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 69: 15-35.

Marre, J., 1973. Le complexe éruptif de Quérigut : Pétrologie, structurologie, cinématique de mise en place. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle Thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse, 536 pp.

McCaig, A.M., 1997. The geochemistry of volatile fluid flow in shear zones. In: M.B.e. Holness (Editor), Deformation-enhanced fluid transport in the Earth's crust and mantle, pp. 227-266.

Monnot, P., 1999. Etude géologique dans la région de la montagne de Gargaillet : Lithostratigraphie, structures et métamorphisme de l'encaissant au contact de la bordure septentrionale du massif de Quérigut (Pyrénées orientales françaises, Aude et Ariège), Diplôme de l'Université de Neuchâtel, Neuchâtel.

Nabelek, P.I., Labotka, T.C., O'Neil, J.R. and Papike, J.J., 1984. Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: evidence from stable isotopes and phase assemblages. Contributions to Mineralogy and Petrology, 86: 25-34.

Potdevin, J.-L. and Marquer, D., 1987. Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. Geodinamica Acta, 1(3): 193-206.

Roberts, M.P., Pin, C., Clemens, J.D. and Paquette, J.-L., 2000. Petrogenesis of mafic to felsic plutonic rock associations : the calc-alkaline Quérigut complex, French Pyrenees. Journal of Petrology, 41(6): 809-844.

Spear, F.S., 1995. The metamorphism of siliceous dolomites (calc-silicates). In: F.S. Spear (Editor), Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths. Mineralogical Society of America, pp. 447-467.

Takeo, N., 1994. Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut (Pyrénées Orientales, France) : géochimie des éléments traces et modélisation des transferts de matière. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle Thesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 261 pp.

Taylor, B.E. and O'Neil, J.R., 1977. Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. Contributions to Mineralogy and Petrology, 63: 1-49.

Toulhoat, P., 1982. Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S) des skarns du Quérigut, comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle Thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris, 268 pp.

Wright, T.O., 1982. Pressure dissolution and cleavage in the Martinsburg Shale. American Journal of Science, 282: 122-135.

Yoshinobu, A.S. and Girty, G.H., 1999. Measuring host rock volume changes during magma emplacement. Journal of Structural Geology, 21(1): 111-116.

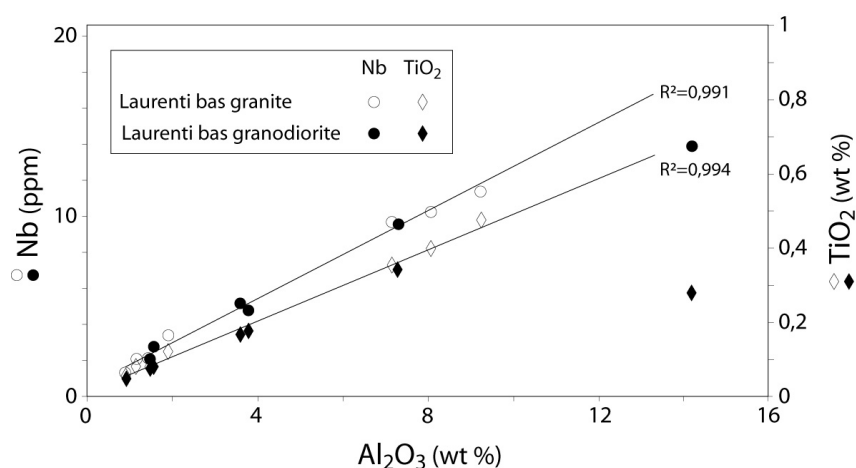
---

## 5. Discussion

### 5.1 Immobilité des éléments chimiques non constitutifs de la calcite dans les septa métacarbonatés

L'évolution des métacarbonates en direction de la zone de contact se caractérise par une chute des teneurs en calcite avec le départ de CaO et CO<sub>2</sub> et une concentration passive des éléments chimiques immobiles. Cette concentration passive est mise en évidence par la corrélation linéaire qui existe entre ces différents éléments chimiques et qui implique une augmentation des teneurs de tous ces éléments dans les mêmes proportions (Figure 58). Les profils effectués dans les septa métacarbonatés sont « Laurenti bas granite » et « Laurenti bas granodiorite », tous deux issus d'un même septum métacarbonaté. La comparaison de l'évolution des teneurs pour les éléments immobiles entre les deux profils métacarbonatés montre qu'il existe également une corrélation linéaire en ces éléments (Figure 64). Cette corrélation linéaire est un argument supplémentaire pour confirmer l'immobilité de nombreux éléments chimiques. En effet, chaque élément chimique est caractérisé par des coefficients de diffusion qui lui sont propres et qui dépendent des conditions présentes au sein du système étudié. Ainsi, en cas de mobilité de ces éléments chimiques, leurs teneurs n'augmenteraient pas dans les mêmes proportions. De plus, la diffusion des éléments chimiques étant thermo-activée, la teneur en ces éléments évoluerait différemment selon le profil étudié : le profil « Laurenti bas granite » est en contact avec un filon granitique de faible extension tandis que le profil « Laurenti bas granodiorite » est en contact avec une intrusion granodioritique volumineuse présentant une température de mise en place plus chaude. Ces arguments indiquent que l'augmentation des teneurs en de nombreux éléments chimiques n'est pas contrôlée par des processus de diffusion.

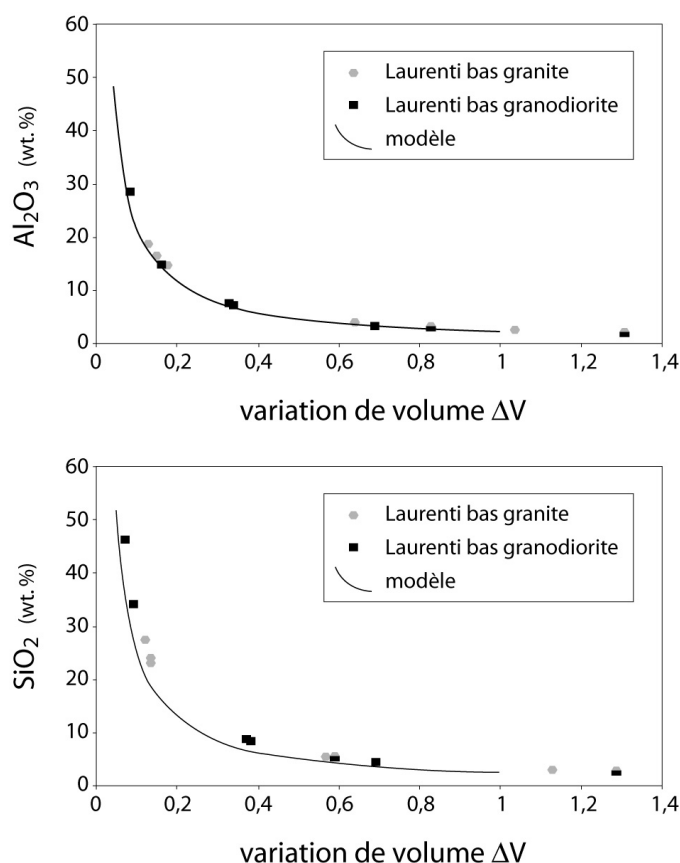
Seul un échantillon (MaP 02-39a) présente des teneurs chimiques qui évoluent différemment de tous les autres échantillons. Cet échantillon, appartenant au profil Laurenti bas granodiorite, consiste en un skarn massif constitué principalement de wollastonite transformée de manière rétrograde en clinozoïsite et renfermant du grenat, du diopside et du quartz. Cette particularité chimique ne peut pas s'expliquer par une hétérogénéité initiale de la roche. En effet, si le protolithe initial était hétérogène, plusieurs échantillons seraient marqués par des évolutions chimiques différentes. Cette évolution chimique résulte donc de l'épisode de métamorphisme de contact et ne peut être expliquée uniquement par des processus de concentration passive. Ainsi, il est probable que cette évolution chimique résulte de processus d'échange avec la roche intrusive. L'échelle de ces échanges est donc extrêmement limitée (< 10 cm) par rapport aux phénomènes de perte de calcite (de 0 à 200 cm).



**Figure 64.** Diagramme binaire montrant la relation linéaire entre des éléments chimiques non constitutifs de la calcite ( $Al_2O_3$ , Nb et  $TiO_2$ ) le long des profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite. Ces relations linéaires argumentent l'immobilité de ces éléments chimiques et leur concentration passive lors des processus de perte de calcite.

A partir du modèle de perte de calcite décrit précédemment (cf. § IV, 4.7), des diagrammes mettant en relation l'évolution des teneurs d'éléments chimiques et l'évolution progressive des variations de volume ont été établis. Ces évolutions modélisées ont été comparées aux évolutions calculées pour les échantillons naturels des différents profils métacarbonatés (Figure 65). Dans les exemples présentés, les teneurs en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  augmentent lorsque des pertes de volume sont enregistrées et nous observons une très bonne corrélation entre les évolutions calculées et les évolutions modélisées. Ainsi, le modèle de perte de calcite, où les éléments non constitutifs de la calcite sont concentrés de façon passive, reflète de façon juste l'évolution des échantillons naturels. Ces observations impliquent que (1) l'évolution des teneurs en ces éléments soit corrélée à des pertes de volume consécutives des pertes de calcite et (2) ces éléments chimiques sont immobiles et sont concentrés de façon passive dans la roche.

Les fortes pertes de calcite et de volume et la concentration passive des éléments immobiles observées dans les septa métacarbonatés sont ici expliquées par des processus de décarbonatation et de dissolution. Notons que le développement de clivage pénétratif dans des roches pélitiques et carbonatées, à l'origine de phénomènes de dissolution selon les plans de compression maximum, conduit à des pertes de masse et des transferts de matière (Gray and Durney, 1979; Gratier, 1984; Ague, 1994). Les minéraux insolubles et immobiles sont alors concentrés sur place et marquent les plans de schistosité. Lors de cet événement, des réactions métamorphiques peuvent également contribuer à des différenciations chimiques (Beach, 1979; Fry, 1982).



**Figure 65.** Modélisation géochimique de l'évolution des teneurs de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction des variations de volume prédites par un modèle de perte de calcite. La composition de départ utilisée dans le modèle provient de l'échantillon de métacarbonate non affecté MaP 02-40 (profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite, Tableau 7). Les variations de volume des échantillons naturels proviennent des calculs de bilan de masse effectués sur chaque profil.

## 5.2 Distances initiales des profils étudiés et implications sur les profils isotopiques en oxygène

A partir des profils de changements de volume en fonction de la distance (Figure 60B), les longueurs initiales des profils métacarbonatés ont pu être calculées en intégrant les pertes de volume sur la longueur des profils (Tableau 9). Avant l'évènement de métamorphisme de contact, le profil Laurenti bas granite devait présenter une longueur initiale totale de  $832 \pm 65$  cm pour une longueur actuelle de 700 cm et le profil Laurenti bas granodiorite devait présenter une longueur initiale totale de  $1105 \pm 130$  cm pour une longueur actuelle de 850 cm. Ces résultats impliquent que  $132 \pm 65$  cm et  $255 \pm 130$  cm de marbre ont été perdus dans les profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite, respectivement. Pour le profil Laurenti bas granite, les pertes de calcite sont enregistrées de 0 à 70 cm du contact tandis que pour le profil Laurenti bas granodiorite, les pertes de calcite sont enregistrées de 0 à 270 cm du contact. Le volume de calcite perdue et la distance sur laquelle s'opère les pertes de

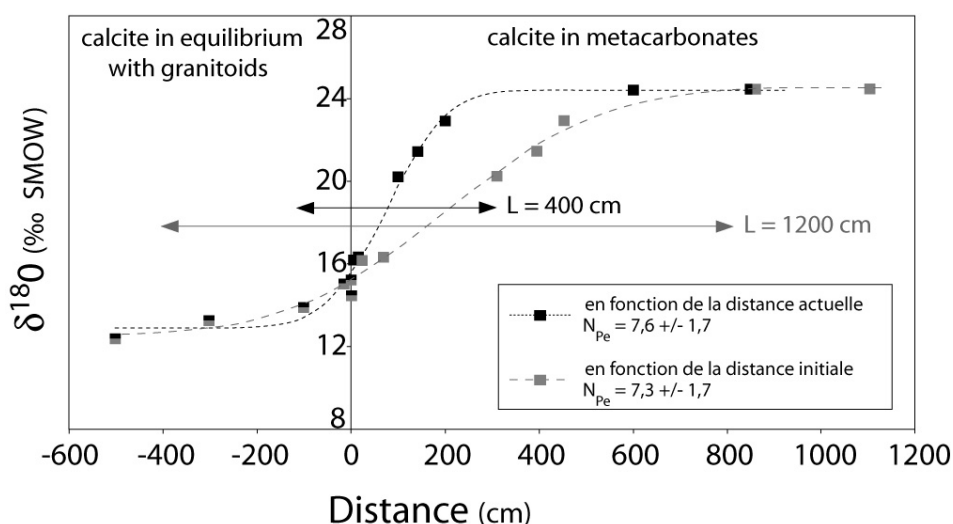
volume sont plus importants pour le profil Laurenti bas granodiorite. Ces observations suggèrent une grande importance de la roche intrusive et des paramètres qui la caractérisent : température de mise en place, déformation liée à la mise en place, bilan énergétique libéré, etc.

Echantillon	roche	$\Delta V$	distance actuelle cm	distance initiale cm
<b>Laurenti bas granite</b>			<b>700</b>	<b>832 ± 65</b>
MaP 02-40	marbre	1,20	700	832
MaP 02-41	marbre	1,03	550	682
MaP 02-37-i	marbre	1,02	180	312
MaP 02-37-h	marbre	1,17	65	197
MaP 02-37-a	marbre	0,29	47	164
MaP 02-37-b	marbre	0,27	18	64
MaP 02-37-c	exoskarn	0,27	2	7
<b>Laurenti bas granodiorite</b>			<b>850</b>	<b>1105 ± 130</b>
MaP 02-41	marbre	1,03	850	1105
MaP 02-40	marbre	1,20	600	855
MaP 02-39 e	marbre	0,52	200	455
MaP 02-39 d	marbre	0,73	150	397
MaP 02-39 c	marbre	0,50	100	312
MaP 02-39 b	exoskarn	0,23	15	70
MaP 02-39 a	exoskarn	0,21	5	24

**Tableau 9.** Comparaison des longueurs actuelles et initiales des profils effectués dans les septa métacarbonatés. En raison des fortes pertes de calcite liées au métamorphisme de contact, les pertes de volume aboutissent à un raccourcissement des profils de 132 cm et 255 cm pour Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite, respectivement.

Les changements de volume enregistrés dans les septa métacarbonatés vont également être à l'origine d'une modification des profils isotopiques en oxygène. La Figure 66 permet de comparer les profils  $\delta^{18}\text{O}$  en fonction des distances actuelles et initiales. La courbe tracée en fonction des distances initiales représente le cas où les processus de diffusion sont antérieurs aux processus de perte de calcite. La courbe tracée en fonction des distances actuelles représente le cas où les processus de diffusion sont postérieurs aux processus de perte de calcite. Lors de l'évènement métamorphique, les processus de diffusion et de perte de calcite devaient probablement être contemporains. Ainsi, les courbes relatives à l'évolution des profils de diffusion lors du métamorphisme de contact se situaient entre les deux courbes extrêmes tracées.

Les pertes de calcite et les chutes de volume associées impliquent des profils d'échanges isotopiques, contemporains du métamorphisme, plus étendus que ceux mesurés avec les distances actuellement observées. Par exemple, pour le profil Laurenti bas granodiorite, la distance sur laquelle s'opérait les altérations isotopiques variait alors entre 400 cm et 1200 cm. Ceci implique une variation dans le temps des profils isotopiques avec une diminution de la longueur des profils isotopiques liée aux fortes chutes de volume enregistrées dans les septa métacarbonatés.



**Figure 66.** Comparaison des profils isotopiques  $\delta^{18}O$  en fonction des distances actuelles et initiales pour le profil Laurenti bas granodiorite. Les distances initiales ont été calculées en tenant compte des pertes de volume dans les septa métacarbonatés relatives à la perte de calcite enregistrée. Les valeurs de  $L$  correspondent aux longueurs sur lesquelles s'effectuent les altérations isotopiques. Les valeurs pour les nombres de Peclet ont été calculées à partir des données obtenues par le programme ISOfit (cf. §III-3).

## 6. Conclusion

Le système étudié du point de vue des transferts de matière correspond à un système fermé aux arrivées extérieures de matière. Ainsi, les transferts de matière qui apparaissent entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives résultent de transferts au sein de ces deux réservoirs uniquement.

Les transferts de matière dans les roches intrusives apparaissent uniquement dans les endoskarns et se limitent donc à quelques centimètres voire décimètres. Ils se caractérisent dans la plupart des cas par une augmentation des teneurs en  $K_2O$ , Rb et Ba. Les variations de volume qui résultent de ces transferts sont nulles ou présentent une légère augmentation.

Les transferts de matière dans les septa métacarbonatés sont très importants et apparaissent depuis plusieurs décimètres à mètres à l'intérieur des marbres jusqu'à la zone de contact. Ils se caractérisent par une chute des teneurs en  $CaO$ ,  $CO_2$  et Sr qui atteint 80 à 90 % au niveau du contact. Le départ de ces éléments mobiles s'explique par une perte de calcite dont les teneurs diminuent vers la roche intrusive. Ces pertes sont liées à des processus de décarbonatation et de dissolution et s'accompagnent de chutes de volume, atteignant jusqu'à 90 % au niveau de la zone de contact, et de la concentration passive des éléments immobiles.

Ainsi, les transferts de matière entre les septa métacarbonatés et les roches intrusives du massif de Quérigut ne font intervenir aucun ou très peu d'échanges géochimiques entre ces deux réservoirs. Les importants transferts de matière au sein des marbres semblent principalement s'expliquer par des fortes pertes de volume et la concentration passive des éléments immobiles sans l'intervention de processus métasomatiques importants.





## 5<sup>ème</sup> Partie

### **Evolution des assemblages minéralogiques à l'intérieur des septa carbonatés - approche thermodynamique.**

**Objectif:** *Modéliser l'évolution pétrogénétique des métacarbonates. L'existence de transferts de matières et de circulation fluides lors du métamorphisme de contact nécessite de considérer un système ouvert. En pratique ceci revient à carter les relations de phases en fonction de la composition chimique du système ( $X_{\text{compo}}$ ), en plus de la composition chimique des fluides ( $X_{\text{CO}_2}$ ) et les variables environnementales que sont la pression et la température. Le but est de (1) tester l'influence des différents paramètres cités précédemment sur les relations de phases, avec une attention plus particulière sur le rôle de la composition chimique (2) contraindre les conditions de température et la composition du fluide le long d'un profil effectué dans un septum carbonaté. Enfin, cette partie a pour but de valider et d'évaluer l'intérêt de pseudosections  $X_{\text{compo}}$  vs  $X_{\text{CO}_2}$  ( $T$  et  $P$  constantes) dans le cadre de la formation des skarns.*

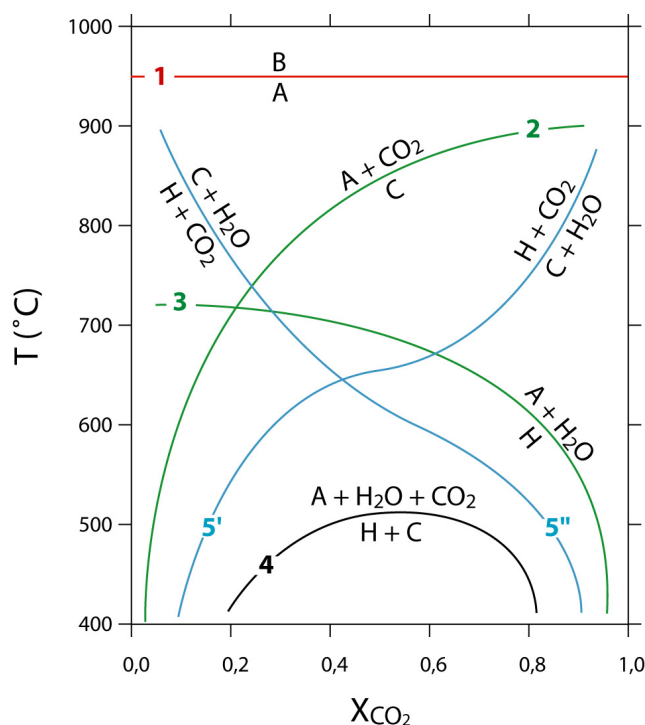


## 1. Introduction

### 1.1 Introduction générale sur les modélisations thermodynamiques des roches carbonatées

Au cours d'un épisode métamorphique, les roches carbonatées vont évoluer dans un système saturé en fluide correspondant à un mélange H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> au contraire de nombreux autres systèmes qui évoluent dans un système renfermant uniquement H<sub>2</sub>O. La compréhension du métamorphisme de ces roches requiert donc une analyse des équilibres de phases en la présence d'un fluide mixte à H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

Le diagramme T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> fut le premier diagramme établi tenant compte de la présence d'un tel fluide à composition mixte H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (voir Kerrick, 1974). Ce diagramme permet alors de visualiser l'évolution des assemblages minéralogiques en fonction de la température et de la composition d'une phase fluide mixte partagée entre le pôle pur H<sub>2</sub>O et le pôle pur CO<sub>2</sub>, ceci pour une pression donnée. Cinq types de réactions métamorphiques vont aboutir à des courbes de réactions de formes particulières et typiques des diagrammes T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> (Figure 67) : (1) des réactions se faisant à fluide absent et étant indépendantes de la composition de la phase fluide ; (2) des réactions de décarbonatation ; (3) des réactions de déshydratation ; (4) des réactions impliquant la libération de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et (5) des réactions où H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> apparaissent chacun d'un côté de la réaction. Ce type de diagramme permet d'estimer les conditions P-T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> du métamorphisme en fonction de la stabilité des assemblages minéralogiques.



**Figure 67.** Diagramme  $T-X_{CO_2}$  illustrant les courbes issues des cinq types de réactions métamorphiques. 1 : réaction à fluide absent. 2 : réaction de décarbonatation. 3 : réaction de déshydratation. 4 : réaction impliquant une libération de  $H_2O$  et  $CO_2$ . 5' et 5'' : réactions impliquant une libération de  $H_2O$  d'un côté de la réaction et de  $CO_2$  de l'autre côté et vice versa. A et B : minéraux anhydres. C : minéral carbonaté. H : minéral hydraté. (d'après Spear, 1995).

## 1.2 Le système étudié

Nous avons vu dans les chapitres précédents que de nombreux minéraux calc-silicatés (grenat, wollastonite, clinopyroxène, clinozoïsite) apparaissent au sein des septa carbonatés en direction de la zone de contact avec les roches intrusives silicatées. D'après les résultats sur les isotopes stables (O et C) et les bilans de matière, cette évolution minéralogique se fait en système clos vis à vis des arrivées extérieures de matière et de fluide mais ouvert concernant les départs de matière et de fluide. L'état de ce système doit donc être décrit en fonction de variables intensives comme la pression (P), la température (T), et de variables extensives (dépendantes de la masse du système) que sont la composition chimique de la roche ( $X_{compo}$ ) et la composition chimique du fluide ( $X_{CO_2}$ ).

- La pression

Etant donné l'échelle métrique du système étudié (850 cm à l'intérieur du septum), la pression reste constante sur la totalité du profil. Les assemblages minéralogiques des métapélites, indiquent une pression comprise entre 0,20 et 0,30 GPa lors de l'épisode de métamorphisme de contact (Toulhoat, 1982; Takeno, 1994; Aubry, 1999; Monnot, 1999).

Plus récemment, Roberts et al. (2000) indiquent une pression inférieure à 0,27 GPa. Pour l'ensemble des modèles, la pression a été fixée à 0,25 GPa. L'effet de la pression sur les relations de phases a tout de même été évalué en comparant des diagrammes de phases à 0,20 et 0,30 GPa. Aucune différence significative n'a été observée.

- La température

La température de l'encaissant métasédimentaire peut être estimée en connaissant les conditions de pression effectives lors de la mise en place de l'intrusion magmatique. Pour une pression de 0,25 GPa, la profondeur à laquelle devaient être enfouis les sédiments était de l'ordre de 7-8 km. Avec un géotherme moyen de 30°C.km<sup>-1</sup>, la température des métasédiments était autour de 200-250°C. Pour la roche intrusive, la température moyenne d'un magma granodioritique est d'environ 900°C.

A partir de ces données, il est possible d'estimer la température de l'encaissant au niveau de la zone de contact au moment de la mise en place de l'intrusion magmatique (d'après Kornprobst, 1994) :

$$T_c = \tau + (T_0 - \tau) / 2$$

avec  $T_c$  = température au contact

$T_0$  = température de mise en place de l'intrusion magmatique

$\tau$  = température de l'encaissant

La température calculée au contact est d'environ 550-600°C. Cette température correspond à la température maximale atteinte pour le septum étudié au contact avec l'intrusion. En raison de la faible extension du septum (environ 30 à 40 m de large) par rapport à l'intrusion magmatique et de l'échelle métrique du profil étudié, la température des échantillons situés à plusieurs mètres de la zone de contact devait également être similaire. Ainsi, les modélisations thermodynamiques ont été effectuées pour des températures comprises entre 400 et 700°C.

- La composition du fluide

La phase fluide considérée dans les modélisations est un mélange H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Classiquement dans ce type de contexte, on considère que les fluides sont d'origine magmatique ou les produits de réactions de dévolatilisation (déshydratation ou décarbonatation) de l'encaissant carbonaté.

Les résultats sur les isotopes stables de l'oxygène révèlent une infiltration limitée de fluides magmatiques. La diffusion reste le processus principal responsable de l'altération isotopique enregistrée sur deux mètres à l'intérieur du septum. Les fluides magmatiques, probablement très riches en H<sub>2</sub>O, devaient présenter une composition proche de  $X_{CO_2} = 0$ . En revanche, au sein du septum carbonaté, les réactions de décarbonatation et de perte de calcite

sont à l'origine de la libération d'une grande quantité de CO<sub>2</sub>. Ainsi, les différents processus opérant à l'intérieur des marbres, à l'origine soit d'une arrivée de H<sub>2</sub>O soit d'une libération de CO<sub>2</sub>, peuvent aboutir à une grande variabilité dans la composition du fluide. Les modélisations thermodynamiques seront donc effectuées pour une composition du fluide comprise entre X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0 et X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1.

- La composition chimique du système

Les processus d'échanges de matière entre les protolithes carbonatés et silicatés sont extrêmement limités impliquant que les évolutions minéralogiques observées au sein des marbres sont principalement dues à des processus faisant intervenir uniquement les roches métacarbonatées. Le phénomène principal observé au niveau des marbres est une forte chute des teneurs en calcite en direction de la zone de contact. Ceci s'accompagne d'une forte perte de CaO et CO<sub>2</sub>, jusqu'à 80-90 % des teneurs initiales, couplée à une immobilité des autres éléments chimiques qui se concentrent alors de façon passive.

La composition chimique du système évolue de manière linéaire. Elle est continue depuis un pôle « protolithe » (échantillon MaP02-40 situé à 600 cm de la zone de contact) vers un pôle « exoskarn » situé au contact avec l'intrusion granodioritique (échantillon MaP 02-39a situé à 5 cm de la zone de contact) selon l'équation de mélange :

$$C = C_0*(1-X_c) + C_1*X_c$$

avec C = composition chimique du système

C<sub>0</sub> = composition chimique du pôle « protolithe » (MaP02-40)

C<sub>1</sub> = composition chimique du pôle « exoskarn » (MaP02-39a)

X<sub>c</sub> = proportion de C<sub>1</sub> par rapport à C<sub>0</sub> (varie entre 0 et 1)

Ainsi, les modélisations thermodynamiques effectuées en fonction de l'évolution de la composition chimique du système (X<sub>compo</sub>) illustrent l'hypothèse d'une perte de calcite dans les septa métacarbonatés et la concentration passive des éléments chimiques ne rentrant pas dans la composition de la calcite.

## **2. Outils**

Les diagrammes de phases utilisés sont une projection T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> (i.e. grille pétrogénétique) et une série de pseudosections T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, T-X<sub>compo</sub> et X<sub>CO<sub>2</sub></sub>-X<sub>compo</sub>.

## 2.1 Grille pétrogénétique

Une grille pétrogénétique correspond à une projection des assemblages univariants dans un espace à deux dimensions (ex. : P-T ou T- $X_{CO_2}$ ) avec l'énergie de Gibbs minimum. Ces diagrammes de phases, qui sont largement utilisées par les pétrologues, permettent de délimiter le champ de stabilité maximum des assemblages univariants et divariants (moyennant une analyse fine) indépendamment de la composition chimique du système (

Figure 69). Autrement dit, ces grilles pétrogénétiques sont applicables pour l'ensemble des compositions chimiques du système, ce qui signifie que plusieurs assemblages peuvent être stables pour un même domaine du diagramme. L'interprétation de ces grilles est aussi rendue délicate par le fait que, pour une roche de composition chimique donnée, seule des portions très restreintes des réactions univariantes sont stables et directement applicables à l'échantillon naturel. De plus, une grille pétrogénétique est très difficile à lire en raison de la multitude de réactions univariantes possibles. Enfin, les assemblages d'une roche, composés de solutions solides, sont généralement multivariants ( $V > 3$ ) ce qui rend alors les grilles pétrogénétiques difficiles à interpréter.

Pour faciliter la compréhension et l'interprétation des diagrammes de phases et pour modéliser le rôle des transferts de matière, une série de diagrammes de phases a été construite pour une composition chimique donnée : les pseudosections. Malgré tout, une grille pétrogénétique T- $X_{CO_2}$  a tout de même été construite afin d'illustrer brièvement l'évolution de la topologie des pseudosections en fonction de la composition chimique du système (cf. § IV). Les relations de phases majeures (limite de stabilité des assemblages) seront détaillées grâce aux pseudosections.

## 2.2 Pseudosection

Une pseudosection est un diagramme de phase établi pour une composition chimique donnée, ce qui en fait un diagramme directement applicable à la roche étudiée. A l'inverse des projections (grilles pétrogénétiques), à chaque point du diagramme (P-T ou T- $X_{CO_2}$  fixe) ne correspond qu'un seul assemblage minéralogique stable. Pour chaque point de la pseudosection, on peut alors déterminer :

- la nature de l'assemblage stable
- la proportion modale de chaque phase à l'équilibre
- la composition chimique de minéraux à l'équilibre

et dériver d'autres propriétés thermodynamiques et mécaniques du système comme la densité, le volume, les vitesses sismiques (Connolly and Kerrick, 2002).

Les pseudosections permettent donc de déterminer les paramètres physico-chimiques du métamorphisme (P-T- $X_{fluide}$ ) d'une roche donnée. Mais elles sont aussi un outil fondamental pour mieux comprendre des processus géologiques généraux comme l'influence des

transitions de phases sur les propriétés rhéologiques dans les modèles géophysiques et géodynamiques (e.g. Kerrick and Connolly, 2001b; Kerrick and Connolly, 2001a; Connolly, 2005; Gorman et al., 2006). L'utilisation des pseudosections s'est significativement accrue ces dix dernières années grâce au développement conjoint de bases de données thermodynamiques, de modèles d'activité – composition (Berman and Aranovich, 1996; Holland and Powell, 1998) et d'outils de calcul et de construction plus ou moins automatiques, tel que Thermocalc (Powell and Holland, 1988; Powell et al., 1998), Theriak-Domino (DeCapitani and Brown, 1987) ou Perple\_X (Connolly, 1997; Connolly and Pettrini, 2002; Connolly, 2005). Même si les stratégies de calcul des pseudosections varient selon les programmes - calcul des limites de champ de stabilité d'assemblage par minimisation de l'énergie de Gibbs (Theriak-Domino) ou pas (Thermocalc) ou cartographie des assemblages d'un espace P-T, P(T)-X ou X-X par minimisation de l'énergie de Gibbs (Perple\_X) - le résultat final est sensiblement le même. Les différences possibles sont généralement liées à des bases de données thermodynamiques ou des modèles a-X différents.

Les grilles pétrogénétiques et pseudosections de cette contribution ont été calculées à partir du programme Perple\_X'06 (Connolly, 1997; Connolly and Pettrini, 2002; Connolly, 2005) et la base de données thermodynamiques mise à jour de Holland et Powell (1998). Les compositions chimiques nécessaires au calcul des pseudosections ont été obtenues par analyse Roche Totale XRF.

Sur une pseudosection peuvent apparaître des points et des lignes pour des compositions chimiques adéquates et systématiquement des champs de variances variées. Les points et les lignes correspondent respectivement aux équilibres invariants et des portions des réactions univariantes stables des grilles pétrogénétiques. Les champs multivariants sont notés avec différents niveaux de gris en fonction de leur variance (blanc pour V=2, gris clair pour V=3 et gris foncé pour V=4) (Figure 71). Seules les lignes univariantes correspondent à des réactions dans les pseudosections, alors que les limites de champ correspondent à des lignes où un minéral apparaît ou disparaît. Le pourcentage modal d'un minéral tend vers zéro en se rapprochant d'une ligne pour être nul sur la ligne.

### 2.3 Conditions d'utilisation des diagrammes de phases

L'utilisation des diagrammes de phases (projection et pseudosection), pour contraindre l'évolution pétrogénétique d'une roche, suggère de manière implicite que l'on considère un modèle d'équilibre thermodynamique pour le métamorphisme. Autrement dit, on néglige l'aspect cinétique des transformations minéralogiques ou plutôt on considère que la cinétique des réactions (mécanismes et taux) n'entrave pas les changements minéralogiques vers l'état d'équilibre (énergie interne minimum).

Plusieurs facteurs favorisent l'équilibre thermodynamique : la présence de fluides et la recristallisation due à la déformation. Dans le système étudié, de nombreux fluides sont présents lors de l'épisode métamorphique grâce aux réactions de décarbonatation et aux



processus de diffusion faisant circuler dans le système du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>O, respectivement. De même, la mise en place du granite s'est accompagnée de phénomène de pression-solution à l'origine en particulier de la perte en calcite. Enfin, l'absence ou la rareté de réactions coronitiques (témoins texturaux de déséquilibre) observées en lames minces suggèrent l'absence de déséquilibre. Ces différents critères permettent donc de penser que les roches étudiées sont à l'équilibre.

Il faut également s'assurer que les assemblages minéralogiques étudiés sont contemporains de l'épisode métamorphique étudié et qu'aucun fluide postérieur à cet événement ne soit à l'origine d'une rétro-morphose partielle. Les données sur les isotopes stables confirment la présence unique de fluides métamorphiques et aucune signature isotopique ne reflète un épisode plus tardif (comme par exemple le passage de fluides hydrothermaux). Ainsi, les assemblages et les compositions des minéraux sur les échantillons étudiés représentent un état d'équilibre préservé depuis l'événement de métamorphisme de contact.

Pour établir des pseudosections, la composition chimique de la roche doit être correctement considérée. Il faut tout d'abord évaluer correctement la taille du volume d'équilibre ainsi que l'hétérogénéité de la roche à l'échelle de l'échantillon analysé par XRF. Ces considérations sont vérifiées pour les échantillons de marbre, situés à plusieurs décimètres et mètres de la zone de contact, de par l'homogénéité de la roche et l'absence de réactions coronitiques. Pour les exoskarns, situés au contact avec les roches intrusives, ces considérations sont beaucoup plus difficiles à respecter en raison de la présence de zonations minéralogiques à l'échelle millimétrique à centimétrique. Ainsi, afin de tendre vers les conditions nécessaires à l'établissement de pseudosections, la zone skarnifiée a été divisée en deux échantillons différents, l'un situé à 15 cm du contact et riche en calcite et grenat et l'autre situé au contact immédiat avec l'endoskarn et riche en grenat et clinozoïsite. Cet échantillonnage permet ainsi d'améliorer le facteur d'homogénéité et de volume d'équilibre.

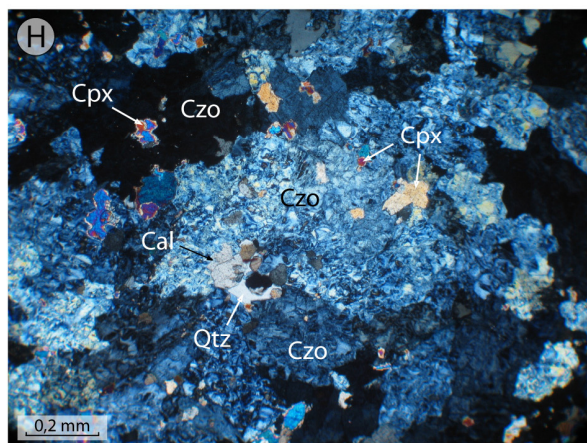
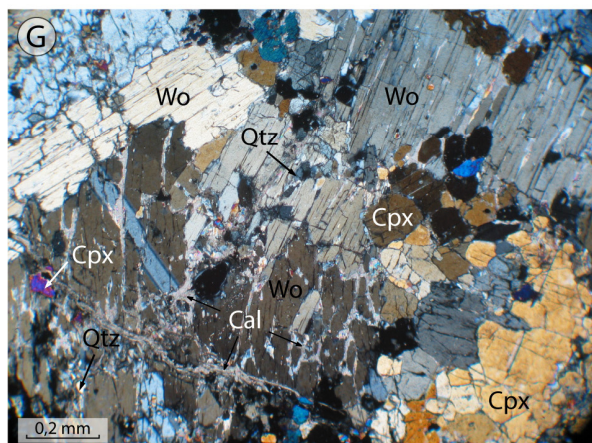
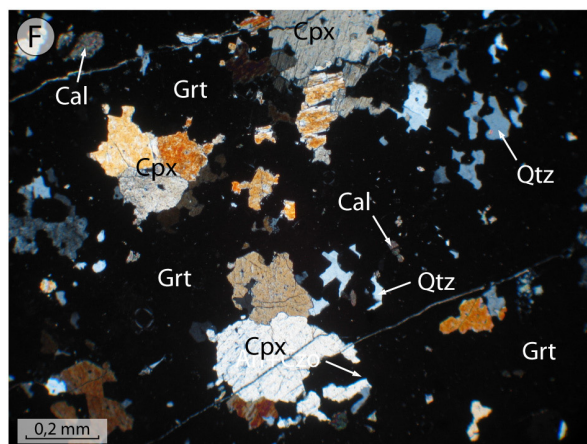
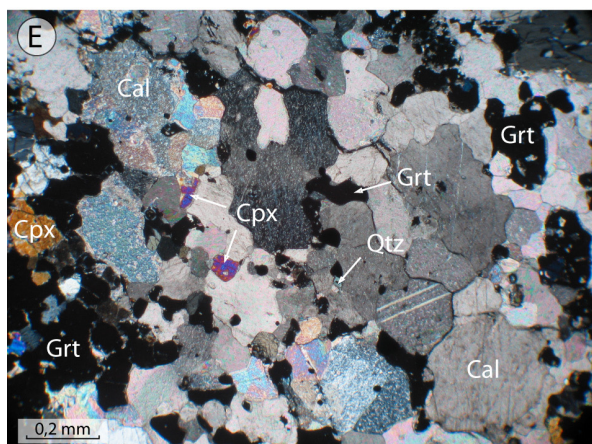
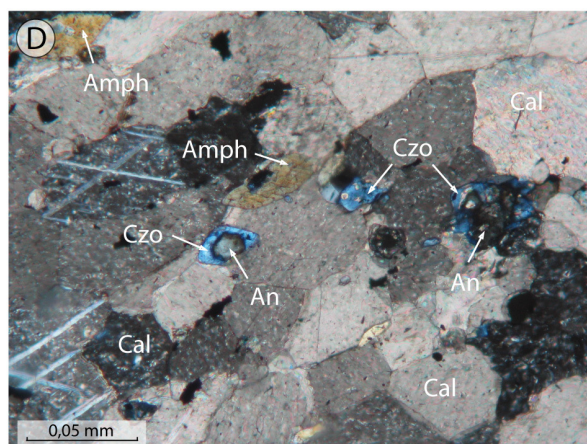
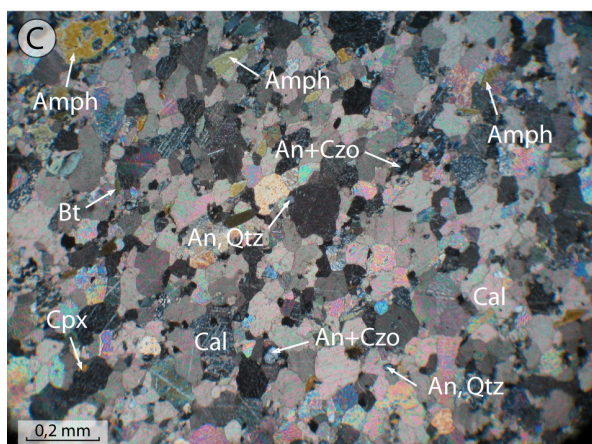
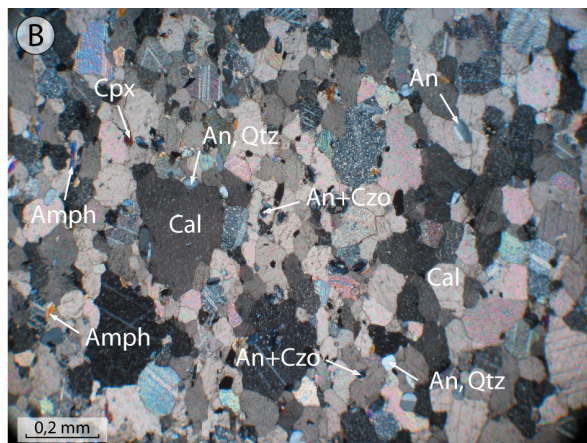
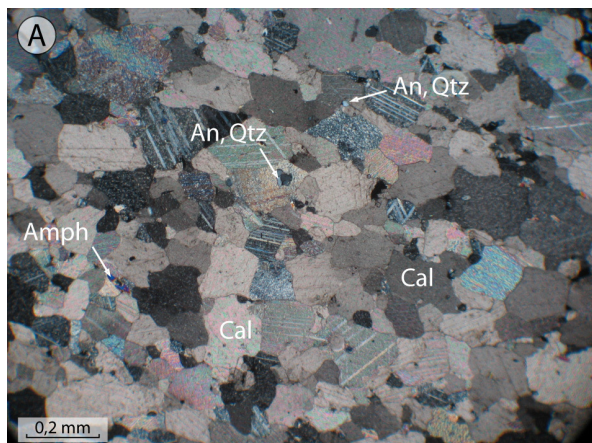
### **3. Modélisation thermodynamique**

#### **3.1 Profil étudié**

Le profil choisi pour l'étude thermodynamique est le profil Laurenti bas granodiorite. Plusieurs raisons ont motivé ce choix : (1) le septum carbonaté est constitué de marbres purs avec une hétérogénéité chimique d'origine sédimentaire limitée; (2) le pas d'échantillonnage est suffisamment petit pour bien caractériser l'évolution minéralogique et chimique sur la totalité du profil et (3) la zone skarnifiée (exoskarn) est suffisamment large pour permettre une analyse Roche Totale sur deux zones pétrologiquement différentes.

La description pétrographique du profil Laurenti bas granodiorite est présentée en détail dans la deuxième partie de ce travail (cf. § II.4.3). L'évolution minéralogique du septum carbonaté en direction de la zone de contact est ici succinctement résumée (Figure 68,

Tableau 10, Tableau 11). Le marbre situé à plusieurs mètres de la zone de contact est représenté par un marbre pur (MaP02-40) renfermant quelques pourcents de quartz, de plagioclase ( $An_{92}$  à  $An_{97}$ ), de clinopyroxène ( $En_{21}Fs_{29}Wo_{50}$ ) et d'amphibole (ferrohornblende à ferropargasite). L'évolution de ce marbre se caractérise par une diminution des teneurs en calcite tandis que les autres phases, précédemment citées, voient leurs teneurs augmenter (MaP02-39d et MaP02-39c). L'évolution de ce marbre est marquée par l'apparition de la clinozoïsite qui se développe préférentiellement autour des cristaux de plagioclase. Le passage à l'exoskarn est rapide avec une transition qui s'opère sur quelques centimètres au maximum. L'épaisseur moyenne de l'exoskarn est inférieure à 10 cm mais peut localement atteindre 15 cm. Cet exoskarn se caractérise par une zonation minéralogique avec, depuis le marbre vers l'endoskarn : (1) une zone riche en quartz avec de la calcite et du clinopyroxène ; (2) une zone à calcite renfermant du grenat et du clinopyroxène ; (3) une zone à grenat ( $Adr_{50}Grs_{50}Alm_0$  à  $Adr_{36}Grs_{63}Alm_1$ ) renfermant du clinopyroxène ( $En_{25}Fs_{25}Wo_{50}$  à  $En_{14}Fs_{38}Wo_{48}$ ), du quartz, de la calcite et de la clinozoïsite ; (4) une zone à wollastonite et clinopyroxène renfermant de la calcite et du quartz ; (5) une zone à clinozoïsite (développée au dépend d'une wollastonite plus précoce, Figure 35) renfermant du clinopyroxène, du quartz, de la calcite et du grenat ; (6) une zone à grenat ( $Adr_{26}Grs_{71}Alm_2$  et  $Adr_2Grs_{95}Alm_2$ ), au contact avec l'endoskarn, renfermant du quartz, du clinopyroxène, de la clinozoïsite et des cristaux automorphes de sphène.



**Figure 68.** Evolution des assemblages minéralogiques du septum carbonaté Laurenti bas granodiorite en direction de la zone de contact avec la roche intrusive. A : échantillon MaP02-40, marbre pur. B : échantillon MaP02-39d, marbre. C : échantillon MaP02-39c, marbre. D : échantillon MaP02-39d, marbre, auréole de clinozoïsite autour d'un plagioclase. E : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à calcite et grenat. F : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à grenat. G : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à wollastonite et clinopyroxène. H : échantillon MaP02-39a, exoskarn, zone à clinozoïsite.

Les échantillons utilisés pour la modélisation thermodynamique sont MaP02-40 (protolithe servant de référence comme état initial avant l'épisode métamorphique), MaP02-39d, MaP02-39c, MaP02-39b et MaP02-39a. Pour chacun des échantillons étudiés, l'assemblage minéralogique et le mode de chaque phase minérale sont présentés dans les Tableau 10 et Tableau 11. Les analyses chimiques en éléments majeurs, effectuées sur roche totale, sont présentées dans le Tableau 12.

Profil	Laurenti bas granodiorite				
Echantillon	M40	M39d	M39c	M39b	M39a
Distance *	600	150	100	15	5
Roche	marbre	marbre	marbre	exoskarn	exoskarn
<b>Minéralogie</b>					
Calcite	90%	85%	75%	30%	5%
Quartz	5%**	7%**	8%**	5%	7%
Plagioclase					
Fedspath K					
Clinopyroxène	5%	7%	5%	19%	7%
Amphibole			7%		
Biotite			3%		
Grenat				30%	25%
Wollastonite				16%	
Clinozoïsite		1%	2%	<1%	55%
Sphène				<1%	1

\* Distance au contact (cm)  
 \*\* Pourcentage partagé entre Qtz, Pl et Kfs

**Tableau 10.** Description des assemblages minéralogiques observés pour les différents échantillons appartenant au septum métacarbonaté du profil Laurenti bas granodiorite. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des modes de chaque phase minéralogique après étude sous microscope optique.

<b>Profil Laurenti bas granodiorite</b>							
<b>Echantillon</b>	M39b	M39b	M39b	M39a2	M39a2	M39a2	M39a2
<b>Distance *</b>	15	15	15	5 à 4	4 à 3	3 à 1,5	1,5 à 0
<b>Roche</b>	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn
<b>Zone</b>	Cal	Grt	Wo		Grt	Ep	Grt
<b>Epaisseur (cm)</b>	0,5 à 1	1 à 2	1 à 2	1	1	1,5	1,5
<b>Minéralogie</b>							
Calcite	60-85%	7-8%	5-15%	37%		4%	
Quartz		3-7%		60%	5-18%	1%	15%
Plagioclase							
Fedspath K							
Clinopyroxène	5%	20-30%	25-40%	3%	10-5%	5%	3%
Amphibole							
Biotite							
Grenat	10-35%	50-70%	0-3%		40-70%		70%
Vésuvianite							
Wollastonite		0-3%	50-60%				
Clinozoïsite		0-2%	0-2%		40-5%	90%	12%
Sphène		<1%	<1%		5-2%		

\* Distance au contact (cm)

**Tableau 11.** Description des assemblages minéralogiques observés dans la zonation minérale de l'exoskarn appartenant au septum métacarbonaté du profil Laurenti bas granodiorite. Les zonations sont décrites depuis la zone à calcite de l'échantillon MaP02-39b en contact avec le marbre vers la zone à grenat de l'échantillon MaP02-39a en contact avec l'endoskarn. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des modes de chaque phase minéralogique après étude sous microscope optique.

<b>Profil Laurenti bas granodiorite</b>					
<b>Echantillon</b>	MaP 02-40	MaP 02-39 d	MaP 02-39 c	MaP 02-39 b	MaP 02-39 a
<b>Roche</b>	marbre	marbre	marbre	exoskarn	exoskarn
<b>Distance</b>	600	150	100	15	5
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	24,4	21,4	20,2	16,3	16,2
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	2,04	1,72	1,12	-5,55	-3,95
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$					
<b>% Calcite</b>	95,7	88,7	83,3	29,0	10,4
<b>Wt %</b>					
SiO <sub>2</sub>	2,46	4,52	8,45	34,03	46,23
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,08	0,17	0,34	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	1,57	3,60	7,31	14,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,70	2,75	5,01	4,30
MnO	0,03	0,05	0,17	0,26	0,21
MgO	0,55	0,71	0,70	0,80	0,66
CaO	52,78	51,18	46,55	38,73	27,85
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,08	0,00	0,24
K <sub>2</sub> O	0,16	0,24	0,59	0,00	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,06	0,04	0,15	0,13
LOI	41,88	40,09	35,97	13,14	5,14
CO <sub>2</sub>	42,11	39,04	36,67	12,77	4,58
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
<b>TOTAL</b>	<b>99,18</b>	<b>99,21</b>	<b>99,09</b>	<b>99,78</b>	<b>99,44</b>

**Tableau 12.** Analyses chimiques des différents échantillons utilisés pour la modélisation thermodynamique du profil Laurenti bas granodiorite.

## 3.2 Les différents diagrammes de phases établis

- Projection et pseudosections T- $X_{CO_2}$

Ces diagrammes permettent de contrôler l'influence de la température et de la composition du fluide sur la stabilité des minéraux pour plusieurs échantillons appartenant au profil. Une série de cinq pseudosections a été établie, chacune pour une composition chimique correspondant à celle d'un échantillon du profil. Ces pseudosections ont été calculées afin de restreindre les conditions de température de formation des skarns en fonction de la distance au contact. Une attention particulière est apportée aux relations topologiques entre grille pétrogénétique et pseudosections.

- Pseudosections T- $X_{compo}$

Ces diagrammes permettent de caractériser l'effet des transferts de matière, c'est à dire de la variation de la composition chimique du système ( $X_{compo}$ ) sur les relations de phases. Ces transferts de matière correspondent à des processus couplés de décarbonatation et de perte de calcite (cf. § IV). Une série de pseudosections T- $X_{compo}$  a été établie pour différentes valeurs de  $X_{CO_2}$ . La variable  $X_{compo}$  est comprise entre 0 et 1. La valeur 0 correspond au protolithe carbonaté (MaP02-40) et la valeur 1 correspond à l'échantillon situé au contact avec la roche intrusive (MaP02-39a) et ayant enregistré le plus de modifications chimiques suite aux processus de transferts de matière.

- Pseudosections  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$

Ces diagrammes  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$  isothermes illustrent l'effet combiné de la composition du fluide et des transferts de matière qui, d'après la géochimie des éléments majeurs et la géochimie isotopique, sont deux processus fondamentaux dans l'évolution des marbres du massif de Quérigut. L'intérêt de ces nouveaux diagrammes est donc évalué.

## 3.3 Modélisation

Le système chimique choisi pour la modélisation doit renfermer les constituants chimiques qui rentrent dans la composition de toutes les phases minérales qui nous intéressent. La grille pétrogénétique et les pseudosections ont été établies dans le même système chimique CaO-FeO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> (CFMASO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). Les

phases considérées sont : calcite (Cal), quartz (Qtz), anorthite(An), clinopyroxène (Cpx), orthopyroxène (Opx), olivine (Ol), amphibole (Amph), chlorite (Chl), épidote (Ep, grenat (Grt), vésuvianite (Vsv), wollastonite (Wo) et corindon (Crm). Ce dernier minéral n'a pas été utilisé dans la construction de la projection. Le pôle pur de la calcite a été préféré dans la construction de la grille pétrogénétique T-X<sub>CO2</sub> car la solution solide de la calcite (oCcM(HP)) engendrait des problèmes de solvus. Les modèles de solutions solides et les pôles purs utilisés sont présentés dans le Tableau 13.

Minéraux	Modèle de solution solide	Pôles purs indépendants
Chl	Chl(HP)	daph, ames, afchl, clin
Cpx	Cpx(HP)	di, hed
Opx	Opx(HP)	en, fs, mgts, fets
Amp	Amph(DPW)	tr, ftr, ts, mfets
Grt	GrAd	gr, andr
Cal	oCcM(HP)	cc, mag, odo
Ol	O(HP)	teph, fo, fa
Ep	Ep(HP)	cz, fep

**Tableau 13.** Modèles de solutions solides et pôles purs utilisés pour les grilles pétrogénétiques et les pseudosections. Voir la documentation Perple\_X (<http://www.perplex.ethz.ch>) pour les références des solutions solides et pour les abréviations minéralogiques.

## 4. Résultats

### 4.1 Projection T-XCO2

La

Figure 69 correspond à une projection T-XCO<sub>2</sub> dans le système CFMAS saturé en O-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Seuls les points invariants et réactions univariantes dans les systèmes CFMAS et CAS (partiellement) ont été représentés dans cette figure. Les réactions des sous-systèmes CFMS, CFAS, CMAS, FMAS, CFS, CMS, FMS, FAS et MAS ont été omises par soucis de lisibilité.

Six points invariants CFMAS sont stables sur la grille pétrogénétique. Les deux points invariants [chl,grt,ep,wo,vsv] et [cpx,grt,ep,wo,vsv], stables pour de forts XCO<sub>2</sub>, et leurs réactions univariantes associées permettent de définir approximativement les limites de stabilité de quelques assemblages clés observés dans les métacarbonates tel que:

- An-Cpx-Cal stable pour T<sub>min</sub> ~ 783 K (XCO<sub>2</sub> = 0.5)
- An-Amp-Cal stable pour T<sub>min</sub> ~ 753 K (XCO<sub>2</sub> = 0.5)

Les champs de stabilité de ces assemblages sont très étendus du point de vue de la température et de la composition chimique du fluide.

Les quatre points invariants CFMAS et le point invariant CAS situés à faible XCO<sub>2</sub> permettent de stabiliser des phases typiques des skarns comme la vésuvianite, la wollastonite, l'épidote et le grenat au dépens d'assemblages à An-Cpx-Cal et An-Amp-Cal. Alors que la

plupart des réactions associées aux points invariants [chl,grt,ep,wo,vsv] et [cpx,grt,ep,wo,vsv] (forts  $X_{CO_2}$ ) sont peu dépendantes de la composition du fluide (thermomètre), les réactions à faibles  $X_{CO_2}$  sont essentiellement indépendantes de la température. Autrement dit, de faibles variations à faible  $X_{CO_2}$  (comme au contact granite-carbonate) engendreront des modifications minéralogiques importantes comme en témoigne la densité de réactions dans cette portion du diagramme.

Les observations générales précédentes sont insuffisantes pour interpréter l'évolution minéralogique des métacarbonates. Une analyse plus fine de la grille est nécessaire. Néanmoins, l'interprétation restera délicate car, dans une grille pétrogénétique, les équilibres invariants et univariants reportés ne sont stables que pour une composition chimique donnée. En effet, les

Figure 69 et Figure 71, correspondant respectivement à une grille pétrogénétique T- $X_{CO_2}$  et une pseudosection T- $X_{CO_2}$  construite pour la composition chimique MaP02-40 (cf. § V.4.2), montrent clairement qu'une portion très restreinte des équilibres univariants sont stables pour une composition chimique donnée. Par exemple, l'évolution topologique des pseudosections, décrites dans les paragraphes suivants, s'explique par le changement de la composition chimique du système le long d'un équilibre univariant. La

Figure 69 illustre l'évolution des lignes univariantes, et des champs divariants et trivariants associés lors des processus de perte de calcite (c'est-à-dire lorsque  $X_{CaO}$  diminue). Dans l'exemple traité, la stabilité de la réaction univariante  $Cal+An+Ol+Amp = Chl+Cpx$  se décale vers des températures et des  $X_{CO_2}$  décroissants lorsque l'échantillon se rapproche de la zone de contact et que les pertes en calcite augmentent. A l'opposé, la stabilité de la réaction univariante  $Cal+Ol+An+Cpx = Chl+Ep$  se décale vers des températures décroissantes et des  $X_{CO_2}$  croissants lorsque l'échantillon se rapproche de la zone de contact et que les pertes en calcite augmentent.



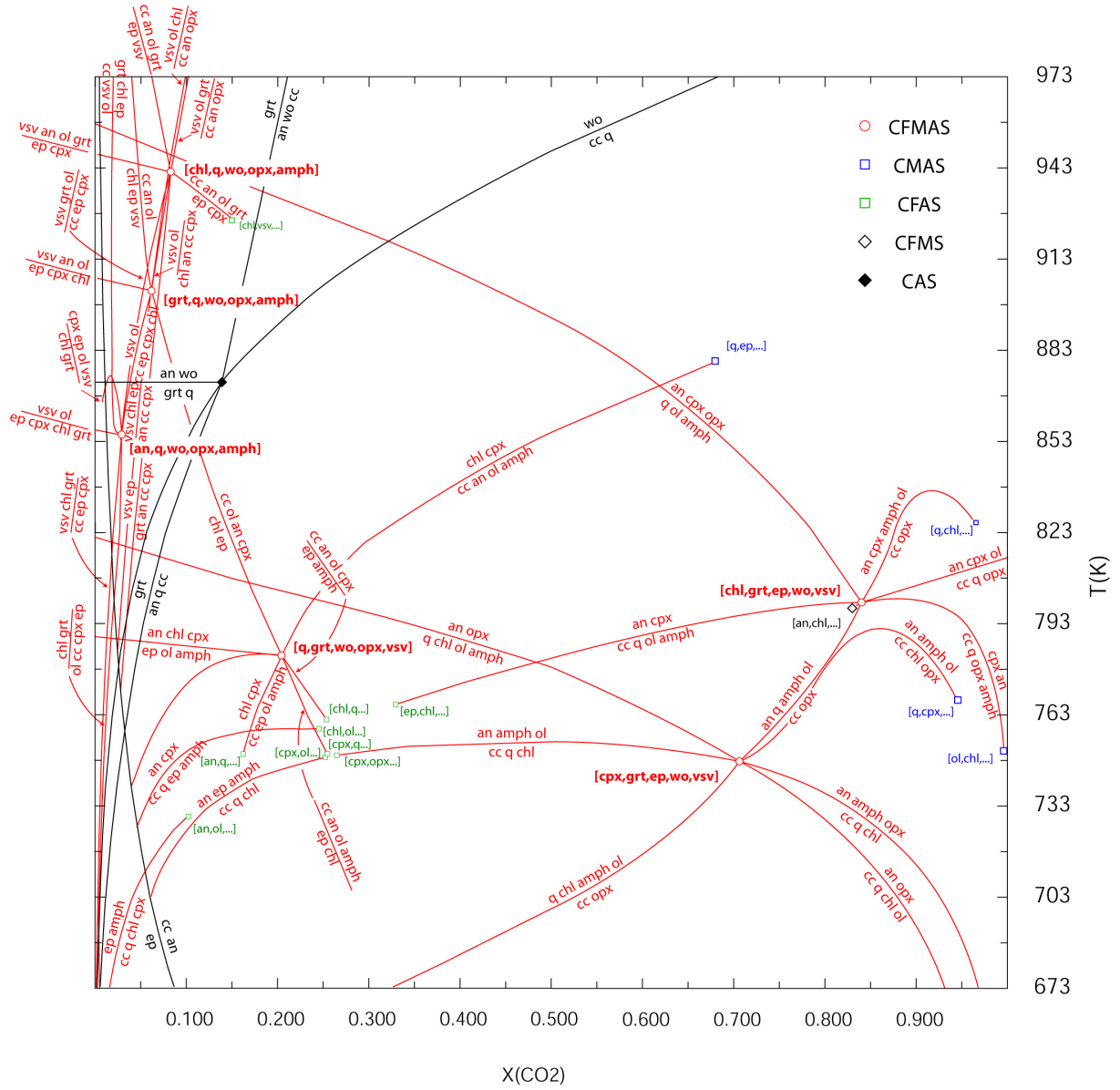
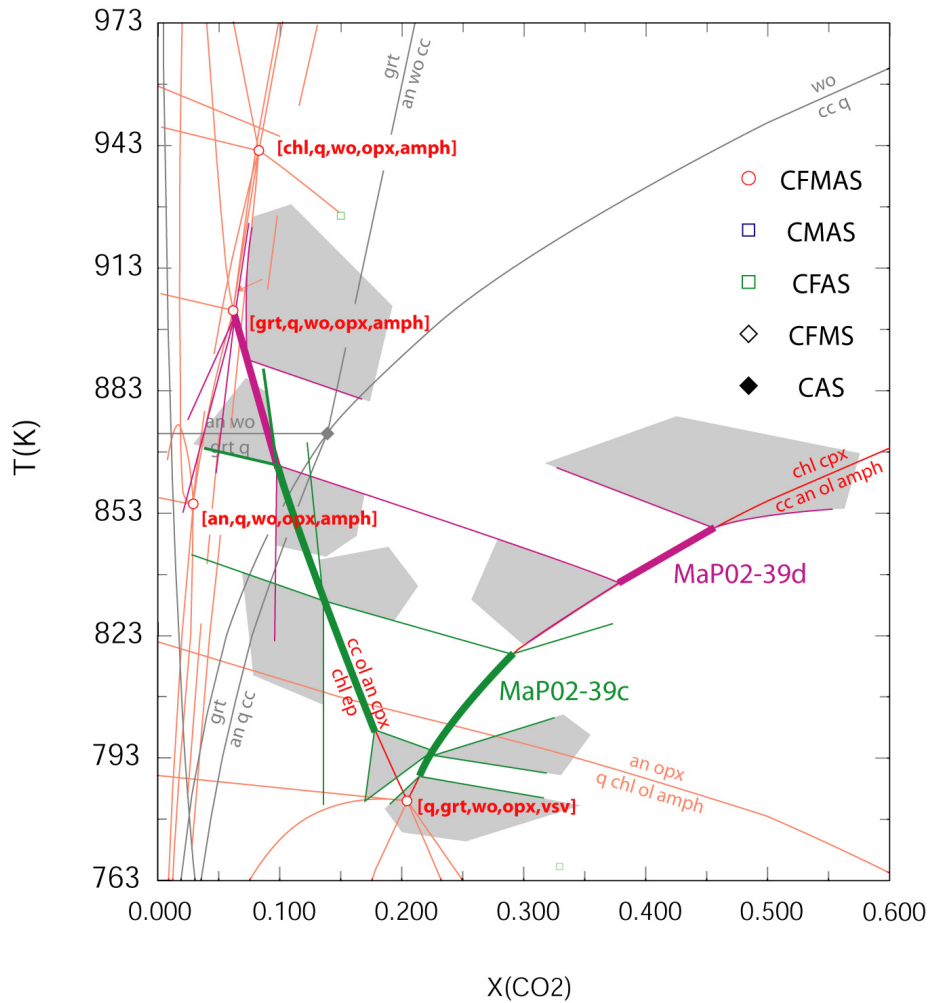


Figure 69. Projection  $T-X_{CO_2}$  dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ .



**Figure 70.** Evolution des portions stables des lignes univariantes en fonction de l'évolution de la composition chimique du système. Cette évolution est liée aux pertes de calcite enregistrées en direction de la zone de contact entre septa carbonatés et roches magmatiques ( $X_{CaO}$  diminue). Les échantillons considérés sont MaP02-39d et MaP02-39c. Les traits en gras correspondent aux portions stables des équilibres  $cc-an-ol-amph=chl-cpx$  et  $cc-ol-an-cpx=chl-ep$  pour les échantillons MaP02-39d et MaP02-39c. Les champs grisés correspondent au départ de champs trivariants.

## 4.2 Pseudosections T-XCO<sub>2</sub>

Chaque pseudosection a été calculée à partir de la composition chimique de l'un des cinq échantillons naturels appartenant au profil Laurenti bas granodiorite. Les différents diagrammes sont présentés sur les Figure 71 à Figure 75.

De rares portions de réactions univariantes apparaissent stables sur les pseudosections. Ces réactions univariantes sont associées à une série de domaines divariants qui représentent les champs où les changements minéralogiques sont les plus importants (en particulier les modes, avec un resserrement des isopleths modaux au niveau de ces champs divariants). Les assemblages trivariants et quadrivariants couvrent la majorité des pseudosections. Ces champs

montrent peu de changements minéralogiques et une évolution modale limitée des phases minéralogiques. Les champs de stabilité des phases et des assemblages minéralogiques dépendent pour la plupart de la température et de la composition du fluide.

- Protolithe – MaP02-40

La pseudosection obtenue avec la composition chimique de MaP02-40, qui représente l'état de référence, est présentée dans la Figure 71.

L'olivine est stable pour de hautes températures ( $T > 853$  K) et pour une large gamme de composition de la phase fluide ( $0 < X_{CO_2} < 0,7$ ). La présence de l'orthopyroxène se restreint à un champ où le fluide est riche en  $CO_2$  ( $X_{CO_2} > 0,78$ ). L'épidote, la vésuvianite et le grenat sont stables uniquement pour des fluides riches en  $H_2O$  ( $X_{CO_2} < 0,1$ ). La vésuvianite et le grenat sont indépendants de la température tandis que l'épidote n'apparaît que pour des températures inférieures à 903 K. Les champs de stabilité de l'amphibole et de la chlorite sont tangents sans jamais se recouper. L'amphibole est stable pour des températures comprises entre 733 K et 823 K lorsque  $0,3 < X_{CO_2} < 0,9$  et pour des températures inférieures lorsque  $X_{CO_2} < 0,3$ . La chlorite montre deux champs de stabilité différents, l'un à basse température ( $T < 733$  K) avec  $0,02 < X_{CO_2} < 0,93$ , l'autre à plus haute température avec  $0 < X_{CO_2} < 0,3$ . Le champ de stabilité du clinopyroxène est large et indépendant de la composition du fluide, avec une température supérieure à 773 K lorsque  $X_{CO_2} > 0,2$ .

L'absence ou la présence de certaines phases minéralogiques dans la pseudosection permettent de restreindre le champ de stabilité de la roche. L'assemblage minéralogique de l'échantillon MaP02-40 est Cal-Cpx-Amp-Qtz-An. Ainsi, l'absence de l'épidote, de la vésuvianite et du grenat indique un fluide présentant une composition  $X_{CO_2} > 0,1$ . De même, l'absence de l'olivine permet d'indiquer des températures inférieures à 853 K pour un fluide de composition  $X_{CO_2} < 0,25$ . L'assemblage minéralogique observé dans l'échantillon naturel permet de bien restreindre les conditions de température. En effet, la coexistence de l'amphibole et du clinopyroxène avec la calcite, le quartz et l'anorthite, permet d'indiquer une température comprise entre 743 K et 823 K. Ces observations sont valables pour une large gamme de composition de la phase fluide ( $0,1 < X_{CO_2} < 0,9$ ).

- Influence de la composition chimique de la roche sur l'évolution des champs de stabilité des phases minérales dans les pseudosections T- $X_{CO_2}$

Les pseudosections sont présentées dans les Figure 71 à Figure 75. Chaque pseudosection a été calculée pour une composition chimique fixe qui correspond à la composition chimique d'un des échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite. Ces différentes pseudosections permettent de comparer les champs de stabilité des assemblages minéralogiques en fonction de l'évolution chimique. Ainsi, depuis l'échantillon MaP02-40 à l'échantillon MaP02-39a, nous allons pouvoir visualiser l'influence des phénomènes de

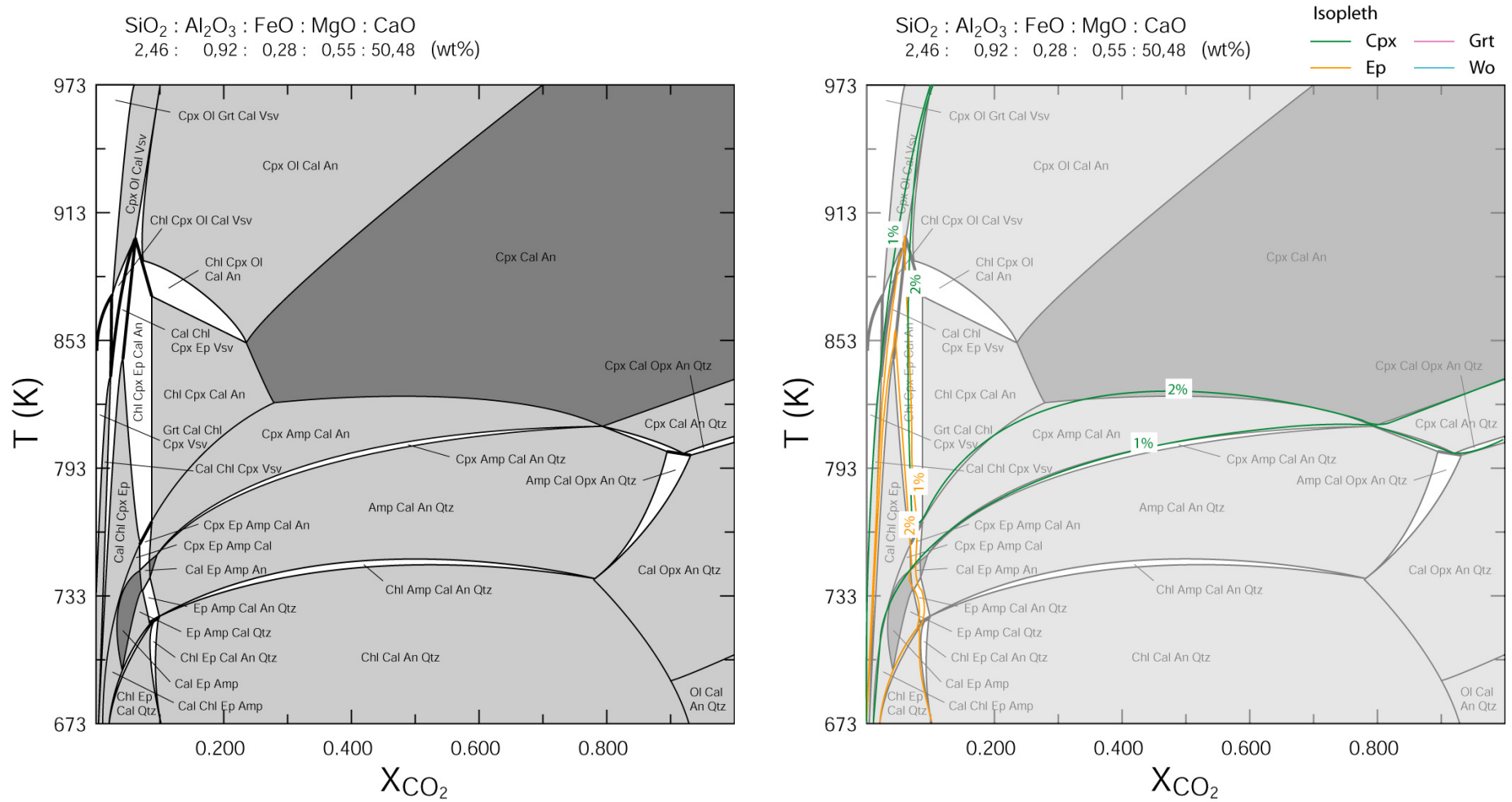
décarbonatations, de pertes de calcite et de concentration passive des autres éléments chimiques sur les champs de stabilité des minéraux et des assemblages minéralogiques.

L'évolution des champs de stabilité des minéraux n'est pas continue avec l'existence de deux groupes de diagrammes. Le premier rassemble les métacarbonates (échantillons MaP02-40, MaP02-39d et MaP02-39c). Ces derniers sont caractérisés par des teneurs en CaO qui évoluent depuis 50,48 à 46,55 wt% et des teneurs en SiO<sub>2</sub> qui évoluent depuis 2,46 à 8,45 wt% en direction de la zone de contact. Le deuxième rassemble les exoskarns (échantillons MaP02-39b et MaP02-39a). Ces derniers sont caractérisés par des teneurs en CaO qui évoluent depuis 38,70 à 27,80 wt% et des teneurs en SiO<sub>2</sub> qui évoluent depuis 34,03 à 46,23 wt% en direction de la zone de contact.

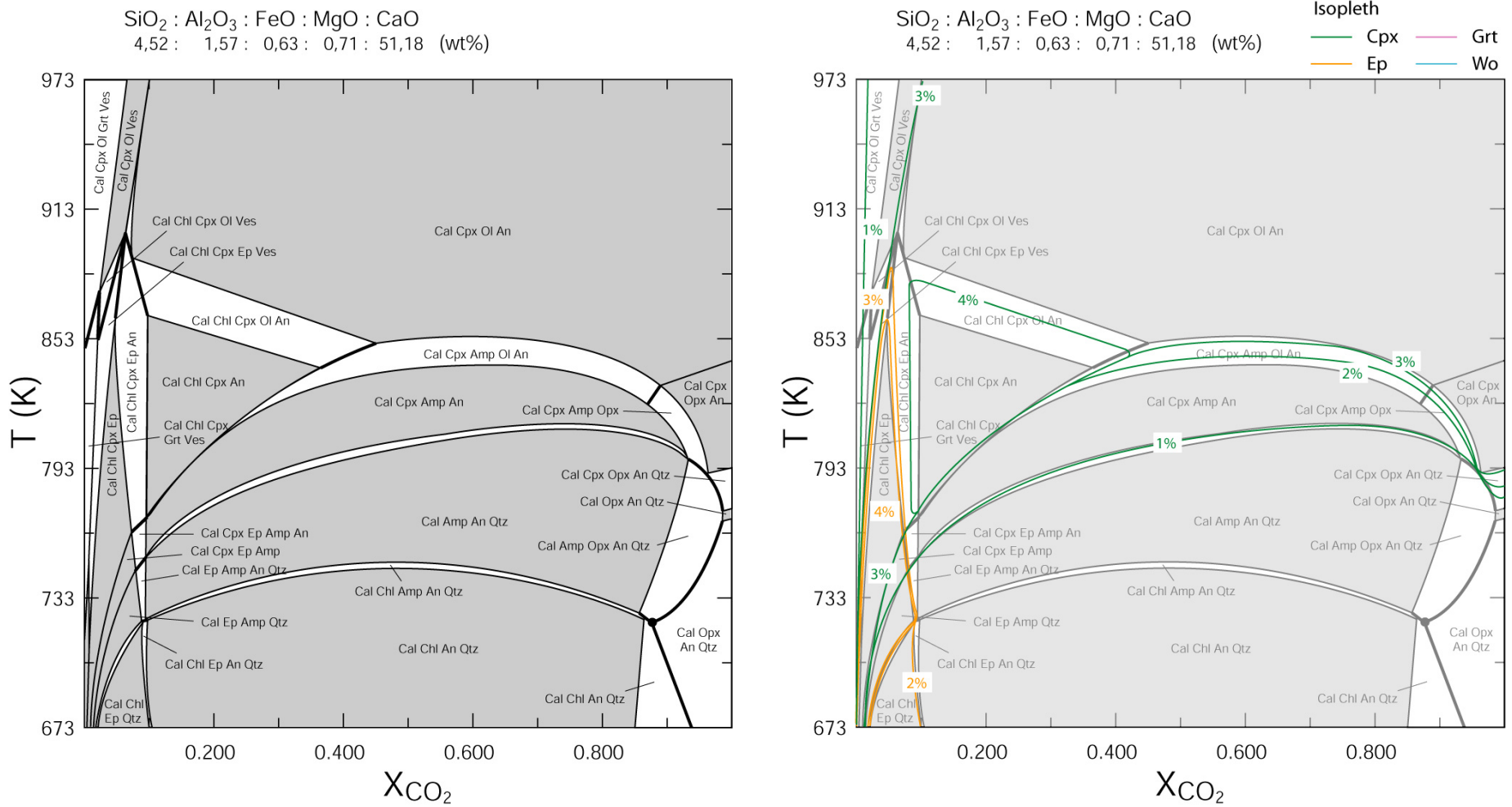
La stabilité de l'olivine est fortement dépendante de la composition chimique du système. Dans les métacarbonates, son champ de stabilité est étendu vers de plus basses températures (passage de  $T > 853$  K à  $T > 743$  K). Dans les skarns, son champ devient extrêmement réduit et l'olivine est uniquement stable pour un fluide riche en CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2} > 0,55$ ) et de faibles températures ( $703 < T < 803$  K). L'orthopyroxène, le clinopyroxène et l'amphibole sont très faiblement dépendants de la composition chimique. Par exemple, le champ Cal-Amph-An-Qtz est présent sur les différents diagrammes et ceci pour les mêmes conditions de température et de composition du fluide. Seul l'échantillon MaP02-39c présente un champ différent avec un assemblage à Cal-Amp-An-Ol (teneur en olivine faible aux environs de 1%). Comme décrit précédemment, la chlorite présente deux champs de stabilité pour les compositions chimiques de métacarbonates, en raison de la dépendance du champ de stabilité de la chlorite à celui de l'amphibole. Pour de faibles  $X_{CO_2}$  ( $< 0,1$ ), le champ de stabilité de la chlorite disparaît à plus haute température pour les compositions d'exoskarns (échantillons MaP02-39b et MaP02-39a). Les champs de stabilité de la vésuvianite et du grenat sont restreints aux très faibles  $X_{CO_2}$  avec une extension des champs en direction de la zone de contact vers des  $X_{CO_2}$  plus forts ( $X_{CO_2} < 0,20$ ). Au contact, le grenat n'apparaît que pour des températures inférieures à 873 K et le champ de stabilité de la vésuvianite disparaît. La wollastonite présente une grande influence de la composition chimique car elle apparaît uniquement pour les compositions chimiques d'exoskarns. Son champ de stabilité est limité vers les basses températures et les forts  $X_{CO_2}$  par la réaction  $Wo = Cal + Qtz$ . Ainsi, l'apparition de ce minéral se fait soit au détriment du quartz (échantillon MaP02-39b) soit au détriment de la calcite (échantillon MaP02-39a). Le domaine de stabilité de l'épidote augmente dans les métacarbonates vers des  $X_{CO_2}$  plus élevés (passage de  $X_{CO_2} < 0,1$  à  $X_{CO_2} < 0,15$ ) et des températures plus hautes en se rapprochant de la zone de contact. Pour les exoskarns, le champ se restreint à des températures plus faibles ( $T < 793$  K) avec  $X_{CO_2} < 0,20$ .

L'assemblage Cal-Cpx-An-Qtz présente un vaste champ de stabilité à l'intérieur des pseudosections relatives aux exoskarns ( $T > 793$  K ;  $0,1 < X_{CO_2} < 1$ ). Cet assemblage, absent dans les pseudosections relatives aux métacarbonates, semblent se développer au dépend de l'assemblage Cal-Cpx-An-Ol qui occupait également un vaste domaine de stabilité pour les métacarbonates. Les assemblages Cal-Amp-An-Qtz et Cal-Chl-An-Qtz sont présents pour les mêmes conditions de température et de composition du fluide quelque soit la composition

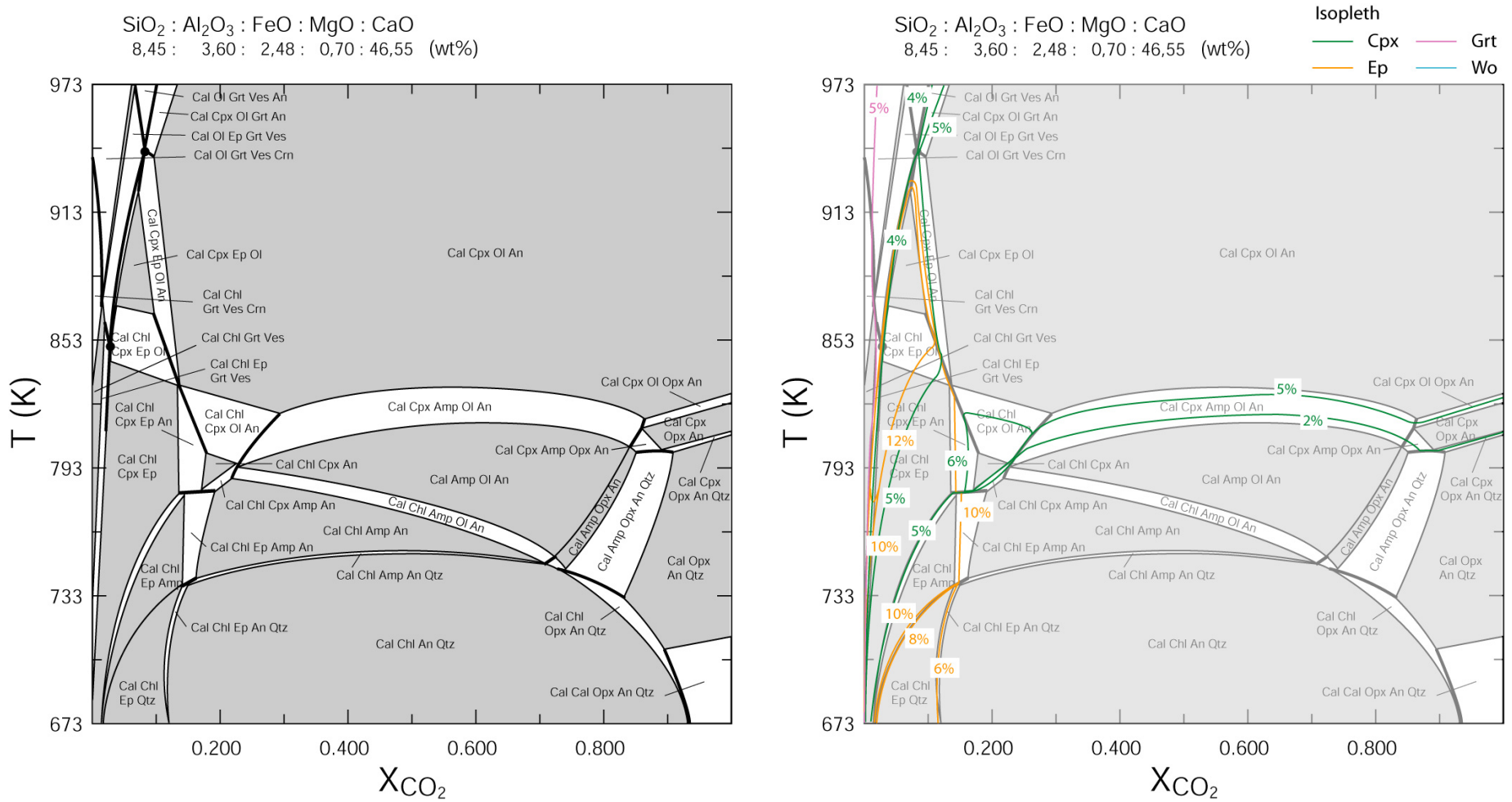
chimique du système, sans aucune variation significative. De même, le champ de stabilité de l'olivine à haute température et bas  $X_{CO_2}$  disparaît au profit de l'apparition de la wollastonite aboutissant à des assemblages renfermant de la wollastonite et du grenat ou de la wollastonite, du grenat et de la vésuvianite qui sont les assemblages caractéristiques des exoskarns.



**Figure 71.** Pseudosection  $T-X_{CO_2}$  dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-40 (protolithe) situé à 600 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.

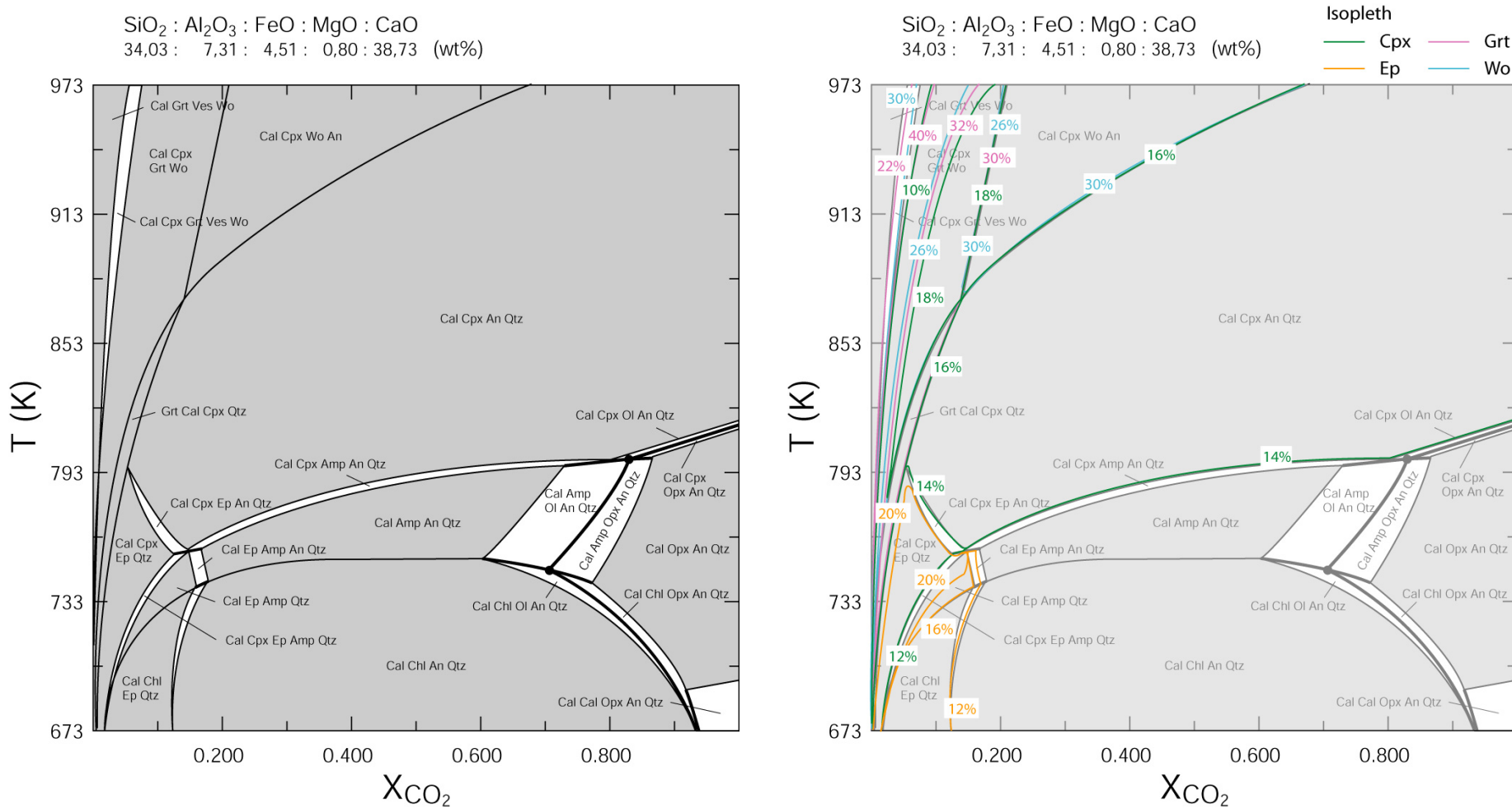


**Figure 72.** Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39d situé à 150 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.

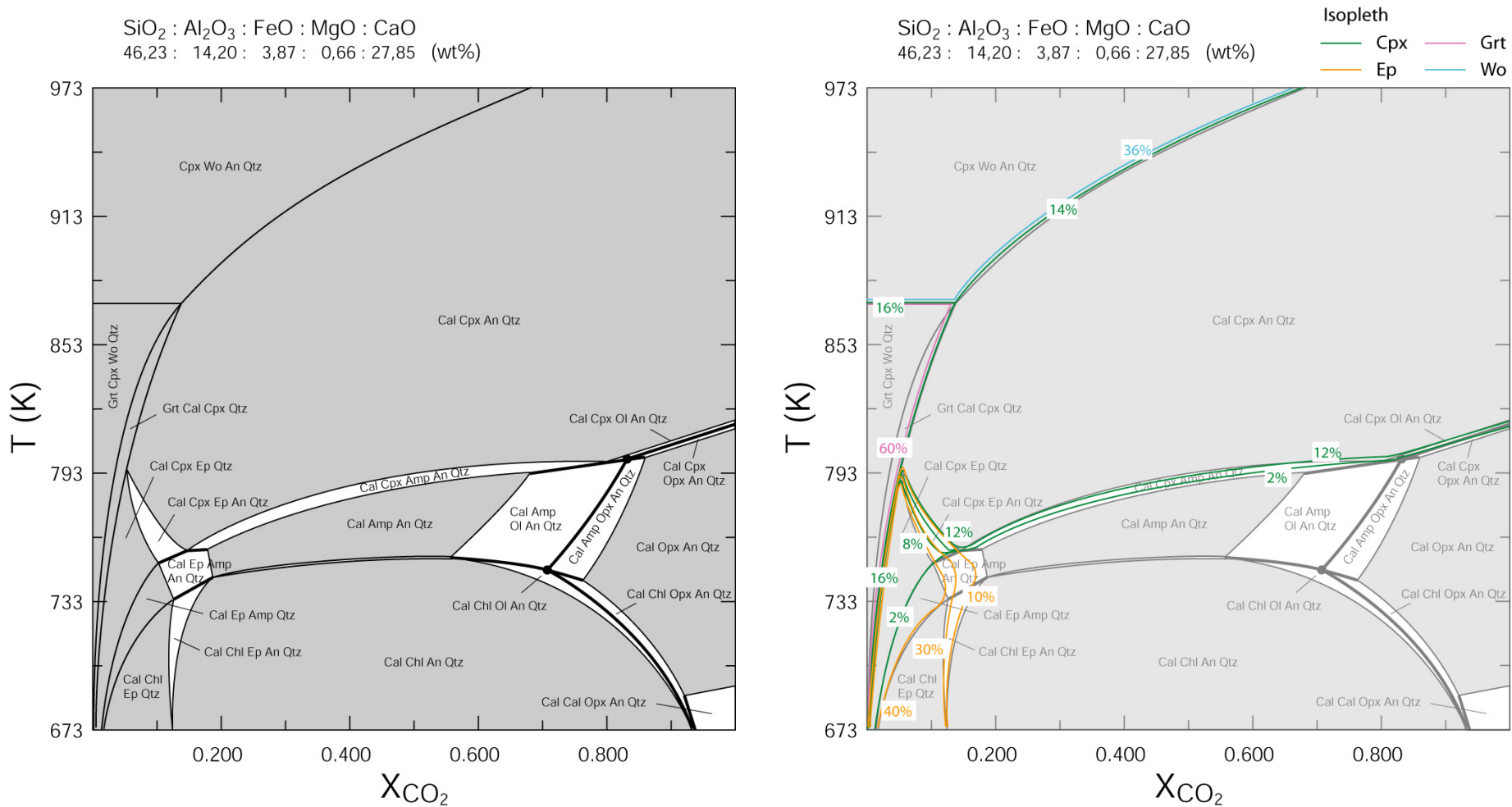


**Figure 73.** Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39c situé à 100 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.





**Figure 74.** Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39b situé à 15 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.



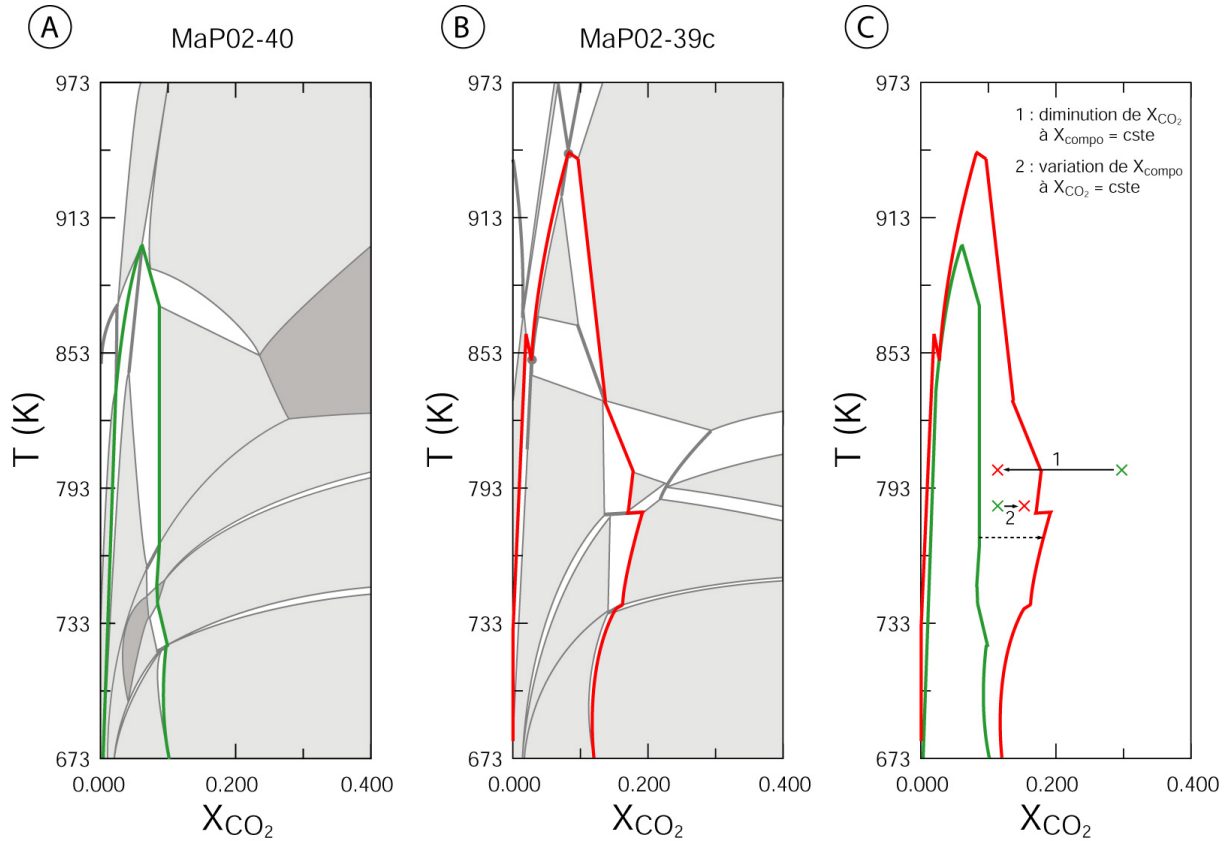
**Figure 75.** Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39a situé à 5 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.

- Interprétation

La minéralogie des métacarbonates (échantillons MaP02-40 à MaP02-39c) consiste en un assemblage à Cal-Cpx-Amp-An-Qtz. Le développement de clinozoïsite coronitique autour des plagioclases apparaît en se rapprochant de la zone de contact (échantillons MaP02-39d et MaP02-39c).

Les pseudosections T- $X_{CO_2}$ , relatives aux métacarbonates, permettent de restreindre les conditions de température et de composition du fluide. Pour les échantillons MaP02-40 et MaP02-39d, les champs de stabilité des assemblages Cal-An-Qtz-Cpx et Cal-An-Qtz-Amp s'observent pour un fluide de composition  $0,1 < X_{CO_2} < 0,8$  et des températures  $733K < T < 833 K$ . Pour ces mêmes gammes de température et de composition fluide, la décarbonatation a pour effet de stabiliser l'olivine et la chlorite dans la pseudosection relative à l'échantillon MaP02-39c. Or, ces minéraux n'ont pas été observés avec certitude lors de l'étude pétrographique. Néanmoins, les proportions modales de la chlorite n'excèdent pas 3% et celles de l'olivine n'excèdent pas 1%. Ainsi, ces proportions modales prédites par la modélisation en font des phases accessoires que nous ne considérerons plus. Donc, pour les métacarbonates, les conditions de stabilité sont un fluide de composition  $X_{CO_2}$  comprise entre 0,1 et 0,8 et une température comprise entre 733 et 833 K.

La présence de la clinozoïsite coronitique devient de plus en plus marquée dans les échantillons décarbonatés. Sa présence implique des fluides riches en  $H_2O$  ( $X_{CO_2} < 0,18$ ). Deux hypothèses différentes permettent d'expliquer la stabilité de cette phase (Figure 76) : (1) la diminution de  $X_{CO_2}$  pour une composition chimique constante ( $X_{compo} = cste$ ). Cette diminution de  $X_{CO_2}$  peut s'expliquer par l'existence de phénomènes de diffusion de fluides magmatiques riches en  $H_2O$  à l'intérieur des marbres (cf. § III) ; (2) la variation de  $X_{compo}$  ceci pour un fluide de composition constante ( $X_{CO_2} = cste$ ). Cette variation de  $X_{compo}$  peut s'expliquer par l'existence de processus de décarbonatation et de perte de calcite avec une diminution des teneurs en CaO et  $CO_2$  et une augmentation des teneurs des éléments immobiles (cf. § IV). Ces processus sont à l'origine d'un décalage des champs de stabilité de l'épidote vers des  $X_{CO_2}$  plus forts (à  $T = 793 K$ , passage de  $X_{CO_2} < 0,09$  pour MaP02-40 à  $X_{CO_2} < 0,16$  pour MaP02-39c) permettant de stabiliser l'épidote dans les échantillons ayant enregistré des réactions de décarbonatation et des pertes de calcite. Cette hypothèse implique une augmentation du  $X_{CO_2}$  liée aux réactions de décarbonatation et de perte de calcite qui libère du  $CO_2$ . Notons que les deux processus précédemment décrits pour expliquer l'apparition d'épidote coronitique peuvent être simultanés.



**Figure 76.** Schéma illustrant les deux hypothèses de formation de clinozoïsite coronitique autour des cristaux de plagioclases dans les métacarbonates. A : Champ de stabilité de l'épidote pour la composition chimique de l'échantillon MaP02-40 (trait vert). La clinozoïsite est absente dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon MaP02-40. B : Champ de stabilité de l'épidote pour la composition chimique de l'échantillon MaP02-39c (trait rouge). La clinozoïsite est présente dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon MaP02-39c. C : (1) formation de clinozoïsite liée à une diminution du  $X_{CO_2}$  par des processus de diffusion de liquides magmatiques aqueux dans les métacarbonates, ceci à  $X_{compo} = cste$ . (2) formation de clinozoïsite liée à des variations de  $X_{compo}$  par des processus de décarbonatation et de perte de calcite, sans intervention de processus de diffusion de liquide magmatique. Le décalage vers des  $X_{CO_2}$  plus élevés résulte des réactions de décarbonatation et de perte de calcite qui libèrent du  $CO_2$  dans le système (cas d'un système clos). La flèche pointillée montre le décalage du champ de stabilité de l'épidote vers des  $X_{CO_2}$  plus élevés liés aux pertes de calcite enregistrée dans le septum. Les croix vertes correspondent à l'état initial et les croix rouges correspondent à l'état final.

La minéralogie des exoskarns (échantillons MaP02-39b et MaP02-39a) est caractérisée par l'apparition de nouvelles phases calc-silicatées. Elle consiste en un assemblage à Cal-Cpx-Grt-Wo-Qtz. La clinozoïsite est postérieure à cet assemblage minéralogique car elle apparaît soit coronitique (échantillon MaP02-39b) soit en remplacement de wollastonite précoce (échantillon MaP02-39a).

La pseudosection T- $X_{CO_2}$  relative à l'échantillon MaP02-39a permet de restreindre les conditions de température. La stabilité du grenat apparaît uniquement pour des températures inférieures à 873 K. Précédemment, nous avons vu que le champ de stabilité des

métacarbonates est délimité par une température minimum de 733 K. La température au niveau de la zone de contact ne peut être que supérieure ou égale à la température des métacarbonates du fait de la proximité avec la roche magmatique. Ainsi, les assemblages minéralogiques des exoskarns se sont mis en place pour des températures comprises entre 733 et 873 K. Notons, que si il existe un gradient de température au niveau du profil étudié, ce gradient doit probablement être limité en raison de la faible longueur du profil (100 cm entre l'échantillon de métacarbonate MaP02-39c et la zone de contact). La composition de la phase fluide peut également être restreinte car la présence des assemblages minéralogiques Grt-Cpx-Wo-Cal et Grt-Cpx-Wo-Qtz implique obligatoirement la présence d'un fluide riche en H<sub>2</sub>O. Ces champs de stabilité évoluent vers des  $X_{CO_2}$  plus forts lorsque la température augmente. Ainsi, pour la température maximale de 873 K, le fluide présente une composition  $X_{CO_2}$  inférieure à 0,13.

L'échantillon MaP02-39a présente une zone riche en clinozoïsite où apparaissent des fantômes de wollastonites suggérant la déstabilisation de la wollastonite en clinozoïsite. Le champ de stabilité de la wollastonite se trouve toujours au-dessus du champ de stabilité de l'épidote (Figure 75) : pour une même valeur de  $X_{CO_2}$ , le champ de stabilité de la wollastonite est présent pour des températures plus élevées et pour une même température, le champ de stabilité de la wollastonite est présent pour des  $X_{CO_2}$  plus faibles. Ainsi, la formation de la clinozoïsite peut s'expliquer (1) soit par une diminution de la température ou (2) soit par une augmentation de  $X_{CO_2}$  afin de quitter le champ de stabilité de la wollastonite et d'atteindre celui de l'épidote. Enfin, une troisième hypothèse pour expliquer la formation de la clinozoïsite au dépens de la wollastonite est un changement de la composition chimique du système par des réactions de décarbonatation et de perte de calcite à  $T = cste$  et  $X_{CO_2} = cste$ . Cette dernière hypothèse est développée dans le paragraphe § V.4.4.

### 4.3 Diagrammes T- $X_{compo}$

Les pseudosections ont été établies pour trois valeurs de  $X_{CO_2}$  différentes :  $X_{CO_2} = 0,5$  ;  $X_{CO_2} = 0,1$  ;  $X_{CO_2} = 0,01$ . Ces valeurs ont été choisies en parallèle aux interprétations faites dans le paragraphe précédent. Les différents diagrammes sont présentés sur les Figure 77 à Figure 79. Sur l'axe des abscisses sont reportées les valeurs de  $X_{compo}$  qui varient de 0 (composition chimique de l'échantillon MaP02-40, protolithe) à 1 (composition chimique de l'échantillon MaP02-39a, échantillon ayant enregistré le plus de transferts de matière). Parallèlement à cette graduation a été indiqué le taux de calcite initiale perdue. Cette graduation varie de 0 à 100 %. L'hypothèse de départ est que tous les échantillons présentaient initialement la même composition chimique que le protolithe (le septum étudié est homogène et constitué de marbres purs). La valeur 0% indique que l'échantillon n'a pas perdu de calcite par rapport à sa composition initiale (cas du protolithe qui n'est pas affecté par le métamorphisme de contact et par les processus de transferts de matière). La valeur 100% indique que l'échantillon a perdu la totalité de la calcite initialement contenue dans la roche par des réactions de décarbonatation et de perte de calcite. Les échantillons étudiés

présentent des valeurs comprises entre ces valeurs extrêmes. Sur ces diagrammes a également été reportée la position des différents échantillons constitutifs du profil étudié. La position de chaque échantillon a été reportée par comparaison des teneurs en  $\text{SiO}_2$  des échantillons naturels et des modélisations.

De très rares réactions univariantes apparaissent sur les diagrammes et sont majoritairement parallèles à l'axe  $X_{\text{compo}}$ . A l'opposé, les isopleths, illustrant les modes de quelques minéraux caractéristiques des roches étudiées, sont majoritairement perpendiculaires à l'axe  $X_{\text{compo}}$  lorsqu'ils traversent des domaines trivariants. Ceci implique une grande dépendance des modes à la composition chimique du système. Seules les isopleths traversant les domaines divariants présentent des pentes variables.

- $X_{\text{CO}_2} = 0,5$

La valeur  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$  correspond à une valeur haute de  $X_{\text{CO}_2}$  envisageable dans les métacarbonates situés loin de la zone de contact (voir paragraphe précédent). Ce diagramme nous servira principalement à introduire les relations de phases dans ces diagrammes T- $X_{\text{compo}}$ .

Dans ces pseudosections, la majorité des assemblages apparaissent indépendants de la composition chimique. Par contre, les proportions modales varient au sein d'un même domaine (divariant et trivariant) ce qui n'était pas le cas dans les diagrammes T- $X_{\text{CO}_2}$ . Par exemple, les teneurs en calcite diminuent en direction de  $X_{\text{compo}} = 1$ . Cette diminution des teneurs en calcite est évidemment liée aux processus de décarbonatation et de perte de calcite qui permettent d'expliquer l'évolution chimique des échantillons en direction de la zone de contact. Parallèlement à cette perte de calcite, les teneurs en minéraux calc-silicatés (Cpx et Wo dans ce diagramme) augmentent vers  $X_{\text{compo}} = 1$ . L'absence de dépendance entre la composition chimique et la nature des assemblages implique de prendre en compte la composition du fluide. Par exemple, à  $X_{\text{CO}_2} = 0,5$ , le diagramme ne prédit pas de grenat et de wollastonite pour une gamme de température de 733 à 873 K (gamme de température dans laquelle se situe le profil étudié, voir paragraphe précédent). Ainsi, il apparaît que la variable  $X_{\text{CO}_2}$  est une variable importante pour expliquer la présence de certains assemblages minéralogiques.

- $X_{\text{CO}_2} = 0,1$

La valeur  $X_{\text{CO}_2} = 0,1$  correspond à une faible valeur de  $X_{\text{CO}_2}$  nécessaire à l'apparition de certaines phases minéralogiques comme l'épidote et le grenat.

Les assemblages minéralogiques observés sur les échantillons naturels (métacarbonates et exoskarns) apparaissent sur la pseudosection. Les assemblages minéralogiques montrent une relativement forte dépendance à la température, principalement pour les températures envisagées (733 à 873 K). Les modes des phases minéralogiques apparaissent fortement dépendants de la composition chimique. La calcite diminue de façon continue en direction du

contact alors que celles des autres phases augmentent. Notons que, pour des températures supérieures à 873 K, les teneurs en grenat et en wollastonite augmentent puis diminuent en direction du contact avec les roches intrusives. Ainsi, à haute température, l'exoskarn peut-être dépourvu de grenat et présenter un assemblage à Cpx-Wo-An-Qtz.

Pour obtenir la stabilité des assemblages caractéristiques des exoskarns (Grt-Cpx-Wo-Qtz-Cal), il faut atteindre des températures supérieures à 853 K et dans le même temps inférieures à 873 K (afin de stabiliser le grenat) pour une composition de fluide  $X_{CO_2} = 0,1$ .

Une diminution de la température en dessous de 773 K et une faible variation de la composition chimique (liée aux processus de décarbonatation et perte de calcite) engendre l'apparition de l'épidote ( $\pm$  chlorite) au dépend d'assemblages à Cal-An-Qtz-Cpx et Cal-An-Qtz-Amp. Par exemple, pour  $T = 750$  K ( $T_{cste}$ ), la perte de calcite provoque l'apparition d'épidote au dépend de l'anorthite. Cette observation est visible sur les échantillons naturels de métacarbonates (échantillons MaP02-39d et MaP02-39c) avec l'existence de texture coronitique autour des cristaux d'anorthite mis en évidence par la présence d'une couronne de clinozoïsite.

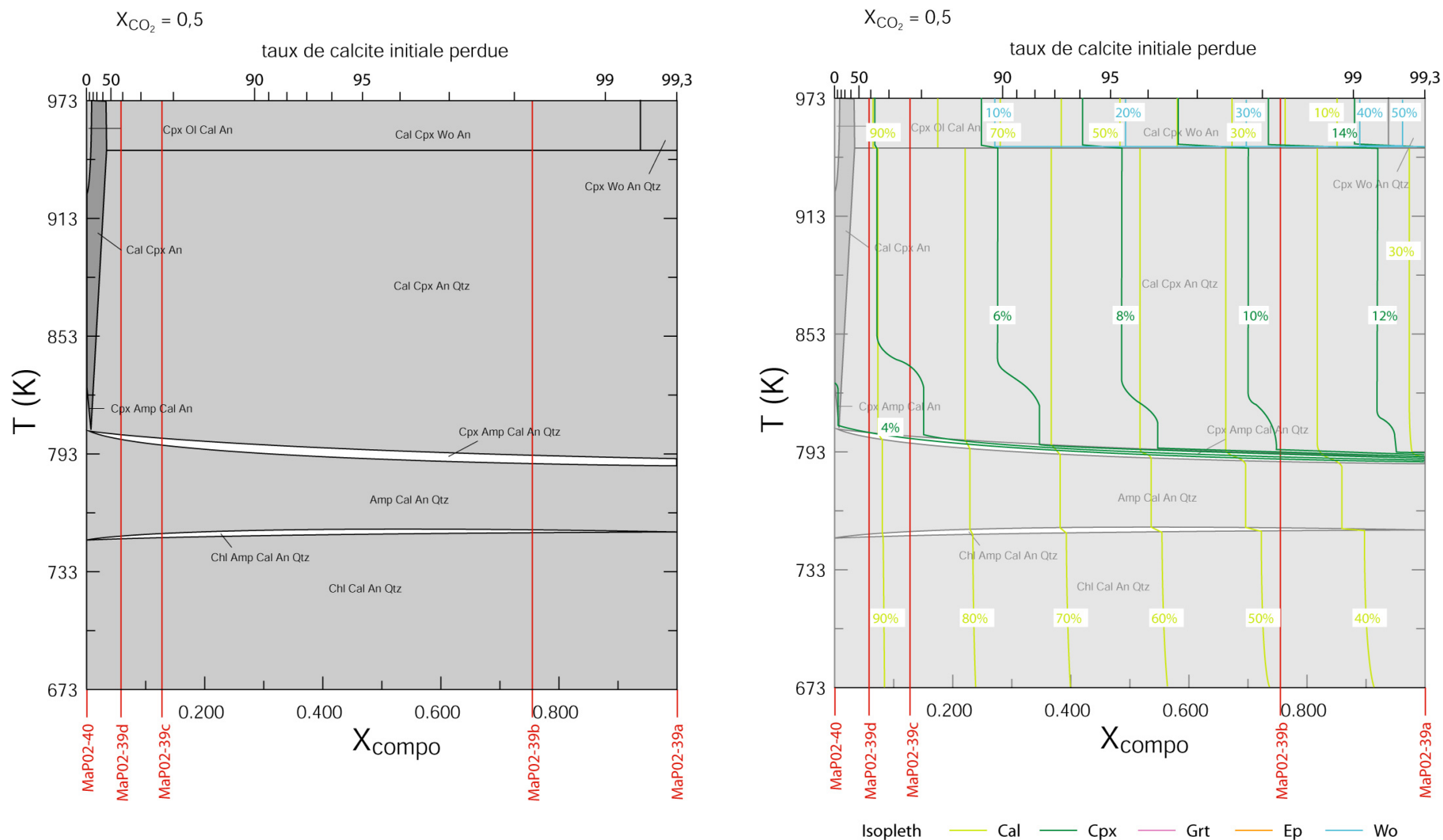
- $X_{CO_2} = 0,01$

La valeur  $X_{CO_2} = 0,01$  correspond à une valeur extrêmement faible de  $X_{CO_2}$ . Ces valeurs sont celles envisageables pour la formation des assemblages minéralogiques observables dans les exoskarns.

La dépendance des assemblages minéralogiques vis-à-vis de la composition chimique demeure faible par rapport à celle de la température. Néanmoins, les variations modales sont principalement fonction de la composition chimique avec, en particulier, de très fortes variations pour de hautes températures ( $T > 873$  K).

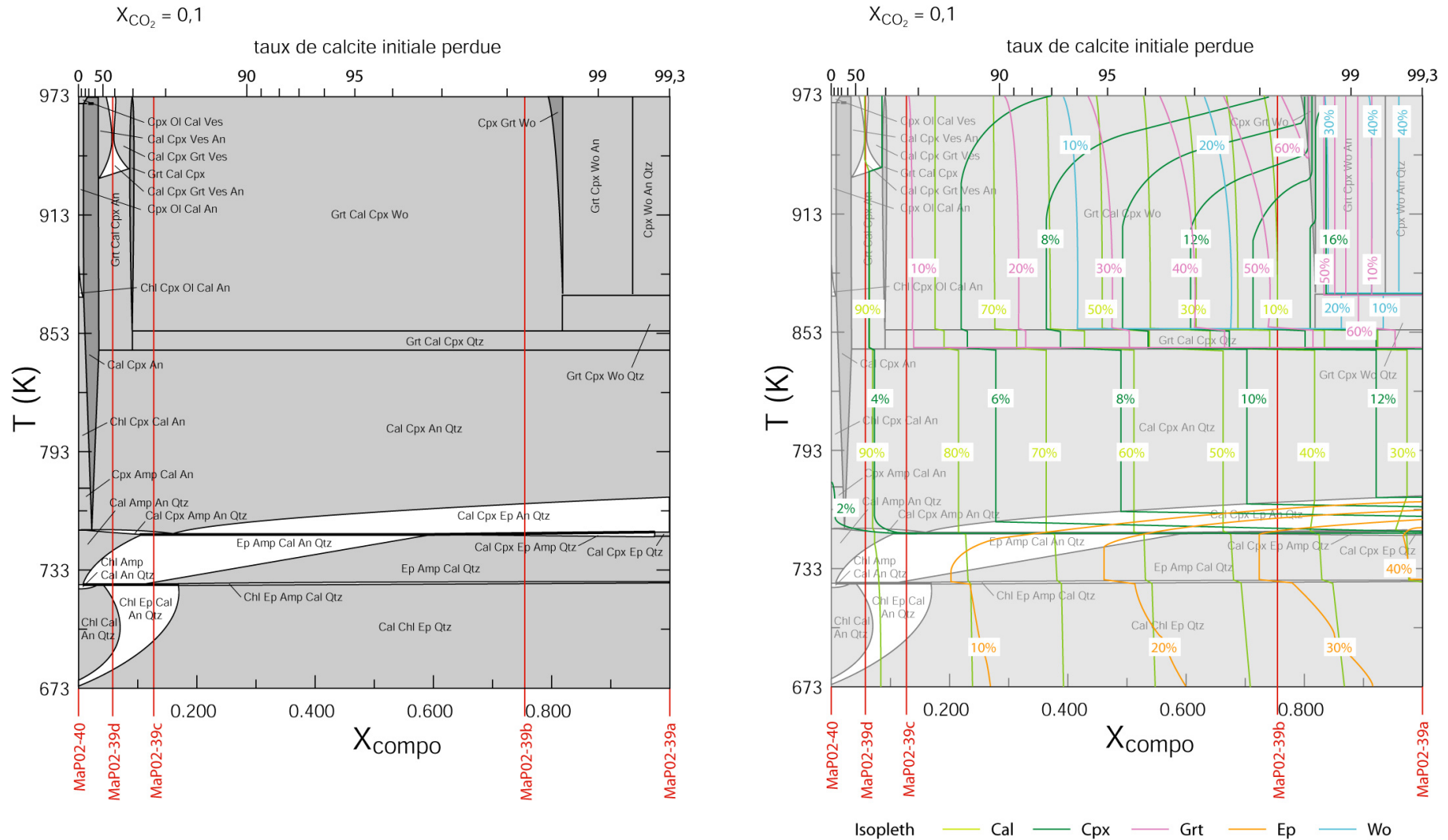
L'assemblage minéralogique typique des exoskarns (Grt-Cpx-Wo-Qtz/Cal) est stable sur une très large gamme de composition chimique ( $0,1 < X_{compo} < 1$ ). Par contre, les proportions modales des phases varient énormément dans cette gamme de composition (Figure 79). Par exemple, en direction de la zone de contact, les teneurs en grenat évoluent depuis 0 vers 65% tandis que celles en calcite évoluent depuis 95 à 0%. La wollastonite présente une évolution modale particulière pour les températures envisagées ( $733 < T < 873$  K). Ces teneurs augmentent jusqu'à environ 30% pour des compositions proches de MaP02-39b ( $X_{compo} = 0,75$ ) puis diminuent en direction du contact.

Ces observations impliquent également que des fluides trop riches en  $H_2O$  ne peuvent expliquer la stabilité des assemblages minéralogiques observables dans les métacarbonates (Cal-An-Qtz-Cpx/Amp).

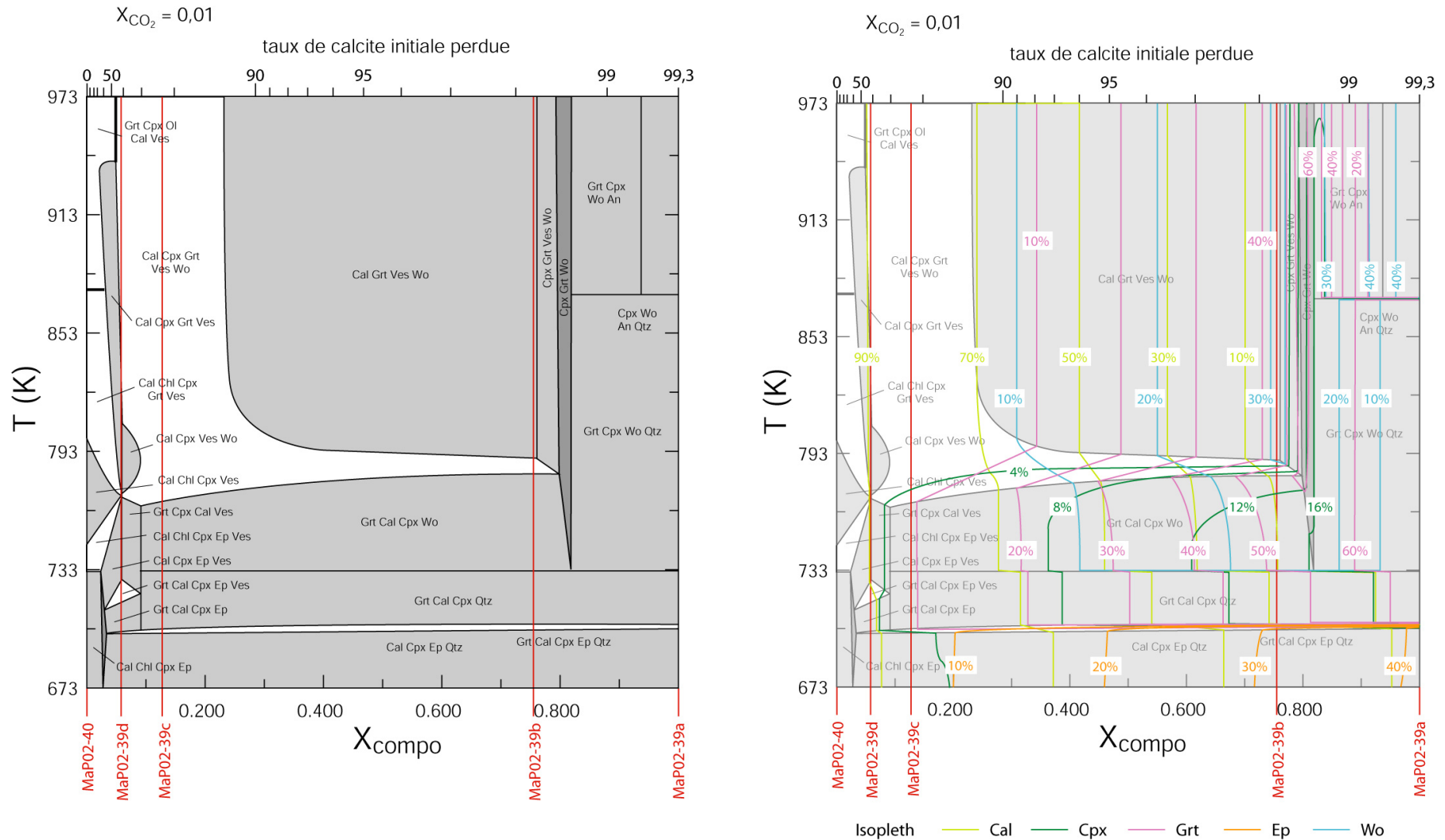


**Figure 77.** Pseudosection  $T-X_{compo}$ , dans le système  $CFMASO-CO_2-H_2O$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{CO_2} = 0,5$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.





**Figure 78.** Pseudosection  $T-X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{CO_2} = 0,1$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.



**Figure 79.** Pseudosection  $T$ - $X_{\text{compo}}$ , dans le système CFMASO- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{\text{compo}}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $\text{SiO}_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.

#### 4.4 Diagrammes XCO<sub>2</sub>-X<sub>compo</sub>

Les pseudosections ont été établies pour une température de 773 K. La première pseudosection présentée varie depuis X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0 à X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 1 (Figure 80). La deuxième correspond à un zoom de la précédente depuis X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0 à X<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,1 en raison de l'existence d'un grand nombre de champs divariants et trivariants (Figure 81).

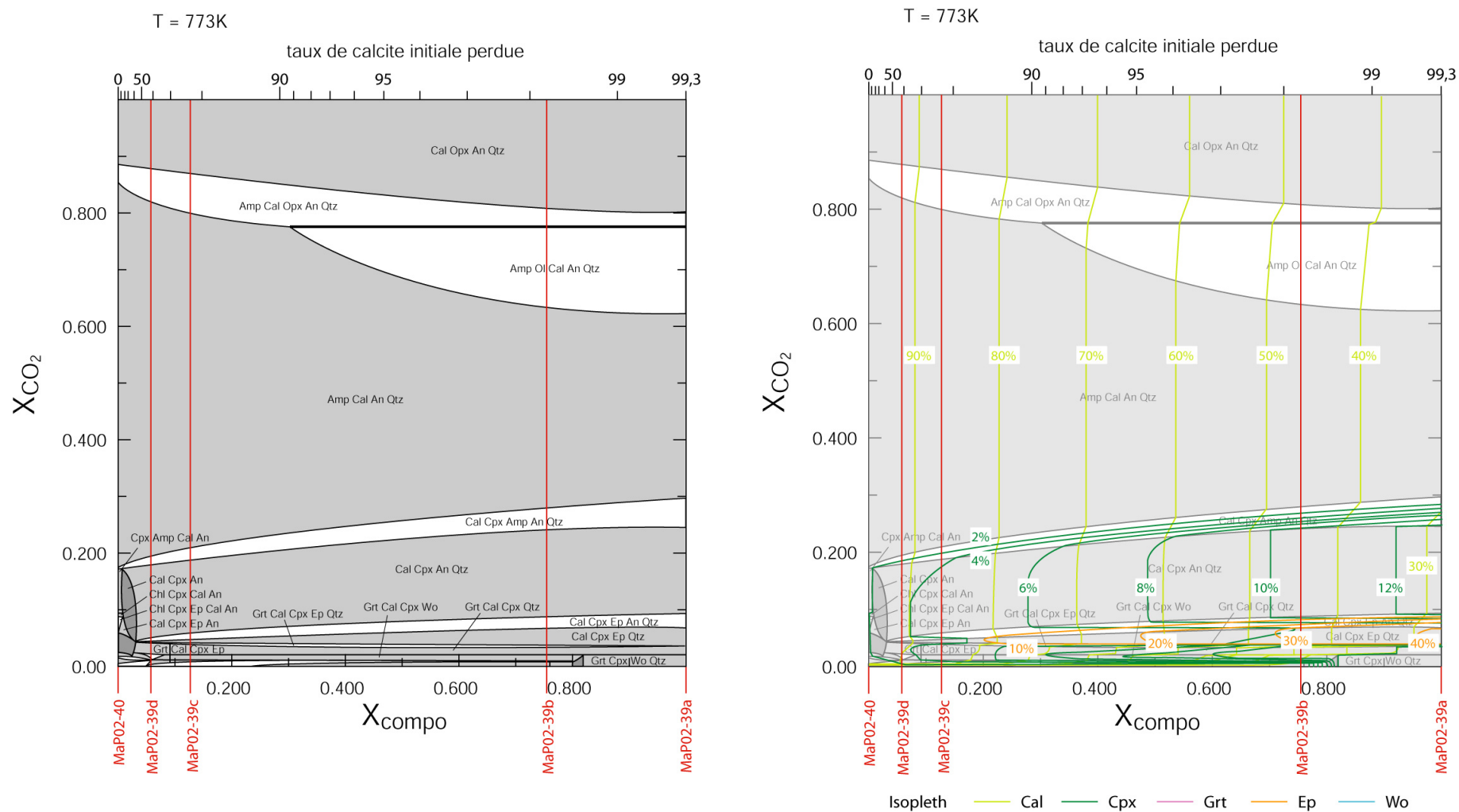
Les deux paragraphes précédents ont révélé l'importance de nos différents paramètres sur la stabilité de nos assemblages au pic de métamorphisme (principalement la température et la composition de la phase fluide) ainsi que sur les proportions modales des différentes phases (principalement la composition chimique). Le choix d'une température de 773 K lors du pic de métamorphisme a été motivé pour deux raisons : (1) la valeur calculée par le modèle de diffusion de chaleur entre une roche intrusive et son encaissant qui nous fournit une approximation sur la température maximale au contact (cf. § V.1.2) et (2) la gamme de température ayant pu être contrainte à partir des pseudosections T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> et en accord avec le modèle de diffusion de chaleur. Il faut néanmoins noter que certaines textures ne peuvent s'expliquer avec des diagrammes à température constante. C'est le cas des rétro-morphoses de la wollastonite et de l'anorthite en clinzoïsite.

- 0 < XCO<sub>2</sub> < 1

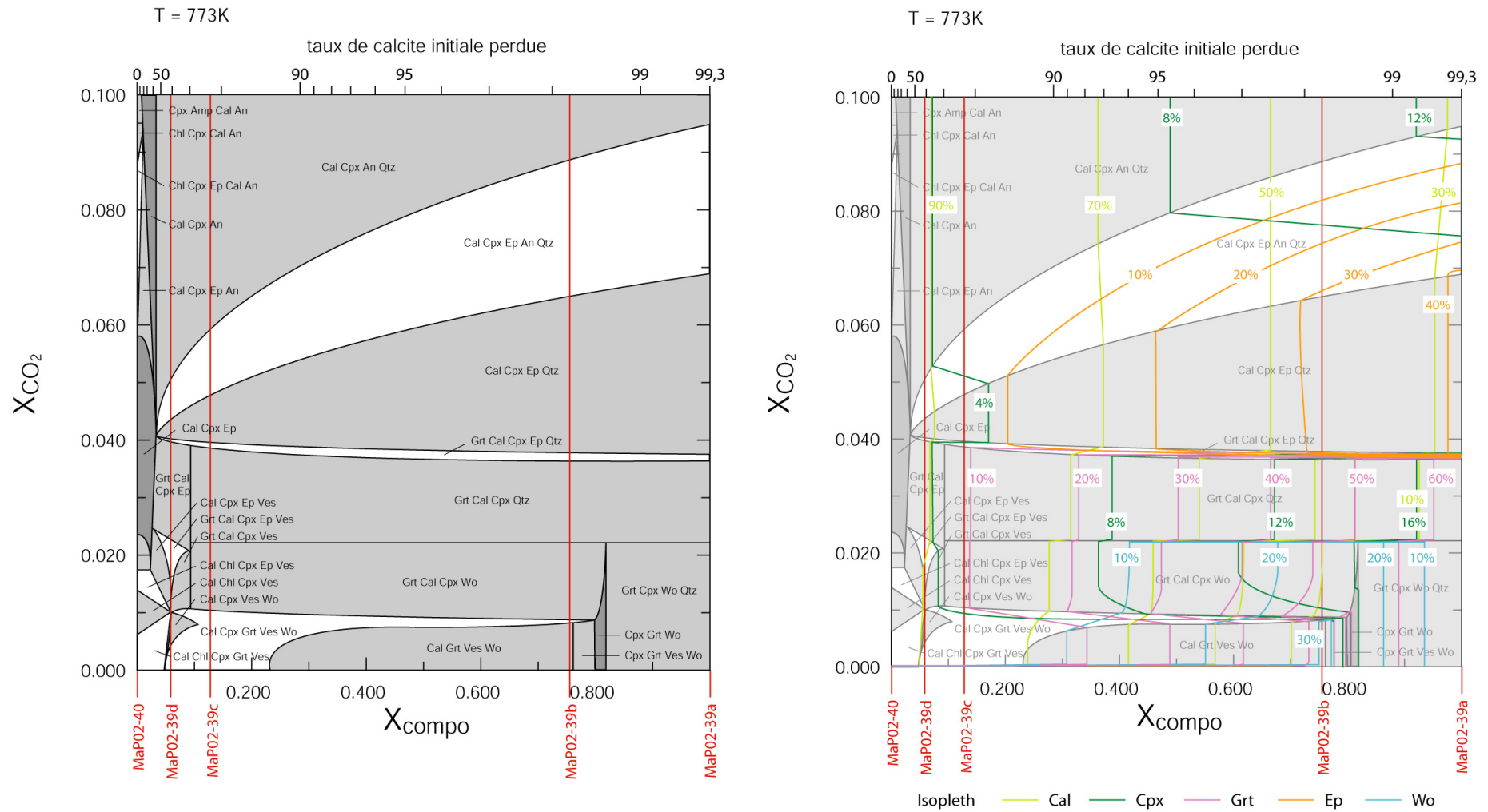
La pseudosection X<sub>CO<sub>2</sub></sub>-X<sub>compo</sub> (0 < X<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 1) montre une apparente faible dépendance de la nature des assemblages minéralogiques à la composition chimique. Par contre, comme pour les diagrammes T-X<sub>compo</sub>, on remarque une importante évolution modale des phases minéralogiques lors des réactions de décarbonatation et de perte de calcite. Ce diagramme présente également de larges champs où les assemblages Cal-An-Qtz-Cpx et Cal-An-Qtz-Amp sont stabilisés pour une large gamme de composition du fluide (0,05 < X<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0,6 à 0,85). Pour X<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0,1, de nombreuses évolutions minéralogiques apparaissent dépendantes de la composition du fluide (X<sub>CO<sub>2</sub></sub>) et de la composition chimique (X<sub>compo</sub>).

- 0 < XCO<sub>2</sub> < 0,1

Cette portion du diagramme précédent permet de visualiser l'ensemble des assemblages minéralogiques présent lors du pic de métamorphisme et observé sur le profil étudié. Cette pseudosection permet également d'illustrer les importantes variations modales qui apparaissent dans la roche ainsi que l'importance des variations de la composition du fluide sur la stabilité de certaines phases minéralogiques.



**Figure 80.** Pseudosection  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$ , dans le système CFMASO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, pour une température  $T = 773$  K. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en SiO<sub>2</sub> des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.



**Figure 81.** Pseudosection  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une température  $T = 773$  K. La composition de la phase fluide est comprise entre 0 et 0,1. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.

L'assemblage typique des métacarbonates (Cal-An-Qtz-Cpx/Amp) est stable sur une large gamme de composition chimique ( $0,05 < X_{\text{compo}} < 1$ ) mais dépend de la composition de la phase fluide. La réaction  $\text{Cal} + \text{An} = \text{Ep}$  à l'origine de la couronne d'épidote autour de l'anorthite correspond au large champ divariant Cal-Cpx-Ep-An-Qtz.

La présence simultanée de Grt-Cpx-Wo est typique des exoskarns situés au contact avec les roches intrusives. La stabilité de ces phases implique de très faibles valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$  ( $0,01 < X_{\text{CO}_2} < 0,02$ ) sur une large gamme de  $X_{\text{compo}}$  ( $0,1 < X_{\text{compo}} < 1$ ). Pour des valeurs inférieures à  $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ , la vésuvianite est stable, au dépend du clinopyroxène, depuis des valeurs de  $X_{\text{compo}}$  comprises entre 0,23 et 0,76. Par contre, pour des valeurs de  $X_{\text{compo}}$  supérieures à 0,76, les assemblages où coexiste Grt-Cpx-Wo sont également stables pour des fluides de composition  $X_{\text{CO}_2} < 0,01$ .

## 5. Discussion

La pseudosection  $X_{\text{compo}}-X_{\text{CO}_2}$ , établie pour une température de 773 K, permet de retracer à elle seule la totalité de l'évolution minéralogique observée depuis les métacarbonates jusqu'aux exoskarns pour le septum carbonaté de Laurenti haut au contact avec des roches intrusives de nature granodioritique (Figure 82).

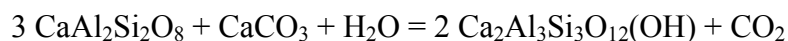
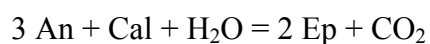
Les observations faites dans les paragraphes précédents permettent de restreindre les conditions de température. Les assemblages minéralogiques constitutifs des métacarbonates (Cal-Qtz-An/Ep-Cpx/Amp) sont stables pour des températures comprises entre 733 et 833 K (460-560°C). Les assemblages minéralogiques constitutifs des exoskarns (Grt-Cpx-Wo-Ep-Cal-Qtz) sont stables pour des températures comprises entre 733 et 873 K (460-600°C). Une température de 773 K (500°C) a été choisie pour établir la pseudosection présentée dans la Figure 82. Des variations de +/- 50°C sur la température n'entraînent que peu d'évolutions sur les champs de stabilité des assemblages minéralogiques. La discussion, présentée ci-dessous, est ainsi basée sur l'hypothèse d'une température constante sur la totalité du profil. Notons que le profil s'étend sur une longueur restreinte (600 cm) ce qui suggère un gradient de température modéré lors de la stabilisation des phases minéralogiques contemporaines de l'épisode de métamorphisme de contact. L'intrusion granodioritique se développe sur une grande épaisseur (plusieurs décamètres) et libère ainsi une grande quantité de chaleur permettant certainement d'atteindre rapidement des températures équivalentes sur la totalité du profil carbonaté. Mis à part la pression qui demeure constante, la température est probablement le paramètre qui évolue le moins le long du profil étudié en comparaison des deux autres paramètres que sont la composition du fluide et la composition chimique de la roche d'où une discussion basée sur un diagramme  $X_{\text{compo}}-X_{\text{CO}_2}$  à température constante.

La pseudosection a été établie pour des compositions chimiques comprises entre 0 et 1. La composition chimique  $X_{\text{compo}} = 0$  correspond à la composition chimique du protolithe carbonaté, échantillon le plus éloigné de la zone de contact (échantillon MaP02-40). La

composition chimique  $X_{\text{compo}} = 1$  correspond à la composition chimique théorique d'un échantillon d'exoskarn situé au contact immédiat avec la roche intrusive et ayant perdu la totalité de la calcite initiale. Cette composition chimique a été calculée à partir de la composition chimique de l'échantillon MaP02-39a à laquelle a été soustrait la calcite restante. Cette nouvelle composition chimique permet alors de visualiser les assemblages minéralogiques stabilisés dans le cas d'une perte de calcite totale. Les compositions chimiques de  $X_{\text{compo}} = 0$  et  $X_{\text{compo}} = 1$  sont présentées dans la Figure 82. Parallèlement à l'évolution de la composition chimique  $X_{\text{compo}}$ , le taux de calcite initiale perdue est indiqué. Ce taux s'échelonne depuis 0 % (aucune perte de calcite, cas du protolithe non affecté par l'épisode métamorphique) jusqu'à 100 % (la totalité de la calcite initiale est perdue, cas de l'exoskarn au contact direct avec la roche intrusive).

Les échantillons de métacarbonates (MaP02-40, MaP02-39d et MaP02-39c) présentent les assemblages minéralogiques Cal-Amp-An-Qtz et Cal-Cpx-An-Qtz. Pour des compositions chimiques comprises entre 0 et 0,15 (cas des métacarbonates) et une température de 773 K, les compositions fluides, permettant de stabiliser ces assemblages, sont comprises entre 0,2 et 0,8 dans le cas de l'assemblage Cal-Amp-An-Qtz et entre 0,04 et 0,2 dans le cas de l'assemblage Cal-Cpx-An-Qtz (Figure 82). Ainsi, la stabilité du clinopyroxène nécessite la présence d'un fluide plus riche en  $\text{H}_2\text{O}$  que pour celle de l'amphibole. Cette diminution des valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$ , nécessaire pour stabiliser le clinopyroxène, peut résulter des processus de diffusion d'eau magmatique depuis la roche intrusive vers le septum carbonaté (cf. § III). Ceci permet alors de penser que l'amphibole est une phase plus précoce que le clinopyroxène et que le clinopyroxène ne se soit formé que postérieurement lors des processus de diffusion à l'origine d'une diminution des valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$ . Remarquons que les teneurs en amphibole diminuent vers le contact jusqu'à être nulles avant d'atteindre l'exoskarn tandis que les teneurs en clinopyroxène augmentent jusqu'au contact. Ceci suggère l'existence d'un gradient de la composition fluide vers des  $X_{\text{CO}_2}$  faible en direction de la zone de contact. La formation du clinopyroxène serait alors liée au trajet prograde du métamorphisme de contact.

Dans les échantillons MaP02-39d et MaP02-39c, les cristaux d'anorthite sont entourés d'une auréole de clinozoïsite (Figure 68 D). La présence de cette épidote coronitique résulte de la réaction entre la calcite et l'anorthite selon l'équation suivante :



Cette évolution minéralogique, prédite par la modélisation, implique soit une évolution de la composition chimique de la roche vers des  $X_{\text{compo}}$  plus élevés soit une chute de la composition fluide vers des valeurs  $X_{\text{CO}_2}$  plus faibles, ces deux processus ayant probablement agi de façon simultanée lors du métamorphisme (Figure 82). Ainsi, cette réaction apparaît comme une réaction prograde du métamorphisme de contact et résulte de deux phénomènes différents : (1) les processus de décarbonatation et de perte de calcite (cf. § IV) qui permettent une variation de la composition chimique vers des  $X_{\text{compo}}$  plus élevés et (2) la présence de

fluides aqueux d'origine magmatique par des processus de diffusion (cf. § III) à l'origine d'une diminution du  $X_{CO_2}$  nécessaire pour stabiliser l'épidote (d'après la réaction précédente, la formation d'épidote nécessite la présence d'eau). L'absence d'épidote dans l'échantillon MaP02-40 résulte du fait que la diffusion de fluides magmatiques se limite à 300 cm. Ainsi, l'échantillon MaP02-40 était trop éloigné de la zone de contact et le fluide présent pour stabiliser l'assemblage minéralogique de cet échantillon devait présenter un  $X_{CO_2}$  trop élevé pour faire apparaître l'épidote. Notons que la présence d'une épidote coronitique implique que l'assemblage observé n'est pas à l'équilibre. Deux facteurs permettent d'expliquer cette texture hors équilibre : (1) la quantité de fluide était insuffisante et ceci peut s'expliquer en raison de l'absence de processus d'advection. Le front isotopique se situe à 78 cm à l'intérieur du septum carbonaté du profil Laurenti bas granodiorite (cf. § III), ce qui indique une infiltration des fluides magmatiques jusqu'à cette distance. Pour des distances plus grandes, seuls des processus de diffusion interviennent impliquant des quantités moindres de fluide. C'est le cas des échantillons MaP02-39d et MaP02-39c qui se situent à des distances actuelles de 150 cm et 100 cm respectivement de la zone de contact. (2) la présence de déformation facilite également la recristallisation et donc l'atteinte d'un état d'équilibre. Ces échantillons, probablement trop éloignés de la zone de contact, n'ont pas enregistré suffisamment de déformation afin de cristalliser complètement l'épidote au dépens de l'anorthite. Ces remarques peuvent également expliquer la présence simultanée d'amphibole et de clinopyroxène dans les métacarbonates (les pseudosections présentent des champs divariants de faible taille où coexistent ces deux minéraux limitant ainsi la possibilité de stabiliser ces phases simultanément). Ainsi, l'insuffisance de fluides et de déformations permet d'expliquer une cinétique de réaction trop lente pour atteindre l'équilibre minéralogique et textural.

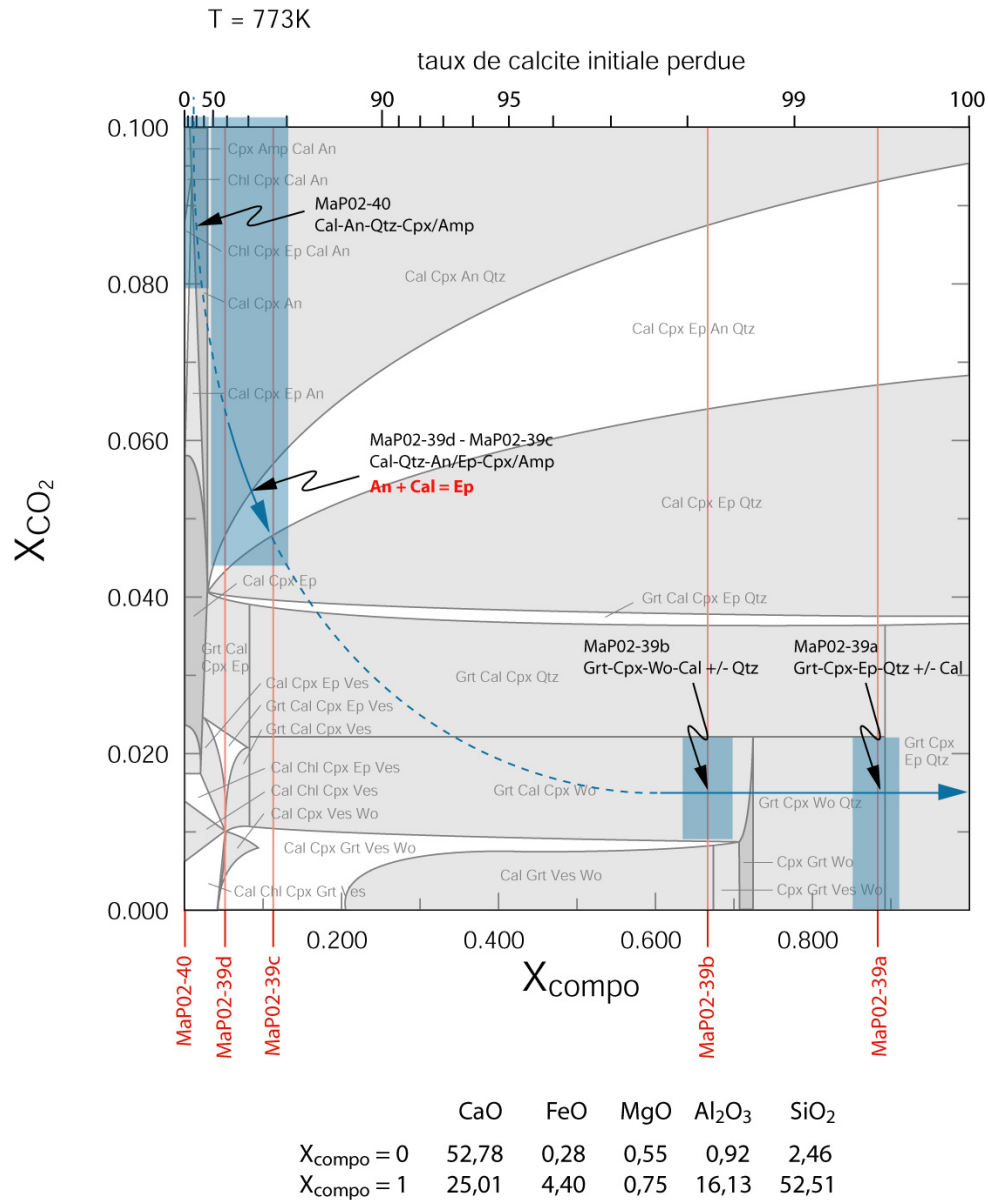
L'échantillon MaP02-39b (situé à 15 cm du contact) correspond à un échantillon d'exoskarn montrant une zonation des assemblages minéralogiques (Figure 68 E, F et G). Il présente un assemblage minéralogique à Grt-Cpx-Wo-Cal-Qtz. Une zone épaisse de quelques millimètres renferme un assemblage à Cal-Grt-Cpx-Qtz. Cet assemblage apparaît dans la pseudosection pour des valeurs de  $0,09 < X_{\text{compo}} < 0,89$  et  $0,038 < X_{CO_2} < 0,022$ . Pour une température de 773 K, la stabilité simultanée du grenat et de la wollastonite implique des fluides très riches en  $H_2O$  ( $X_{CO_2} < 0,021$  ; Figure 82). Cet échantillon est situé dans la zone d'infiltration de fluides magmatiques ce qui implique le passage d'une grande quantité d'eau magmatique et donc l'existence d'un fluide à très bas  $X_{CO_2}$  dans l'exoskarn afin de stabiliser l'assemblage minéralogique observé. Ainsi, l'évolution minéralogique observée depuis les métacarbonates jusqu'à l'exoskarn implique la présence d'un gradient de la composition fluide vers des valeurs extrêmement faibles de  $X_{CO_2}$  au contact (passage de  $X_{CO_2} > 0,04$  à  $X_{CO_2} < 0,021$ ). Notons que l'assemblage à Grt-Cal-Cpx-Wo est stable pour une large gamme de composition chimique ( $0,09 < X_{\text{compo}} < 0,72$ ). Par contre, les modes des minéraux de cet échantillon impliquent des valeurs hautes de  $X_{\text{compo}}$  illustrant la présence de forts dépôts de CaO et  $CO_2$ . La valeur minimale de la composition de la phase fluide pour stabiliser cet assemblage à Grt-Cal-Cpx-Wo est  $X_{CO_2} = 0,09$ . En dessous de cette valeur, les teneurs en Cpx diminuent jusqu'à disparaître. Cette disparition est à corréliser avec l'apparition de la vésuvianite, minéral caractéristique des skarns mais n'ayant pas été observé dans cet



échantillon. L'évolution minéralogique de l'exoskarn en direction du contact est caractérisée par la chute des teneurs en calcite, la disparition de la wollastonite et l'apparition de l'épidote depuis l'échantillon MaP02-39b à l'échantillon MaP02-39a (situé à 5 cm du contact ; Figure 68 H). La modélisation prédit cette évolution avec le passage d'un assemblage à Grt-Cal-Cpx-Wo à Grt-Cpx-Wo-Qtz puis à Grt-Cpx-Ep-Qtz (Figure 82). La disparition de la wollastonite au profit de l'épidote a été observée pétrographiquement avec l'existence de fantômes de wollastonite dans les zones riches en clinozoïsite (Figure 35). Cette observation est en accord avec la modélisation thermodynamique ce qui suggère que cette réaction soit une réaction prograde du métamorphisme. L'assemblage à Grt-Cpx-Ep-Qtz, qui remplace alors l'assemblage à Grt-Cpx-Wo-Qtz, est stable pour des valeurs de  $X_{\text{compo}}$  comprises entre 0,89 et 1. Ces fortes valeurs de  $X_{\text{compo}}$  impliquent que les réactions de décarbonatation et de perte de calcite aient été extrêmement importantes (plus de 99% de la calcite initiale a été perdue). Cette évolution minéralogique se fait pour des valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$  comprises entre 0 et 0,021 et peut se faire à  $X_{\text{CO}_2}$  constant. Notons que le  $X_{\text{CO}_2}$  devait probablement être constant pour stabiliser les assemblages minéralogiques des échantillons MaP02-39b et MaP02-39a car tous deux se situent dans la zone d'infiltration de liquides magmatiques et ne sont séparés que de 10 cm.

Tous les assemblages minéralogiques observés le long du profil en direction du contact sont progrades du métamorphisme ou correspondent au pic du métamorphisme. La seule évidence de rétro-morphose est la déstabilisation de la wollastonite en calcite (+/- quartz) observée dans l'échantillon MaP02-39b (Figure 68 G) qui pourrait être liée à une diminution de la température lors du trajet rétrograde.

Cette analyse reste à compléter en comparant les compositions chimiques des minéraux observés et prédits afin de valider complètement cette modélisation.



**Figure 82.** Pseudosection  $X_{\text{CO}_2}$ - $X_{\text{compo}}$ , dans le système CFMASO- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , pour une température  $T = 773$  K. La composition de la phase fluide est comprise entre 0 et 0,1. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{\text{compo}}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $\text{SiO}_2$  des échantillons). Les champs bleus correspondent aux champs de stabilité des assemblages minéralogiques constituant les différents échantillons. La courbe bleue en pointillés retrace l'évolution probable des assemblages minéralogiques depuis le protolithe carbonaté jusqu'à l'exoskarn au contact en fonction de l'évolution de la composition du fluide et de l'évolution de la composition chimique de la roche. La courbe bleue continue reflète des évolutions minéralogiques réellement observées après les études microscopiques. L'évolution chimique de la roche consiste en la perte de CaO et  $\text{CO}_2$  par des réactions de décarbonatation et de perte de calcite. La diminution des valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$  en direction de la zone de contact est liée aux processus de diffusion de fluides magmatiques aqueux à l'intérieur du septum carbonaté.

## 6. Conclusion

Les assemblages minéralogiques observés dans nos différents échantillons ont été prédits par les modélisations thermodynamiques. Ces dernières ont également permis de contraindre les conditions  $T$ - $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$  nécessaires à expliquer l'évolution pétrographique le long du profil. Cette évolution en direction de la zone de contact résulte du trajet prograde de l'épisode de métamorphisme de contact. L'évolution des assemblages minéralogiques au sein du septum peut se résumer par :

### 1. L'absence d'un fort gradient de température

L'échelle du profil est suffisamment petite pour faire l'hypothèse d'une température constante sur l'ensemble du profil. La température est comprise entre 460 et 600°C (733-873 K) d'après les champs de stabilité des différents assemblages minéralogiques. La température envisagée ici est de 500°C (773 K).

### 2. L'existence d'un gradient dans la composition de la phase fluide $X_{CO_2}$

Les assemblages minéralogiques sont stables depuis des valeurs élevées de  $X_{CO_2}$  dans les métacarbonates ( $X_{CO_2} < 0,8$ ) à des valeurs très faibles de  $X_{CO_2}$  dans l'exoskarn ( $X_{CO_2} < 0,021$ ). La composition du fluide évolue vers des fluides très riches en  $H_2O$  en direction du contact afin de stabiliser l'épidote dans les métacarbonates ( $0,039 < X_{CO_2} < 0,06$ ) et l'assemblage Grt-Wo dans l'exoskarn ( $X_{CO_2} < 0,021$ ). La chute des teneurs en  $CO_2$  de la phase fluide est à relier aux processus de diffusion et d'advection qui entraîne l'arrivée d'eau depuis les roches intrusives jusque dans la partie skarnifiée du septum.

### 3. L'existence d'un gradient dans la composition chimique du système $X_{compo}$

Les évolutions minéralogiques impliquent l'existence d'une évolution de la composition chimique de la roche en direction du contact. Par exemple, la présence d'épidote en remplacement de la wollastonite dans l'exoskarn implique d'importantes chute des teneurs en calcite ( $X_{compo}$  évolue depuis une valeur de 0 à une valeur supérieure à 0,89). Cette évolution chimique du système est à relier aux réactions de décarbonatation et de perte de calcite qui entraîne la chute des teneurs en CaO et  $CO_2$  et la concentration passive de nombreuses autres espèces chimiques.

Enfin, nous pouvons conclure que les diagrammes  $X_{compo}$ -  $X_{CO_2}$  semblent être les plus appropriés pour étudier la pétrogenèse des skarns. A notre connaissance, ce type de diagramme n'avait jamais été établi dans ce genre de contexte.



## **Conclusion générale**

Cette étude s'est intéressée à caractériser les évolutions minéralogiques et géochimiques intervenues lors du métamorphisme de contact entre deux roches à géochimie contrastée représentées par des septa sédimentaires carbonatés et des roches magmatiques silicatées du massif de Quérigut (Pyrénées, France). Les processus invoqués lors de ces évolutions ont été déterminés après des études minéralogiques, une étude sur les circulations fluides, la quantification des transferts de matière et une modélisation thermodynamique.

### Cartographie

La première partie de ce travail présente les résultats d'une campagne de cartographie. L'objectif était de cartographier la géométrie des septa métasédimentaires paléozoïques emprisonnés dans des roches magmatiques suite à la mise en place du complexe de Quérigut afin d'appréhender les relations géométriques existant entre ces roches. Ces travaux ont abouti à l'établissement de la carte géologique de la partie sud-ouest du massif et à sa notice explicative (mission BRGM).

### Minéralogie

La deuxième partie présente une étude détaillée de l'évolution des assemblages minéralogiques des roches carbonatées et silicatées en direction du contact. Suite au métamorphisme de contact, ces roches aboutissent à la formation de skarns. Ces derniers présentent une extension limitée avec des épaisseurs excédant rarement un décimètre. L'endoskarn, présent dans les roches magmatiques, se caractérise par son caractère leucocrate en raison de sa richesse en feldspath potassique (>50%) et de sa pauvreté en minéraux sombres (<10%). Dans le cas de roches granodioritiques, l'évolution minéralogique est marquée par le passage d'un assemblage à Pl-Bt-Amp-Qtz-Kfs à un assemblage à Kfs-Qtz-Cpx-Amph-Pl. Les marbres présentent des assemblages à Cal-Amp-Cpx-Qtz-An avec des teneurs en calcite qui diminuent en direction du contact. Une clinozoïsite coronitique apparaît en direction du contact autour des cristaux d'anorthite. L'exoskarn, présent dans les septa carbonatés, se caractérise par l'apparition de minéraux calc-silicatés aboutissant à des assemblages à Grt-Cpx-Qtz-Cal, Grt-Wo-Cpx-Qtz-Cal ou Grt-Czo-Cpx-Qtz. La présence de la wollastonite n'est pas systématique mais des fantômes de ce minéral peuvent apparaître dans les zones riches en clinozoïsite.

### Circulations fluides

Les circulations fluides ont été appréhendées par l'étude des isotopes stables de l'oxygène et du carbone. Deux zones de contact différentes ont été comparées dans cette partie. La première correspond à des zones de contact entre l'encaissant carbonaté et les roches magmatiques. Les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$ , tamponnées entre 13,5‰ et 14‰, suggèrent l'infiltration et l'advection de fluides aqueux d'origine métamorphique. Ce système se comporte alors comme un système ouvert aux circulations de fluides extérieurs. La deuxième correspond à des zones de contact entre les septa carbonatés et les roches magmatiques. Les profils isotopiques en oxygène indiquent une évolution graduelle des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  depuis les marbres (23‰ à 25‰) vers les roches intrusives (9‰ à 11‰). Cette évolution indique la prépondérance des processus de diffusion entre les deux réservoirs avec une infiltration limitée de fluides magmatiques à l'intérieur des septa. L'évolution des valeurs  $\delta^{13}\text{C}$  suit une évolution typique des processus de décarbonation. Ce système se comporte alors comme un système fermé aux circulations de fluides extérieurs.

### Transferts de matière

Les études sur les transferts de matière se sont intéressées aux zones de contact entre les septa carbonatés et les roches magmatiques. Ce choix a été motivé en raison du caractère fermé du système du point de vue des arrivées de fluides extérieurs et donc de matière extérieure. D'importants transferts de matière apparaissent dans chacun des réservoirs carbonaté et silicaté mais ces transferts sont caractérisés par des échanges chimiques extrêmement limités entre ces réservoirs. Les roches magmatiques présentent un fort enrichissement en  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb et Ba au niveau de l'endoskarn. Au niveau des septa, une forte chute des teneurs initiales en CaO,  $\text{CO}_2$  et Sr (atteignant plus de 80% au contact) est corrélée avec la diminution progressive des teneurs en calcite. Les éléments chimiques non constitutifs de la calcite se comportent comme des éléments immobiles et sont concentrés de façon passive dans le système. Ces fortes pertes en CaO,  $\text{CO}_2$  et Sr s'expliquent par des processus de décarbonation et de pression-solution. Cette perte de calcite s'accompagne d'une importante perte de volume (atteignant plus de 90% du volume initial au contact).

### Modélisation thermodynamique

Les assemblages minéralogiques observés sur les échantillons naturels des septa carbonatés sont prédits par les modélisations thermodynamiques. L'évolution des paragenèses minérales en direction de la zone de contact est prograde du métamorphisme. La température est comprise entre 460 et 600°C. Un gradient de la composition fluide, relié aux processus de diffusion des fluides, apparaît en direction de la zone de contact vers de faibles valeurs de  $X_{CO_2}$ . Au niveau des exoskarns, des fluides extrêmement riches en  $H_2O$  sont impliqués afin de stabiliser des paragenèses à Grt-Wo et Grt-Czo ( $X_{CO_2} < 0,021$ ) en accord avec l'infiltration de fluides magmatiques au contact. La stabilité des assemblages minéralogiques prédits par une modélisation thermodynamique en fonction de l'évolution de la composition chimique du système ( $X_{compo}$ ) est en parfait accord avec les assemblages observés. Ceci conforte l'hypothèse d'une forte perte de calcite au sein des septa carbonatés lors du métamorphisme de contact. Les diagrammes de phase  $X_{CO_2}$  vs  $X_{compo}$  à température constante constituent ainsi des modèles prédictifs adéquats à l'étude de la formation des skarns.

L'évolution minéralogique et géochimique des septa carbonatés du massif de Quérigut semble donc s'expliquer par de fortes pertes de calcite et de volume. La concentration passive des éléments chimiques non constitutifs de la calcite permet alors la formation de minéraux calc-silicatés caractéristiques de l'exoskarn. L'évolution des septa ne nécessite donc pas l'intervention de larges circulations fluides ni la présence d'échanges chimiques importants entre les réservoirs carbonaté et silicaté.

### Perspectives

- Effectuer une analyse des isotopes stables de la silice afin de déterminer l'origine de cet élément chimique dans l'exoskarn. Dans le cas d'une signature isotopique identique entre la silice présente dans les métacarbonates et la silice présente dans l'exoskarn, les processus envisagés dans la formation des exoskarns du massif de Quérigut pourraient être validés.
- Effectuer une analyse chimique des Terres Rares sur les échantillons carbonatés afin de vérifier la présence d'une anomalie négative en europium, élément chimique présentant des propriétés chimiques proche de celles du calcium. Ceci permettra d'argumenter les fortes pertes de calcite envisagées dans l'évolution des marbres lors du métamorphisme de contact.
- Etudier l'évolution des assemblages minéralogiques des roches magmatiques par une approche thermodynamique afin de déterminer la composition du fluide

nécessaire à stabiliser les assemblages minéralogiques observés et de contraindre l'influence de l'évolution de la composition chimique ( $X_{\text{compo}}$ ) sur la pétrogenèse de ces roches.

- Obtenir des analyses chimiques par micro-XRF de chacune des zonations apparaissant dans l'exoskarn afin d'obtenir la composition chimique effective de chacun des assemblages minéralogiques qui caractérise l'exoskarn. Ceci permettra alors d'obtenir des modélisations thermodynamiques plus fines sur l'évolution des assemblages minéralogiques.
- Tester le modèle proposé (perte de calcite, perte de volume, concentration passive des éléments non constitutifs de la calcite, modèle pétrogénétique) sur d'autres exemples de métamorphisme de contact. Tester l'influence de diverses variables : composition chimique de la roche carbonatée (marbre pur, impur, dolomitique), nature de la roche intrusive (roche ultrabasique à roche différenciée) impliquant des températures de mise en place et des budgets énergétiques différents.
- Etablir un modèle de prédiction pour l'évolution des profils géochimiques et isotopiques et des assemblages minéralogiques en fonction de différents paramètres (température, composition chimique de la roche, composition du fluide) en faisant varier les processus opérants (diffusion, advection, décarbonatation, perte de calcite).



## **Références bibliographiques**

- Abu El-Enen, M.M., Okrusch, M. and Will, T.M., 2004. Contact metamorphism and metasomatism at a dolerite-limestone contact in the Gebel Yelleq area, Northern Sinai, Egypt. *Mineralogy and Petrology*, 81, pp 135-164.
- Ague, J.J., 1991. Evidence for major mass transfer and volume strain during regional metamorphism of pelites. *Geology*, 19, pp 855-858.
- Ague, J.J., 1994. Mass transfer during Barrovian metamorphism of pelites, South-Central Connecticut. I: Evidence for changes in composition and volume. *American Journal of Science*, 294, pp 989-1057.
- Ague, J.J., 1997. Crustal mass transfer and index mineral growth in Barrow's garnet zone, northeast Scotland. *Geology*, 25(1), pp 73-76.
- Ague, J.J., 2000. Release of CO<sub>2</sub> from carbonate rocks during regional metamorphism of lithologically heterogeneous crust. *Geology*, 28(12), pp 1123-1126.
- Ague, J.J., 2003. Fluid infiltration and transport of major, minor and trace elements during regional metamorphism of carbonate rocks, Wepawaug schist, Connecticut, USA. *American Journal of Science*, 303(November), pp 753-816.
- Ague, J.J. and van Haren, J.L.M., 1996. Assessing metasomatic mass and volume changes using the bootstrap, with application to deep-crustal hydrothermal alteration of marble. *Economic Geology*, 91, pp 1169-1182.
- Altaner, S.P., Ylagan, R.F., Savin, S.M., Aronson, J.L., Belkin, H.E. and Pozzuoli, A., 2003. Geothermometry, geochronology, and mass transfer associated with hydrothermal alteration of a rhyolitic hyaloclastite from Ponza Island, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(2), pp 275-288.
- Aparicio, M., 1975. Métamorphisme et déformation au contact d'un massif plutonique : l'encaissant du complexe de Quérigit. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paul Sabatier, Toulouse, Toulouse, 88 pp.
- Atkinson, W.W., Jr. and Einaudi, M.T., 1978. Skarn formation and mineralization in the Contact Aureole at Carr Fork, Bingham, Utah. *Economic Geology*, 73, pp 1326-1365.
- Aubry, A., 1999. Etude pétrologique, structurale et métamorphique de la bordure ouest du pluton de Quérigit (Ariège, France). Diplôme, Université de Neuchâtel, 66 pp.
- Auréjac, J.-B., Gleizes, G., Diot, H. and Bouchez, J.-L., 2004. Le complexe granitique de Quérigit (Pyrénées, France) ré-examiné par la technique de l'ASM : un pluton syntectonique de la transpression dextre hercynienne. *Bulletin de la Société géologique de France*, 175(2), pp 157-174.

- Autran, A., Fonteilles, M. and Guitard, G., 1972. Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional considérés principalement du point de vue du rôle de l'eau: cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées orientales. *Bulletin de la Société géologique de France*, 7(12), pp 673-731.
- Autran, A. and Guitard, G., 1957b. Sur la signification de la sillimanite dans les Pyrénées. *Comptes Rendus Sommaire des Scéances de la Société Géologique de France*, pp 141-143.
- Barnolas, A. and Chiron, J.C., 1996. Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien, 1. Editions BRGM-ITGE, 729 pp.
- Baumgartner, L.P., Gerdes, M.L., Person, M. and Roselle, G.T., 1997. Porosity and permeability of carbonate rocks during contact metamorphism. In: Y.B. Jamveit B (Editor), *Fluid flow and transport in rocks: mechanisms and effects*. Chapman and Hall, London, pp. 83-98.
- Baumgartner, L.P. and Olsen, S.N., 1995. A least-squares approach to mass transport calculations using the isocon method. *Economic Geology*, 90, pp 1261-1270.
- Baumgartner, L.P. and Valley, J.W., 2001. Stable isotope transport and contact metamorphic fluid flow. In: J.W. Valley and D.R. Cole (Editors), *Stable Isotope Geochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry*. Mineralogical Society of America, pp. 415-467.
- Beach, A., 1979. Pressure solution as metamorphic process in deformed terrigenous sedimentary rocks. *Lithos*, 12, pp 51-58.
- Bear, J., 1972. *Dynamics of fluids in porous media*, Dover, New York, 764 pp.
- Bebout, G.E. and Barton, M.D., 1989. Fluid flow and metasomatism in a subduction zone hydrothermal system: Catalina schist terrane, California. *Geology*, 17, pp 976-980.
- Bell, A., 1985. Strain paths during slaty cleavage formation--the role of volume loss. *Journal of Structural Geology*, 7(5), pp 563-568.
- Ben Othman, D., Fourcade, S. and Allegre, C.J., 1984. recycling processes in granite-granodiorite complex genesis: the Querigut case studied by Nd-Sr isotope systematics. *Earth and Planetary Science*, 69, pp 290-300.
- Berman, R.G. and Aranovich, L.Y., 1996. Optimized standard state and solution properties of minerals. I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet and ilmenite in the system FeO-MgO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 126, pp 1-24.
- Beutner, E.C. and Charles, E.G., 1985. Large volume loss during cleavage formation, Hamburg sequence, Pennsylvania. *Geology*, 13(11), pp 803-805.
- Bottinga, Y., 1969. Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 33(1), pp 49-64.

- Bowman, J.R., 1998. Stable-isotope systematics of skarns. In: D.R. Lentz (Editor), Mineralized intrusion-related skarn systems, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, pp. 99-145.
- Bowman, J.R., O'Neil, J.R. and Essene, E.J., 1985. Contact skarn formation at Elkhorn, Montana. II: Origin and evolution of C-O-H skarn fluids. *American Journal of Science*, 285, pp 621-660.
- Bowman, J.R. and Willett, S.D., 1991. Spatial patterns of oxygen isotope exchange during one-dimensional fluid infiltration. *Geophysical Research Letters*, 18, pp 971-974.
- Brady, J.B., 1977. Metasomatic zones in metamorphic rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, pp 113-125.
- Bridgwater, D., Rosing, M., Schiotte, L. and Austrhiem, H., 1989. The effect of fluid-controlled element mobility during metamorphism on whole rock isotope systems, some theoretical aspects and possible examples. In: D. Bridgwater (Editor), *Fluid Movements - Element Transport and the Composition of the Deep Crust* (NATO ASI series). Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, pp. 556-589.
- Brimhall, G.H. and Dietrich, W.E., 1987. Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and pedogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3), pp 567-587.
- Brimhall, G.H., Lewis, C.J., Ague, J.J., Dietrich, W.E., Hampel, J., Teague, T. and Rix, P., 1988. Metal enrichment in bauxites by deposition of chemically mature eolian dust. *Nature*, 333, pp 819-824.
- Buick, I.S. and Cartwright, I., 2000. Stable isotope constraints on the mechanism of fluid flow during contact metamorphism around the Marulan Batholith, NSW, Australia. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70, pp 291-295.
- Buick, I.S. and Cartwright, I., 2002. Fractured-controlled fluid flow and metasomatism in the contact aureole of the Marulan Batholith (New South Wales, Australia). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143, pp 733-749.
- Burt, D.M., 1972. Mineralogy and geochemistry of skarn deposits. Ph.D. thesis, Harvard University, 256 pp.
- Cartwright, I., 1998. Permeability generation and resetting of tracers during metamorphic flow: implications for advection-dispersion models. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 129, pp 198-208.
- Cartwright, I. and Buick, I.S., 2000a. Centimetre-scale permeability generation, maintenance, and destruction during fluid infiltration in marbles: an example from the Reynolds Range, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140, pp 163-179.
- Cartwright, I. and Buick, I.S., 2000b. Millimetre-scale variation in metamorphic permeability of marbles during transient fluid flow: an example from the Reynolds Range, central Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 140(2), pp 163-179.

- Cartwright, I., Buick, I.S. and Mass, R., 1997. Fluid flow in marbles at Jervois, central Australia : oxygen isotope disequilibrium and zoning produced by decoupling of mineralogical and isotopic resetting. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 128, pp 335-351.
- Cartwright, I. and Valley, J.W., 1991. Steep oxygen-isotope gradients at marble-metagranite contacts in the northwest Adirondack Mountains, New York, USA: products of fluid-hosted diffusion. *Earth and Planetary Science Letters*, 107(1), pp 148-163.
- Cavet, P., 1957a. Le paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées orientales françaises entre le Roussillon et l'Andorre (étude stratigraphique et paléontologique). *Bulletin du Service de la Carte Géologique de la France*, 55, pp 1-216.
- Cavet, P., 1959. Le paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées orientales françaises entre le Roussillon et l'Andorre (étude stratigraphique et paléontologique). *Bulletin du Service de la Carte Géologique de la France*, 254, pp 1-216.
- Cavet, P., 1960. L'Ordovocien supérieur et la série paléozoïque au Nord du granite de Quérigut (Pyrénées de l'Aude). *Bulletin de la Société géologique de France*, 7, pp 847-853.
- Cerling, T.E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 71(2), pp 229-240.
- Chamberlain, C.P. and Rumble III, D., 1988. Thermal anomalies in a regional metamorphic terrane: An isotropic study of the role of fluids. *Journal of Petrology*, 29, pp 1215-1232.
- Chavagnac, V., Kramers, J.D., Nägler, T.F. and Holzer, L., 2001. The behaviour of Nd and Pb isotopes during 2.0 Ga migmatization in paragneisses of the Central Zone of the Limpopo belt (South Africa and Botswana). *Precambrian Research*, 112, pp 51-86.
- Choukroune, P., Pinet, B., Roure, F. and Cazes, M., 1990. Major hercynian thrusts along the ECORS Pyrenees and Biscay lines. *Bulletin de la Société géologique de France*, 8(2), pp 313-320.
- Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1963. The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(1), pp 43-52.
- Cole, D.R. and Ohmoto, H., 1986. Kinetics of isotopic exchange at elevated temperatures and pressures. In: J.W. Valley, H.P. Taylor and J.R. O'Neil (Editors), *Stable isotopes in high temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, pp. 41-90.
- Connolly, J.A.D., 1997. Devolatilization-generated fluid pressure and deformation-propagated fluid flow during regional metamorphism. *Journal of Geophysical Research*, 102, pp 18149-18173.
- Connolly, J.A.D., 2005. Computation of phase equilibria by linear programming: A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation. *Earth and Planetary Science*, 236, pp 524-541.

- Connolly, J.A.D. and Kerrick, D.M., 2002. Metamorphic controls on seismic velocity of subducted oceanic crust at 100-250 km depth. *Earth and Planetary Science*, 204, pp 61-74.
- Connolly, J.A.D. and Petrini, K., 2002. An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions. *Journal of Metamorphic Geology*, 20, pp 697-708.
- Cook, S.J. and Bowman, J.R., 2000. Mineralogical Evidence for Fluid-Rock Interaction Accompanying Prograde Contact Metamorphism of Siliceous Dolomites: Alta Stock Aureole, Utah, USA. *Journal of Petrology*, 41(6), pp 739-757.
- Cook, S.J., Bowman, J.R. and Forster, C.B., 1997. Contact metamorphism surrounding the Alta stock : Finite element model simulation of heat and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  mass-transport during prograde metamorphism. *American Journal of Science*, 297, pp 1-55.
- Cui, X., Nabelek, P.I. and Liu, M., 2003. Reactive flow of mixed  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  fluid and progress of calc-silicate reactions in contact metamorphic aureoles : insights from two-dimensional numerical modelling. *Journal of Metamorphic Geology*, 21(7), pp 663-684.
- Cygan, C., Perret, M.F. and Raymond, D., 1980. Le Dévonien et le carbonifère du "Synclinal de Villefranche-de-Conflent" (Pyrénées orientales, France): datation par Conodontes et conséquences structurales. *Bulletin du Bureau de Recherches Géologiques et Minières*, I(2), pp 113-118.
- Debon, F., Enrique, P. and Autran, A., 1996a. Magmatisme hercynien. In: J.C. Chiron (Editor), *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien*. Editions BRGM-ITGE, pp. 361-499.
- Debon, F., Enrique, P. and Autran, A., 1996b. Magmatisme hercynien. In: A. Barnolas and J.C. Chiron (Editors), *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien*. Editions BRGM-ITGE, pp. 361-499.
- DeCapitani, C. and Brown, T.H., 1987. The computation of chemical equilibria in complex systems containing non-ideal solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, pp 2639-2652.
- Dipple, G.M. and Ferry, J.M., 1992. Metasomatism and fluid flow in ductile fault zones. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 112, pp 149-164.
- Durand, C., Boulvais, P., Marquer, D. and Rossy, M., 2006. Stable isotope transfer in open and closed system across chemically contrasted boundaries: Example from metacarbonate - granitoid contacts in the Quérigut magmatic complex (Eastern Pyrénées, France). *Journal of the Geological Society, London*, 163, pp 827-836.
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D. and Newberry, R.J., 1981. Skarn deposits. *Economic Geology*, 75, pp 317-391.
- Elderfield, H., Wheat, C.G., Mottl, M.J., Monnin, C. and Spiro, B., 1999. Fluid and geochemical transport through oceanic crust: A transect across the eastern flank of the Juan de Fuca Ridge. *Earth and Planetary Science*, 172(1-2), pp 151-165.

- Ferry, J.M., 1982. A Comparative geochemical study of pelitic schists and metamorphosed carbonate rocks from south-central Maine, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 80(1), pp 59-72.
- Ferry, J.M., 1983. Mineral reactions and element migration during metamorphism of calcareous sediments from the Vassalboro Formation, south-central Maine. *American Mineralogist*, 68, pp 334-354.
- Ferry, J.M., 1988. Infiltration-driven metamorphism in northern New England, USA. *Journal of Petrology*, 29, pp 1121-1159.
- Ferry, J.M., 1991. Dehydration and decarbonation reactions as a record of fluid infiltration. In: D.M. Kerrick (Editor), *Contact metamorphism. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America*, pp. 351-393.
- Ferry, J.M., 1994. Role of fluid flow in the contact metamorphism of siliceous dolomitic limestones. *American Mineralogist*, 79, pp 719-736.
- Ferry, J.M. and Dipple, G.M., 1991. Models for coupled fluid flow, mineral reaction and isotopic alteration during contact metamorphism : The Notch Peak aureole (Utah). *American Mineralogist*, 77, pp 577-591.
- Ferry, J.M. and Dipple, G.M., 1992. Models for coupled fluid flow, mineral reaction, and isotopic alteration during contact metamorphism: The Notch Peak aureole, Utah. *American Mineralogist*, 77, pp 577-591.
- Ferry, J.M., Sorensen, S.S. and Rumble III, D., 1998. Structurally controlled fluid flow during contact metamorphism in the Ritter Range pendant, California, USA. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 130, pp 358-378.
- Ferry, J.M., Wing, B.A., Penniston-Dorland, S.C. and Rumble, D., 2002. The direction of fluid flow during contact metamorphism of siliceous carbonate rocks: new data for the Monzoni and Predazzo aureoles, northern Italy, and a global review. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 142, pp 679-699.
- Forester, R.W. and Taylor, H.P.J., 1977.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , D/H, and  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  studies of the Tertiary igneous complex of Skye, Scotland. *American Journal of Science*, 277, pp 136-177.
- Fourcade, S., 1981. *Géochimie des granitoïdes*. Thèse, Paris VII, Paris, 211 pp.
- Fourcade, S. and Allegre, C.J., 1981. Trace Elements Behavior in Granite Genesis : A Case Study: The Calc-Alkaline Plutonic Association from the Querigut Complex (Pyrénées, France). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76, pp 177-195.
- Fourcade, S. and Javoy, M., 1991. Sr-Nd-O isotopic features of mafic microgranular enclaves and host granitoids from the Pyrenees, France: Evidence for their hybrid nature and inference on their origin. In: J. Didier and B. Barbarin (Editors), *Enclaves and granite petrology*. Dev. Petrol., Elsevier, pp. 345-364.
- Fry, N., 1982. Metamorphic incongruent solution, diffusion and pressure solution strips. *Lithos*, 15, pp 183-190.

- Gerdes, M.L., Baumgartner, L.P., Person, M. and Rumble III, D., 1995. One- and two-dimensional models of fluid flow and stable isotope exchange at an outcrop in the Adamello contact aureole, Southern Alps, Italy. *American Mineralogist*, 80, pp 1004-1019.
- Gerdes, M.L. and Valley, J.W., 1994. Fluid flow and mass transport at the Valentine wollastonite deposit, Adirondak Mountains, New York State. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, pp 589-608.
- Giggenbach, W.F., 1984. Mass transfer in hydrothermal alteration systems--A conceptual approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(12), pp 2693-2711.
- Giletti, B.J., 1986. Diffusion effects on oxygen isotope temperatures of slowly cooled igneous and metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, 77(2), pp 218-228.
- Gorman, A.R., Nemeth, B., Clowes, R.M. and Hajnal, Z., 2006. An investigation of upper mantle heterogeneity beneath the Archaean and Proterozoic crust of western Canada from Lithoprobe controlled-source seismic experiments. *Tectonophysics*, 416(1-4), pp 187-207.
- Grant, J.A., 1986. The isocon diagram-A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Economic Geology*, 81, pp 1976-1982.
- Gratier, J.P., 1984. La déformation des roches par dissolution-cristallisation : aspects naturels et expérimentaux de ce fluage avec transferts de matière dans la croûte supérieure. Thèse d'Etat, Université de Grenoble, Grenoble, 315 pp.
- Gray, D.R. and Durney, D.W., 1979. Crenulation cleavage differentiation : implication of solution deposition processes. *Journal of Structural Geology*, 1(1), pp 73-80.
- Gregory, R.T. and Criss, R.E., 1986. Isotopic exchange in open and closed systems. In: J.W. Valley, H.P. Taylor and J.R. O'Neil (Editors), *Stable isotopes in high temperature geological processes*. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, pp. 91-140.
- Gresens, R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chemical Geology*, 2, pp 47-65.
- Guitard, G. and Raguin, E., 1961. Sur les roches ultrabasiques (cortlandites) du Paléozoïque inférieur de la partie orientale des Pyrénées. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 252, pp 3606-3608.
- Guitard, G., Vielzeuf, D. and Martinez, F., 1996. Métamorphisme hercynien. In: A. Barnolas and J.C. Chiron (Editors), *Synthèse géologique et géophysique des Pyrénées*. Volume 1 : Introduction. Géophysique. Cycle hercynien. Editions BRGM-ITGE, pp. 501-584.
- Harris, N.B. and Einaudi, M.T., 1982. Skarn deposits in the Yerington District, Nevada : Metasomatic skarn evolution near ludwig. *Economic Geology*, 77, pp 877-898.
- Heinrich, C.A., Walshe, J.L. and Harrold, B.P., 1996. Chemical mass transfer modelling of ore-forming hydrothermal systems: current practise and problems. *Ore Geology Reviews*,

- The Conjunction of Processes Resulting in the Formation of Ore Bodies, 10(3-6), pp 319-338.
- Henderson, J.R., Wright, T.O. and Henderson, M.N., 1986. A history of cleavage and folding: An example from the Goldenville Formation, Nova Scotia. *Geological Society of America Bulletin*, 97(11), pp 1354-1366.
- Hewitt, D.A., 1973. The metamorphism of micaceous limestones from south-central Connecticut. *American Journal of Science*, 273(A), pp 444-469.
- Hippertt, J.F., 1998. Breakdown of feldspar, volume gain and lateral mass transfer during mylonitization of granitoid in a low metamorphic grade shear zone. *Journal of Structural Geology, Structures and Properties of High Strain Zones in Rocks*, 20(2-3), pp 175-193.
- Holland, T.J.B. and Powell, R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, pp 309-343.
- Holness, M.B., 1997. Fluid flow paths and mechanisms of fluid infiltration in carbonates during contact metamorphism: the Beinn an Dubhaich aureole, Skye. *Journal of Metamorphic Geology*, 15, pp 71-83.
- Holness, M.B., 2000. Metasomatism and self-organisation of dolerite dyke-marble contacts: Beinn an Dubhaich, Skye. *Journal of Metamorphic Geology*, 18, pp 103-118.
- Humphris, S.E., Alt, J.C., Teagle, D.A.H. and Honnorez, J.J., 1998. Geochemical changes during hydrothermal alteration of basement in the stockwork beneath the active TAG hydrothermal mound. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results*, 158, pp 255-276.
- Kerrick, D.M., 1974. Review of metamorphic mixed-volatile (H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>) equilibria. *American Mineralogist*, 59, pp 729-762.
- Kerrick, D.M. and Connolly, J.A.D., 2001a. Metamorphic devolatilization of subducted marine sediments and the transport of volatiles into the Earth's mantle. *Nature*, 411, pp 293-296.
- Kerrick, D.M. and Connolly, J.A.D., 2001b. Metamorphic devolatilization of subducted oceanic metabasalts: implications for seismicity, arc magmatism and volatile recycling. *Earth and Planetary Science*, 189, pp 19-29.
- Kornprobst, J., 1994. Les roches métamorphiques et leur signification géodynamique - Précis de pétrologie. MASSON, 224 pp.
- Kretz, 1983. Symbols for rock-forming minerals. *American Mineralogist*, 68, pp 277-279.
- Lacroix, A., 1899-1900. Le granite des Pyrénées et ses phénomènes de contact (1er et 2ème mémoires). *Bulletin du Service de la Carte Géologique de la France*, 10 et 11(64 et 71), pp 241-305 et 1-64.
- Laffont, D., 1971. Le massif granitique de Quérigut-Millas entre Roquefort de Sault et Mosset - Pétrologie et structure. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paul Sabatier, Toulouse, 139 pp.
-



- Laumonier, B., 1987. Révision de la lithostratigraphie du Paléozoïque inférieur des Aspres, à l'Est du massif du Canigou; conséquences stratigraphiques et structurales. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 305(7), pp 611-614.
- Laumonier, B., 2004. Observation sur la note. Le complexe granitique de Quérigut (Pyrénées, France) ré-examiné par la technique de l'ASM : un pluton syntectonique de la transpression dextre hercynienne (*Bull. Soc. géol. Fr.*, 2004, t.175, n°2, pp. 157-174) de J.B. Auréjac, G. Gleizes, H. Diot et J.L. Bouchez. *Bulletin de la Société géologique de France*, 175(6), pp 657-661.
- Laumonier, B. and Guitard, G., 1978. Contribution à l'étude de la tectonique superposée hercynienne des Pyrénées orientales. Le problème des plissements précoces dans le Paléozoïque inférieur épizonal (série de Jujols) du synclinal de Villefranche-de-Conflent. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn. Paris*, 2(XX), pp 177-212.
- Laumonier, B. and Guitard, G., 1986. Le Paléozoïque inférieur de la moitié orientale de la zone axiale des Pyrénées; essai de synthèse. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 302(7), pp 473-478.
- Laverne, C., Agrinier, P., Hermitte, D. and Bohn, M., 2001. Chemical fluxes during hydrothermal alteration of a 1200-m long section of dikes in the oceanic crust, DSDP/ODP Hole 504B. *Chemical Geology*, 181(1-4), pp 73-98.
- Leake, B.E., Wooley, A.R., Arps, C.E.S., Birch, W.D., Gilbert, M.C., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Laird, J., Mandarino, J.A., Maresch, W.V., Nickel, E.H., Rock, N.M.S., Schumacher, J.C., Smith, D.C., Stephenson, N.C.N., Ungaretti, L., Whittaker, E.J.W. and Guo, Y., 1997. Nomenclature of amphiboles: report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Canadian Mineralogist*, 35, pp 219-246.
- Leake, B.E., Wooley, A.R., Birch, W.D., Burke, A.J., Ferraris, G., Grice, J.D., Hawthorne, F.C., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Schumacher, J.C., Stephenson, N.C.N. and Whittaker, E.J.W., 2003. Nomenclature of amphiboles: additions and revisions to the International Mineralogical Association's 1997 recommendations. *Canadian Mineralogist*, 41, pp 1355-1362.
- Leterrier, J., 1967. Sur la présence de quartzite noir phosphaté et de conglomérat polygénique dans les enclaves du massif granitique de Quérigut (Ariège). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 264, pp 1-4.
- Leterrier, J., 1972. Etude pétrographique et géochimique du massif de Quérigut (Ariège), France. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Nancy I, Nancy, 292 pp.
- Leterrier, J. and Predali, J.-J., 1968. Evolution métamorphique de Michaschistes en septa dans le massif granitique de Quérigut (Ariège). *Sciences de la Terre, Nancy*, 13, pp 55-64.
- Marchildon, N. and Dipple, G.M., 1998. Irregular isograds, reaction instabilities, and the evolution of permeability during metamorphism. *Geology*, 26, pp 15-18.

- Marquer, D., 1989. Transfert de matière et déformation des granitoïdes. Aspects méthodologiques. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 69, pp 15-35.
- Marquer, D. and Burkhard, M., 1992. Fluid circulation, progressive deformation and mass-transfer processes in the upper crust: the example of basement-cover relationships in the External Crystalline Massifs, Switzerland. *Journal of Structural Geology*, 14(8-9), pp 1047-1057.
- Marre, J., 1973. Le complexe éruptif de Quérigut : Pétrologie, structurologie, cinématique de mise en place. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse, 536 pp.
- Mattauer, M., Dalmayrac, B., Laubacher, G. and Vidal, J.C., 1967. Contribution à l'étude des tectoniques superposées dans la chaîne hercynienne: le "synclinal" paléozoïque de Villefranche-de-Conflent (P.O.). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 265(19), pp 1361-1364.
- Matthews, A., Baker, J. and Matthey, D.D., 2002. High-temperature metamorphism in marbles as a consequence of volatile release from crystallizing anatectic melts, Naxos, Greece. *European Journal of Mineralogy*, 14, pp 37-47.
- McCaig, A.M., 1997. The geochemistry of volatile fluid flow in shear zones. In: M.B.e. Holness (Editor), *Deformation-enhanced fluid transport in the Earth's crust and mantle*, pp. 227-266.
- McCrea, J.M., 1950. On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal Chem Phys*, 18, pp 849-857.
- Meinert, L.D., 1992. Skarns and skarn deposits. *Geosciences Canada*, 19, pp 117-134.
- Monnot, P., 1999. Etude géologique dans la région de la montagne de Gargaillet : Lithostratigraphie, structures et métamorphisme de l'encaissant au contact de la bordure septentrionale du massif de Quérigut (Pyrénées orientales françaises, Aude et Ariège), Diplôme de l'Université de Neuchâtel, Neuchâtel.
- Mori, Y., Nishiyama, T. and Yanagi, T., 2003. Mass-transfer paths in alteration zones around carbonate veins in the Nishisonogi Metamorphic Rocks, southwest Japan. *American Mineralogist*, 88, pp 611-623.
- Morimoto, N., Fabries, J., Ferguson, A.K., Ginzburg, I.V., Ross, M., Seifert, F.A. and Zussman, J., 1988. Nomenclature of pyroxenes. *Mineralogical Magazine*, 52, pp 535-550.
- Nabelek, P.I., 1991. Stable isotope monitors. In: D.M. Kerrick (Editor), *Contact metamorphism*. *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, pp. 395-435.
- Nabelek, P.I., Labotka, T.C. and C., R.-N., 1992. Stable isotope evidence for the role of diffusion, infiltration and local structure on contact metamorphism of calc-silicate rocks at Notch Peak, Utah. *Journal of Petrology*, 33, pp 557-583.
- Nabelek, P.I., Labotka, T.C., O'Neil, J.R. and Papike, J.J., 1984. Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in
-

- western Utah: evidence from stable isotopes and phase assemblages. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 86, pp 25-34.
- Nagy, K.L. and Parmentier, E.M., 1982. Oxygen isotopic exchange at an igneous intrusive contact. *Earth and Planetary Science Letters*, 59(1), pp 1-10.
- Nakano, T., 1998. Pyroxene geochemistry as an indicator for skarn metallogenesis in Japan. In: D.R. Lentz (Editor), *Mineralized intrusion-related skarn systems*, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, pp. 147-167.
- O'Hara, K., 1988. Fluid flow and volume loss during mylonitization: an origin for phyllonite in an overthrust setting, North Carolina, USA. *Tectonophysics*, 156, pp 21-36.
- O'Hara, K. and Blackburn, W.H., 1989. Volume-loss model for trace-element enrichments in mylonites. *Geology*, 17(6), pp 524-527.
- Olsen, S.N. and Grant, J.A., 1991. Isocon analysis of migmatization in the Front Range, Colorado, USA. *Journal of Metamorphic Geology*, 9, pp 151-164.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T.K., 1969. Oxygen isotope fractionation of divalent metal carbonates. *Journal Chem Phys*, 51, pp 5547-5558.
- Philippot, P. and Selverstone, J., 1991. Trace-element-rich brines in eclogitic veins: Implications for fluid composition and transport during subduction. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, pp 417-430.
- Pin, C. and Vielzeuf, D., 1983. Granulites and related rocks in Variscan median Europe: a dualistic interpretation. *Tectonophysics*, 93, pp 47-74.
- Pons, J., 1971. *Pétrofabrique et structures dans le massif de Quérigut*. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Paul Sabatier, Toulouse, 227 pp.
- Potdevin, J.-L. and Marquer, D., 1987. Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodynamica Acta*, 1(3), pp 193-206.
- Powell, R. and Holland, T.J.B.H., 1988. An internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: 3. application to geobarometry worked examples and a computer program. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, pp 173-204.
- Powell, R., Holland, T.J.B.H. and Worley, B., 1998. Calculating phase diagrams involving solid solutions via non-linear equations, with examples using THERMOCALC. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, pp 577-588.
- Raymond, D., 1980. Découverte d'une unité allochtone varisque dans le Haut Pays de Sault (Zone Axiale Pyrénéenne, confins de l'Aude et l'Ariège). *Comptes Rendus Sommaire des Séances de la Société Géologique de France*, 6, pp 250-252.
- Raymond, D., 1986. Tectonique tangentielle varisque dans le Paléozoïque supérieur de l'Est des Pyrénées françaises : l'exemple du Pays de Sault (Nord du granite de Quérigut, Aude et Ariège) et des régions voisines. *Bulletin de la Société géologique de France*, 2(3), pp 479-485.

- Raymond, D. and Marre, J., 1988. Les septa métasédimentaires du pluton granitique de Quérigut (Est des Pyrénées, France), reliques d'une unité allochtone varisque. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Paris*, 307(2), pp 1107-1112.
- Raymond, D. and Weyant, M., 1982. Individualisation de deux séries hétéropiques au sein du Dévonien et du Carbonifère inférieur de la zone axiale pyrénéenne entre les vallées de l'Aude et de l'Ariège (France). *Bulletin de la Société géologique de France*, 24(2), pp 265-274.
- Roberts, M.P., Pin, C., Clemens, J.D. and Paquette, J.-L., 2000. Petrogenesis of mafic to felsic plutonic rock associations : the calc-alkaline Quérigut complex, French Pyrenees. *Journal of Petrology*, 41(6), pp 809-844.
- Rolland, Y., Cox, S., Boullier, A.-M., Pennacchioni, G. and Mancktelow, N., 2003. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *Earth and Planetary Science Letters*, 214(1-2), pp 203-219.
- Rumble, D., Ferry, J.M., Hoering, T.C. and Boucot, A.J., 1982. Fluid flow during metamorphism at the Beaver Brook fossil locality, New Hampshire. *American Journal of Science*, 282, pp 886-919.
- Saint Blanquat, M., 1993. La faille normale ductile de Saint-Barthélémy. Evolution hercynienne des massifs nord-pyrénéens catazonaux considérée du point de vue de leur histoire thermique. *Geodinamica Acta*, 6(1), pp 59-71.
- Schramm, B., Devey, C.W., Gillis, K.M. and Lackschewitz, K., 2005. Quantitative assessment of chemical and mineralogical changes due to progressive low-temperature alteration of East Pacific Rise basalts from 0 to 9 Ma. *Chemical Geology*, 218(3-4), pp 281-313.
- Sindern, S. and Kramm, U., 2000. Volume characteristics and element transfer of fenite aureoles: a case study from the Iivaara alkaline complex, Finland. *Lithos*, 51, pp 75-93.
- Sorensen, S.S., 1988. Petrology of amphibolite-facies mafic and ultramafic rocks from the Catalina schist, southern California: Metasomatism and migmatization in a subduction zone metamorphic setting. *Journal of Metamorphic Geology*, 6, pp 405-435.
- Spear, F.S., 1995. The metamorphism of siliceous dolomites (calc-silicates). In: F.S. Spear (Editor), *Metamorphic phase equilibria and pressure-temperature-time paths*. Mineralogical Society of America, pp. 447-467.
- Steyrer, H.P. and Strum, R., 2002. Stability of zircon in a low-grade ultramylonite and its utility for chemical mass balancing: the shear zone at Miéville, Switzerland. *Chemical Geology*, 187, pp 1-19.
- Struwe, H., 1957-1958. Data on the mineralogy and petrology of the dolomite-bearing northern contact zone of the Quérigut granit (French Pyrénées). *Leidse géol. Meded.*, 22.
- Takeno, N., 1994. Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut (Pyrénées Orientales, France) : géochimie des éléments traces et modélisation des transferts de matière. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, France, 261 pp.
-

- Taylor, B.E. and O'Neil, J.R., 1977. Stable isotope studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 63, pp 1-49.
- Thompson, A.B., 1975. Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist. *Journal of Petrology*, 16, pp 314-346.
- Toulhoat, P., 1982. Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ) des skarns du Quérigut, comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées. Thèse 3<sup>ème</sup> cycle, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, Paris, 268 pp.
- Tracy, R.J., Rye, D.M., Hewitt, D.A. and Schiffries, C.M., 1983. Petrologic and stable-isotopic studies of fluid-rock interactions, south-central Connecticut: I. The role of infiltration in producing reaction assemblages in impure marbles. *American Journal of Science*, 283-A, pp 589-616.
- Turner, D.R. and Bowman, J.R., 1993. Origin and evolution of skarn fluids, Empire zinc skarns, Central Mining District, New Mexico, U.S.A. *Applied Geochemistry*, 8(1), pp 9-36.
- Valley, J.W., 1986. Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In: J.W. Valley, H.P. Taylor and J.R. O'Neil (Editors), *Stable isotopes in high temperature geological processes*. Reviews in Mineralogy. Mineralogical Society of America, pp. 445-489.
- Valley, J.W., 2001. Stable isotope thermometry at high temperatures. In: J.W. Valley and D.R. Cole (Editors), *Stable Isotope Geochemistry*. Reviews in Mineralogy & Geochemistry. Mineralogical Society of America, pp. 365-413.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebner, S. and Godderis, Y., 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater. *Chemical Geology*, 161(1-3), pp 59-88.
- Vidale, R.J., 1969. Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands. *American Journal of Science*, 267, pp 857-874.
- Vidale, R.J. and Hewitt, D.A., 1973. "Mobile" components in the formation of calc-silicate bands. *American Mineralogist*, 58, pp 991-997.
- Vielzeuf, D., 1984. Relations de phases dans le faciès granulite et implications géodynamiques. L'exemple des granulites des Pyrénées. Thèse, Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, 359 pp.
- Vitrac-Michard, A., 1975. Chronologie et développement d'une orogène: exemple des Pyrénées orientales. thesis, Paris VII, Paris, 140 pp.
- Vitrac-Michard, A. and Allegre, C.J., 1975. A study of the formation and history of a piece of continental crust by a Rb-Sr method: the case of the french oriental Pyrenees. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 50, pp 257-285.
- Walther, J.V., 1996. Fluid production and isograd reactions at contacts of carbonate-rich and carbonate-poor layers during progressive metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology*, 14, pp 351-360.

- Wood, D.A., Sibson, I.L. and Thompson, R.N., 1976. Elemental mobility during zeolite facies metamorphism of the Tertiary basalts of eastern Iceland. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 55, pp 241.
- Wright, T.O., 1982. Pressure dissolution and cleavage in the Martinsburg Shale. *American Journal of Science*, 282, pp 122-135.
- Yoshinobu, A.S. and Girty, G.H., 1999. Measuring host rock volume changes during magma emplacement. *Journal of Structural Geology*, 21(1), pp 111-116.
- Zharikov, V.A., 1970. Skarns. *International Geology Review*, 12.
- Zheng, Y.-F., 1993a. Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(5), pp 1079-1091.
- Zheng, Y.-F., 1993b. Calculation of oxygen isotope fractionation in hydroxyl-bearing silicates. *Earth and Planetary Science Letters*, 120(3-4), pp 247-263.
- Zheng, Y.-F., 1999. Oxygen isotope fractionation in carbonate and sulfate minerals. *Geochemical Journal*, 33, pp 109-126.

## Liste des figures

- Figure 1. Localisation géographique du massif de Quérigut (images NASA). \_\_\_\_\_ 13
- Figure 2. Géométrie du pluton de Quérigut et localisation des principaux villages et sommets. Les zones grisées représentent la ligne de crête délimitant la partie sud du massif de Quérigut avec des reliefs supérieurs à 1800 m. \_\_\_\_\_ 14
- Figure 3. Essai de reconstitution de la position de la plaque ibérique et de la plaque européenne à la fin du Paléozoïque (Westphalien, 310 Ma). La chaîne hercynienne montre une virgation appelée arc ibéro-armoricain. Les Pyrénées hercyniennes se situent dans la zone externe de la chaîne (d'après Barnolas and Chiron (1996)).  
\_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**
- Figure 4. Coupe schématique des Pyrénées centrales interprétée d'après un profil sismique de la mission ECORS (d'après Choukroune et al., 1990). \_\_\_\_\_ 17
- Figure 5. Carte géologique simplifiée du massif granitique de Quérigut et de son encaissant sédimentaire. \_\_\_\_\_ 19
- Figure 6. Structure du pluton de Quérigut montrant l'orientation des déformations magmatiques (flèche) et la direction et le sens de pendage des foliations magmatiques (Marre, 1973). \_\_\_\_\_ 21
- Figure 7. Coupe du pluton de Quérigut montrant la structure interne du massif. La zonation magmatique est illustrée par la position des différentes unités magmatiques. (Autran in Barnolas et Chiron, 1996). \_\_\_\_\_ 21
- Figure 8. Modèle pétrogénétique pour l'évolution du Massif de Quérigut (Roberts et al., 2000). \_\_\_\_\_ 22
- Figure 9. Log stratigraphique des terrains paléozoïques formant l'encaissant du pluton de Quérigut. La puissance des séries est approximative en raison des fortes déformations enregistrées par ces séries suite aux orogènes paléozoïque et mésozoïque-cénozoïque. \_\_\_\_\_ 25
- Figure 10. Skarns rubanés présents au lieu-dit Soucarat, entre Mijanès et le Col de Pailhères. \_\_\_\_\_ 27
- Figure 11. Photographies illustrant la présence de septa métasédimentaires au sein de la roche intrusive. A : Vue de la vallée de Rabassoles depuis le col de la Coumeille de l'Ours. B : Vue de la face nord du Roc Blanc depuis le Pic de la Camisette. \_\_\_\_\_ 28
- Figure 12. Photographie d'un contact entre un marbre pur et une granodiorite dans la vallée de Baxouillade. L'endoskarn se caractérise par la disparition des minéraux sombres aboutissant à une zone leucocrate. L'exoskarn est ici marqué par la présence de grenat. Le faible développement des skarns (quelques cm) est souvent une caractéristique des marbres purs en enclaves dans les roches intrusives. \_\_\_\_\_ 30
- Figure 13. Evolution minéralogique au contact entre les roches granitiques et les roches métasédimentaires, amenant aux assemblages formant les zones d'endoskarns (du côté granitique, zone B) et d'exoskarns (du côté métasédimentaire, zone 3). \_\_\_\_\_ 35
- Figure 14. Schéma d'un contact type entre un xénolithe métasédimentaire calcique (septum) et une roche intrusive granodioritique silicatée. Zonation : zone A = roche granitique non modifiée ; zone B = endoskarn massif ; zone 1 = marbre recristallisé ; zone 2 = marbre montrant une diminution des teneurs en calcite en direction du contact ; zone 3 = exoskarn massif. \_\_\_\_\_ 35
- Figure 15. Diagramme binaire SiO<sub>2</sub> vs K<sub>2</sub>O montrant l'évolution géochimique des roches magmatiques formant le complexe de Quérigut. Les roches magmatiques en contact direct avec des septa métacarbonatés s'écartent de cette évolution magmatique. \_\_\_\_\_ 36
- Figure 16. Transferts de matière, variations de volume et évolution des profils  $\delta^{18}\text{O}$  entre les roches granitiques et carbonatées suite à l'épisode de métamorphisme de contact depuis l'état initial ( $t_0$ ) à l'état actuel ( $t_1$ ). \_\_\_\_\_ 36
-

- Figure 17. A : Photographie d'un exoskarn à développement de grenats centimétriques dans une matrice carbonatée, vallée de Rabassoles. B et C : Photographies de plis affectant les septa métacarbonatés, vallée de Rabassoles. \_\_\_\_\_ 37
- Figure 18. A : Tonalite renfermant de nombreuses enclaves gabbro-dioritiques étirées. B : Figures de mélange mécanique et chimique entre la tonalite et les enclaves basiques. Localisation : Sud de l'étang de Laurenti. \_ 42
- Figure 19. Paroi de tonalite à enclaves basiques. Montée vers l'Étang du Laurenti. \_\_\_\_\_ 43
- Figure 20. Filon de leucogranite à cocardes de tourmaline. Localisation : sur la route D118 entre Quérigut et Puyvalador. \_\_\_\_\_ 47
- Figure 21. Fronts de moraines témoignant de la présence de glaciers dans la vallée de l'Estagnet. \_\_\_\_\_ 49
- Figure 22. Profil Laurenti haut (échantillon MaP 04-169) entre une granodiorite dépourvue d'enclaves et un septum carbonaté constitué de marbres impurs. \_\_\_\_\_ 60
- Figure 23. Echantillonnage effectué sur le profil Laurenti haut (échantillon MaP 04-169). \_\_\_\_\_ 61
- Figure 24. Profils (a) Laurenti bas granite (échantillon MaP 02-37) entre un septum carbonaté constitués de marbres purs et un filon granitique et (b) Laurenti bas granodiorite (échantillons MaP 02-38 et MaP 02-39) entre le même septa carbonaté constitué de marbres purs et une granodiorite dépourvue d'enclave dioritique. 62
- Figure 25. Echantillonnage effectué sur les profils Laurenti bas granite (échantillon MaP 02-37) et Laurenti bas granodiorite (échantillons MaP 02-38 et MaP 02-39). \_\_\_\_\_ 63
- Figure 26. Granodiorite non affectée par le métamorphisme de contact (échantillon MaP 04-169b). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 67
- Figure 27. Endoskarn riche en feldspath potassique (MaP 04-169f). Le clinopyroxène présente une auréole d'amphibole (les limites entre les deux minéraux est marquée par le trait noir). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 68
- Figure 28. Zone de contact entre l'endoskarn et l'exoskarn (M169 LMc). L'endoskarn se caractérise par la disparition du feldspath potassique et du clinopyroxène et l'apparition de plagioclases altérés accompagnés de quartz. De la calcite apparaît à l'intérieur de microfractures. L'exoskarn, formé essentiellement de clinozoïsite et de clinopyroxène, est marqué par une zonation de la taille des grains. Les grains de petite taille apparaissent au contact de l'endoskarn. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 69
- Figure 29. Exoskarn présentant un lit riche en calcite et un lit riche en clinozoïsite. Ces deux lits sont séparés par une fine zone constituée de quartz (MaP 04-169h2). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 70
- Figure 30. Marbre pur riche en calcite (échantillon MaP 04-37 h situé à 65 cm de la zone de contact). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 72
- Figure 31. Marbre renfermant des passées de grenat centimétriques à 2 cm de la zone de contact (échantillon MaP 02-37 c). Ce marbre se compose de calcite, de grenat, de clinopyroxène, de plagioclase, de feldspath potassique et de quartz avec des cristaux de petites tailles (taille inférieure à 0,1 mm). La roche présente une orientation marquée des cristaux à proximité de la zone de contact. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 72
- Figure 32. Zone de contact entre l'endoskarn du filon granitique et l'exoskarn du septum carbonaté de marbre pur du profil Laurenti bas granite (MaP 02-37). L'endoskarn est riche en plagioclases et quartz à proximité du contact. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. C : endoskarn riche en feldspath potassique situé à 4 cm du contact. D : zoom de la zone à Wo présente au sein de l'exoskarn. \_\_\_\_\_ 73
- Figure 33. Endoskarn riche en plagioclase et où le feldspath potassique est absent (échantillon MaP 02-38 a). A : vue en lumière naturelle. B : Vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 74
-



Figure 34. Marbre pur avec un assemblage minéralogique constitué de calcite, diopside, biotite, quartz et feldspath (échantillon MaP 04-39 e situé à 200 cm du contact). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 76

Figure 35. Exoskarn à clinzoïsite situé à 5 mm du contact avec l'endoskarn (échantillon MaP 02-39 a2). La clinzoïsite provient certainement d'un phénomène d'épidotisation tardive en remplacement de cristaux de wollastonite plus précoce. A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 76

Figure 36. Endoskarn riche en feldspath potassique contenant des cristaux limpides de clinopyroxène et des cristaux salis de plagioclases (échantillon MaP 02-57 f2). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 78

Figure 37. Exoskarn à alternances de lits riches en clinzoïsite, en grenat, en wollastonite et en calcite. Ces illustrations présentent trois niveaux distincts riches en clinzoïsite, en grenat et en calcite (échantillon MaP 02-57 d2e). A : vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 80

Figure 38. Niveau à grenat dans les skarns rubanés de Soucarat avec des cristaux automorphes centimétriques de grenat et de vésuvianite (échantillon MaP 04-175a1). A : Vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 82

Figure 39. Niveau à clinzoïsite dans les skarns rubanés de Soucarat (échantillon MaP 04-175a2). A : Vue en lumière naturelle. B : vue en lumière polarisée. \_\_\_\_\_ 82

Figure 40. Synthèse de l'évolution minéralogique le long des zones de contact entre des granodiorites et des septa métacarbonatés de marbre pur. Cette évolution est valable pour 90% des zones de contact observables entre les roches intrusives silicatées et les septa métacarbonatés de marbre pur du massif de Quérigut. Les minéraux accessoires sont représentés par le sphène, l'apatite, l'allanite et/ou la muscovite. \_\_\_\_\_ 85

Figure 41. Simplified geological map of the Quérigut region in the Eastern Pyrénées, France (after Debon et al.(1996a) and our own data), showing the Quérigut and Millas magmatic complexes in grey. Metacarbonate septa are localized in the South-West part of the Quérigut complex. Also shown are the locations of sampling sites (black stars). \_\_\_\_\_ 95

Figure 42. (A): Panoramic view of the Rabassoles area (South of Pailhères) showing large scale metacarbonates septa enclosed within the Quérigut granitoids. (B): Example of massive external skarns (Soucarat area, Pailhères, sample M175). (C): Hand specimen of internal skarns showing large garnet crystals (Rabassoles area). (D): Hand specimen of white feldspathic zone showing the granitic rock alteration at the contact with metacarbonates (Laurenti area, sample M37). \_\_\_\_\_ 97

Figure 43. Sketch of studied external and septa profiles at the contact between granitoids and metacarbonates. \_\_\_\_\_ 97

Figure 44.  $\delta^{13}\text{C}$  vs.  $\delta^{18}\text{O}$  diagram for the Quérigut metacarbonates of the external (dots) and septa (stars) profiles (data from Toulhoat (1982) are added). Dotted curves represent the C and O theoretical isotope compositions of carbonates that would have undergone batch and Rayleigh equilibration-decarbonation processes. See text for details. \_\_\_\_\_ 101

Figure 45.  $\delta^{13}\text{C}$  (A) and  $\delta^{18}\text{O}$  (B) values of the Quérigut metacarbonates (external and septa contacts) as a function of their carbonate content. Dotted curves refer to equilibration-decarbonation processes (same conditions as in Figure 44). \_\_\_\_\_ 103

Figure 46. (A): Evolution of the O isotope composition of mineral separates and whole rocks at Quérigut septa contacts between metacarbonates and three different granitic rocks. (B): Evolution of calculated  $\delta^{18}\text{O}$  values of a calcite in equilibrium with granitic rocks at 500°C for the same contact profiles (see text for explanations). 104

Figure 47.  $\delta^{18}\text{O}$  theoretical evolution of minerals with respect to decreasing temperatures. Tc = closure temperature. \_\_\_\_\_ 105

Figure 48. Sketch of the  $\gamma\delta^2$  profile from Quérigut (contact between granodiorite and metacarbonates). The peculiar shape of this contact could have focused some fluid advection above the curved zone and thus have buffered the  $\delta^{18}\text{O}$  values ( $\delta^{18}\text{O} = 16.90$  to  $16.95$  ‰) of samples M169 h', i' and j. \_\_\_\_\_ 108

Figure 49. Schéma explicatif illustrant un profil isotopique en oxygène entre des roches carbonatées et des roches intrusives où apparaissent les différents paramètres nécessaires au calcul du nombre de Pecllet. Pour plus d'informations, voir le texte. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 50. Evolution des valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite des septa métacarbonatés et d'une calcite en équilibre avec les roches granitiques à  $500^\circ\text{C}$  pour les profils Laurenti bas granite (A), Laurenti bas granodiorite (B) et Laurenti haut granodiorite (C) (pour plus d'informations voir Figure 46B). La courbe, reliant les données, correspond à une solution de l'équation de transport à 1D du programme ISOfit, pour chacun des profils considérés. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**

Figure 51. Illustration de l'importance à bien considérer la mobilité ou l'immobilité des éléments chimiques ainsi que les variations de volume lors des calculs de transferts de matière. 1er cas : l'élément x est mobile et l'élément y est immobile. L'élément x arrive dans le système étudié entraînant un gain de volume. 2ème cas : l'élément x est immobile et l'élément y est mobile. L'élément y quitte le système étudié entraînant une perte de volume. Ces deux processus opposés aboutissent aux mêmes résultats. \_\_\_\_\_ 122

Figure 52. Simplified geological map of the Quérigut region in the Eastern Pyrénées, France (after Debon et al. (1996a) and our own data), showing the Quérigut-Millas magmatic massifs in grey. Metacarbonate septa are localized in the South-Western part of the Quérigut complex. Also shown are the locations of sampling sites (black stars). \_\_\_\_\_ 131

Figure 53. Sample location and distance from the contact between granitic rocks and metacarbonate septa of the five studied profiles. For distances greater than 60 centimeter a non-linear scale is used and the distance of the sample is reported below each symbol. Empty and full symbols are used for granitic rocks and metacarbonates, respectively. The same symbols are used in the following figures. Bulk rock compositions are reported in Tableau 7. \_\_\_\_\_ 132

Figure 54. Schematic outcrop cross-section in a metacarbonate septum enclosed in a dioritic intrusion and crosscut by a metre-scale dyke of granite. Sample location of three profiles (Laurenti  $\gamma$ , Laurenti  $\delta\epsilon$  et Laurenti  $\delta\delta$ ) is reported (See Figure 53 for symbol significance). The endoskarn development appears on several cm to dm inside the granitic rock while the exoskarn development is limited to several mm to cm inside metacarbonates (grey areas). \_\_\_\_\_ 132

Figure 55. Mineralogical evolution along carbonate and granite profiles. Accessory minerals reported consist of sphene, apatite, allanite and/or muscovite. The endoskarn is characterized by the development of K-feldspar, Augite and Clinozoisite.. The exoskarn, limited to some centimeters, is characterized by the occurrence of calc-silicate minerals with the apparition of Garnet, Diopside, Wollastonite, Vesuvianite and/or Clinozoisite metamorphic minerals. Although the exoskarn is retracted to the contact vicinity, it is noteworthy that calcite content starts decreasing continuously 60 cm away from the contact. This modal calcite depletion is correlated with crystallisation of diopside. \_\_\_\_\_ 133

Figure 56. A: Outcrop photography of an impure metacarbonate septa. A S1 fabric cross-cuts the S0 original sedimentary layers. This S1 fabric is a pressure-solution cleavage interpreted as the result of granitoid emplacement into the carbonates. B: Microphotograph showing a calcite veinlet observed in the surrounding granitic white feldspathic zone (endoskarn). Plane-polarized light. \_\_\_\_\_ 134

Figure 57. A: Binary diagrams ( $\text{SiO}_2$  and  $\text{CO}_2$  vs CaO) showing the chemical deviation between the carbonate protolith and the studied metacarbonate samples. The rectangle represents the chemical variation of the carbonate protolith. Arrows indicate the chemical evolution of metacarbonate toward the contact zone. B: Binary diagrams ( $\text{K}_2\text{O}$  and Rb vs  $\text{SiO}_2$ ) showing the chemical deviation from the magmatic trend (grey arrows) of the studied granitic samples (black arrows). \_\_\_\_\_ 135

Figure 58. Binary diagram showing the linear relations between chemical elements not constitutive of calcite ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , MgO and Nb) along a metacarbonate profile (Laurenti  $\gamma$ ). These linear relations are consistent with a passive concentration of these chemical elements during a calcite loss process. \_\_\_\_\_ 139

---

Figure 59. Normalised Gresens diagrams showing the evolution of chemical mass transfer and volume change toward the contact zone. A: Four samples of the metacarbonate Laurenti  $\delta 1c$  located at 850, 150, 100 and 10 cm from the contact are reported. Metacarbonate compositions are normalised to the carbonate protolith composition (Cp) reported in Tableau 7. B: Two samples of the Laurenti  $\delta$  granodioritic profile located at 100 cm and 50 cm from the contact. Granitic samples compositions are normalised to the M169a dioritic protolith. Dashed areas represent immobile chemical elements with respect to initial variations. Chemical compositions used for mass-balance calculations are presented in Tableau 7. See text for more explanations. \_\_\_\_\_ 141

Figure 60. A: Relative evolution of chemical elements content as a function of the distance from the contact zone in metacarbonate and granitic profiles (calculated from mass balance calculations). A strong output of  $CO_2$ , CaO and Sr is suggested in metacarbonate septa towards the contact (Annexe 9B), whereas an input of  $K_2O$  and Ba is observed in granitic rocks (Annexe 9A). B: Evolution of the volume-density factor (fv.f.d factor) as a function of the distance from the contact zone in metacarbonate and granitic profiles (Annexe 10). A strong volume decrease towards the contact appears consistently in all studied metacarbonate profiles (70 to 80% for samples close to the contact). See Figure 53 for symbol significance. \_\_\_\_\_ 142

Figure 61. Predicted normalised Gresens diagrams calculated using two distinct mass transfer models A and B (see text for explanations). A: "open system model" consisting in an input of 20 mol of  $SiO_2$  and 10 mol of MgO in the metacarbonate protolith, associated with a slight volume gain (+12%). B: "closed system model" with respect to external inputs consisting in an output of 75 mol of  $CaCO_3$  (CaO and  $CO_2$ ) from the metacarbonate protolith, accompanied by a strong volume loss (-85%). Dashed areas represent immobile chemical elements with respect to initial variations. \_\_\_\_\_ 145

Figure 62. Geochemical modelling of major and trace elements contents evolution using calcite loss model. The starting composition used in this model is from the unaffected metacarbonate sample M40 (profile Laurenti  $\gamma$ ) ( $SiO_2=2.46$  wt.%,  $TiO_2=0.05$  wt.%,  $Al_2O_3=0.92$ wt.%,  $MgO=0.55$ wt.% and Nb=1.2ppm, see Tableau 7). The tick marks along the modelled lines refer to the amount of carbonate (99% calcite + 1% dolomite) removed.. Observed compositions along the Laurenti  $\gamma$  are also reported. The consistency between the modelled concentrations and analyses suggests a passive concentration of these chemical elements during a calcite release process during contact metamorphism. \_\_\_\_\_ 146

Figure 63. Summary of the observed chemical modifications at the contact between metacarbonates and granitic rocks in the Quérigut massif. See text for explanations. \_\_\_\_\_ 148

Figure 64. Diagramme binaire montrant la relation linéaire entre des éléments chimiques non constitutifs de la calcite ( $Al_2O_3$ , Nb et  $TiO_2$ ) le long des profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite. Ces relations linéaires argumentent l'immobilité de ces éléments chimiques et leur concentration passive lors des processus de perte de calcite. \_\_\_\_\_ 154

Figure 65. Modélisation géochimique de l'évolution des teneurs de  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  en fonction des variations de volume prédites par un modèle de perte de calcite. La composition de départ utilisée dans le modèle provient de l'échantillon de métacarbonate non affecté MaP 02-40 (profils Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite, Tableau 7). Les variations de volume des échantillons naturels proviennent des calculs de bilan de masse effectués sur chaque profil. \_\_\_\_\_ 155

Figure 66. Comparaison des profils isotopiques  $\delta^{18}O$  en fonction des distances actuelles et initiales pour le profil Laurenti bas granodiorite. Les distances initiales ont été calculées en tenant compte des pertes de volume dans les septa métacarbonatés relatives à la perte de calcite enregistrée. Les valeurs de L correspondent aux longueurs sur lesquelles s'effectuent les altérations isotopiques. Les valeurs pour les nombres de Peclet ont été calculées à partir des données obtenues par le programme ISOfit (cf. §III-3). \_\_\_\_\_ 157

Figure 67. Diagramme T- $X_{CO_2}$  illustrant les courbes issues des cinq types de réactions métamorphiques. 1 : réaction à fluide absent. 2 : réaction de décarbonatation. 3 : réaction de déshydratation. 4 : réaction impliquant une libération de  $H_2O$  et  $CO_2$ . 5' et 5'' : réactions impliquant une libération de  $H_2O$  d'un côté de la réaction et de  $CO_2$  de l'autre côté et vice et versa. A et B : minéraux anhydres. C : minéral carbonaté. H : minéral hydraté. (d'après Spear, 1995). \_\_\_\_\_ 162

Figure 68. Evolution des assemblages minéralogiques du septum carbonaté Laurenti bas granodiorite en direction de la zone de contact avec la roche intrusive. A : échantillon MaP02-40, marbre pur. B : échantillon MaP02-39d, marbre. C : échantillon MaP02-39c, marbre. D : échantillon MaP02-39d, marbre, auréole de

clinozoïsite autour d'un plagioclase. E : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à calcite et grenat. F : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à grenat. G : échantillon MaP02-39b, exoskarn, zone à wollastonite et clinopyroxène. H : échantillon MaP02-39a, exoskarn, zone à clinozoïsite. \_\_\_\_\_ 170

Figure 69. Projection  $T-X_{CO_2}$  dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ . \_\_\_\_\_ 175

Figure 70. Evolution des portions stables des lignes univariantes en fonction de l'évolution de la composition chimique du système. Cette évolution est liée aux pertes de calcite enregistrées en direction de la zone de contact entre septa carbonatés et roches magmatiques ( $X_{CaO}$  diminue). Les échantillons considérés sont MaP02-39d et MaP02-39c. Les traits en gras correspondent aux portions stables des équilibres  $cc-an-ol-amph=chl-cpx$  et  $cc-ol-an-cpx=chl-ep$  pour les échantillons MaP02-39d et MaP02-39c. Les champs grisés correspondent au départ de champs trivariants. \_\_\_\_\_ 176

Figure 71. Pseudosection  $T-X_{CO_2}$  dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-40 (protolithe) situé à 600 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. \_\_\_\_\_ 180

Figure 72. Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39d situé à 150 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. \_\_\_\_\_ 181

Figure 73. Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39c situé à 100 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. \_\_\_\_\_ 182

Figure 74. Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39b situé à 15 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. \_\_\_\_\_ 183

Figure 75. Pseudosection  $T-X_{CO_2}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour l'échantillon MaP 02-39a situé à 5 cm de la zone de contact. Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. \_\_\_\_\_ 184

Figure 76. Schéma illustrant les deux hypothèses de formation de clinozoïsite coronitique autour des cristaux de plagioclases dans les métacarbonates. A : Champ de stabilité de l'épidote pour la composition chimique de l'échantillon MaP02-40 (trait vert). La clinozoïsite est absente dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon MaP02-40. B : Champ de stabilité de l'épidote pour la composition chimique de l'échantillon MaP02-39c (trait rouge). La clinozoïsite est présente dans l'assemblage minéralogique de l'échantillon MaP02-39c. C : (1) formation de clinozoïsite liée à une diminution du  $X_{CO_2}$  par des processus de diffusion de liquides magmatiques aqueux dans les métacarbonates, ceci à  $X_{compo} = cste$ . (2) formation de clinozoïsite liée à des variations de  $X_{compo}$  par des processus de décarbonatation et de perte de calcite, sans intervention de processus de diffusion de liquide magmatique. Le décalage vers des  $X_{CO_2}$  plus élevés résulte des réactions de décarbonatation et de perte de calcite qui libèrent du  $CO_2$  dans le système (cas d'un système clos). La flèche pointillée montre le décalage du champ de stabilité de l'épidote vers des  $X_{CO_2}$  plus élevés liés aux pertes de calcite enregistrée dans le septum. Les croix vertes correspondent à l'état initial et les croix rouges correspondent à l'état final. \_\_\_\_\_ 186

Figure 77. Pseudosection  $T-X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{CO_2} = 0,5$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. 190

Figure 78. Pseudosection  $T-X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{CO_2} = 0,1$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite. 191

Figure 79. Pseudosection  $T-X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une composition de la phase fluide  $X_{CO_2} = 0,01$ . La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les

*pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.* \_\_\_\_\_ 192

*Figure 80. Pseudosection  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une température  $T = 773$  K. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.* \_\_\_\_\_ 194

*Figure 81. Pseudosection  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une température  $T = 773$  K. La composition de la phase fluide est comprise entre 0 et 0,1. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les pourcentages modaux volumiques (isopleths) des minéraux caractéristiques de la roche sont tracés sur la figure de droite.* \_\_\_\_\_ 195

*Figure 82. Pseudosection  $X_{CO_2}$ - $X_{compo}$ , dans le système CFMASO- $CO_2$ - $H_2O$ , pour une température  $T = 773$  K. La composition de la phase fluide est comprise entre 0 et 0,1. La position des différents échantillons appartenant au profil Laurenti bas granodiorite a été reportée sur l'axe  $X_{compo}$  (ces positions ont été établies à partir des teneurs en  $SiO_2$  des échantillons). Les champs bleus correspondent aux champs de stabilité des assemblages minéralogiques constituant les différents échantillons. La courbe bleue en pointillés retrace l'évolution probable des assemblages minéralogiques depuis le protolithe carbonaté jusqu'à l'exoskarn au contact en fonction de l'évolution de la composition du fluide et de l'évolution de la composition chimique de la roche. La courbe bleue continue reflète des évolutions minéralogiques réellement observées après les études microscopiques. L'évolution chimique de la roche consiste en la perte de CaO et  $CO_2$  par des réactions de décarbonation et de perte de calcite. La diminution des valeurs de  $X_{CO_2}$  en direction de la zone de contact est liée aux processus de diffusion de fluides magmatiques aqueux à l'intérieur du septum carbonaté.* \_\_\_\_\_ 200

## Liste des tableaux

Tableau 1. Liste des différents minéraux rencontrés dans les skarns. Abréviations des minéraux d'après Kretz (1983). \_\_\_\_\_ 54

Tableau 2. Résumé des assemblages minéralogiques décrits dans les différents skarns présents sur le massif de Quérigut d'après Toulhoat (1982), Takeno (1994), Aubry (1999) et Monnot (Monnot, 1999). L'ordre d'apparition des phases minéralogiques est indiqué : (1) phases primaires, (2) phases secondaires, (n) phases énièmes. Sont également indiquées la composition chimique de certaines phases minéralogiques ainsi que les conditions de pression et température de formation des skarns et la composition de la phase fluide. \_\_\_\_\_ 56

Tableau 3. Résumé des résultats acquis sur les flux de fluides métamorphiques traversant des roches carbonatées situées dans différentes auréoles de contact (d'après Ferry et al., 2002). \_\_\_\_\_ 91

Tableau 4. Stable isotope compositions of metacarbonates and granitoid rocks of the Quérigut complex (septa contacts, external contacts, protolith rocks). Also reported are the distance of the sample from the contact zone (0 cm reference in each contact zone), a mineralogical description for each sample (in which minerals are ordered by decreasing amount), and the weight amount of calcite. The composition of samples M40 and M41 that belong to profiles Laurenti  $\gamma$  and Laurenti  $\gamma\delta 1$  are repeated for clarity. Symbol  $\pm$  refers to a content lower than ca. 3 vol%. \_\_\_\_\_ 100

Tableau 5. O isotope composition of minerals separates from Quérigut rocks (metacarbonates and granitoids). The isotopic fractionation between minerals pairs ( $\Delta 18O$ ) allows the calculation of an apparent temperature of equilibration ( $^{\circ}C$ ). For consistency, only the isotopic fractionations of Zheng (1993a; 1993b) were used. Temperature obtained with pairs for which direct fractionation does not exist (Fds-Bt for example) were estimated using Qtz as an intermediate such as  $\Delta Fds-Bt = \Delta Qtz-Bt - \Delta Qtz-Fds$ . The uncertainty on temperature estimates is about  $\pm 100^{\circ}C$ . \_\_\_\_\_ 106

Tableau 6. Nombre de Peclet calculé pour chacun des trois profils en oxygène établis au niveau des zones de contact entre des septa métacarbonatés et des roches intrusives. Le front isotopique correspond à la distance sur laquelle s'opère une altération isotopique liée à un processus d'infiltration. Cette distance est calculée par rapport à la zone de contact. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 7. Bulk rock analyses (major and trace elements) from metacarbonate and granitic rocks of the Quérigut complex along the five studied profiles. Bulk rock analyses were performed by XRF analytical method (University of Lausanne, Switzerland). Also reported are oxygen and carbon stable isotope compositions, the calcite content and density data. Weight percent total carbonate data were calculated after measuring the  $CO_2$  content of samples by coulometry on a Coulomat 702 (University of Lausanne, Switzerland). Reference material Merck 2060 (suprapur  $CaCO_3$ ) yielded a  $CO_2$  value of  $44.8 \pm 0.8\%$  ( $n=20$ ) close to the theoretical value of  $CO_2$  in pure  $CaCO_3$  of 43.97%. Density calculations measurements were performed at Franche-Comté University, France. The average of nine unaffected carbonate samples used as the protolith composition in the geochemical modelling is reported with its standard deviation ( $2\sigma$ ). Distances are reported using the granite-carbonate contact as the reference. Positive values are used for metacarbonates and negative values are used for granitic rocks. \_\_\_\_\_ 137

Tableau 8. Model calculations. Two different models involving mass transfer are evaluated to explain the geochemical evolution in metacarbonate septa towards the granitoid contacts and to determine the effective mass transfer process which operated during the skarn formation in Quérigut septa: input of external chemical elements by fluid percolation (Model 1) or output of CaO and  $CO_2$  from the initial protolith by decarbonation and dissolution processes (Model 2). \_\_\_\_\_ 145

Tableau 9. Comparaison des longueurs actuelles et initiales des profils effectués dans les septa métacarbonatés. En raison des fortes pertes de calcite liées au métamorphisme de contact, les pertes de volume aboutissent à un raccourcissement des profils de 132 cm et 255 cm pour Laurenti bas granite et Laurenti bas granodiorite, respectivement. \_\_\_\_\_ **Erreur ! Signet non défini.**

Tableau 10. Description des assemblages minéralogiques observés pour les différents échantillons appartenant au septum métacarbonaté du profil Laurenti bas granodiorite. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des modes de chaque phase minéralogique après étude sous microscope optique. \_\_\_\_\_ 170

Tableau 11. Description des assemblages minéralogiques observés dans la zonation minérale de l'exoskarn appartenant au septum métacarbonaté du profil Laurenti bas granodiorite. Les zonations sont décrites depuis la zone à calcite de l'échantillon MaP02-39b en contact avec le marbre vers la zone à grenat de l'échantillon MaP02-39a en contact avec l'endoskarn. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des modes de chaque phase minéralogique après étude sous microscope optique. \_\_\_\_\_ 171

Tableau 12. Analyses chimiques des différents échantillons utilisés pour la modélisation thermodynamique du profil Laurenti bas granodiorite. \_\_\_\_\_ 171

Tableau 13. Modèles de solutions solides et pôles purs utilisés pour les grilles pétrogénétiques et les pseudosections. Voir la documentation Perple\_X (<http://www.perplex.ethz.ch>) pour les références des solutions solides et pour les abréviations minéralogiques. \_\_\_\_\_ 173





## **Annexes**

Annexe 1. Carte géologique – partie Sud-Ouest du Massif de Quérigut.

Annexe 2. Géométrie des septa métasédimentaires au sein des roches intrusives du Massif de Quérigut.

Annexe 3. Composition chimique moyenne des différents faciès magmatiques présents au sein du complexe plutonique de Quérigut.

Annexe 4. Evolution de la composition chimique de différentes roches magmatiques au contact avec des septa métasédimentaires au sein du complexe plutonique de Quérigut.

Annexe 5. Composition chimique de différentes roches métasédimentaires et skarns formant l'encaissant du complexe plutonique de Quérigut ou présents en enclaves au sein du complexe plutonique de Quérigut.

Annexe 6. Listing de l'échantillonnage effectué durant les étés 2002 à 2005.

Annexe 7. Description des assemblages minéralogiques observés pour chaque échantillon appartenant aux profils étudiés. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des pourcentages volumiques de chaque phase minéralogique, après une étude sous microscope optique.

Annexe 8. Analyses chimiques sur roche totale des roches étudiées.

Annexe 9. Variations chimiques absolues des éléments mobiles au sein des profils effectués dans les roches intrusives silicatées (A) et les septa métacarbonatés (B).

Annexe 10. Variations de volume au sein des profils effectués dans les roches intrusives silicatées et les septa métacarbonatés.

Annexe 11. Analyses chimiques sur minéraux (analyses microsonde électronique).

## **Annexe 1**

Carte géologique – partie Sud-Ouest du Massif de Quérigut.



## **Annexe 2**

Géométrie des septa métasédimentaires au sein des roches intrusives du Massif de Quérigut.

### **Annexe 3**

Composition chimique moyenne des différents faciès magmatiques présents au sein du complexe plutonique de Quérigut.

*Compositions chimiques moyennes calculées à partir des résultats de J. Leterrier (1972), P. Thouloat (1982), N. Takeno (1994), M. P. Roberts (2000) et de cette étude.*

*Les analyses en éléments majeurs sont exprimées en pourcentage massique et les analyses en éléments traces sont exprimées en ppm.*

$$Mg\# = 100 [molar Mg / (Mg + Fe)]$$

type roche	basiques et ultrabasiques						granitoïdes méridionaux				
	gabbros quartzifères	diorites quartzifères	diorites quartzifères en enclaves	diorites quartzifères en enclaves	hornblendite	pyroxéno- amphibolite	cortlandite	granites monzonitiques	granodiorites	tonalites	faciès porphyroïdes
formation	${}^2\theta$	${}^2\eta$	${}^2\theta$	${}^2\theta$	${}^2\chi$	${}^2\chi$	${}^2\chi$	${}^3\gamma^2$	${}^2\gamma^{5-4}\theta\eta_b$	${}^2\gamma^{5-4}\theta\eta_a$	${}^3_p\gamma^3$
n	6	56	4	1	9	1	2	19	21	32	10
Wt %											
SiO <sub>2</sub>	50,91	54,68	51,68	63,20	47,37	50,90	39,23	67,80	64,96	61,66	71,40
TiO <sub>2</sub>	0,60	1,08	1,09	0,87	0,50	0,49	0,30	0,45	0,58	0,70	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,90	17,76	18,03	16,40	9,31	9,80	6,92	15,70	16,75	17,75	14,75
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,18	7,75	8,60	6,10	10,47	11,15	19,20	4,08	4,78	5,42	2,31
MnO	0,16	0,14	0,15	0,09	0,19	0,15	0,16	0,05	0,09	0,11	0,04
MgO	12,00	4,86	5,98	2,48	23,47	17,71	26,81	1,16	1,54	2,04	0,66
CaO	10,29	7,57	8,69	4,46	5,77	6,11	3,88	3,37	4,09	5,20	2,22
Na <sub>2</sub> O	1,63	3,03	2,68	3,37	0,82	1,27	0,57	3,25	3,27	3,41	3,23
K <sub>2</sub> O	0,79	1,87	1,91	2,88	0,47	0,78	0,41	3,80	3,15	2,47	4,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,03	0,00	0,00	0,08	0,00	0,02	0,00	0,03	0,06	0,00
LOI	0,88	1,07	1,08	0,68	0,44	2,16	1,05	0,00	0,07	0,08	0,64
TOTAL	99,37	99,83	99,89	100,53	98,88	100,52	98,52	99,66	99,33	98,90	99,93
n	3	8			7		1		5	9	
ppm											
Nb	9,33	15,0			9,86		6,00		12,3	14,6	
Zr	90,3	172			78,3		94,0		190	260	
Y	41,3	49,0			35,3		44,0		28,8	32,1	
Sr	131	331			64,3		210		256	351	
U											
Rb	37,3	76,5			18,3		43,0		116	97,1	
Th		0,63							4,60	3,33	
Pb		2,25							14,6	3,33	
Ga		2,25							11,6	4,33	
Zn	70,0	72,8			75,3		127		71,8	59,2	
Ni	205	27,8			767		546		8,00	3,33	
Cr	1557	151			2936		2463		34,0	31,7	
V	177	179			107		102		65,6	76,9	
Ce	33,3	60,9			11,1		7,00		68,2	78,1	
Ba	118	347			66,8		38,0		720	659	
La	22,0	23,9			23,3		14,0		31,0	39,6	
Cu	42,0	19,4			40,5		78,0		1,40	5,06	
Nd	9,00	22,9			6,00				12,4	19,3	
Sc	40,0	26,0			17,6		23,0		5,00	10,2	
Mg#	68,0	50,0	52,7	39,5	76,9	71,8	69,5	31,3	33,8	37,8	31,4

- Annexes -

type roche	granitoïdes centraux					filons acides				filons basiques	
	granite de Quérigut	granite monzonitique porphyroïde	granite monzonitique	granodiorites	tonalites	granite de Quérigut altération hydrothermale	granite monzonitique altération hydrothermale	microgranite à biotite	granites à 2 micas	aplites	dolérite filons
formation	$\gamma^3$	$\gamma^3_p$	$\gamma^2$	$\gamma^{5-4}$	$\gamma^5$	$\gamma^3$	$\gamma^2$	$\mu\gamma^3$	$L\gamma^{2Al}$		
n	52	46	46	27	29	1	1	6	16	5	9
Wt %											
SiO <sub>2</sub>	72,30	69,00	68,08	65,04	61,70	73,40	70,60	70,20	73,11	75,37	55,30
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,39	0,37	0,53	0,66	0,15	0,35	0,34	0,16	0,06	0,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,19	15,26	15,64	16,83	18,34	15,30	16,25	15,00	14,58	13,14	16,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,92	2,87	3,07	4,00	4,69	0,33	1,07	2,47	1,27	0,58	7,47
MnO	0,05	0,06	0,05	0,06	0,06	0,00	0,00	0,04	0,03	0,02	0,12
MgO	0,39	0,99	1,08	1,36	1,77	0,39	0,82	0,87	0,29	0,05	5,45
CaO	1,38	2,67	2,69	4,17	5,51	0,00	0,00	1,97	0,88	0,81	5,86
Na <sub>2</sub> O	3,51	3,49	3,59	3,59	3,79	0,83	0,00	3,38	3,28	3,35	2,92
K <sub>2</sub> O	4,53	3,87	3,85	3,06	2,14	7,16	7,10	4,49	5,02	5,62	2,38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01	0,03	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00
LOI	1,26	1,06	1,36	1,03	1,08	1,84	2,66	1,12	0,94	0,64	2,07
TOTAL	99,73	99,69	99,79	99,68	99,74	99,40	98,85	99,88	99,56	99,65	99,43
n	5	9	1	1					1	2	
ppm											
Nb	18,1	17,1	18,0	11,2					14,0	19,8	
Zr	134	178	138	170					91,0	45,3	
Y	48,3	39,9	47,0	21,7					8,90	45,2	
Sr	102	191	134	222					70,0	30,4	
U				5,00						9,6	
Rb	207	155	181	112					267	267	
Th	3,00	2,33		11,4					7,00	12,3	
Pb	4,60	3,11		13,9					46,0	30,4	
Ga	3,60	4,33		19,5					18,0	20,7	
Zn	38,0	42,9	32,0	48,8					14,0	60,8	
Ni	1,20	2,44		9,23						0,99	
Cr	7,40	17,8	9,00	4,19					5,00	2,07	
V	16,8	40,1	18,0	50,9					4,00	2,52	
Ce	73,6	93,1	78,0	102					29,0	26,1	
Ba	390	628	434	872					335	102	
La	36,2	42,8	39,0	54,0					14,0	10,9	
Cu	10,4	10,1		1,28						2,12	
Nd	18,6	24,2	29,0	38,6						13,1	
Sc	6,40	4,04	2,00	8,55						6,85	
Mg#	24,5	35,6	35,9	35,2	37,7	65,5	55,2	36,1	26,8	11,7	53,9





## **Annexe 4**

Evolution de la composition chimique de différentes roches magmatiques au contact avec des septa métasédimentaires au sein du complexe plutonique de Quérigut.

*Données chimiques d'après cette étude.*

*Les analyses en éléments majeurs sont exprimées en pourcentage massique et les analyses en éléments traces sont exprimées en ppm.*

- Annexes -

roche nom distance au contact	granite MaP 02-37-f -30	endoskarn MaP 02-37-d 0	diorite MaP 02-38 d -300	endoskarn MaP 02-38 a 0	diorite M169 a -400	diorite M169 e -50	endoskarn M169 g -5
Wt %							
SiO <sub>2</sub>	72,08	74,50	62,37	57,63	59,14	63,73	71,54
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,04	0,68	0,20	0,78	0,47	0,18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,95	12,68	17,30	19,50	18,59	15,69	13,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02	0,90	5,61	3,31	6,27	3,66	1,30
MnO	0,02	0,01	0,11	0,09	0,11	0,10	0,05
MgO	0,48	0,22	1,78	0,64	2,17	1,04	0,19
CaO	2,99	1,31	4,55	13,29	5,56	3,60	1,92
Na <sub>2</sub> O	3,15	1,76	3,59	2,07	3,88	1,85	1,47
K <sub>2</sub> O	3,47	7,27	2,88	2,21	2,55	8,89	8,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,04	0,12	0,07	0,12	0,07	0,03
LOI	0,62	0,36	0,81	1,09	1,06	0,82	0,60
TOTAL	99,09	99,09	99,80	100,10	100,23	99,92	99,43
ppm							
Nb	7,5	1,6	11,6	11,8	14,7	14	9,8
Zr	118	65	214	156	224	155	38
Y	8,5	9	19,4	17,4	29,4	50,4	32,8
Sr	223	208	224	369	238	178	169
U	<2<	<2<	<2<	3	<2<	<2<	<2<
Rb	98,7	172,4	145,4	61,5	146,6	254	261,7
Th	18	28	4	13	2	3	2
Pb	15	20	13	10	14	22	19
Ga	17	12	21	22	23	16	13
Zn	28	11	80	30	88	53	21
Ni	<2<	<2<	7	8	10	5	3
Cr	12	7	19	4	27	11	3
V	13	<2<	71	23	88	40	5
Ce	98	162	38	57	35	56	55
Ba	1273	2949	617	743	569	851	939
La	57	85	28	29	33	13	22

## **Annexe 5**

Composition chimique de différentes roches métasédimentaires et skarns formant l'encaissant du complexe plutonique de Quérigut ou présents en enclaves au sein du complexe plutonique de Quérigut.

*Compositions chimiques moyennes calculées à partir des résultats de J. Leterrier (1972), N. Takeno (1994) et de cette étude.*

*Les analyses en éléments majeurs sont exprimées en pourcentage massique et les analyses en éléments traces sont exprimées en ppm.*

lieu	Formations sédimentaires au Sud du massif de Quérigut						Formations sédimentaires au Nord du massif de Quérigut				
	roche	schiste gréseux arkosique	schiste gréseux	calc-schiste satiné	calcaire en plaquettes	calcaire	calcaire	pélite	pélite	pélite schisteuse	pélite schisteuse
échantillon formation	S6209	S489	L657	L656	Dev 4	Dev 5	A12 Sch	S08 Sch	A03 Sch	A06 Sch	
Wt %											
SiO <sub>2</sub>	67,90	57,40	41,10	23,20	3,04	0,34	42,90	55,00	65,54	55,40	
TiO <sub>2</sub>	0,78	0,86	0,67	0,41	0,03	0,02	0,84	0,94	0,88	1,25	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,90	21,30	14,80	10,05	0,46	0,33	22,43	23,09	15,42	21,12	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,22	7,69	4,33	4,35	0,14	0,12	7,57	4,88	7,18	9,21	
MnO	0,08	0,05	0,08	0,11	0,02	0,02	0,15	0,06	0,15	0,14	
MgO	1,56	2,86	0,60	1,20	0,61	0,60	2,31	1,70	2,15	2,45	
CaO	1,74	0,28	18,66	31,93	52,69	54,04	16,68	5,71	1,30	0,08	
Na <sub>2</sub> O	2,35	0,76	0,08	0,18	0,00	0,00	0,43	1,21	0,91	0,51	
K <sub>2</sub> O	3,23	4,44	3,49	1,59	0,06	0,01	2,86	4,21	2,35	4,19	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					0,07	0,02	0,17	0,16	0,11	0,07	
CO <sub>2</sub>					41,25	42,47					
LOI	1,94	4,36	16,31	27,43	42,42	43,68	3,15	3,51	4,24	4,86	
TOTAL	99,70	100,00	100,12	100,45	140,78	141,66	99,49	100,47	100,23	99,28	
ppm											
Nb					1,3	<1,0<		20,5			
Zr					12	11	132	117	112	195	
Y					10,9	13,1		18,2			
Sr					193	169	424	289	156	123	
U					<2<	2	0	0	3,4	3,3	
Rb					4	2,3	84,2	198	94,2	169	
Th					3	3		12,5			
Pb					<2<	<2<	860	12,9	15,9	17,3	
Ga					4	4	36,4	28,7	22,6	31,5	
Zn					9	9	680	25,3	79,6	101	
Ni					<2<	<2<		48,3			
Cr					4	5		128			
V					77	7		206			
Ce					<3<	6		83,8			
Ba					<9<	12		537			
La					7	14		42,9			
Nd								34,7			
Eu								0,84			

lieu	Formations sédimentaires au Nord du massif de Quérigut (suite)									
	roche	pélite graphiteuse	schiste carburé	schistes gréseux	lydienne noire à nodules phosphatés	quartzite	calc-pélite	calc-pélite	calcaire à chailles	calcaire massif encrinétique
échantillon formation	S07 Sch	L615 Sch	L67 Sch	L63 Sch	MaP 02-29	L16	L09	L510	L58	L525
Wt %										
SiO <sub>2</sub>	41,56	56,90	77,90	88,70	48,07	47,16	19,07	6,20	2,93	0,00
TiO <sub>2</sub>	1,04	0,97	0,69	0,04	0,97	1,12	0,29	0,15	0,09	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,49	22,40	10,40	0,07	23,72	24,87	5,46	3,04	1,17	0,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,61	3,89	3,11	0,69	7,89	3,59	2,38	4,21	0,64	0,79
MnO	0,07	0,06	0,04	0,00	0,14	0,05	0,18	0,33	0,05	0,06
MgO	3,31	1,28	0,97	0,00	3,16	2,03	1,69	0,40	0,61	20,96
CaO	8,36	0,41	0,53	4,81	6,26	10,92	39,99	47,49	52,14	31,55
Na <sub>2</sub> O	0,80	0,49	0,00	0,04	0,31	0,17	0,55	0,18	0,20	0,15
K <sub>2</sub> O	4,38	6,70	2,62	0,20	4,06	7,17	1,26	0,37	0,20	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17			3,53	0,16	0,14	0,06			
CO <sub>2</sub>										
LOI	4,28	7,33	2,66	1,19	4,93	3,60	27,97	38,00	41,28	47,05
TOTAL	100,07	100,43	98,92	99,27	99,67	100,77	98,90	100,37	99,31	100,67
ppm										
Nb	21,4				23,6	28,4				
Zr	136				179	183	85,5	48,6		
Y	18,3				20,4	43,3	18,5			
Sr	258				275	200	258	227		
U	4,7				<2<	15,5	0	0		
Rb	312				197,8	257	48,6	46		
Th	10,8				13	26,4				
Pb	6,9				<2<	16,1	28,3	8,3		
Ga	29				29	31,9	8,5	9,3		
Zn	97,6				76	50,9	61,7	10,8		
Ni	89,1				55	62,5	14			
Cr	125				134	102	26,3			
V	211				184	184	73,3			
Ce	72,1				89	149	41,3			
Ba	366				481	678	159			
La	36,7				48	71,2	23			
Nd	31,6					66,2	22,3			
Eu	0,99					2	0,94			

lieu	Formations sédimentaires au Nord du massif de Quérigut (suite)					Formations sédimentaires en enclaves dans les roches granitiques				
	calcaire	calcaire	calcaire	calcaire	calcaire	micaschiste quartzeux	micaschiste graphiteux	micaschiste à And-Sil-Grt	micaschiste à Mc et Grt	quartzite noire à Ap
roche										
échantillon formation	L26	S09	MaP 02-44	MaP 02-45	MaP 02-52	L822 2	S477 2	L673 2	L821 2	S42 2
Wt %										
SiO <sub>2</sub>	5,25	9,51	1,54	23,97	9,16	79,10	58,10	50,10	57,70	86,43
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,18	0,03	0,41	0,17	0,45	0,83	1,32	0,96	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,59	3,84	0,44	7,75	4,03	10,90	20,95	21,50	20,80	0,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	1,62	0,49	2,80	3,83	3,06	5,35	12,62	7,23	0,52
MnO	0,09	0,10	0,03	0,11	0,16	0,06	0,04	0,26	0,14	0,00
MgO	0,28	0,80	0,39	1,26	0,99	0,94	1,73	2,57	2,54	0,36
CaO	48,99	46,96	53,34	37,36	44,47	1,06	0,34	1,65	2,10	5,70
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,04	0,00	0,47	0,00	0,27	0,71	1,74	1,37	0,00
K <sub>2</sub> O	0,34	0,11	0,01	1,56	0,73	2,47	5,69	5,53	5,23	0,74
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,06	0,02	0,10	0,09					3,69
CO <sub>2</sub>			42,21	23,21	34,07					1,56
LOI	39,41	35,47	42,97	23,22	35,47	1,14	6,03	2,86	2,25	0,18
TOTAL	98,61	98,69	141,48	122,22	133,16	99,45	99,77	100,15	100,32	100,12
ppm										
Nb		4,85	<1,0<	10	5,1					
Zr		42,9	50	109	49					
Y		17,8	2	21,4	14,2					
Sr		382	773	437	213					
U		0	<2<	<2<	<2<					
Rb		11,5	<1,0<	56,9	25,4					
Th		0	3	8	5					
Pb		6	<2<	4	7					
Ga		5,3	3	11	8					
Zn		9,7	12	78	40					
Ni		8,57	<2<	10	11					
Cr		22,4	5	48	23					
V		67,1	6	57	51					
Ce		45,5	<3<	32	16					
Ba		39,7	<9<	238	152					
La		23,4	<4<	21	11					
Nd		23,5								
Eu		1,14								

lieu roche	Formations sédimentaires en enclaves dans les roches granitiques (suite)									
	schiste et calcaire en plaquettes	marbre massif à Grt	marbre dolomitique	marbre	marbre skarnifié	calcaire à Grt et Ccn	cornéenne rubanée	skarn à Ccn	skarn à Grt et Czo	grenatite
échantillon formation	L657 2	S667 1	L420 1	MaP 02-74 1	MaP 02-54 1	B53 1	L01Q 1	L01R 1	L01S 1	B22Q 1
Wt %										
SiO <sub>2</sub>	49,10	3,57	0,00	4,90	27,70	6,56	41,51	48,62	45,76	31,07
TiO <sub>2</sub>	0,80	0,13	0,09	0,10	0,46	0,13	1,11	0,08	0,57	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,65	1,90	0,00	1,92	13,94	2,45	22,93	4,62	12,86	8,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,15	1,19	0,41	2,36	6,04	1,15	8,78	22,85	12,21	4,24
MnO	0,09	0,21	0,01	0,07	0,25	0,15	0,19	0,62	0,39	0,43
MgO	0,72	0,71	13,42	0,86	1,31	0,66	2,74	2,82	2,25	1,20
CaO	22,25	50,73	41,10	48,46	29,70	52,25	19,38	18,49	22,21	37,27
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,18	0,22	0,00	0,54	0,00	1,00	0,75	1,22	0,27
K <sub>2</sub> O	4,16	0,35	0,05	0,01	2,40	0,00	0,62	0,77	1,27	0,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				0,10	0,09	0,06	0,23	0,05	0,14	0,11
CO <sub>2</sub>				34,16	18,09					
LOI		40,46	44,98	41,20	17,54	36,49	2,26	0,97	1,36	16,79
TOTAL	100,01	99,43	100,28	99,99	99,99	99,90	100,75	100,64	100,24	99,88
ppm										
Nb				2,5	11,9	1,17	23,6	3,54	11,6	7,59
Zr				51	60	31,9	217	35,7	124	79,9
Y				13,3	23,6	8,46	18,5	18,6	28,7	22
Sr				571	225	120	542	182	362	113
U				<2<	<2<	0	0	0	0	8,9
Rb				3,2	74	3,2	27,3	33,3	47,5	4,4
Th				4	10	1,06	21,3	5,47	12	15,4
Pb				7	16	9,6	93,9	2700	298	9
Ga				5	19	6	32,1	27,4	19,4	9,3
Zn				29	86	12,8	218	5890	1500	46,4
Ni				15	41	7,46	58,6	37,8	29,3	37,5
Cr				13	98	11,2	101	7,08	51,4	19,7
V				34	101	54,6	165	100	95,9	62,8
Ce				10	55	13,8	113	86,7	70,1	49,1
Ba				29	462	7,73	230	223	254	20,3
La				13	31	6,8	68,4	45,7	42,4	30
Nd						7,16	42,2	44,9	30	26,8
Eu						0,3	1,04	0,75	1,86	1,16





## **Annexe 6**

Listing de l'échantillonnage effectué durant les étés 2002 à 2005.

*Pour chaque échantillon prélevé sont indiqués le numéro de l'échantillon, sa localisation géographique, une description sommaire, ses coordonnées et l'utilisation faite de l'échantillon.*

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 01-1</b>	Etang de Rabassoles, sur le GR7B en montant vers le Col de l'Egue	Marbre à Grt (centimétriques) en contact avec la granodiorite, la matrice est fine et blanche	415,850	4727,550	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-2</b>	Etang de Rabassoles, en descendant Coume de l'Estagnet pour rejoindre Etang de l'Estagnet	Contact : marbres impurs/granodiorite a) marbres impurs à lamines b) zone à Grt et Di c) contact granodiorite/skarn d) granodiorite avec feldspaths centimétriques e) contact skarn et zone leucocrate à minéraux verdâtres	416,000	4726,775	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-3</b>	Etang du Laurenti, sur le chemin longeant la rivière	Contact : marbres purs/diorite	420,000	4724,850	LM + RT
<b>MaP 02-4</b>	Etang du Laurenti, sur le chemin longeant la rivière	Marbres purs	419,825	4724,750	LM + RT
<b>MaP 02-5</b>	Etang du Laurenti, sur le chemin longeant la rivière	Skarns avec Di, Grt, Amp	419,825	4724,750	LM
<b>MaP 02-6</b>	Etang du Laurenti, sur le chemin longeant la rivière	Contact marbres/granodiorite	419,825	4724,750	LM
<b>MaP 02-7</b>	Etang du Laurenti, sur le chemin longeant la rivière	Contact marbres/granodiorite/marbres	419,825	4724,750	LM
<b>MaP 02-8</b>	Etang du Laurenti	Marbres purs	419,575	4724,725	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-9</b>	Etang du Laurenti	Marbres impurs très carbonatés	419,575	4724,725	LM + RT
<b>MaP 02-10</b>	Etang du Laurenti	Faciès siliceux et détritiques des marbres impurs	419,575	4724,725	LM + RT
<b>MaP 02-11</b>	Carrière de Puyvalador, entrée à côté du parking le long de la route D16	Marbres carbonatés bleu sombre avec calcite et niveaux siliceux + minéraux verdâtres	429,150	4723,275	LM + Isotope
<b>MaP 02-12</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Contact fin : marbres plus ou moins carbonatés selon les endroits/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-13</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Contact fin : marbres plus ou moins carbonatés selon les endroits/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-14</b>	Carrière de Puyvalador	Marbres	428,100	4723,325	LM + Isotope
<b>MaP 02-15</b>	Carrière de Puyvalador	Marbres	428,100	4723,325	LM + Isotope
<b>MaP 02-16</b>	Carrière de Puyvalador	Marbres	428,100	4723,325	LM + Isotope
<b>MaP 02-17</b>	Carrière de Puyvalador	Marbres	428,100	4723,325	LM + Isotope
<b>MaP 02-18</b>	Carrière de Puyvalador	Marbres	428,100	4723,325	LM + Isotope

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 02-19</b>	Carrière de Puyvalador, sur la route montant au plateau supérieur	Marbres à Grt avec auréoles de réaction autour du Grt (Di + Wo?)	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-20</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à patine jaune et à alternance vert-bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-21</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à minéraux noirs en amas + Grt + autunite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-22</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à Grt + autunite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-23</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à Grt + autunite	428,100	4732,850	BRGM
<b>MaP 02-24</b>	Col de la Pinouse, Nord du col de Pailhères	Marbres à 15-30 % de carbonates	417,725	4732,850	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-25</b>	Col de la Pinouse, Nord du col de Pailhères	Marbres avec 5 % de carbonates, niveau essentiellement détritique	417,725	4732,850	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-26</b>	Col de la Pinouse, Nord du col de Pailhères	Marbres à 40-60 % de carbonates	417,725	4732,850	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-27</b>	En remontant du Col de la Pinouse vers le Pigaucel	Marbres purs	417,850	4732,675	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-28</b>	En remontant du Col de la Pinouse vers le Pigaucel	Marbres impurs (60 % de carbonates)	417,850	4732,675	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-29</b>	Sommet du Pigaucel	Quartzites noires	417,750	4732,550	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-30</b>	Sommet du Pigaucel	Pélites ou argilites noires : pôle détritique de la série carbonatée	417,750	4732,550	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-31</b>	Entre le sommet du Pigaucel et le parking du Col de Pailhères	Brèche carbonatée plus ou moins pure selon les endroits avec des niveaux siliceux	417,575	4731,950	M + RT + Isotope
<b>MaP 02-32</b>	Sommet du Col de Pailhères (derrière la maison 2000 m)	Marbres purs	417,525	4731,725	LM + RT
<b>MaP 02-33</b>	Près des maisons en redescendant la route vers Ax-les-Thermes	Marbres purs	417,100	4731,850	LM + RT
<b>MaP 02-34</b>	A côté des maisons le long du parking	Marbres avec niveaux conglomératiques	417,075	4731,725	LM + RT
<b>MaP 02-35</b>	En redescendant la route d'Ax-les-Thermes, sous les maisons	Ardoise	416,525	4731,675	LM + RT
<b>MaP 02-36</b>	En redescendant la route d'Ax-les-Thermes, sous les maisons plus bas	Schistes noirs	416,200	4731,525	LM + RT

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 02-37</b>	Etang du Laurenti, au niveau du Piton de l'Orage	Contact : granodiorite/marbres impurs très carbonatés  a) marbres impurs à 47 cm du contact avec la zone blanche b) marbres impurs à 16-20 cm du contact c) marbres impurs au contact d) zone blanche avec zone épaisse à Qtz + Hbl e) diorite au contact avec la zone blanche f) zone rouillée de la diorite g) diorite au contact avec la nouvelle zone blanche h) marbre de 60 à 70 cm i) marbre à 180 cm (friable)	416,525	4731,725	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-38</b>	Etang du Laurenti, au niveau du Piton de l'Orage	Diorite avec quelques enclaves basiques centimétriques (quelques %) au contact avec marbre MaP 02-39  a) zone blanche de la diorite b) diorite de -10 à -20 cm c) diorite à -1 m d) diorite à -3 m	416,525	4731,725	LM + RT
<b>MaP 02-39</b>	Etang du Laurenti, au niveau du Piton de l'Orage	Marbres purs à alternance de couleur (profil)  a) skarn massif de 0 à 10 cm du contact b) marbre skarnifié (Cal, Grt, Di) de 10 à 20 cm c) marbre à 50 cm d) marbre à 1m e) marbre à 2m	416,525	4731,725	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-40</b>	Etang du Laurenti, au niveau du Piton de l'Orage	Marbres très purs à 6 m d'un contact avec diorite	416,525	4731,725	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-41</b>	Etang du Laurenti, au niveau du Piton de l'Orage	Marbres très purs à 8,5 m d'un contact avec diorite	416,525	4731,725	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-42</b>	Lieu-dit Soucarat	Alternance de zones blanches et de zones à Grt : grenatites	418,325	4731,150	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-43</b>	Lieu-dit Soucarat	Marbres purs avec quelques lamines siliceuses montrant des figures sédimentaires	418,325	4731,150	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-44</b>	Lieu-dit Soucarat	Marbres purs à lamines sombres	418,325	4731,150	LM + RT + Isotope

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 02-45</b>	Lieu-dit Soucarat	Marbres purs avec quelques lamines siliceuses	418,325	4731,150	LM + RT
<b>MaP 02-46</b>	Lieu-dit Soucarat	Marbres avec niveaux blancs et niveaux à Grt	418,325	4731,150	LM
<b>MaP 02-47</b>	Lieu-dit Soucarat	Cœur des marbres purs	418,325	4731,150	RT + Isotope
<b>MaP 02-48</b>	Lieu-dit Soucarat	Niveau à Grt	418,325	4731,150	Isotope
<b>MaP 02-49</b>	Raccourci pour aller au Col de Pailhères	Marbres purs verdâtres	418,050	4731,875	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-50</b>	En descendant du Col de Pailhères vers Mijanès	Roche verdâtre siliceuse et tachetée par endroits	418,250	4731,475	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-51</b>	En descendant du Col de Pailhères vers Mijanès	Marbres à lamines	418,175	4731,450	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-52</b>	En descendant du Col de Pailhères vers Mijanès	Marbres verdâtres à lamines	418,325	4731,450	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-53</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud	Contact : marbre/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-54</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à alternance bleu/vert + minéraux dorés	428,100	4723,325	LM + RT
<b>MaP 02-55</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Niveau à Grt	428,100	4723,325	LM + RT
<b>MaP 02-56</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Contact : marbres à Grt/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-57</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	a) Marbres à alternance fine bleu/blanche b) Début de la zone à Grt + Di c) Début de la zone à Grt + Di d) Contact skarn/diorite e) Diorite foncée f) Diorite claire	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-58</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Marbres à patine jaune, à cassure blanche, avec lamines foncées	428,100	4723,325	LM + RT
<b>MaP 02-59</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Marbres à patine jaune, à lamines fines et à alternance vert-bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-60</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Marbres à patine jaune et à alternance vert/bleu	428,100	4723,325	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-61</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Marbres purs à patine jaune et à alternance vert/bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-62</b>	Etang de Rabassoles, sur GR avant la montée à l'Etang de Rabassoles	Talc			LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 02-63</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud	Niveau feuilleté entre les marbres vert-bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-64</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud	Marbres à alternance vert-bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM + RT
<b>MaP 02-65</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Marbres à patine rouille	428,100	4723,325	LM + RT
<b>MaP 02-66</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Contact : marbres à patine rouille/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-67</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud plateau supérieur	Marbres à patine jaune	428,100	4723,325	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-68</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud plateau supérieur	Niveau de marbres à plaquette	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-68'</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud plateau supérieur	Contact : marbres à plaquettes/diorite	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-69</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à cristaux de Grt	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-70</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à patine jaune et à alternance vert-bleu/pourpre	428,100	4723,325	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-71</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Marbres à patine jaune et à plaquettes	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-72</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Niveau feuilleté entre les marbres à patine jaune de l'éch. MaP 02-71	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-73</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Marbres à patine jaune très carbonatés et à alternance fine bleu foncé/vert clair	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-74</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Marbres à patine rouille	428,100	4723,325	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-75</b>	Carrière de Puyvalador, cirque Sud (amas de cailloux)	Marbres à patine rouille + minéraux dorés + wo sur patine + minéraux irisés	428,100	4723,325	LM
<b>MaP 02-76</b>	Au pied de la face Nord du Roc Blanc	Marbres impurs à lamines et lits de Grt	418,775	4725,200	LM
<b>MaP 02-77</b>	Au pied de la face Nord du Roc Blanc	Marbres à teinte verdâtre avec lits de Grt et lamines sombres	418,775	4725,200	LM
<b>MaP 02-78</b>	Au pied de la face Nord du Roc Blanc	Marbres verdâtres avec lits de Grt centimétriques	418,775	4725,200	LM + RT
<b>MaP 02-79</b>	Sur GR7 au pied de la face sud du Roc Blanc en partant de l'Etang du Laurenti	Marbres à micas au contact avec granodiorite à enclaves	418,800	4724,525	LM
<b>MaP 02-80</b>	Sur GR7 au pied de la face sud du Roc Blanc en partant de l'Etang du Laurenti, à quelques mètres du précédent	Marbres à paillettes de micas	418,800	4724,525	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 02-81</b>	Sur GR7 au pied de la face sud de Roc Blanc en partant de l'Etang du Laurenti, à quelques mètres du précédent	Marbres impurs à micas + minéraux dorés	418,800	4734,525	LM
<b>MaP 02-82</b>	Sur GR7 au pied de la face sud de Roc Blanc en partant de l'Etang du Laurenti, au croisement de la rivière	Niveau gréseux à patine rouille	419,250	4724,625	LM
<b>MaP 02-83</b>	Etang de Balbonne, près du contact diorite/Roc de la Musique	Contact : marbres impurs/granodiorite	417,525	4726,050	LM
<b>MaP 02-84</b>	Etang de Balbonne, dans éboulis au pied Roc de la Musique	Niveau gréseux à patine rouille et à micas	417,700	4726,100	LM
<b>MaP 02-85</b>	Etang de Balbonne, dans éboulis au pied Roc de la Musique	Marbres verdâtres	417,700	4726,100	LM
<b>MaP 02-86</b>	Etang de Balbonne, dans éboulis au pied Roc de la Musique	Marbres à grenat + diopside + minéraux noirs fumés en baguettes pluricentimétriques	417,700	4726,100	LM
<b>MaP 02-87</b>	Le long de la rivière, après le Piton de l'Orage à l'Etang du Laurenti	Contact entre niveau blanchâtre siliceux et bandes à baguettes d'amphiboles	419,400	4724,600	LM
<b>MaP 02-88</b>	Le long de la rivière, après le Piton de l'Orage à l'Etang du Laurenti	Marbres verts	419,400	4724,600	LM + RT
<b>MaP 02-89</b>	Le long de la rivière, après le Piton de l'Orage à l'Etang du Laurenti	Marbres verts avec niveaux à grenat	419,400	4724,600	LM + RT
<b>MaP 02-90</b>	Boutadiol	Contact : marbres impurs et "truc" à aspect érabouillé	420,275	4723,650	LM
<b>MaP 02-91</b>	Boutadiol	Contact : marbre à grenat/diorite	420,200	4723,575	LM
<b>MaP 02-92</b>	Piste de ski en montant vers le Pic de Ginèvre	a) marbre de couleur ocre à 55 cm du contact b) marbre bleu au contact c) contact marbre bleu/diorite (altéré) d) diorite à grenat à 1 m du contact	423,575	4722,700	LM + RT + Isotope
<b>MaP 02-93</b>	Septa situées entre Serrat de la Llissa Cremada et pic de Ginèvre	Contact : skarn à grenat + diopside/diorite	421,775	4723,375	LM
<b>MaP 02-94</b>	Septa situées entre Serrat de la Llissa Cremada et pic de Ginèvre	Zone à grenat + diopside	421,775	4723,375	LM + RT

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 03-95</b>	Raccourci pour aller au Col de Pailhères	Marbres purs avec quelques lamines siliceuses	418,15	4731,875	LM + RT + Isotope
<b>MaP 03-96</b>	En descendant du Col de Pailhères vers Mijanes	Marbres à lamines fines et teinte verdâtre + Ep	418,275	4731,675	LM + RT + Isotope
<b>MaP 03-97</b>	En descendant du Col de Pailhères vers Mijanes	Skarn avec Di + minéraux sombres en veines (Amph)	418,475	4731,3	LM
<b>MaP 03-98</b>	Souccarrat	Marbres purs à liserai de Grt couronné par auréole blanche	418,36	4731,125	LM
<b>MaP 03-99</b>	Etang de l'Estagnet	Cortlandite	416,375	4727,1	LM + RT
<b>MaP 03-100</b>	Etang du Laurenti	Contact diorite/marbres	420	4724,85	LM
<b>MaP 03-101</b>	Etang du Laurenti	Marbres à Grt + Di + Wo	420,225	4724,7	LM
<b>MaP 04-102</b>	Etang du Laurenti	Contact diorite/ marbres	420,225	4724,7	LM + RT
<b>MaP 04-103</b>	Etang du Laurenti	Filon de diorite aplitique à Amp	419,35	4724,525	LM
<b>MaP 04-104</b>	Roc de Casteldos	Marbres à Di + Grt			LM + RT
<b>MaP 04-110</b>	Septa carbonaté au Nord de l'Etang de Rabassoles	Marbre pur blanchâtre à passées bleutées	416	4728,55	LM
<b>MaP 04-111</b>	Grand septa carbonaté entre Etang Bleu et le petit étang	Marbre pur blanchâtre avec début de skarnification (passage avec Grt, Di et Ves)	415,95	4727,5	LM
<b>MaP 04-112</b>	Septa au Nord-Est du petit étang	Marbre pur de teinte gris-bleu à nombreuses lamines millimétriques siliceuses	415,8	4727,3	LM
<b>MaP 04-125</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Marbre pur à quelques lamines siliceuses (quelques %)	419,4	4724,55	LM
<b>MaP 04-126</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Marbre pur à lamines siliceuses	419,4	4724,55	LM
<b>MaP 04-130</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Marbre pur à quelques lamines siliceuses	419,05	4724,35	LM
<b>MaP 04-132</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Marbre pur à lamines siliceuses avec alternance de bancs gris-bleu clairs et foncés	419,05	4724,35	LM
<b>MaP 04-134</b>	Est du grand septa carbonaté entre étang Bleu et petit étang	Marbre pur de teinte gris-bleu à quelques lamines siliceuses	416,1	4727,5	LM



N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>MaP 04-136</b>	Vallée entre les deux chemins allant à l'étang de l'Estagnet et le Col de l'Egue	Marbre pur à lamines siliceuses de teinte gris sombre	416,1	4727,4	LM
<b>MaP 04-137</b>	Vallée entre les deux chemins allant à l'étang de l'Estagnet et le Col de l'Egue	Marbre impur à lamines siliceuses plurimillimétriques et calcite secondaire	416,1	4727,4	LM
<b>MaP 04-138</b>	Vallée entre les deux chemins allant à l'étang de l'Estagnet et le Col de l'Egue	Marbre impur à lamines siliceuses plurimillimétriques et début skarnification	416,1	4727,25	LM
<b>MaP 04-141</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Marbre pur à lamines siliceuses et calcite secondaire	419,3	4725	LM
<b>MaP 04-142</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Marbre pur bien recristallisé avec quelques petites biotites	419,2	4724,95	LM
<b>MaP 04-148</b>	Sommet Roc Blanc	Marbre à lamines siliceuses	418,7	4724,7	LM
<b>MaP 04-149</b>	Face W du Roc Blanc	Marbre pur à quelques lamines siliceuses	418,4	4724,65	LM
<b>MaP 04-155</b>	Falaises de la crête du Laurenti	Skarn (Grt entouré de Di) dans marbre pur gris sombre	419,8	4724,27	LM
<b>MaP 04-156</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Marbre avec figures de pression/dissolution	419,82	4724,75	LM
<b>MaP 04-157</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Contact granodiorite/marbre pur à lamines	419,22	4724,35	LM
<b>MaP 04-168</b>	Soucarat	Profil complet du gros bloc de skarn avec alternances de lits (petits blocs)	418,36	4731,125	LM
<b>MaP 04-169</b>	Haut de la vallée du Laurenti, le long du ruisseau, avant d'arriver sur le plateau de la Portella del Laurenti	Profil granodiorite sans enclave basique/marbre pur à lamines a) granodiorite à -4m b) granodiorite à -3m c) granodiorite à -2m d) granodiorite à -1m e) granodiorite de -40 à -60 cm f) zone blanche de -20 à -10 cm g) zone blanche de 0 à -10 cm h) skarn de 0 à 15 cm h') skarn de 0 à 15 cm i) skarn de 15 à 25 cm	419,22	4724,31	LM + RT

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
		i') skarn de 15 à 25 cm j) marbre de 30 à 40 cm k) marbre de 50 à 60 cm k') marbre de 50 à 60 cm l) marbre à 100 cm m) marbre à 200 cm n) marbre à 300 cm o) marbre à 400 cm p) marbre à 600 cm q) marbre à 800 cm			
		LM : 4 LM zone blanche, contact granodiorite/Di, Di avec lentilles de Grt, contact Di/Grt			LM
<b>MaP 04-170</b>	Vallée de Boutadiol	Skarn (Qtz, Grt, Ep, Cal)	419,75	4723,62	LM
<b>MaP 04-171</b>	Vallée de Boutadiol	Septa totalement skarnifié, grenatite avec minéraux jaunes (Ep)	419,9	4723,18	LM
<b>MaP 04-173</b>	Vallée de Boutadiol	Marbre pur skarnifié (Grt dans matrice silicatée et zone siliceuse blanche : Di)	419,32	4723,45	LM
<b>MaP 04-175</b>	Soucarat	Profil complet du gros bloc de skarn avec alternances de lits (gros blocs)	418,36	4731,125	LM
<b>MaP 05-176</b>	Soucarat	veine traversant le contact marbre rubané / granitoïde	418,36	4731,125	LM
<b>MaP 05-177</b>	Coume de Barbouillère	Bande de schiste de quelques décimètres d'épaisseur au contact avec granodiorite	419,1	4725,2	LM
<b>MaP 05-178</b>	Chemin au NW de Puyvalador	Skarn	427,45	4722,45	LM
<b>MaP 05-179</b>	Pierrier sur le plateau de Ginèvre	Schiste plissé	420,8	4723,15	LM
<b>MaP 05-180</b>	NE de Serrat del Clot de l'Egua	Roche finement gneissique au contact avec un septa carbonaté	421,85	4723,5	LM
<b>MaP 05-181</b>	Flanc SW du Roc Blanc	Marbre impur	418,25	4724,95	LM
<b>MaP 05-182</b>	W du plateau entre Pic de Baxouillade et le Pic de Canras	Schiste fin très sombre	418,15	4724,18	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>GrC 02-1</b>	sur D16 dans épingle à cheveux après village de Quérigut	Monzogranite (feldspath, Bt, Qtz)	426,400	4726,750	LM + RT + datation
<b>GrC 02-2</b>	sur D16 avant le Pountet de la Peyre en direction de Puyvalador	Diorite (Pl, Amp, Bt, Qtz). Les biotites et les amphiboles sont en amas centimétriques	426,975	4726,325	LM + RT
<b>GrC 02-3</b>	sur D16 en direction de Puyvalador	Granite des Bains d'Escouloubre (Qtz, Pl, Kfs, Bt; grain grossier)	429,175	4724,925	LM + RT
<b>GrC 02-4</b>	sur D118 en direction de Puyvalador	Granite des Bains d'Escouloubre (Qtz, Pl, Kfs, Bt; monzogranite porphyrique)	429,525	4724,575	LM + RT
<b>GrC 02-5</b>	sur D118 en direction de Puyvalador	Granodiorite à Qtz, Pl, Kfs, Bt, Amp	429,525	4724,400	LM + RT
<b>GrC 02-6</b>	sur D118 en direction de Puyvalador avant la conduite forcée	Granodiorite à Qtz, Pl, Kfs, Bt, Amp	429,55	4724,300	LM + RT + datation
<b>GrC 02-7</b>	Carrière de Puyvalador	Diorite	428,100	4723,325	LM + RT
<b>GrC 02-8</b>	Etang du Laurenti, Piton de l'orage près du contact de MaP 02-37	Diorite	419,525	4724,725	LM + RT + Isotope
<b>GrC 02-9</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord (trou)	Diorite correspondant à celle du contact de MaP 02-57	428,100	4723,325	
<b>GrC 02-10</b>	Carrière de Puyvalador (amas de cailloux)	Diorite	428,100	4723,325	LM + RT
<b>GrC 02-10'</b>	Carrière de Puyvalador (amas de cailloux)	Diorite (présence de minéraux verdâtres)	428,100	4723,325	LM + RT
<b>GrC 02-11</b>	sur D16 en direction de Puyvalador avant le panneau de changement de département	Granite leucocrate à cocarde de tourmaline	428,150	4724,600	LM + RT + datation
<b>GrP 02-1</b>	Etang de Rabassoles, sur le GR7B en montant vers le Col de l'Egue	Granodiorite a) au contact b) à 15-20 cm c) à 1 m d) à 5 m	415,850	4727,550	LM + RT + Isotope
<b>GrP 02-3</b>	Lieu-dit Soucarat	Granodiorite	418,325	4731,150	LM
<b>GrP 02-4</b>	Carrière de Puyvalador, plateforme Nord	Diorite (Qtz, Pl, Amp (2-3 cm))	428,100	4723,325	LM
<b>GrP 02-5</b>	Carrière de Puyvalador, route montant à la plateforme Nord	Diorite à teinte verdâtre	428,100	4723,325	LM
<b>GrP 02-6</b>	Au pied de la face Nord du Roc Blanc	Diorite (Qtz, Pl, Amp, Bt)	418,775	4725,200	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>GrP 02-7</b>	Etang de Balbonne, près du contact diorite/Roc de la Musique	Granodiorite à 50 cm du contact	417,525	4726,050	LM
<b>GrP 02-7'</b>	Etang de Balbonne, près du contact diorite/Roc de la Musique	Granodiorite à 3 m du contact	417,525	4726,050	LM
<b>GrP 02-8</b>	Boutadiol	Diorite (micas, Amp, Qtz, Pl)	420,425	4723,975	LM
<b>GrP 02-11</b>	Station de ski de Puyvalador, dans épingle à cheveux	Mylonite dans zone de cisaillement	424,575	4722,475	LM
<b>GrP 02-12</b>	Station de ski de Puyvalador, dans épingle à cheveux	Granite feuilleté	424,575	4722,475	LM
<b>GrP 04-105</b>	Montée vers l'étang du Laurenti	Granodiorite (Pl, Qtz, Bt) à enclaves basiques contact entre granodiorite et enclave	420,8	4725,65	LM
<b>GrP 04-106</b>	Falaises à l'Est et dessous l'étang du Laurenti	Roche ultrabasique amphibolite ou cortlandite	420,45	4725,05	LM
<b>GrP 04-107</b>	Falaises à l'Est et dessous l'étang du Laurenti	Diorite (Pl, Bt, Amp)	420,45	4725,05	LM
<b>GrP 04-108</b>	Falaises à l'Est et dessous l'étang du Laurenti	Roche ultrabasique amphibolite avec phénocristaux de plagioclases	420,45	4725,05	LM
<b>GrP 04-109</b>	50m au Sud de l'étang du Laurenti	Granodiorite (Pl, Qtz, Bt) foliée à enclaves basiques contact entre granodiorite et enclave	420,05	4724,8	LM
<b>GrP 04-117</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques granodiorite (Qtz, Pl, Bt)	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-118</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques granodiorite (Qtz, Pl, Amp +/- Bt)	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-119</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques diorite (Pl 70%, Bt 30%)	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-120</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques enclave basique	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-121</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques enclave basique à phénocristaux de plagioclases	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-122</b>	Pierrier au Nord de l'étang du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques mélange entre granodiorite et enclave basique	420,07	4725,42	LM
<b>GrP 04-123</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Gabbro (Pl 20%, Bt+Amp 80%)	419,4	4724,55	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>GrP 04-124</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Microdiorite (Pl, Bt+Amp) avec enclaves basiques	419,4	4724,55	LM
<b>GrP 04-128</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Granodiorite et zone blanche	419,05	4724,35	LM
<b>GrP 04-131</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Granodiorite (Pl, Bt, Qtz)	419,05	4724,35	LM
<b>GrP 04-133</b>	Ouest de l'étang asséché dans vallée de Rabassoles	Association complexe de roches acides et basiques a) enclave basique b) microdiorite (Pl 30%, Bt, Amp) c) diorite (Pl 80%, Bt 20%) d) granodiorite à phénocristaux de microcline cmq e) aplitite f) zone blanche ?	416,6	4728,1	LM
<b>GrP 04-135</b>	Vallée entre les deux chemins allant à l'étang de l'Estagnet et le Col de l'Egue	gabbro (Pl 80%, Bt 20%) à enclaves basiques	416,25	4727,6	LM
<b>GrP 04-139</b>	Vallée entre les deux chemins allant à l'étang de l'Estagnet et le Col de l'Egue	Granodiorite à nombreuses enclaves basiques recoupé par un filon tardif pegmatitique	416,1	4727,25	LM
<b>GrP 04-140</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Association complexe de roches acides et basiques a) enclave basique b) enclave basique à phénocristaux de Pl c) gabbro quartzifère (Pl, Bt, Qtz) d) granodiorite (Qtz, Pl, Bt, Amp)	419,35	4724,95	LM
<b>GrP 04-145</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Granodiorite (Pl, Qtz, Bt) à enclaves basiques	419,15	4724,9	LM
<b>GrP 04-149</b>	Sommet Roc Blanc	Granodiorite (Pl, Qtz, Bt)	418,7	4724,8	LM
<b>GrP 04-154</b>	Falaises de la crête du Laurenti	Granodiorite (Pl, Qtz, Bt, Amp)	419,27	4724,08	LM
<b>GrP 04-159</b>	Soucarat	Filon tardif qui recoupe granodiorite et marbre	418,325	4731,150	LM
<b>GrP 04-162</b>	Vallée de Boutadiol	Filon tardif de granite avec phénocristaux de biotite orientés	420,5	4724,33	LM
<b>GrP 04-163</b>	Vallée de Boutadiol	Granodiorite (Pl, Amp, Qtz) schistosée	420,35	4724,03	LM
<b>GrP 04-164</b>	Vallée de Boutadiol	Granodiorite (Pl, Amp, Bt, Qtz)	420,2	4723,85	LM
<b>GrP 04-172</b>	Vallée de Boutadiol	Granodiorite (Pl, Amp, Bt, Qtz)	419,32	4723,17	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>ScP 02-1</b>	Etang de Rabassoles, sur le GR7B en montant vers le Col de l'Egue	Schistes noirs	415,800	4726,800	LM
<b>ScP 02-2</b>	Station de ski de Puyvalador, dans le lotissement	Schistes gréseux (aspect peau de léopard)	424,800	4722,500	LM
<b>ScP 02-3</b>	Station de ski de Puyvalador, dans le lotissement	Schistes gréseux à Bt + Crd	424,800	4722,500	LM
<b>ScP 02-4</b>	Carrière de Puyvalador	Schistes noirs ampéliteux	428,100	4723,325	LM
<b>ScP 04-113</b>	Pierrier de schistes au Nord-Est et dessous Col de l'Egue	Schistes clairs alumineux de teinte grisâtre avec quelques phénocristaux noirs	415,9	4726,95	LM
<b>ScP 04-114</b>	Col de l'Egue	Schiste clair alumineux	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-115</b>	Col de l'Egue	Schiste clair alumineux avec passage plus sombre	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-116</b>	Col de l'Egue	Schiste très alumineux	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-127</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Quartzite noire	419,05	4724,35	LM
<b>ScP 04-129</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Quartzite noire	419,05	4724,35	LM
<b>ScP 04-143</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Quartzite noire	419,15	4724,9	LM
<b>ScP 04-144</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Schiste noir	419,15	4724,9	LM
<b>ScP 04-146</b>	Long des crêtes au NW de la vallée du Laurenti	Schiste noir	419,15	4724,9	LM
<b>ScP 04-147</b>	NE du petit étang en haut de la vallée du Laurenti	Schiste noir	418,85	4724,5	LM
<b>ScP 04-150</b>	Pierrier de schistes au Nord-Est et dessous Col de l'Egue	Schiste quartzeux à passées sombres	415,78	4726,75	LM
<b>ScP 04-151</b>	Col de l'Egue	Profil de 2m dans schistes a) schiste noir peu schistosé a) schiste noir plus alumineux a) schiste alumineux très schistosé	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-152</b>	Col de l'Egue	Schiste clair alumineux	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-153</b>	Col de l'Egue	Schiste noir	415,7	4726,6	LM
<b>ScP 04-155</b>	Falaises de la crête du Laurenti	Quartzite noire	419,6	4724,15	LM

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>ScP 04-158</b>	Vallée le long du ruisseau du Laurenti au dessus l'Etang du Laurenti	Métapélite en septa dans granodiorite thermomètre (Grt, Bt, Crd)	419,37	4724,57	LM + microsonde
<b>ScP 04-160</b>	Sarrat de Giberna (crêtes au-dessus Etang Bleu)	Schiste (Crd+Grt+Bt)	415,66	4727,22	LM + microsonde
<b>ScP 04-161</b>	Sarrat de Giberna (crêtes au-dessus Etang Bleu)	Schiste (Sil?)	415,66	4727,21	LM + microsonde
<b>ScP 04-165</b>	Vallée de Boutadiol (crêtes avec le Laurenti)	Schiste (skarnifié ?)	419,38	4723,85	LM
<b>ScP 04-166</b>	Vallée de Boutadiol (crêtes avec le Laurenti)	Schiste bréchique dans un filon tardif aplitique	419,28	4723,65	LM
<b>ScP 04-166'</b>	Vallée de Boutadiol (crêtes avec le Laurenti)	Schiste avec minéraux sombres (thermomètre?)	419,28	4723,65	LM + microsonde
<b>ScP 04-167</b>	Vallée de Boutadiol (crêtes avec le Laurenti)	Schiste quartzeux (thermomètre ?)	419,32	4723,5	LM + microsonde
<b>ScP 04-174</b>	Vallée de Balbonne (Coume de Balbonne)	Schiste (thermomètre ?)	417,05	4725,47	LM + microsonde

N° éch.	Localisation	Description	X	Y	Commentaires
<b>Dev 1</b>	Carrière de Frontrabieuse	Marbres à entroques + spicules d'éponges	425,925	4720,525	LM
<b>Dev 2</b>	Carrière de Frontrabieuse	Calcschistes rose-saumon feuilletés avec niveaux bleutés	425,925	4720,525	LM
<b>Dev 3</b>	Carrière de Frontrabieuse	Calcschistes rose-saumon extrêmement friables avec minéraux noirs	425,925	4720,525	LM
<b>Dev 4</b>	Carrière de Frontrabieuse	Marbres très carbonatés vert-bleus et blancs à microfossiles	425,925	4720,525	LM
<b>Dev 5</b>	Carrière de Frontrabieuse	Marbres bleu-vert	425,925	4720,525	LM

LM (Lame Mince) : échantillon prélevé pour effectuer une étude pétrologique

RT (Roche Totale) : échantillon prélevé pour effectuer des analyses chimiques éléments majeurs et traces

Isotope : échantillon prélevé pour effectuer une analyse des isotopes stables oxygène et carbone

Datation : échantillon prélevé pour effectuer des datations sur zircon





## **Annexe 7**

Description des assemblages minéralogiques observés pour chaque échantillon appartenant aux profils étudiés. Les valeurs numériques correspondent aux estimations des pourcentages volumiques de chaque phase minéralogique, après une étude sous microscope optique.

\* *distance au contact exprimée en cm (sauf le profil Col de Pailhères)*

\*\* *présent uniquement dans des fractures*

\*\*\* *pourcentage partagé entre le quartz, le plagioclase et/ou le feldspath potassique*

? *incertitude portant sur la détermination du minéral (cause: zone salie)*

*Abréviations minéralogiques utilisées d'après Kretz (1983).*

*Les pourcentages correspondent à des pourcentages volumiques estimés après observations pétrographiques sur lames minces.*

<b>Profil Laurenti haut granodiorite</b>																	
Echantillon	M169a	M169b	M169c	M169d	M169e	M169f	M169g	M169g	M169h1	M169h2	M169h2	M169h2	M169h'	M169h'	M169h'	M169h'	M169h'
Distance *	-400	-300	-200	-100	-50	-15	-5 à -2	-2 à 0	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Roche	granod	granod	granod	granod	endosk	endosk	endosk	endosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk
Zone									Ep	Cal+Cpx	Qtz+Cpx	Qtz+Cpx	Qz+Ep	Ep+Cpx	Grt+Cpx	veine Kfs	Cal
Epaisseur (cm)								2		0,5 à 1			>1	>1	0,1	0,1	> 3
<b>Minéralogie</b>																	
Calcite								3%	1%	<1%	80%	10-25%			<1%		90%
Quartz	10%	10%	10%	10%	10%	10%	20%	30%	2%		5% ***	90-20%	60-20%				
Plagioclase	50%	50%	50%	50%	10%	3%		60%									
Fedspath K					55%	70%	70%										95%
CPX					10%	8%	5%	<1%	15%	5%	15%	0-25%	5-10%	15%	25%	5%	8%
Amphibole	15%	15%	15%	15%	8%	5%	<1%										
Biotite	20%	20%	20%	20%													
Grenat																	65%
Vésuvianite																	5%
Wollastonite																	
Epidote	<1%	<1%	<1%	<1%	3%	3%	3%	2%	80%	90 à 95%	<1%	0-30%	35-65%	85%			
Sphène	<1%	<1%	<1%	<1%	3%	<1%	2%	2%									
Allanite							<1%										
Apatite	<1%	<1%	<1%	<1%													
Micas blancs								3%									
Trémolite																	
Prehnite																	
indéterminé																	

<b>Profil Laurenti haut granodiorite (suite)</b>																	
Echantillon	M169i	M169i	M169i'	M169i'	M169j	M169k	M169k'1	M169k'2	M169k'2	M169l1	M169l2	M169m1	M169m2	M169n	M169o	M169p	M169q
Distance *	20	20	20	20	35	55	55	55	55	100	100	200	200	300	400	600	800
Roche	exosk	exosk	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	skarn	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre
Zone	Cal+Cpx	Grt+Ep	Cal	Qtz+Cpx				Cal+Cpx	Ep+Cpx								
Epaisseur (cm)	0,5 à 1	0,5 à 1							1								
<b>Minéralogie</b>																	
Calcite	85%		75%	5%	70%	70%	70%	60%	5%	40%	32%	45%	40%	30%	30%	40%	43%
Quartz				50%						30%	20%	30%	30%	25%	35%	25%	27%
Plagioclase	5%	5 à 15%	10%		5%	5%	5%	20%									
Fedspath K																	
CPX	10%	20%	15%	25%	20%	20%	20%	20%	30%	20%	25%	15%	15%	20%	15%	15%	20%
Amphibole														10%	<1%	10%	5%
Biotite															10%		
Grenat		40 à 10%							15%		3%						
Vésuvianite																	
Wollastonite																	
Epidote	<1%	35 à 55%	<1%	20%	5%	5%	5%		50%	10%	20%	10%	15%	15%	10%	10%	5%
Sphène																	
Allanite																	
Apatite																	
Micas blancs																	
Trémolite																	
Prehnite																	
indéterminé																	

Profil	Laurenti bas granite																
Echantillon	M40	M41	M37i	M37h	M37a	M37a	M37b	M37c	M37cd	M37cd	M37cd	M37cd	M37d	M37e1	M37e2	M37g	M37f
Distance *	700	550	180	65	47	47	18	5 à 1	1 à 0,5	0,5 à 0,2	0,2 à 0	0 à -3	-1 à -5	-3 à -7	-3 à -7	-3 à -7	-30
Roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	endosk	endosk	granite	granite	granite	granite
Zone					silicate	carbonate				Grt	Wo						
Epaisseur (cm)									0,5	0,3	0,2	3					
<b>Minéralogie</b>																	
Calcite	90%	85%		90%	1%	60%	40%	50%	20%	4%	<1%	2%		<1%			
Quartz	5%	6%		4% ***	65% ***	20% ***	30% ***	20%	2%	30%	28%	40%	35%	50%	50%	30%	40%
Plagioclase		<1%										20%	?	25%	20%	40%	22%
Fedspath K		<1%		<1%	<1%	<1%	<1%					30%	55%	5%	3%	5%	3%
CPX	5%	6%			30%	15%	25%	20%	2%	1%	1%	2%	5%	<1%	4%		
Amphibole						<1%	5%					<1%	2%	1%	1%	6%	7%
Biotite					<1%	1%	1%							9%	2%	9%	9%
Grenat								8%		45%							
Vésuvianite																	
Wollastonite									?	20%	70%						
Epidote		2%		1%	2%	2%	1%	2%			1%	3%	3%	10%	20%	10%	15%
Sphène		<1%						<1%			<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	2%
Allanite													<1%	<1%	<1%	<1%	<1%
Apatite																	
Micas blancs		<1%		5%													
Trémolite																	
Prehnite																	
indéterminé									80%								

<b>Profil Laurenti bas granodiorite</b>																	
Echantillon	M41	M40	M39e	M39d	M39c	M39b	M39b	M39b	M39a2	M39a2	M39a2	M39a2	M39a2	M39a1	M39a1	M38a'	M38a
Distance *	850	600	200	150	100	15	15	15	5 à 4	4 à 3	3 à 1,5	1,5 à 0	-1 à 0	0 à -2	-2 à -5	0 à -5	0 à -2
Roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
Zone						Cal	Grt	Wo		Grt	Ep	Grt	sans Kfs	sans Kfs	sans Kfs	sans Kfs	sans Kfs
Epaisseur (cm)						0,5 à 1	1 à 2	1 à 2	1	1	1,5	1,5	1	2			
<b>Minéralogie</b>																	
Calcite	85%	90%	75%	85%	75%	60-85%	7-8%	5-15%	37%			4%					
Quartz	6%	5%	5%	7%	8%		3-7%		60%	5-18%	1%	15%	40%	30%	30%		22%
Plagioclase	<1%														30%		<1%
Fedspath K	<1%																
CPX	6%	3%	4%	5%	5%	5%	20-30%	25-40%	3%	10-5%	5%	3%	5%	3%	5%		3%
Amphibole		2%	8%	2%	7%												
Biotite			7%		3%												
Grenat						10-35%	50-70%	0-3%		40-70%		70%					5%
Vésuvianite																	
Wollastonite							0-3%	50-60%									
Epidote	2%		1%	1%	2%		0-2%	0-2%		40-5%	90%	12%	55%	65%	32%		70%
Sphène	<1%									5-2%				<1%			
Allanite																	
Apatite																	
Micas blancs	<1%																
Trémolite																	
Prehnite																	
indéterminé																	

Profil	Puyvalador																	
	M38a	M38b	M38c	M38d	G8	M57a	M57b	M57b	M57b	M57b	M57c	M57c	M57c	M57c	M57c	M57d1	M57d1	
Echantillon	M38a	M38b	M38c	M38d	G8	M57a	M57b	M57b	M57b	M57b	M57c	M57c	M57c	M57c	M57c	M57d1	M57d1	
Distance *	-2 à -5	-15	-100	-300	bloc volant	56	30	30	30	30	25	25	25	25	25	9 à 5	9 à 5	
Roche	endosk	granod	granod	granod	granod	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	
Zone	sans Kfs							Ep	Ep+Pl	Grt	Pl+Ep	Cal	Grt	Wo?	Ep+Cpx	sale	Cal	Grt
Epaisseur (cm)							0,8	0,5	1	1,5	0,5	1	0,5	0,5	0,2	>1	>1	
<b>Minéralogie</b>																		
Calcite						63%	<1%	1%	8%	18%	98%	20%	8%	25%	10%	80%	15%	
Quartz	35%	32%	22%	30%	27%	5%			<1%									
Plagioclase	20%	38%	41%	43%	50%	25%***		50%	2%	60%		3%		7%	40%			
Fedspath K	<1%	5%	5%	1%	1%			20%										
CPX	3%								2%	1%	2%	10%	2%	22%	5%	5%	8%	
Amphibole		5%	10%	6%	4%													
Biotite		13%	15%	15%	13%	5%												
Grenat									80%			60%					65%	
Vésuvianite														5% ?			8%	
Wollastonite									10%				70% ?	5% ?	5% ?			
Epidote	40%	2%	4%	4%	<1%	1%	95%	5%	5%	18%	3% **	15%	40%	2%	15%	4%		
Sphène	<1%	5%	3%	1%	3%	<1%	2%	2%		<1%								
Allanite																		
Apatite																		
Micas blancs						1%	2%	2%		<1%			1%					
Trémolite																		
Prehnite							<1% **									<1% **	<1% **	
indéterminé															30%			
															minéral fibreux			

- Annexes -

**Profil**

Echantillon	M57d1	M57d2	M57d2	M57d2	M57d2e	M57d2e	M57d2e	M57d2e	M57d2e	M57d2e	M57e	M57ef	M57ef	M57f1	M57f2	M57g	M57g	M57g
Distance *	9 à 5	4 à 0,5	4 à 0,5	4 à 0,5	3,5 à 0	3,5 à 0	3,5 à 0	1 à 0	0 à -1	-0,5 à -4	-3 à -7	-3 à -7	-6 à -10	-6 à -10	0 à -2	2 à 0	2 à 0	
Roche	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	exosk	exosk	
Zone	Ep+Cal	Cal	Grt	Ep+Wo?	Cal	salie	Grt	salie	salie	75% lame		25% lame			Ep+Wo?	Grt+Qtz		
Epaisseur (cm)	>1	1 à +	0,5 à +	1	2	0,1	0,3	1	1						1			

**Minéralogie**

Calcite	35%	85%	25%	5%	75%	60%	20%	25%	2%		1% **		1% **	1% **	1% **	3%	30%
Quartz	8% ***	3% **		1%	1%	20%	3%		15%	5%	10%	2%				1%	35%
Plagioclase			3% ***								55%		17%	35%	37%		
Fedspath K									35%	40%	20%	3%	65%	42%	47%		
CPX	5%	7%	3%	3%	12%	10%	1%	8%	10%	15%	12%	5%	12%	15%	8%	5%	10%
Amphibole																	
Biotite																	
Grenat	8%	4%	65%		10%		70%	5%	5%								20%
Vésuvianite				3%													
Wollastonite				50%?				15% ?					70% ?			35% ?	
Epidote	45%		2%	35%			3%	45%	15%	6%		20%	3%	4%	3%	55%	
Sphène									3%	4%	2%		1%	2%	1%	1%	
Allanite																	
Apatite																	
Micas blancs																	
Trémolite																	
Prehnite	<1% **		<1% **														
indéterminé						10%			15%	25%							<1%

- Annexes -

Profil	Col de Pailhères																
Echantillon	M26	M27	M28	M29	M33	M42	M42	M42	M44	M45	M48a	M48b	M48b	M48b	M52	M95	M96
Distance *	1925	1750	1750	1625	1300	200	200	200	200	200	200	200	200	200	275	875	625
Roche	marbre	marbre	marbre	quartzite	marbre	exosk	exosk	exosk	marbre	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	marbre	marbre	marbre
Zone						Grt+Ves	Cpx	Ep			Grt+Cpx	Ep+Qtz	Ep				
Epaisseur (cm)						>1	0,2	1 à 2				3	1	qq mm			
<b>Minéralogie</b>																	
Calcite	95%	99%	90%		80%	10% **	1%	2%	95%	60%	40%		1%	10%	90%	85%	85%
Quartz	5%	1%			15%	5% **	1%	2%	3%	20% ***		35% ***	1%		4%	10%	2%
Plagioclase								50% ?									
Fedspath K																	
CPX							95%	5% ?	1%	15%	25%		10%				
Amphibole										<1%					35%		
Biotite			1%														
Grenat						35%					15%			35%			
Vésuvianite						30%											
Wollastonite								50% ?									
Epidote			10%					40%	1%	5%	10%	35%	85%		3%		
Sphène							<1%	1%					<1%				
Allanite																	
Apatite																	
Micas blancs		1%			5%			<1%	<1%			3%			1%	5%	7%
Trémolite												25% ?	3% ?		1%		2%
Prehnite																	
indéterminé						20% **					10%			20%			



Profil		Soucarat (skarns rubanés à alternances pluricentimétriques)												
Echantillon	M97	M98	M175b1	M175b1	M175b1	M175b2	M175b2	M175b3	M175b3	M175b3	M175b4	M175b5	M175b6	
Distance *	225	125	échantillon M175 : bloc volant de skarns rubanés											
Roche	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	
Zone			Cal	Ep+PI	Grt+Ves	Ep	Grt	Cal	Ep+PI	Grt+Ves	Grt	Ep	Ep+PI	
Epaisseur (cm)														
Minéralogie														
Calcite		80%	60%		5% **	10%	10% **	60%		5% **	10%	10%		
Quartz	30%	1%	2%	50% ***	15% ***	15% ***	20%	2%	50% ***	15% ***	15% ***	15% ***	50% ***	
Plagioclase Fedspath K														
CPX		4%	8%		15%	10% ?		8%		15%	15%	10% ?		
Amphibole	17%			1%		10% ?	15%		1%			10% ?	1%	
Biotite	2%													
Grenat		5%	30%		40%		40%	30%		40%	55%			
Vésuvianite		10%			20%					20%	2%			
Wollastonite														
Epidote	35%			40%	3% **	65%	10% **		40%	3% **	2% **	65%	40%	
Sphène				3%		2%	2%		3%			2%	3%	
Allanite														
Apatite														
Micas blancs	4%													
Trémolite														
Prehnite														
indéterminé				5%					5%			5%		
				minéral fibreux					minéral fibreux				minéral fibreux	



## **Annexe 8**

Analyses chimiques sur roche totale des roches étudiées.

*Les roches concernées appartiennent aux profils étudiés. Ces derniers correspondent aux zones de contact soit entre l'encaissant métacarbonaté et les roches intrusives soit entre des septa métacarbonatés et les roches intrusives. Les distances font références aux distances séparant l'échantillon de la zone de contact. Elles sont exprimées en centimètres sauf pour le profil de Pailhères où elles sont exprimées en mètres. Les analyses chimiques des protolithes sédimentaires et plutoniques du Massif de Quérigut sont également présentées. L'analyse « protolithe carbonate » correspond à la moyenne de neuf échantillons carbonatés de marbres purs (Dev4, Dev5, M27, M33, M39c, M40, M41, M44 et M58).*

*Cette annexe renferme les analyses chimiques (majeurs et traces), les données sur les isotopes stables de l'oxygène et du carbone et les teneurs en calcite pour les différents échantillons analysés.*

*Les analyses chimiques majeurs et traces ont été obtenues par une méthode de fluorescence des rayons X (FRX). Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'une FRX Philips PW2400 au Centre d'analyse minérale (CAM) de la Faculté des géosciences et de l'environnement de l'Université de Lausanne, Suisse.*

*Les analyses des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ont été effectuées au laboratoire de Géosciences Rennes de l'Université de Rennes 1, France. Le protocole analytique est décrit dans le paragraphe § III.2.4.*

*Les teneurs en calcite ont été calculées après avoir mesuré les teneurs en CO<sub>2</sub> des échantillons par une méthode de titrage coulométrique. Ces mesures ont été effectuées sur un Coulomat "Ströhlein" 702 au Centre d'analyse minérale (CAM) de la Faculté des géosciences et de l'environnement de l'Université de Lausanne, Suisse.*

- Annexes -

type	Laurenti haut granodiorite										
échantillon	M169 a	M169 b	M169 c	M169 d	M169 e	M169 f	M169 g	M169 h	M169 h'	M169 i	M169 i'
roche	granodiorite	granodiorite	granodiorite	granodiorite	granodiorite	endoskarn	endoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn
distance	-400	-300	-200	-100	-50	-15	-5	10	10	20	20
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$								14,8	17,0	16,2	16,9
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$								-3,32	-3,55	-1,99	-0,83
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$	10,2	9,2	9,3	9,4	12,5	12,6	13,3				
% Calcite								6,7	4,9	42,5	61,0
Wt %											
SiO <sub>2</sub>	59,14	58,58	60,87	58,27	63,73	64,98	71,54	43,61	46,64	28,94	20,60
TiO <sub>2</sub>	0,78	0,86	0,77	0,82	0,47	0,33	0,18	0,71	0,77	0,44	0,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,59	18,48	17,83	18,26	15,69	15,42	13,54	18,18	18,06	8,56	7,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,27	7,11	6,12	6,90	3,66	3,20	1,30	7,32	6,73	4,25	2,77
MnO	0,11	0,12	0,10	0,12	0,10	0,09	0,05	0,23	0,21	0,24	0,18
MgO	2,17	2,31	1,91	2,31	1,04	0,93	0,19	1,64	1,90	1,81	1,45
CaO	5,56	5,59	5,21	5,62	3,60	3,34	1,92	23,51	19,72	36,41	38,90
Na <sub>2</sub> O	3,88	3,50	3,44	3,52	1,85	1,81	1,47	0,08	0,50	0,12	0,15
K <sub>2</sub> O	2,55	2,37	2,41	2,41	8,89	8,94	8,61	0,04	1,98	0,32	1,46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,12	0,12	0,12	0,07	0,07	0,03	0,07	0,07	0,06	0,05
LOI	1,06	1,05	1,18	1,24	0,82	0,65	0,60	4,21	3,34	18,97	26,81
CO <sub>2</sub>				0,16		0,12	0,15	2,93	2,15	18,69	26,86
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
TOTAL	100,23	100,09	99,96	99,59	99,92	99,76	99,43	99,62	99,94	100,13	99,75
ppm											
Nb	14,7	15	13,2	14,9	14	9,2	9,8	23,4	24,4	12,2	10,1
Zr	224	213	209	238	155	128	38	149	179	118	85
Y	29,4	28,2	19,7	28,1	50,4	38,5	32,8	31,4	32,9	24,1	19,5
Sr	238	250	259	250	178	192	169	236	207	245	255
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	146,6	124,3	115,2	109,7	254	254,9	261,7	2,1	66,8	11,3	53,4
Th	2	3	5	4	3	<2<	2	18	18	10	8
Pb	14	12	12	12	22	21	19	10	15	7	8
Ga	23	23	22	23	16	15	13	25	24	13	10
Zn	88	96	86	97	53	43	21	128	152	98	48
Ni	10	9	7	10	5	5	3	101	86	30	32
Cr	27	29	19	30	11	10	3	92	92	41	30
V	88	94	78	87	40	32	5	109	114	44	30
Ce	35	38	52	41	56	45	55	81	94	39	28
Ba	569	628	683	683	851	1128	939	33	432	227	173
La	33	17	36	28	13	12	22	58	66	34	35

- Annexes -

type									
échantillon	M169 j	M169 k	M169 k'	M169 l	M169 m	M169 n	M169 o	M169 p	M169 q
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre
distance	35	55	55	100	200	300	400	600	800
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	17,0	16,4	16,0	19,6	22,3	23,2	23,2	23,6	23,5
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	-1,50	-1,51	-1,74	-1,49	0,02	-0,31	-0,21	0,15	0,14
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$									
% Calcite	68,4	67,5	60,2	36,5	59,0	43,0	38,9	59,7	43,6
Wt %									
SiO <sub>2</sub>	15,49	16,42	20,44	33,36	22,26	30,01	30,78	22,16	30,44
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,30	0,32	0,52	0,36	0,51	0,56	0,34	0,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44	5,93	6,57	10,41	7,10	9,57	11,46	6,82	10,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58	2,57	2,87	4,87	3,48	4,83	4,48	3,31	3,92
MnO	0,17	0,17	0,20	0,21	0,19	0,18	0,21	0,15	0,16
MgO	1,22	1,24	1,66	2,13	1,61	2,03	2,56	1,57	1,88
CaO	43,53	42,26	39,76	30,59	38,37	31,73	29,34	37,26	31,34
Na <sub>2</sub> O	0,14	0,15	0,20	0,38	0,28	0,46	0,41	0,54	0,47
K <sub>2</sub> O	0,20	0,42	0,51	1,43	1,01	1,75	2,62	1,47	2,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,04	0,04	0,07	0,04	0,06	0,06	0,04	0,06
LOI	30,53	29,76	26,48	15,77	25,51	18,75	17,62	26,17	18,80
CO <sub>2</sub>	30,11	29,71	26,48	16,06	25,96	18,90	17,13	26,27	19,20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01
NiO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
TOTAL	99,62	99,27	99,05	99,75	100,22	99,90	100,12	99,83	99,79
ppm									
Nb	8,8	9,2	9,4	14,3	9,7	14	16,4	9,7	14,3
Zr	68	72	91	144	89	125	113	82	124
Y	17	18,6	19,3	25,2	21,5	25,6	24,8	17,9	22,2
Sr	248	250	244	239	236	217	222	239	214
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	8,1	16	20,7	53,6	34,4	57,9	90,5	44	64
Th	10	10	9	10	8	11	10	8	10
Pb	5	6	6	10	12	12	14	14	16
Ga	9	10	11	15	11	14	17	11	15
Zn	59	54	75	93	57	62	85	50	72
Ni	22	26	20	31	22	35	41	22	43
Cr	23	25	33	47	31	49	63	33	48
V	18	22	24	50	37	57	70	35	58
Ce	24	21	26	43	36	44	51	27	51
Ba	53	93	155	234	123	211	297	178	330
La	25	35	39	29	34	38	37	38	29

Laurenti bas granite											
type	MaP 02-40	MaP 02-41	MaP 02-37-i	MaP 02-37-h	MaP 02-37-a	MaP 02-37-b	MaP 02-37-c	MaP 02-37-d	MaP 02-37-e	MaP 02-37-g	MaP 02-37-f
échantillon	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	endoskarn	granite	granite	granite
roche	700	550	180	65	47	18	2	0	-5	-5	-30
distance											
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	24,4	24,4	24,7	21,7	22,2	22,1	19,1	20,6			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	2,04	1,52	2,28	1,38	-0,54	-0,64	-0,40	-2,52			
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$								12,3	11,9	12,4	11,9
% Calcite	95,7	90,8	90,6	96,6	47,5	53,0	51,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Wt %											
SiO <sub>2</sub>	2,46	5,46	2,82	5,44	27,40	23,09	23,89	74,50	73,57	76,72	72,08
TiO <sub>2</sub>	0,05	0,08	0,08	0,12	0,47	0,40	0,35	0,04	0,37	0,21	0,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	1,48	1,16	1,91	9,26	8,08	7,17	12,68	12,78	11,37	13,95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,31	0,73	0,32	0,84	3,22	3,82	3,13	0,90	2,50	1,65	2,02
MnO	0,03	0,02	0,04	0,15	0,10	0,11	0,13	0,01	0,02	0,02	0,02
MgO	0,55	0,72	0,45	0,62	1,90	1,74	1,62	0,22	0,55	0,40	0,48
CaO	52,78	50,48	52,02	49,74	33,23	36,49	39,11	1,31	3,01	1,84	2,99
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,01	0,06	0,16	0,13	0,00	1,76	3,22	2,27	3,15
K <sub>2</sub> O	0,16	0,45	0,23	0,32	2,54	1,64	0,91	7,27	2,45	4,08	3,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,04	0,02	0,04	0,09	0,09	0,10	0,04	0,09	0,06	0,07
LOI	41,88	39,93	41,92	39,63	20,82	23,46	22,86	0,36	0,56	0,53	0,62
CO <sub>2</sub>	42,11	39,93	39,87	42,49	20,89	23,32	22,48	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	99,18	99,38	99,06	98,86	99,21	99,05	99,29	99,09	99,11	99,14	99,09
ppm											
Nb	1,2	2,1	2	3,4	11,4	10,2	9,7	1,6	9,2	5,3	7,5
Zr	18	23	23	35	108	90	82	65	174	130	118
Y	4,1	4,8	4,8	10,5	19,3	21,7	21,2	9	9,5	8,7	8,5
Sr	201	236	182	252	330	299	307	208	207	168	223
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	6,4	13,6	8,8	9,4	88,6	59,6	31,2	172,4	81,6	107,9	98,7
Th	3	4	2	4	8	8	9	28	22	16	18
Pb	2	4	<2<	7	9	6	4	20	12	15	15
Ga	5	5	5	5	14	13	12	12	16	13	17
Zn	12	15	10	25	40	41	49	11	41	25	28
Ni	<2<	<2<	<2<	12	16	14	11	<2<	<2<	<2<	<2<
Cr	7	7	6	7	48	40	38	7	13	8	12
V	5	6	3	6	56	47	40	<2<	11	10	13
Ce	<3<	<3<	<3<	<3<	35	32	30	162	125	105	98
Ba	41	59	38	93	271	207	192	2949	901	1529	1273
La	2	2	12	19	25	24	23	85	74	57	57

type	Laurenti bas granodiorite												
	MaP 02-41	MaP 02-40	MaP 02-39 e	MaP 02-39 d	MaP 02-39 c	MaP 02-39 b	MaP 02-39 a	MaP 02-38 a'	MaP 02-38 a	MaP 02-38 b	MaP 02-38 c	MaP 02-38 d	GrC 02-8
échantillon	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	exoskarn	exoskarn	endoskarn	endoskarn	diorite	diorite	diorite	diorite
roche	850	600	200	150	100	15	5	0	0	-15	-100	-300	-500
distance													
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	24,4	24,4	22,9	21,4	20,2	16,3	16,2	23,6					
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	1,52	2,04	1,10	1,72	1,12	-5,55	-3,95	-23,00					
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$								12,6	13,4	13,2	12,0	11,4	10,5
% Calcite	90,8	95,7	81,0	88,7	83,3	29,0	10,4	0,0	0,6	0,6	0,5	0,4	0,0
Wt %													
SiO <sub>2</sub>	5,46	2,46	8,71	4,52	8,45	34,03	46,23	48,22	57,63	61,60	60,03	62,37	61,84
TiO <sub>2</sub>	0,08	0,05	0,18	0,08	0,17	0,34	0,28	0,24	0,20	0,72	0,89	0,68	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,48	0,92	3,79	1,57	3,60	7,31	14,20	25,42	19,50	16,88	16,66	17,30	16,86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,31	3,14	0,70	2,75	5,01	4,30	2,50	3,31	6,29	7,69	5,61	5,89
MnO	0,02	0,03	0,16	0,05	0,17	0,26	0,21	0,04	0,09	0,11	0,12	0,11	0,08
MgO	0,72	0,55	0,88	0,71	0,70	0,80	0,66	0,49	0,64	1,78	2,31	1,78	1,94
CaO	50,48	52,78	46,03	51,18	46,55	38,73	27,85	17,93	13,29	4,45	4,42	4,55	4,66
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,08	0,00	0,08	0,00	0,24	1,92	2,07	4,07	3,51	3,59	3,49
K <sub>2</sub> O	0,45	0,16	0,63	0,24	0,59	0,00	0,18	0,84	2,21	2,52	3,30	2,88	2,47
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,03	0,05	0,06	0,04	0,15	0,13	0,14	0,07	0,12	0,12	0,12	0,20
LOI	39,93	41,88	35,75	40,09	35,97	13,14	5,14	1,67	1,09	1,07	1,05	0,81	0,86
CO <sub>2</sub>	39,93	42,11	35,65	39,04	36,67	12,77	4,58	0,00	0,28	0,27	0,22	0,16	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	99,38	99,18	99,39	99,21	99,09	99,78	99,44	99,39	100,10	99,59	100,10	99,79	99,08
ppm													
Nb	2,1	1,2	4,8	2,8	5,2	9,6	13,9	18,9	11,8	33,6	21	11,6	13,7
Zr	23	18	44	26	45	88	133	253	156	248	277	214	225
Y	4,8	4,1	13	11,3	13,3	25,3	26,5	14,1	17,4	18,1	26,9	19,4	15,9
Sr	236	201	220	271	231	166	233	569	369	199	195	224	229
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	24	19	9	3	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	13,6	6,4	22,2	8,8	30,5	<1.0<	5,5	23,5	61,5	168,9	191,2	145,4	121,6
Th	4	3	4	4	3	9	17	18	13	<2<	<2<	4	13
Pb	4	2	13	20	14	4	5	9	10	11	10	13	14
Ga	5	5	8	6	7	13	18	27	22	24	23	21	22
Zn	15	12	30	37	33	55	45	18	30	162	131	80	82
Ni	<2<	<2<	9	9	7	141	84	15	8	7	9	7	6
Cr	7	7	17	10	17	41	29	15	4	20	23	19	27
V	6	5	30	14	26	287	181	16	23	73	89	71	75
Ce	<3<	<3<	7	<3<	16	24	38	52	57	35	45	38	81
Ba	59	41	88	64	133	19	98	428	743	494	740	617	562
La	<4<	<4<	9	4	10	30	40	31	29	23	30	28	49

- Annexes -

type	Estagnet en place					Estagnet bloc volant				
	GrC 02-1 a1	GrC 02-1 a2	GrC 02-1 b	GrC 02-1 c	GrC 02-1 d	MaP 02-2 a	MaP 02-2 b	MaP 02-2 e	MaP 02-2 c	MaP 02-2 d
échantillon										
roche	endoskarn	diorite	diorite	diorite	diorite	marbre	marbre	endoskarn	diorite	diorite
distance	0	-1,5	-17	-100	-500	26	14	-1,5	-2,5	-16
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$						15,0	14,6			
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$						1,09	-2,53			
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$	9,5	9,5	9,8	9,6	9,9			12,6	12,9	13,0
% Calcite	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	60,0	5,2	0,0	0,0	0,0
Wt %										
SiO <sub>2</sub>	59,18	57,69	59,11	63,36	61,66	17,55	46,26	55,49	57,62	58,14
TiO <sub>2</sub>	0,70	0,88	0,81	0,55	0,49	0,23	0,48	0,80	0,73	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,89	18,40	19,32	18,49	19,63	6,37	17,05	17,29	17,29	17,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	3,60	3,31	3,38	3,05	2,00	4,78	4,89	4,93	5,07
MnO	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,19	0,14	0,10	0,10	0,08
MgO	1,11	1,64	1,57	1,31	1,87	1,17	1,88	1,62	1,76	1,70
CaO	7,58	7,85	7,45	5,39	5,78	44,04	22,29	10,24	7,05	5,64
Na <sub>2</sub> O	4,02	4,65	4,28	4,12	4,06	0,00	0,20	2,63	2,84	2,48
K <sub>2</sub> O	5,07	3,17	1,46	1,43	1,12	0,55	3,04	5,23	6,12	7,40
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,20	0,23	0,21	0,14	0,17	0,08	0,13	0,20	0,17	0,17
LOI	0,78	0,97	1,50	1,15	1,43	26,90	2,82	0,64	0,61	0,58
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	26,14	2,26	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
NiO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
TOTAL	99,23	99,13	99,05	99,37	99,29	99,08	99,09	99,13	99,22	99,13
ppm										
Nb	14	15,9	13,4	9,1	6,7	6,8	12,4	13,3	14,6	10,6
Zr	188	251	265	213	189	62	152	228	206	244
Y	26,1	27,6	18,3	7,8	4,3	24,5	25	22	30,8	15,5
Sr	377	471	488	310	351	621	520	777	430	353
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	88,1	56	47,3	59,6	50,9	32	106,1	174,4	204	239,8
Th	3	3	21	5	4	9	12	4	5	5
Pb	5	4	15	9	12	22	9	12	19	17
Ga	17	18	23	21	21	10	24	22	20	20
Zn	14	23	39	38	44	190	91	39	74	76
Ni	4	7	5	4	13	20	45	9	13	15
Cr	18	15	19	19	20	30	93	27	25	29
V	55	74	70	52	74	41	107	78	76	78
Ce	52	51	98	26	23	24	51	47	61	51
Ba	1447	1633	1051	541	408	238	737	970	1051	1054
La	21	18	59	16	17	17	32	23	31	30



- Annexes -

type	Puyvalador							
	M 02-57 a	M 02-57 b	M 02-57 c	M 02-57 d1	M 02-57 d2	M 02-57 e	M 02-57 f	GrC 02-9
échantillon	marbre	marbre à Grt	exoskarn	exoskarn	exoskarn	diorite foncée	diorite claire	diorite
roche								
distance	55	30	25	8	3	-3	-8	-50
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	20,8	14,3	15,2	14,5	14,2	14,4	14,3	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	-0,49	-4,11	-1,94	-4,89	-4,15	-6,39	-9,23	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$						12,2	14,3	11,6
% Calcite	63,4	18,7	42,1	13,8	21,6	2,2	0,0	0,0
Wt %								
SiO <sub>2</sub>	15,91	38,11	25,18	36,49	37,11	54,57	61,28	60,52
TiO <sub>2</sub>	0,38	0,46	0,27	0,57	0,40	0,48	0,35	0,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,59	18,93	9,13	17,05	13,96	21,15	17,35	17,59
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58	2,89	3,25	4,89	4,07	2,02	2,46	3,20
MnO	0,35	0,22	0,29	0,29	0,27	0,06	0,06	0,07
MgO	1,04	0,66	0,79	1,09	1,00	0,90	0,73	0,84
CaO	39,71	27,69	41,17	32,30	32,32	11,00	4,58	5,85
Na <sub>2</sub> O	0,16	1,38	0,10	0,07	0,14	3,47	2,45	3,37
K <sub>2</sub> O	1,28	0,51	0,02	0,00	0,01	3,62	9,36	7,00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,08	0,06	0,13	0,09	0,12	0,09	0,10
LOI	27,88	8,10	18,99	6,27	9,91	1,83	0,52	0,49
CO <sub>2</sub>	27,87	8,16	18,36	6,01	9,43	0,97	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
NiO	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
TOTAL	99,99	99,06	99,27	99,17	99,29	99,24	99,21	99,44
ppm								
Nb	10,1	15,8	7,5	18,1	13,4	27,8	12,7	15,1
Zr	58	133	57	72	74	80	53	54
Y	18,1	30,6	30,2	26,2	27,9	37,1	21,9	26
Sr	285	415	308	239	261	620	309	272
U	2	14	2	<2<	4	<2<	<2<	<2<
Rb	59,1	21,2	1,3	<1.0<	<1.0<	132,6	307,7	190,8
Th	8	25	11	16	14	6	<2<	<2<
Pb	17	20	12	4	32	16	24	20
Ga	16	24	14	24	20	22	17	19
Zn	252	304	115	43	344	106	54	53
Ni	52	68	43	138	90	27	5	4
Cr	60	96	51	115	85	13	10	12
V	94	105	53	94	77	19	27	35
Ce	39	83	40	73	56	88	62	56
Ba	346	756	75	17	23	2327	1999	1045
La	25	50	31	47	40	29	16	20

- Annexes -

type	Pailhères											
	MaP 02-25 matrice (Cc)	MaP 02-26 veine (Cc)	MaP 02-26 marbre	MaP 02-27 marbre	MaP 02-28 marbre	MaP 02-29 quartzite	MaP 02-33 marbre	MaP 02-42 grenatite	MaP 02-44 marbre	MaP 02-45 marbre	MaP 02-48 marbre à Grt	MaP 02-52 marbre
échantillon roche distance	1925	1925	1925	1750	1750	1625	1300	200	200	200	200	275
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	12,4	12,0	9,3	13,7	15,7		19,5	13,8	21,4	15,3	12,9	18,0
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	0,14	0,47	-0,11	1,15	-1,53		1,92	-6,33	2,14	-3,30	-8,40	1,17
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$						13,4						
% Calcite			73,0	94,5	59,9	1,2	91,7	9,7	95,9	52,8	8,9	77,4
Wt %												
SiO <sub>2</sub>			13,50	2,47	17,54	48,07	5,27	39,70	1,54	23,97	41,54	9,16
TiO <sub>2</sub>			0,18	0,12	0,37	0,97	0,11	0,73	0,03	0,41	0,71	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,47	1,43	8,66	23,72	1,61	17,99	0,44	7,75	17,17	4,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			3,69	0,80	4,66	7,89	0,49	4,63	0,49	2,80	6,45	3,83
MnO			0,17	0,07	0,16	0,14	0,06	0,10	0,03	0,11	0,13	0,16
MgO			2,49	1,06	1,67	3,16	0,48	0,94	0,39	1,26	1,96	0,99
CaO			41,53	51,49	37,80	6,26	50,66	29,39	53,34	37,36	23,65	44,47
Na <sub>2</sub> O			0,00	0,00	0,09	0,31	0,00	0,00	0,00	0,47	0,13	0,00
K <sub>2</sub> O			0,03	0,05	0,19	4,06	0,21	0,16	0,01	1,56	2,67	0,73
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			0,05	0,06	0,06	0,16	0,07	0,17	0,02	0,10	0,13	0,09
LOI			34,17	41,71	27,96	4,40	40,57	5,38	42,97	23,22	4,75	35,47
CO <sub>2</sub>			32,12	41,58	26,35	0,53	40,33	4,25	42,21	23,21	3,91	34,07
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
NiO			0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00
TOTAL			99,28	99,25	99,17	99,17	99,53	99,22	99,27	99,02	99,32	99,09
ppm												
Nb			5,3	3,6	9,8	23,6	3,4	19,1	<1.0<	10	17	5,1
Zr			58	44	76	179	41	118	50	109	149	49
Y			19,7	11,9	22,5	20,4	13,9	32,2	2	21,4	31,2	14,2
Sr			291	285	362	275	253	321	773	437	384	213
U			<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb			1,4	7,7	9,2	197,8	10,4	6,1	<1.0<	56,9	89,9	25,4
Th			5	4	8	13	4	16	3	8	13	5
Pb			11	4	3	<2<	<2<	4	<2<	4	11	7
Ga			7	5	13	29	5	24	3	11	23	8
Zn			58	34	69	76	12	60	12	78	122	40
Ni			16	3	38	55	<2<	50	<2<	10	65	11
Cr			22	12	48	134	12	114	5	48	128	23
V			29	15	61	184	12	147	6	57	131	51
Ce			23	10	32	89	9	76	<3<	32	78	16
Ba			<9<	40	32	481	55	38	<9<	238	602	152
La			17	10	25	48	15	47	<4<	21	43	11

type	Soucarat							
	MaP 03-95	MaP 03-96	MaP 03-97	MaP 03-98	M175 a	M175 b	M175 c	M175 d
échantillon	marbre	marbre	exoskarn	marbre	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn
roche	marbre	marbre	exoskarn	marbre	exoskarn	exoskarn	exoskarn	exoskarn
distance	875	625	225	125				
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	17,9	19,7	24,3	15,2	22,6	24,7	13,9	13,8
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	1,57	1,92	-11,01	-1,17	-10,45	-10,54	-6,05	-9,77
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$								
% Calcite	78,4	83,2	0,0	57,1	1,0	3,8	46,7	14,4
Wt %								
SiO <sub>2</sub>	11,76	6,21	47,18	20,04	47,56	44,20	22,69	37,66
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,13	0,84	0,30	0,88	0,83	0,34	0,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,14	2,76	20,88	5,04	22,73	21,00	8,34	14,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	3,19	7,64	1,24	4,57	5,67	4,74	5,61
MnO	0,08	0,21	0,18	0,07	0,07	0,10	0,14	0,15
MgO	0,67	0,81	2,77	0,80	0,87	1,69	1,16	1,40
CaO	44,11	47,13	12,63	46,35	17,09	21,29	40,97	33,29
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,03	0,90	0,01	0,23	0,38	0,06	0,29
K <sub>2</sub> O	0,92	0,56	3,76	0,23	4,08	1,62	0,10	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,10	0,08	0,17	0,09	0,09	0,13	0,05	0,06
LOI	35,94	38,03	2,14	25,40	1,89	2,96	20,49	6,63
CO <sub>2</sub>	34,49	36,62	0,00	25,14	0,46	1,66	20,53	6,32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
NiO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
TOTAL	99,14	99,14	99,11	99,56	100,08	99,91	99,08	100,14
ppm								
Nb	6,7	4,3	21,1	8,5	20,4	21,2	8,7	11,2
Zr	69	42	180	83	169	182	79	101
Y	18,5	13,6	33,4	14,9	23,5	29,3	26,4	26,9
Sr	229	199	413	356	782	759	390	131
U	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<
Rb	37,2	23,5	109,8	8,5	134,7	57,6	5,2	3,7
Th	6	4	14	8	13	15	7	12
Pb	<2<	9	16	5	23	11	4	2
Ga	8	6	28	9	29	28	12	18
Zn	17	29	143	34	51	133	84	153
Ni	11	9	71	3	46	54	33	47
Cr	34	14	116	26	121	111	35	67
V	35	32	155	28	163	137	43	108
Ce	29	15	92	23	83	79	45	56
Ba	159	153	495	160	654	489	101	31
La	23	12	52	17	49	58	20	52

- Annexes -

type	Calcaire (Sud du Massif de Quérigut)		Protolithe carbonate
	Dev 4 marbre	Dev 5 marbre	n=9
échantillon roche distance			
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	24,4	21,4	
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$	0,31	0,13	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$			
% Calcite	94,3	97,4	93,5
Wt %			
SiO <sub>2</sub>	3,04	0,34	3,20
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,02	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,33	1,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,14	0,12	0,48
MnO	0,02	0,02	0,05
MgO	0,61	0,60	0,65
CaO	52,69	54,04	52,43
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	
K <sub>2</sub> O	0,06	0,01	0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,02	0,05
LOI	42,42	43,68	
CO <sub>2</sub>	41,25	42,47	41,32
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,00	
NiO	0,00	0,00	
TOTAL	99,53	99,19	100,00
ppm			
Nb	1,3	<1,0<	2,0
Zr	12	11	28,7
Y	10,9	13,1	8,9
Sr	193	169	230,3
U	<2<	2	
Rb	4	2,3	7,1
Th	3	3	3,4
Pb	<2<	<2<	2,6
Ga	4	4	4,6
Zn	9	9	17,0
Ni	<2<	<2<	2,1
Cr	4	5	7,8
V	77	7	8,9
Ce	<3<	6	3,8
Ba	<9<	12	36,2
La	7	14	7,1

- Annexes -

type échantillon roche	Roches plutoniques											
	GRC 02-1 monzogranite	GRC 02-2 diorite	GRC 02-3 granite Bains d'Escouloubre	GRC 02-4 granite Bains d'Escouloubre	GRC 02-5 granodiorite	GRC 02-6 granodiorite	GRC 02-7 diorite	GRC 02-8 diorite	GRC 02-9 diorite	GRC 02-10 diorite	GRC 02-11 granite à tourmaline	
$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$												
$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cal}}$												
$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$	10,3	8,1	9,1	9,1	11,4	9,9	10,7	10,3	11,4	10,9		
% Calcite	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Wt %												
SiO <sub>2</sub>	71,61	54,26	67,37	64,91	75,10	65,95	64,88	61,07	61,04	66,54	73,21	
TiO <sub>2</sub>	0,19	0,81	0,47	0,44	0,02	0,52	0,49	0,83	0,42	0,38	0,15	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,49	17,47	16,23	16,99	14,01	16,75	16,54	17,15	16,75	16,23	14,21	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,06	6,29	3,20	3,64	0,61	3,87	4,36	6,31	3,25	3,44	1,04	
MnO	0,04	0,11	0,05	0,06	0,02	0,05	0,07	0,08	0,07	0,06	0,03	
MgO	0,46	5,87	1,08	1,17	0,10	1,21	1,29	2,09	0,92	1,03	0,26	
CaO	1,68	8,71	3,40	4,13	0,51	4,21	4,14	4,62	5,07	4,23	0,62	
Na <sub>2</sub> O	3,46	2,97	3,09	3,45	3,43	3,27	3,35	3,49	3,02	3,46	3,30	
K <sub>2</sub> O	4,37	1,31	3,86	3,38	5,01	2,76	3,40	2,57	8,21	3,08	5,58	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,17	0,14	0,14	0,13	0,14	0,14	0,20	0,11	0,12	0,16	
LOI	0,79	1,36	0,55	0,73	0,38	0,48	0,56	0,68	0,40	0,48	0,67	
CO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
NiO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
TOTAL	99,22	99,37	99,44	99,05	99,31	99,21	99,21	99,08	99,25	99,05	99,23	
ppm												
Nb	14,4	7,1	10,3	11,9	4,6	11,4	12,1	14,2	12,2	8,9	14	
Zr	121	117	168	169	35	182	162	205	66	145	91	
Y	24,5	22	13	28,3	7,3	17,5	21	15,7	21,9	16,6	8,9	
Sr	123	331	228	220	26	246	218	230	263	216	70	
U	2	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	<2<	
Rb	168,7	51,6	131,1	126,6	258,7	105,8	140,5	131,4	214,1	125,6	267,2	
Th	15	5	11	10	<2<	8	8	15	<2<	7	7	
Pb	23	18	15	13	31	31	21	14	16	21	46	
Ga	18	18	19	20	18	20	19	22	17	19	18	
Zn	34	72	49	49	19	100	68	87	39	52	14	
Ni	<2<	39	4	4	<2<	4	3	6	3	3	<2<	
Cr	8	251	22	19	7	17	21	26	14	15	5	
V	11	128	45	47	<2<	51	52	86	35	36	4	
Ce	40	23	57	49	<3<	57	52	104	57	42	29	
Ba	374	251	972	731	91	920	759	595	1419	588	335	
La	22	11	30	26	<4<	29	26	61	21	21	14	



## **Annexe 9**

Variations chimiques absolues des éléments mobiles au sein des profils effectués dans les roches intrusives silicatées (A) et les septa métacarbonatés (B).

*Ces variations chimiques absolues ont été calculées en comparant les variations chimiques entre un échantillon appartenant au profil étudié et son protolithe en tenant compte des variations de densité et de volume.*

*(A) : variations chimiques absolues de K<sub>2</sub>O, Rb et Ba dans les profils étudiés au sein des roches intrusives silicatées (granodiorite). Ces éléments chimiques apparaissent mobiles lors de l'évènement de métamorphisme de contact entre les septa métacarbonatés et les granodiorites. Cette mobilité se reflète par une augmentation des teneurs en ces éléments pour les échantillons situés dans l'endoskarn, zone riche en feldspath potassique. Seul le profil Laurenti bas granodiorite présente une immobilité en ces éléments car l'endoskarn qui y est présent renferme principalement du plagioclase et peu de feldspath potassique.*

Echantillon	distance cm	roche	K <sub>2</sub> O valeur	±	Rb valeur	±	Ba valeur	±
<b>Laurenti bas granodiorite</b>								
MaP 02-38 d *	-300	granodiorite						
MaP 02-38 c	-100	granodiorite	immobile		immobile		immobile	
MaP 02-38 b	-15	granodiorite	immobile		immobile		immobile	
MaP 02-38 a	0	endoskarn	immobile		immobile		immobile	
MaP 02-38 a'	0	endoskarn	immobile		immobile		immobile	
<b>Laurenti haut granodiorite</b>								
M169 a *	-400	granodiorite						
M169 b	-300	granodiorite	-0,03	0,14	-0,12	0,12	0,12	0,17
M169 c	-200	granodiorite	0,00	0,13	-0,19	0,10	0,25	0,15
M169 d	-100	granodiorite	-0,03	0,18	-0,25	0,15	0,22	0,22
M169 e	-50	granodiorite	4,49	2,27	1,74	1,14	1,37	0,98
M169 f	-15	endoskarn	4,98	2,81	1,97	1,39	2,38	1,61
M169 g	-5	endoskarn	>	>	>	>	>	>
<b>Estagnet</b>								
GrC 02-1 d *	-500	granodiorite						
GrC 02-1 c	-100	granodiorite	0,41	0,50	0,27	0,39	0,44	0,49
GrC 02-1 b	-17	granodiorite	0,24	0,32	-0,10	0,23	1,48	0,64
GrC 02-1 a2	-1,5	granodiorite	1,92	0,86	0,15	0,31	3,15	1,23
GrC 02-1 a1	0	endoskarn	3,65	1,50	0,79	0,56	2,64	1,18

\* protolithe à partir duquel ont été effectués les calculs de balance de masse

Le protolithe utilisé correspond à l'échantillon le plus éloigné de la zone de contact

Ce protolithe est propre à chaque profil étudié

(B) : variations chimiques absolues de CaO, CO<sub>2</sub> et Sr dans les profils étudiés au sein des septa métacarbonatés. Ces éléments chimiques apparaissent mobiles lors de l'évènement de métamorphisme de contact entre les septa métacarbonatés et les granodiorites. Cette mobilité se reflète par une diminution des teneurs en ces éléments pour les échantillons situés à deux mètres et moins de la zone de contact. Les échantillons situés à proximité de la zone de contact enregistrent jusqu'à 80-90% de perte en ces éléments par rapport au protolithe carbonaté. Le protolithe de l'ensemble des roches métacarbonatées étudiées à partir duquel ont été effectués les calculs de balance de masse est le « protolithe carbonate » dont la composition est donnée en Annexe 8.

Echantillon	distance cm	roche	CO <sub>2</sub> valeur	±	CaO valeur	±	Sr valeur	±
<b>Laurenti bas granite</b>								
MaP 02-40	700	marbre	0,36	0,47	0,35	0,46	0,17	0,40
MaP 02-41	550	marbre	0,00	0,44	0,00	0,44	0,03	0,50
MaP 02-37-i	180	marbre	-0,01	0,41	0,00	0,44	-0,21	0,33
MaP 02-37-h	65	marbre	0,21	0,87	0,10	0,81	0,27	0,94
MaP 02-37-a	47	marbre	-0,86	0,09	-0,82	0,12	-0,60	0,26
MaP 02-37-b	18	marbre	-0,84	0,11	-0,81	0,13	-0,65	0,23
MaP 02-37-c	2	exoskarn	-0,85	0,09	-0,79	0,12	-0,64	0,21
<b>Laurenti bas granodiorite</b>								
MaP 02-41	850	marbre	0,00	0,44	0,00	0,44	0,03	0,50
MaP 02-40	600	marbre	0,36	0,47	0,35	0,46	0,17	0,40
MaP 02-39 e	200	marbre	-0,60	0,30	-0,54	0,24	-0,50	0,26
MaP 02-39 d	150	marbre	-0,30	0,16	-0,29	0,17	-0,14	0,20
MaP 02-39 c	100	marbre	-0,56	0,20	-0,56	0,20	-0,50	0,23
MaP 02-39 b	15	exoskarn	-0,93	0,04	-0,84	0,10	-0,84	0,11
MaP 02-39 a	5	exoskarn	-0,93	0,06	-0,88	0,10	-0,78	0,17



## **Annexe 10**

Variations de volume au sein des profils effectués dans les roches intrusives silicatées et les septa métacarbonatés.

*Ces variations de volume ont été calculées après comparaison entre un échantillon et son protolithe.*

*Lors des calculs des transferts de masse, le paramètre  $f_v.f_d$  tient compte des variations de volume et de densité. Des mesures de densité ont été effectuées sur des échantillons modifiés. Aucune variation notable de la densité n'a été mise en évidence ( $f_d = 1 = \text{constant}$ ). Ainsi, seuls des variations de volume interviennent lors des processus relatifs au métamorphisme de contact ( $f_v.f_d = f_v$ ).*

Echantillon	distance cm	roche	$\Delta V$ valeur	$\pm$
<b>METACARBONATES</b>				
<b>Laurenti bas granite</b>				
MaP 02-40	700	marbre	1,2	0,32
MaP 02-41	550	marbre	1,03	0,46
MaP 02-37-i	180	marbre	1,02	0,42
MaP 02-37-h	65	marbre	1,17	0,85
MaP 02-37-a	47	marbre	0,29	0,18
MaP 02-37-b	18	marbre	0,27	0,19
MaP 02-37-c	2	exoskarn	0,27	0,16
<b>Laurenti bas granodiorite</b>				
MaP 02-41	850	marbre	1,03	0,46
MaP 02-40	600	marbre	1,2	0,32
MaP 02-39 e	200	marbre	0,52	0,28
MaP 02-39 d	150	marbre	0,73	0,17
MaP 02-39 c	100	marbre	0,5	0,23
MaP 02-39 b	15	exoskarn	0,23	0,14
MaP 02-39 a	5	exoskarn	0,21	0,18
<b>ROCHES INTRUSIVES</b>				
<b>Laurenti bas granodiorite</b>				
MaP 02-38 d *	-300	granodiorite		
MaP 02-38 c	-100	granodiorite	0,91	0,2
MaP 02-38 b	-15	granodiorite	1,05	0,2
MaP 02-38 a	0	endoskarn	1,5	0,9
MaP 02-38 a'	0	endoskarn	1,6	1
<b>Laurenti haut granodiorite</b>				
M169 a *	-400	granodiorite		
M169 b	-300	granodiorite	1,03	0,15
M169 c	-200	granodiorite	1,04	0,13
M169 d	-100	granodiorite	1,01	0,18
M169 e	-50	granodiorite	1,58	0,64
M169 f	-15	endoskarn	1,71	0,8
M169 g	-5	endoskarn		
<b>Estagnet</b>				
GrC 02-1 d *	-500	granodiorite		
GrC 02-1 c	-100	granodiorite	1,08	0,35
GrC 02-1 b	-17	granodiorite	0,95	0,25
GrC 02-1 a2	-1,5	granodiorite	1,03	0,3
GrC 02-1 a1	0	endoskarn	1,03	0,33

\* Protolithe à partir duquel ont été effectués les calculs de balance de masse. Le protolithe utilisé correspond à l'échantillon le plus éloigné de la zone de contact. Ce protolithe est propre à chaque profil étudié

## **Annexe 11**

Analyses chimiques sur minéraux (analyses microsonde électronique).

*Ces analyses chimiques ont été effectuées sur une microsonde électronique Cameca SX50 à l'Institut de minéralogie et géochimie, Faculté des géosciences et de l'environnement, Université de Lausanne. Les profils étudiés sont le profil Laurenti haut granodiorite pour les roches intrusives silicatées et le profil Laurenti bas granodiorite pour le septum métacarbonaté.*

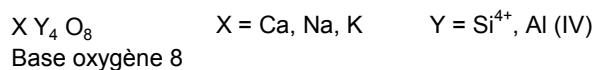
*Nomenclature des amphiboles d'après Leake (1997) et Leake (2003).*

*Nomenclature des pyroxènes d'après Morimoto (1988).*

*Abréviations utilisées :*

- *Fe-Hbl = ferrohornblende*
- *Fe-Prg = ferropargasite*
- *Fe-Ed = ferroedenite*
- *Czo = clinzoisite*

## FELDSPATH



Echantillon	M40	M39d	M39d	M39d	M39d	M39d	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c
n° analyse	5-1	2-1	2-5	2-12	2-13	1-13	2-9	4-11	5-12	1-17	2-10
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre
distance (cm)	600	150	150	150	150	150	100	100	100	100	100
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	43,67	43,65	43,24	43,46	44,09	64,23	64,00	64,11	43,32	44,28	44,25
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,67	35,57	35,66	35,70	35,55	17,92	18,17	18,19	35,72	34,90	35,03
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,04	0,09	0,05	0,03	0,03	0,48	0,07	0,12	0,05	0,09
MnO	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,03
MgO	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	19,52	19,77	19,83	19,38	19,13	0,00	0,06	0,03	19,47	18,83	19,12
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,38	0,29	0,42	0,66	0,62	0,61	0,60	0,34	0,84	0,71
K <sub>2</sub> O	0,05	0,02	0,02	0,02	0,05	15,94	15,73	16,08	0,00	0,06	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,05	0,03	0,00	0,02	0,03
TOTAL	99,60	99,47	99,20	99,07	99,56	99,25	99,12	99,13	98,98	99,01	99,28
<b>Formule structurale</b>											
Si	2,031	2,032	2,020	2,030	2,047	3,005	2,989	2,993	2,026	2,067	2,061
Al (IV)	1,955	1,952	1,964	1,965	1,946	0,988	1,000	1,001	1,969	1,920	1,923
Y	3,986	3,984	3,984	3,994	3,993	3,993	3,989	3,994	3,994	3,987	3,984
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000
Fe	0,000	0,001	0,004	0,002	0,001	0,001	0,019	0,003	0,005	0,002	0,003
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,001
Mg	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,973	0,986	0,993	0,969	0,952	0,000	0,003	0,002	0,975	0,942	0,954
Na	0,057	0,035	0,026	0,038	0,060	0,056	0,055	0,054	0,031	0,076	0,064
K	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,951	0,937	0,958	0,000	0,004	0,001
X	1,034	1,024	1,026	1,011	1,016	1,010	1,015	1,017	1,011	1,024	1,024
% Orthose	0,003	0,001	0,001	0,001	0,003	0,944	0,942	0,945	0,000	0,004	0,001
% Albite	0,055	0,034	0,026	0,038	0,059	0,056	0,055	0,053	0,031	0,075	0,063
% Anorthite	0,942	0,965	0,973	0,961	0,938	0,000	0,003	0,002	0,969	0,922	0,936

Echantillon	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169b	M169b	M169b	M169b
n° analyse	1-3	1-4	2-5	3-1	6-1	6-2	6-3	2-1	2-2	6-1	6-2
roche	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	-400	-400	-400	-400	-400	-400	-400	-300	-300	-300	-300
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	53,19	56,79	56,46	57,50	57,56	56,72	57,38	54,66	57,85	56,46	58,48
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,23	26,06	26,81	26,36	26,53	26,82	26,59	27,93	25,62	27,05	25,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,07	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01	0,11	0,06	0,12
MnO	0,00	0,03	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
MgO	0,03	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
CaO	11,44	8,25	9,16	8,40	8,20	8,69	8,31	10,81	8,26	9,45	7,94
Na <sub>2</sub> O	5,43	7,61	6,56	6,95	7,12	6,99	7,21	5,56	7,08	6,33	7,37
K <sub>2</sub> O	0,60	0,51	0,11	0,12	0,13	0,12	0,13	0,06	0,11	0,08	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03
TOTAL	98,98	99,34	99,17	99,41	99,61	99,43	99,69	99,08	99,05	99,47	99,70
<b>Formule structurale</b>											
Si	2,441	2,577	2,557	2,592	2,589	2,562	2,581	2,488	2,616	2,549	2,626
Al (IV)	1,527	1,394	1,431	1,400	1,406	1,428	1,410	1,498	1,366	1,440	1,356
Y	3,969	3,970	3,989	3,992	3,995	3,990	3,991	3,986	3,982	3,989	3,982
Ti	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,001
Fe	0,001	0,003	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,000	0,004	0,002	0,005
Mn	0,000	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001
Ca	0,562	0,401	0,445	0,405	0,395	0,421	0,400	0,527	0,400	0,457	0,382
Na	0,484	0,670	0,576	0,607	0,621	0,612	0,629	0,491	0,621	0,554	0,642
K	0,035	0,029	0,006	0,007	0,007	0,007	0,008	0,004	0,006	0,005	0,007
X	1,085	1,105	1,029	1,022	1,026	1,042	1,039	1,023	1,032	1,020	1,036
% Orthose	0,033	0,027	0,006	0,007	0,007	0,007	0,007	0,003	0,006	0,005	0,007
% Albite	0,447	0,609	0,561	0,596	0,607	0,589	0,607	0,480	0,605	0,545	0,623
% Anorthite	0,520	0,365	0,433	0,398	0,386	0,405	0,386	0,516	0,390	0,450	0,371

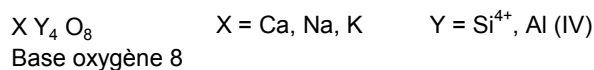
## FELDSPATH

$X Y_4 O_8$  X = Ca, Na, K Y = Si<sup>4+</sup>, Al (IV)  
Base oxygène 8

Echantillon	M169b	M169b	M169b	M169b	M169b	M169b	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d
n° analyse	7-1	7-2	8-4	9-1	9-2	9-3	5-1	5-5	11-6	11-7	11-8
roche	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	-300	-300	-300	-300	-300	-300	-100	-100	-100	-100	-100
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	58,27	58,57	58,68	57,74	56,40	58,38	57,79	56,81	56,15	57,85	58,31
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,00	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,79	24,98	25,00	26,23	26,87	25,71	26,35	27,14	27,31	26,19	26,17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,01	0,06	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,07
MnO	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	8,12	7,98	8,21	8,59	9,48	7,95	8,04	8,63	9,87	8,06	8,14
Na <sub>2</sub> O	7,16	7,33	7,28	6,76	6,34	7,34	7,46	6,81	6,03	7,27	7,04
K <sub>2</sub> O	0,11	0,13	0,10	0,11	0,07	0,11	0,15	0,13	0,13	0,15	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02
TOTAL	99,49	99,07	99,36	99,48	99,27	99,55	99,83	99,54	99,53	99,56	99,86
<b>Formule structurale</b>											
Si	2,620	2,645	2,644	2,599	2,552	2,624	2,595	2,559	2,536	2,602	2,612
Al (IV)	1,367	1,330	1,328	1,391	1,433	1,362	1,394	1,441	1,454	1,389	1,382
Y	3,987	3,975	3,971	3,990	3,986	3,986	3,989	4,000	3,990	3,991	3,994
Ti	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,003
Mn	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,391	0,386	0,397	0,414	0,460	0,383	0,387	0,417	0,477	0,389	0,391
Na	0,624	0,642	0,636	0,590	0,556	0,639	0,650	0,595	0,528	0,634	0,612
K	0,006	0,008	0,006	0,006	0,004	0,006	0,009	0,008	0,007	0,008	0,006
X	1,023	1,038	1,041	1,012	1,023	1,030	1,046	1,020	1,014	1,032	1,011
% Orthose	0,006	0,007	0,006	0,006	0,004	0,006	0,008	0,008	0,007	0,008	0,006
% Albite	0,611	0,620	0,612	0,584	0,545	0,622	0,622	0,584	0,521	0,615	0,607
% Anorthite	0,383	0,373	0,382	0,410	0,451	0,372	0,370	0,409	0,471	0,377	0,387

Echantillon	M169d	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e
n° analyse	11-9	1-2	1-3	2-3	2-5	4-2	6-1	7-3	8-1	10-2	10-3
roche	granod	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-100	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	57,61	67,20	64,63	64,65	64,73	64,82	64,69	64,83	64,82	64,51	64,80
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,00	0,02	0,01	0,01	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,54	18,24	17,83	17,69	17,87	17,77	17,80	17,85	17,70	17,88	17,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,05	0,03	0,06	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00	0,01	0,03
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00
MgO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
CaO	8,77	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Na <sub>2</sub> O	6,74	8,01	0,78	0,66	0,71	0,50	0,90	0,59	0,82	0,57	0,84
K <sub>2</sub> O	0,09	6,53	15,97	15,99	16,03	16,20	15,69	15,97	15,91	16,30	15,82
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,02	0,03	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03	0,00
TOTAL	99,82	100,16	99,30	99,05	99,41	99,40	99,15	99,28	99,28	99,33	99,36
<b>Formule structurale</b>											
Si	2,586	3,007	3,009	3,016	3,010	3,015	3,012	3,015	3,016	3,006	3,012
Al (IV)	1,404	0,962	0,978	0,973	0,980	0,974	0,977	0,979	0,971	0,982	0,976
Y	3,991	3,969	3,987	3,989	3,989	3,989	3,989	3,994	3,987	3,989	3,988
Ti	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Fe	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Ca	0,422	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,587	0,695	0,070	0,059	0,064	0,045	0,082	0,053	0,074	0,052	0,076
K	0,005	0,373	0,949	0,952	0,951	0,961	0,932	0,948	0,945	0,969	0,938
X	1,015	1,075	1,022	1,013	1,017	1,009	1,015	1,002	1,019	1,023	1,017
% Orthose	0,005	0,348	0,931	0,941	0,937	0,955	0,919	0,946	0,928	0,949	0,925
% Albite	0,579	0,648	0,069	0,059	0,063	0,045	0,080	0,053	0,072	0,050	0,075
% Anorthite	0,416	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

## FELDSPATH



Echantillon	M169f	M169f	M169f	M169f	M169f	M169f	M169f	M169g	M169g	M169g	M169g
n° analyse	3-3	368	4-1	4-6	4-7	4-8	4-9	1-1	2-7	6-1	8-1
roche	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-15	-5	-5	-5	-5

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	64,01	64,09	64,13	64,01	64,13	63,95	58,35	64,49	64,70	64,36	64,45
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,03	0,02	0,04	0,01	0,04	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,62	18,09	18,14	17,98	18,09	18,15	25,79	18,18	18,21	17,96	17,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,46	0,09	0,02	0,00	0,01	0,00	0,04	0,05	0,00	0,04	0,04
MnO	0,03	0,02	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
CaO	3,41	0,03	0,13	0,01	0,06	0,09	8,04	0,00	0,01	0,02	0,01
Na <sub>2</sub> O	10,72	0,78	1,21	0,82	0,85	0,56	7,26	0,77	0,62	0,44	0,62
K <sub>2</sub> O	0,11	15,83	15,08	15,87	15,67	16,13	0,12	15,85	16,13	16,23	15,99
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,01	0,03	0,01	0,02	0,04
TOTAL	99,45	99,16	99,09	99,00	99,18	99,07	99,69	99,37	99,69	99,10	98,99

### Formule structurale

Si	2,860	2,995	2,994	2,998	2,996	2,991	2,621	2,998	3,000	3,005	3,010
Al (IV)	1,086	0,996	0,998	0,993	0,996	1,001	1,365	0,996	0,995	0,988	0,980
Y	3,946	3,991	3,992	3,990	3,993	3,992	3,986	3,995	3,995	3,993	3,990
Ti	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,002	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001
Fe	0,017	0,003	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,000	0,001	0,002
Mn	0,001	0,001	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	0,163	0,002	0,007	0,001	0,003	0,005	0,387	0,000	0,000	0,001	0,001
Na	0,929	0,070	0,110	0,074	0,077	0,051	0,632	0,069	0,055	0,040	0,056
K	0,006	0,944	0,898	0,948	0,934	0,963	0,007	0,940	0,954	0,966	0,953
X	1,117	1,021	1,016	1,025	1,016	1,020	1,029	1,012	1,011	1,010	1,012
% Orthose	0,006	0,929	0,885	0,927	0,921	0,946	0,007	0,931	0,945	0,960	0,944
% Albite	0,845	0,069	0,108	0,073	0,076	0,050	0,616	0,069	0,055	0,039	0,056
% Anorthite	0,149	0,002	0,007	0,001	0,003	0,005	0,377	0,000	0,000	0,001	0,001

Echantillon	M169g	M169g	M169g	M169g
n° analyse	10-2	12-4	12-5	16-4
roche	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-5	-5	-5	-5

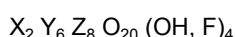
### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	64,18	64,43	64,40	61,66
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,02	0,01	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,19	18,07	17,92	23,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,03	0,04	0,02
MnO	0,00	0,00	0,01	0,01
MgO	0,00	0,02	0,00	0,00
CaO	0,00	0,04	0,00	5,32
Na <sub>2</sub> O	0,63	0,70	0,63	8,98
K <sub>2</sub> O	15,97	15,84	16,06	0,12
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,02	0,02	0,03
TOTAL	99,00	99,17	99,10	99,96

### Formule structurale

Si	2,997	3,001	3,005	2,741
Al (IV)	1,001	0,992	0,986	1,248
Y	3,997	3,993	3,991	3,989
Ti	0,000	0,001	0,000	0,000
Fe	0,000	0,001	0,002	0,001
Mn	0,000	0,000	0,001	0,000
Mg	0,000	0,001	0,000	0,000
Ca	0,000	0,002	0,000	0,253
Na	0,057	0,063	0,057	0,774
K	0,951	0,941	0,956	0,007
X	1,009	1,010	1,015	1,035
% Orthose	0,943	0,935	0,944	0,007
% Albite	0,057	0,063	0,056	0,748
% Anorthite	0,000	0,002	0,000	0,245

## BIOTITE



X = K

Y = Mg, Ti, Fe, Al(VI), Ca, Na, Mn, Cr

Z = Si<sup>4+</sup>, Al(IV)

Base oxygène 11

Echantillon	M39d	M39d	M39d	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c
n° analyse	3-9	2-4	2-9	2-3	2-4	2-5	2-13	5-3	5-4	5-5	5-6
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre
distance (cm)	150	150	150	100	100	100	100	100	100	100	100

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	40,35	35,58	35,64	35,47	35,72	35,99	35,80	35,66	35,99	35,43	35,39
TiO <sub>2</sub>	1,54	2,19	1,80	1,98	1,81	1,77	1,86	1,62	1,78	1,50	1,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,67	16,60	17,56	16,82	16,95	17,68	16,97	17,39	17,43	17,32	17,47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,84	22,65	22,10	21,97	22,39	21,54	22,19	21,58	21,24	22,01	21,85
MnO	0,16	0,08	0,16	0,12	0,14	0,04	0,10	0,13	0,09	0,11	0,09
MgO	6,37	8,67	8,56	8,43	8,67	8,42	8,61	8,94	8,67	8,69	8,74
CaO	0,32	0,18	0,16	0,46	0,15	0,23	0,14	0,23	0,41	0,23	0,59
Na <sub>2</sub> O	0,19	0,00	0,01	0,02	0,05	0,03	0,00	0,04	0,06	0,01	0,05
K <sub>2</sub> O	8,51	8,01	7,84	7,87	7,99	8,04	8,05	8,01	7,94	8,12	7,87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,16	0,06	0,03	0,07	0,06	0,07	0,07	0,08	0,04	0,05
TOTAL	93,02	94,13	93,88	93,17	93,95	93,81	93,79	93,66	93,70	93,48	93,64

### Formule structurale

Si	3,064	2,771	2,768	2,781	2,781	2,788	2,788	2,773	2,790	2,770	2,759
Al (IV)	0,848	1,101	1,127	1,102	1,113	1,109	1,103	1,132	1,106	1,142	1,152
Ti	0,088	0,128	0,105	0,117	0,106	0,103	0,109	0,095	0,104	0,088	0,089
Z	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al (VI)	0,734	0,423	0,480	0,453	0,443	0,505	0,455	0,461	0,486	0,454	0,453
Mg	0,721	1,007	0,991	0,985	1,007	0,973	1,000	1,036	1,001	1,013	1,016
Mn	0,011	0,005	0,011	0,008	0,009	0,003	0,006	0,008	0,006	0,007	0,006
Ca	0,026	0,015	0,013	0,039	0,013	0,019	0,012	0,019	0,034	0,019	0,050
Fe	1,133	1,475	1,435	1,441	1,457	1,396	1,445	1,403	1,377	1,439	1,425
Na	0,028	0,001	0,002	0,004	0,008	0,005	0,001	0,006	0,009	0,002	0,008
Cr	0,003	0,010	0,004	0,002	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,003	0,003
Y	2,657	2,936	2,934	2,932	2,940	2,905	2,923	2,939	2,919	2,938	2,961
K	0,824	0,796	0,777	0,787	0,793	0,795	0,799	0,795	0,786	0,810	0,783
X	0,824	0,796	0,777	0,787	0,793	0,795	0,799	0,795	0,786	0,810	0,783

Echantillon	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169a	M169b	M169b	M169b	M169b
n° analyse	2-4	3-5	4-2	4-3	10-2	10-3	10-4	1-4	2-4	3-1	3-2
roche	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	-400	-400	-400	-400	-400	-400	-400	-300	-300	-300	-300

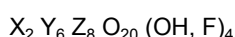
### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	36,01	36,00	36,21	36,48	36,13	36,19	36,57	36,08	36,06	36,13	36,33
TiO <sub>2</sub>	1,37	2,00	1,40	1,53	1,84	1,53	1,70	1,36	1,60	1,97	1,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,84	16,41	17,00	16,67	16,73	16,43	17,09	16,50	16,27	16,26	17,24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,42	22,04	22,10	21,85	21,58	22,24	21,34	22,28	22,32	22,10	21,63
MnO	0,35	0,31	0,35	0,32	0,30	0,28	0,35	0,38	0,40	0,33	0,35
MgO	9,18	8,52	8,73	9,06	8,60	8,77	8,88	9,06	8,41	8,68	8,69
CaO	0,03	0,03	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,05	0,03	0,02	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,23	0,10	0,04	0,21	0,26	0,14	0,06	0,03	0,03	0,05
K <sub>2</sub> O	7,93	7,96	7,97	8,01	8,05	7,82	7,90	7,95	7,94	7,87	7,80
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,04	0,05	0,02	0,03	0,05	0,04	0,04	0,02	0,04	0,04
TOTAL	93,33	93,53	93,93	94,00	93,51	93,60	94,05	93,76	93,07	93,43	93,76

### Formule structurale

Si	2,809	2,813	2,812	2,827	2,815	2,824	2,822	2,814	2,834	2,823	2,815
Al (IV)	1,111	1,069	1,106	1,084	1,077	1,086	1,080	1,107	1,072	1,062	1,093
Ti	0,080	0,118	0,082	0,089	0,108	0,090	0,098	0,080	0,095	0,116	0,092
Z	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al (VI)	0,437	0,442	0,450	0,438	0,460	0,425	0,475	0,410	0,435	0,436	0,481
Mg	1,068	0,992	1,011	1,047	0,999	1,020	1,022	1,053	0,985	1,011	1,004
Mn	0,023	0,021	0,023	0,021	0,020	0,019	0,023	0,025	0,027	0,022	0,023
Ca	0,002	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002	0,003	0,004	0,002	0,002	0,005
Fe	1,397	1,440	1,435	1,416	1,406	1,452	1,377	1,453	1,467	1,444	1,401
Na	0,024	0,034	0,015	0,007	0,032	0,039	0,021	0,009	0,005	0,005	0,007
Cr	0,003	0,002	0,003	0,001	0,002	0,003	0,002	0,002	0,001	0,003	0,002
Y	2,953	2,933	2,940	2,930	2,923	2,959	2,923	2,956	2,922	2,922	2,923
K	0,789	0,793	0,789	0,792	0,800	0,779	0,778	0,791	0,796	0,784	0,771
X	0,789	0,793	0,789	0,792	0,800	0,779	0,778	0,791	0,796	0,784	0,771

## BIOTITE



X = K

Y = Mg, Ti, Fe, Al(vi), Ca, Na, Mn, Cr

Z = Si<sup>4+</sup>, Al(IV)

Base oxygène 11

Echantillon	M169b	M169b	M169b	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d
n° analyse	4-3	4-4	8-1	2-4	3-3	3-5	4-3	7-1	7-2	7-3	9-3
roche	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	-300	-300	-300	-100	-100	-100	-100	-100	-100	-100	-100

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	36,54	36,44	36,14	36,14	36,48	36,21	36,13	36,21	35,96	36,16	36,26
TiO <sub>2</sub>	1,74	1,86	1,47	2,95	1,56	1,82	1,74	1,64	1,50	1,45	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,55	17,06	16,54	15,92	16,95	16,55	16,88	16,72	17,02	17,13	16,54
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,23	21,40	22,38	22,26	22,07	22,85	21,84	22,49	22,01	22,30	21,75
MnO	0,28	0,29	0,42	0,38	0,31	0,37	0,44	0,34	0,34	0,34	0,35
MgO	8,93	8,65	8,40	8,34	8,72	8,67	8,75	8,36	8,60	8,51	8,86
CaO	0,00	0,02	0,06	0,01	0,08	0,06	0,36	0,03	0,23	0,00	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,02	0,05	0,05	0,05	0,11	0,11	0,10	0,04	0,07	0,08	0,06
K <sub>2</sub> O	8,08	8,02	7,72	7,92	7,70	7,83	7,36	7,97	7,64	8,01	7,96
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,02	0,06	0,02	0,04	0,04	0,05
TOTAL	94,41	93,79	93,22	94,00	94,03	94,50	93,65	93,83	93,40	94,03	93,64

### Formule structurale

Si	2,824	2,821	2,831	2,812	2,823	2,806	2,806	2,821	2,805	2,808	2,822
Al (IV)	1,075	1,071	1,082	1,015	1,086	1,088	1,092	1,083	1,107	1,107	1,076
Ti	0,101	0,108	0,087	0,173	0,091	0,106	0,102	0,096	0,088	0,085	0,102
Z	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al (VI)	0,433	0,486	0,445	0,444	0,460	0,423	0,452	0,453	0,458	0,460	0,441
Mg	1,029	0,999	0,981	0,967	1,006	1,002	1,013	0,971	1,001	0,986	1,028
Mn	0,018	0,019	0,028	0,025	0,020	0,024	0,029	0,022	0,022	0,022	0,023
Ca	0,000	0,001	0,005	0,001	0,007	0,005	0,030	0,003	0,019	0,000	0,005
Fe	1,437	1,386	1,466	1,448	1,428	1,481	1,419	1,465	1,436	1,448	1,416
Na	0,004	0,007	0,008	0,008	0,016	0,017	0,015	0,007	0,010	0,012	0,010
Cr	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002	0,004	0,001	0,002	0,002	0,003
Y	2,923	2,899	2,936	2,895	2,940	2,953	2,961	2,922	2,948	2,931	2,926
K	0,797	0,792	0,772	0,786	0,760	0,774	0,730	0,792	0,761	0,794	0,791
X	0,797	0,792	0,772	0,786	0,760	0,774	0,730	0,792	0,761	0,794	0,791

Echantillon	M169d	M169e	M169f	M169f	M169f
n° analyse	14-4	7-1	5-1	7-4	8-2
roche	granod	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-100	-50	-15	-15	-15

### Analyse chimique Wt%

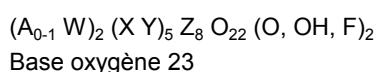
SiO <sub>2</sub>	35,53	36,15	33,06	33,43	35,54
TiO <sub>2</sub>	1,40	1,09	1,57	1,14	1,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,22	15,82	15,89	15,99	16,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,22	22,71	26,27	25,69	22,33
MnO	0,45	0,34	0,43	0,36	0,25
MgO	8,45	8,92	8,56	8,81	8,37
CaO	0,10	0,16	0,22	0,15	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,14	0,02	0,07	0,12	0,14
K <sub>2</sub> O	7,71	7,66	5,12	5,77	7,74
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09	0,07	0,06	0,03	0,06
TOTAL	93,30	92,92	91,24	91,49	91,84

### Formule structurale

Si	2,802	2,848	2,688	2,708	2,833
Al (IV)	1,115	1,087	1,216	1,222	1,086
Ti	0,083	0,065	0,096	0,069	0,081
Z	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
Al (VI)	0,393	0,381	0,306	0,305	0,419
Mg	0,994	1,047	1,038	1,064	0,995
Mn	0,030	0,023	0,029	0,024	0,017
Ca	0,008	0,013	0,019	0,013	0,004
Fe	1,531	1,496	1,786	1,741	1,489
Na	0,021	0,003	0,011	0,019	0,021
Cr	0,005	0,004	0,004	0,002	0,004
Y	2,981	2,967	3,193	3,169	2,949
K	0,775	0,770	0,531	0,596	0,787
X	0,775	0,770	0,531	0,596	0,787



## AMPHIBOLE



A = Na, K

W = Mg, Ca, Na

X = Fe<sup>2+</sup>, Mn, Mg, Ti

Y = Al(VI), Fe<sup>3+</sup>

Z = Si, Al(IV)

Echantillon	M39d	M39d	M39d	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c	M39c
n° analyse	4-7	2-7	2-10	1-1	1-2	1-6	1-13	1-14	2-7	3-2	3-3
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre
distance (cm)	150	150	150	100	100	100	100	100	100	100	100

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	38,59	40,97	39,38	39,94	41,68	41,57	41,89	41,28	40,11	41,20	40,80
TiO <sub>2</sub>	0,59	0,45	0,66	0,55	0,28	0,40	0,32	0,51	0,51	0,35	0,49
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,06	12,65	13,66	13,45	13,28	12,25	12,05	12,42	13,32	12,98	12,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,34	23,29	23,78	23,86	22,11	23,06	22,87	23,07	23,50	22,73	23,06
MnO	0,20	0,22	0,20	0,29	0,21	0,28	0,24	0,23	0,24	0,19	0,26
MgO	4,91	5,33	4,77	4,83	5,65	5,56	5,83	5,29	5,12	5,38	5,39
CaO	11,71	11,96	11,94	11,83	12,04	11,92	12,06	11,97	11,52	11,74	11,88
Na <sub>2</sub> O	0,95	0,88	0,87	0,80	0,87	0,86	0,80	0,91	1,06	0,97	1,11
K <sub>2</sub> O	1,69	1,32	1,88	1,73	1,21	1,33	1,23	1,36	1,59	1,38	1,33
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,06	0,05	0,11	0,01	0,02	0,04	0,10	0,04	0,07	0,06
TOTAL	95,10	97,14	97,19	97,37	97,34	97,25	97,32	97,13	97,02	96,99	97,11

### Formule structurale

Si	6,216	6,402	6,205	6,268	6,439	6,474	6,506	6,444	6,299	6,423	6,380
Al (IV)	1,784	1,598	1,795	1,732	1,561	1,526	1,494	1,556	1,701	1,577	1,620
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,696	0,732	0,742	0,756	0,857	0,723	0,710	0,729	0,764	0,807	0,725
Mg	1,080	1,164	1,041	1,034	1,252	1,225	1,278	1,187	1,084	1,181	1,195
Fe <sub>total</sub>	3,145	3,043	3,133	3,132	2,857	3,004	2,970	3,011	3,086	2,963	3,015
Ti	0,072	0,053	0,078	0,065	0,032	0,047	0,037	0,060	0,061	0,041	0,057
Cr	0,007	0,007	0,006	0,013	0,002	0,002	0,005	0,012	0,005	0,008	0,008
X+Y	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Mg	0,100	0,079	0,080	0,095	0,049	0,066	0,073	0,043	0,115	0,070	0,061
Ca	1,900	1,921	1,920	1,905	1,951	1,934	1,927	1,957	1,885	1,930	1,939
W	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Ca	0,121	0,082	0,096	0,084	0,042	0,054	0,079	0,044	0,053	0,031	0,051
Na	0,295	0,268	0,267	0,243	0,261	0,260	0,240	0,274	0,323	0,293	0,335
K	0,346	0,263	0,378	0,346	0,239	0,264	0,244	0,271	0,318	0,275	0,265
A	0,763	0,612	0,740	0,672	0,542	0,579	0,563	0,590	0,694	0,599	0,652
Nom	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Hbl	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Prg

Echantillon	M39c	M39c	M39c	M39c	M169a	M169a	M169b	M169b	M169b
n° analyse	3-5	3-7	4-3	5-2	11-2	11-3	4-1	4-2	5-1
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	100	100	100	100	-400	-400	-300	-300	-300

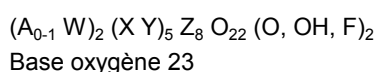
### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	39,76	40,69	41,33	40,68	46,55	45,86	46,24	45,88	46,26
TiO <sub>2</sub>	0,58	0,50	0,33	0,43	0,82	0,90	0,96	0,96	0,94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,49	12,98	12,71	13,33	6,94	7,72	7,38	7,79	7,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,63	23,21	23,30	22,72	19,43	19,16	20,10	20,01	19,93
MnO	0,16	0,24	0,22	0,27	0,47	0,59	0,72	0,63	0,56
MgO	4,93	5,23	5,47	5,47	9,30	9,00	8,87	8,77	8,96
CaO	11,73	11,94	11,82	12,15	11,78	11,93	11,40	11,60	11,69
Na <sub>2</sub> O	1,03	0,97	0,94	0,94	0,87	1,03	1,01	0,99	0,89
K <sub>2</sub> O	1,71	1,44	1,32	1,37	0,57	0,66	0,65	0,69	0,68
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,04	0,09	0,03	0,05	0,03	0,04	0,03	0,02	0,03
TOTAL	97,07	97,31	97,47	97,40	96,76	96,87	97,36	97,35	97,31

### Formule structurale

Si	6,254	6,355	6,427	6,331	7,091	6,990	7,030	6,980	7,032
Al (IV)	1,746	1,645	1,573	1,669	0,909	1,010	0,970	1,020	0,968
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,756	0,744	0,758	0,775	0,337	0,376	0,353	0,378	0,351
Mg	1,061	1,153	1,171	1,213	2,090	2,044	1,977	1,964	2,004
Fe <sub>total</sub>	3,109	3,032	3,030	2,957	2,476	2,442	2,556	2,546	2,534
Ti	0,068	0,059	0,038	0,050	0,094	0,103	0,110	0,110	0,107
Cr	0,005	0,011	0,004	0,006	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004
X+Y	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000	4,971	5,000	5,000	5,000
Mg	0,096	0,065	0,096	0,055	0,023	0,000	0,033	0,025	0,026
Ca	1,904	1,935	1,904	1,945	1,922	1,948	1,858	1,891	1,904
W	2,000	2,000	2,000	2,000	1,945	1,948	1,891	1,915	1,930
Ca	0,073	0,063	0,066	0,081	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,314	0,293	0,283	0,282	0,257	0,304	0,299	0,291	0,263
K	0,344	0,288	0,262	0,273	0,111	0,129	0,125	0,135	0,133
A	0,731	0,643	0,611	0,636	0,368	0,433	0,424	0,426	0,396
Nom	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Prg	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl

## AMPHIBOLE



A = Na, K

W = Mg, Ca, Na

X = Fe<sup>2+</sup>, Mn, Mg, Ti

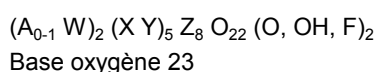
Y = Al(VI), Fe<sup>3+</sup>

Z = Si, Al(IV)

Echantillon	M169b	M169b	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d	M169d
n° analyse	9-7	9-8	2-1	2-2	2-3	3-1	3-6	4-1	4-2	4-4	4-5
roche	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod	granod
distance (cm)	-300	-300	-100	-100	-100	-100	-100	-100	-100	-100	-100
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	46,61	47,63	44,40	44,92	44,89	44,87	47,11	47,67	48,99	48,00	48,57
TiO <sub>2</sub>	0,46	0,40	1,86	1,85	1,84	1,42	0,86	0,43	0,38	0,54	0,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,99	6,86	8,85	8,63	8,43	8,30	6,31	6,83	5,33	6,18	5,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,71	19,22	19,26	18,90	18,70	19,42	18,71	19,04	18,48	18,68	18,66
MnO	0,52	0,52	0,55	0,62	0,52	0,56	0,53	0,56	0,57	0,55	0,58
MgO	9,00	9,46	8,51	8,91	9,07	8,88	9,66	9,55	10,41	9,94	10,26
CaO	11,98	11,95	11,80	11,71	11,69	11,71	12,40	12,01	12,02	12,10	12,09
Na <sub>2</sub> O	0,77	0,78	1,06	1,16	1,11	1,05	0,80	0,74	0,72	0,75	0,78
K <sub>2</sub> O	0,63	0,51	0,86	0,79	0,76	0,71	0,52	0,53	0,50	0,48	0,48
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,03	0,05	0,26	0,11
TOTAL	97,71	97,37	97,20	97,52	97,07	96,96	96,94	97,39	97,46	97,50	97,74
<b>Formule structurale</b>											
Si	7,034	7,182	6,774	6,810	6,828	6,854	7,146	7,183	7,346	7,218	7,278
Al (IV)	0,966	0,818	1,226	1,190	1,172	1,146	0,854	0,817	0,654	0,782	0,722
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,456	0,402	0,364	0,353	0,340	0,348	0,275	0,395	0,287	0,313	0,273
Mg	2,001	2,126	1,936	2,013	2,058	2,003	2,185	2,144	2,328	2,228	2,292
Fe <sub>total</sub>	2,488	2,423	2,457	2,396	2,379	2,481	2,374	2,398	2,317	2,349	2,338
Ti	0,053	0,045	0,213	0,211	0,210	0,163	0,098	0,048	0,043	0,062	0,063
Cr	0,003	0,003	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,006	0,031	0,014
X+Y	5,000	5,000	4,975	4,977	4,993	5,000	4,937	4,990	4,981	4,983	4,980
Mg	0,024	0,001	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca	1,937	1,930	1,929	1,903	1,906	1,917	2,000	1,939	1,932	1,949	1,942
W	1,961	1,930	1,929	1,903	1,906	1,937	2,000	1,939	1,932	1,949	1,942
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,227	0,229	0,312	0,341	0,328	0,310	0,236	0,217	0,211	0,220	0,226
K	0,121	0,098	0,168	0,152	0,147	0,139	0,101	0,102	0,095	0,093	0,092
A	0,348	0,327	0,480	0,493	0,476	0,448	0,352	0,319	0,306	0,313	0,318
Nom	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl

Echantillon	M169d	M169d	M169d	M169d	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e
n° analyse	6-2	10-1	10-2	14-3	1-4	1-5	1-6	1-8	2-1	2-2	4-4
roche	granod	granod	granod	granod	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-100	-100	-100	-100	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	45,58	45,67	45,87	48,81	46,56	48,25	48,09	47,38	43,32	45,08	44,70
TiO <sub>2</sub>	1,42	1,21	1,55	0,37	0,54	0,17	0,16	0,46	1,36	0,93	1,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,80	8,04	7,98	5,41	6,84	5,98	5,90	5,69	9,09	8,19	8,36
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,45	19,76	18,62	18,74	21,99	20,80	21,09	21,98	22,85	22,26	22,51
MnO	0,54	0,55	0,61	0,55	0,46	0,56	0,51	0,48	0,45	0,49	0,49
MgO	8,85	8,71	9,21	10,33	7,67	8,58	8,46	8,47	6,24	7,17	6,98
CaO	11,75	11,61	11,77	11,87	12,03	11,96	12,00	11,75	11,70	11,58	11,75
Na <sub>2</sub> O	0,94	1,06	0,96	0,68	0,76	0,55	0,55	0,69	1,08	0,89	0,67
K <sub>2</sub> O	0,74	0,69	0,66	0,40	0,65	0,46	0,51	0,53	1,10	0,81	0,89
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	0,04	0,02	0,07	0,02	0,04	0,04	0,02	0,03	0,02	0,04
TOTAL	97,11	97,34	97,26	97,23	97,53	97,36	97,31	97,46	97,23	97,41	97,49
<b>Formule structurale</b>											
Si	6,941	6,942	6,941	7,338	7,125	7,316	7,310	7,238	6,738	6,933	6,885
Al (IV)	1,059	1,058	1,059	0,662	0,875	0,684	0,690	0,762	1,262	1,067	1,115
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,341	0,383	0,364	0,297	0,358	0,385	0,368	0,263	0,404	0,417	0,402
Mg	2,009	1,962	2,079	2,298	1,750	1,940	1,917	1,873	1,448	1,611	1,567
Fe <sub>total</sub>	2,477	2,512	2,357	2,356	2,815	2,638	2,681	2,808	2,972	2,863	2,900
Ti	0,162	0,138	0,176	0,042	0,062	0,020	0,018	0,053	0,159	0,108	0,127
Cr	0,007	0,005	0,002	0,008	0,002	0,004	0,004	0,003	0,003	0,002	0,004
X+Y	4,996	5,000	4,978	5,000	4,986	4,987	4,989	5,000	4,987	5,000	5,000
Mg	0,000	0,012	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,056	0,000	0,032	0,036
Ca	1,917	1,891	1,908	1,912	1,973	1,943	1,955	1,923	1,950	1,908	1,939
W	1,917	1,903	1,908	1,930	1,973	1,943	1,955	1,980	1,950	1,940	1,975
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,277	0,313	0,283	0,197	0,226	0,163	0,163	0,203	0,325	0,267	0,201
K	0,144	0,134	0,128	0,077	0,128	0,090	0,099	0,103	0,217	0,159	0,174
A	0,421	0,447	0,411	0,274	0,353	0,253	0,262	0,307	0,542	0,426	0,375
Nom	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl

## AMPHIBOLE



A = Na, K

W = Mg, Ca, Na

X = Fe<sup>2+</sup>, Mn, Mg, Ti

Y = Al(VI), Fe<sup>3+</sup>

Z = Si, Al(IV)

Echantillon	M169e	M169e	M169e	M169e	M169e	M169f	M169f	M169f	M169f	M169f	M169f
n° analyse	8-3	8-4	11-1	11-2	11-3	2-7	5-5	5-6	762	10-1	10-2
roche	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-50	-50	-50	-50	-50	-15	-15	-15	-15	-15	-15

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	43,27	43,31	43,89	44,14	43,49	48,86	45,80	44,57	44,23	44,39	44,22
TiO <sub>2</sub>	1,67	1,30	1,38	0,84	1,64	0,16	0,46	0,92	0,70	0,71	0,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,71	8,95	8,88	8,90	9,02	4,66	7,28	8,21	8,06	8,49	8,39
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,54	22,98	22,63	22,82	22,40	19,33	22,03	22,53	22,28	22,49	22,67
MnO	0,51	0,50	0,56	0,45	0,45	0,48	0,46	0,48	0,46	0,51	0,42
MgO	6,06	6,22	6,60	6,64	6,49	9,81	7,72	7,14	7,39	7,21	7,14
CaO	11,35	11,54	11,64	11,78	11,74	12,43	11,97	12,04	11,75	11,72	11,69
Na <sub>2</sub> O	1,25	1,21	0,86	1,04	1,05	0,63	0,98	0,99	1,15	0,99	1,20
K <sub>2</sub> O	0,98	0,99	1,01	0,89	1,03	0,39	0,63	0,89	0,84	0,86	0,87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,05	0,03	0,00	0,04	0,03	0,01	0,03	0,03	0,04	0,05
TOTAL	97,39	97,04	97,48	97,49	97,35	96,80	97,35	97,80	96,89	97,41	97,34

### Formule structurale

Si	6,740	6,752	6,786	6,821	6,737	7,412	7,038	6,862	6,870	6,854	6,845
Al (IV)	1,260	1,248	1,214	1,179	1,263	0,588	0,962	1,138	1,130	1,146	1,155
Z	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,339	0,396	0,403	0,443	0,383	0,246	0,356	0,351	0,346	0,399	0,376
Mg	1,394	1,445	1,507	1,511	1,499	2,218	1,758	1,637	1,675	1,610	1,602
Fe <sub>total</sub>	3,067	2,997	2,926	2,949	2,902	2,452	2,831	2,901	2,894	2,905	2,934
Ti	0,196	0,152	0,161	0,097	0,191	0,018	0,053	0,106	0,081	0,082	0,081
Cr	0,004	0,006	0,003	0,000	0,005	0,004	0,002	0,004	0,004	0,005	0,006
X+Y	5,000	4,996	5,000	5,000	4,980	4,938	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
Mg	0,014	0,000	0,014	0,018	0,000	0,000	0,011	0,000	0,036	0,049	0,045
Ca	1,894	1,928	1,928	1,950	1,947	2,000	1,970	1,986	1,955	1,940	1,939
W	1,908	1,928	1,942	1,968	1,947	2,000	1,981	1,987	1,991	1,989	1,984
Ca	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,378	0,366	0,258	0,311	0,316	0,185	0,292	0,297	0,348	0,296	0,361
K	0,195	0,196	0,199	0,176	0,203	0,076	0,123	0,175	0,167	0,170	0,171
A	0,573	0,562	0,457	0,486	0,519	0,281	0,416	0,472	0,514	0,466	0,532
Nom	Fe-Ed	Fe-Ed	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Ed	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Ed	Fe-Hbl	Fe-Ed

Echantillon	M169g	M169g	M169g
n° analyse	2-9	7-2	7-4
roche	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-5	-5	-5

### Analyse chimique Wt%

SiO <sub>2</sub>	42,00	42,62	43,81
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,26	0,17
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,07	10,09	10,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,14	25,55	24,15
MnO	0,56	0,49	0,33
MgO	4,54	4,73	5,49
CaO	11,49	11,49	11,77
Na <sub>2</sub> O	1,13	1,04	0,86
K <sub>2</sub> O	0,95	0,83	0,83
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,02
TOTAL	97,02	97,12	97,47

### Formule structurale

Si	6,615	6,705	6,795
Al (IV)	1,385	1,295	1,205
Z	8,000	8,000	8,000
Al (VI)	0,669	0,577	0,631
Mg	1,005	1,027	1,214
Fe <sub>total</sub>	3,311	3,362	3,132
Ti	0,012	0,031	0,020
Cr	0,003	0,004	0,003
X+Y	5,000	5,000	5,000
Mg	0,062	0,082	0,055
Ca	1,938	1,918	1,945
W	2,000	2,000	2,000
Ca	0,001	0,019	0,012
Na	0,346	0,318	0,257
K	0,191	0,166	0,164
A	0,538	0,503	0,433
Nom	Fe-Hbl	Fe-Hbl	Fe-Hbl

## PYROXENE

W (X Y) Z<sub>2</sub> O<sub>6</sub>  
Base oxygène 6

W = Na, Ca, Fe<sup>2+</sup>, Mg  
Y = Al(VI), Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

X = Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn, Ca, Ni  
Z = Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al(IV)

Echantillon	M39d	M39d	M39c	M39c	M39b	M39b	M39b	M39a	M39a	M39a	M39a
n° analyse	3-7	3-8	5-8	5-9	1-4	4-4	4-5	5-2	10-2	10-3	11-1
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk
distance (cm)	150	150	100	100	15	15	15	5	5	5	5
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	48,89	49,69	49,56	48,50	49,75	49,52	49,73	49,57	49,85	49,53	49,80
TiO <sub>2</sub>	0,26	0,05	0,26	0,32	0,26	0,01	0,02	0,06	0,06	0,10	0,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,57	0,99	1,69	2,89	1,71	0,09	0,06	0,34	0,41	0,46	0,44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27	1,14	0,35	1,75	1,64	2,45	1,73	0,57	0,91	0,99	0,60
FeO	16,26	16,32	16,18	15,07	13,42	16,44	16,60	21,06	20,62	20,92	20,35
MnO	0,46	0,37	0,44	0,47	0,30	0,45	0,58	0,82	0,81	0,75	0,81
MgO	6,81	7,40	7,25	6,82	8,38	6,51	6,42	4,57	4,71	4,69	4,94
CaO	22,78	22,45	22,93	23,15	23,83	23,85	23,73	22,30	22,46	22,07	22,26
Na <sub>2</sub> O	0,12	0,13	0,10	0,16	0,09	0,02	0,09	0,16	0,23	0,20	0,23
K <sub>2</sub> O	0,02	0,07	0,03	0,06	0,04	0,02	0,01	0,00	0,00	0,02	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,04	0,07	0,04	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,03
BaO					0,09	0,10	0,09				
TOTAL	98,50	98,66	98,88	99,22	99,55	99,48	99,11	99,47	100,09	99,76	99,53
<b>Formule structurale</b>											
Si	1,941	1,965	1,951	1,905	1,933	1,962	1,975	1,987	1,984	1,979	1,988
Al (IV)	0,051	0,034	0,049	0,086	0,060	0,004	0,003	0,011	0,016	0,021	0,011
Z	1,992	1,998	2,000	1,991	1,992	1,966	1,978	1,998	2,000	2,000	1,998
Al (VI)	0,022	0,012	0,030	0,048	0,019	0,000	0,000	0,005	0,003	0,001	0,010
Cr	0,002	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001	0,001
Fe <sup>3+</sup>	0,038	0,034	0,011	0,052	0,048	0,073	0,052	0,017	0,027	0,030	0,018
Ti	0,008	0,002	0,008	0,009	0,008	0,000	0,001	0,002	0,002	0,003	0,002
Y	0,070	0,049	0,050	0,110	0,076	0,074	0,054	0,025	0,032	0,034	0,031
Fe <sup>2+</sup>	0,529	0,520	0,520	0,489	0,436	0,545	0,551	0,685	0,669	0,673	0,659
Mg	0,395	0,421	0,416	0,395	0,486	0,384	0,380	0,265	0,273	0,268	0,285
Mn	0,015	0,013	0,015	0,016	0,010	0,015	0,019	0,028	0,027	0,025	0,027
X	0,939	0,954	0,950	0,900	0,932	0,944	0,951	0,977	0,969	0,967	0,972
Mg	0,008	0,016	0,010	0,004	0,000	0,000	0,000	0,008	0,007	0,011	0,009
Na	0,010	0,010	0,008	0,012	0,007	0,002	0,007	0,013	0,018	0,016	0,018
Ca	0,990	0,990	0,992	0,988	0,993	0,998	0,993	0,987	0,982	0,984	0,982
Fe <sup>2+</sup>	0,011	0,019	0,013	0,006	0,000	0,000	0,000	0,021	0,017	0,027	0,020
W	1,019	1,035	1,023	1,010	0,999	1,000	1,000	1,029	1,024	1,037	1,029
% En	21	22	22	21	25	19	19	14	14	14	15
% Fs	30	30	29	29	25	31	31	38	37	38	37
% Wo	49	48	50	50	50	50	50	48	48	48	48

## PYROXENE

W (X Y) Z<sub>2</sub> O<sub>6</sub>  
Base oxygène 6

W = Na, Ca, Fe<sup>2+</sup>, Mg  
Y = Al(VI), Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

X = Fe<sup>2+</sup>, Mg, Mn, Ca, Ni  
Z = Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al(IV)

Echantillon	M169e	M169e	M169e	M169f	M169f	M169g	M169g	M169g	M169g	M169g	M169g
n° analyse	1-7	4-1	6-2	2-2	2-4	2-1	2-2	2-3	2-4	4-1	4-2
roche	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	-50	-50	-50	-15	-15	-5	-5	-5	-5	-5	-5
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	51,32	51,57	51,73	50,30	50,16	49,41	50,23	49,90	53,42	52,28	52,54
TiO <sub>2</sub>	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,09	0,01	0,09	0,01	0,02	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,13	0,13	0,11	0,13	0,41	0,14	0,46	0,21	0,09	0,08
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,00	0,44	2,35	2,73	0,66	0,61	0,50	0,49	0,00	0,00
FeO	16,01	16,69	15,61	14,00	13,63	21,58	20,93	21,25	7,18	13,30	12,22
MnO	0,77	0,64	0,70	0,77	0,70	0,88	0,86	0,80	0,28	0,48	0,55
MgO	7,97	7,56	8,21	8,10	8,05	4,21	4,92	4,91	13,65	9,70	10,43
CaO	23,37	23,58	23,64	23,55	24,01	22,06	22,26	22,03	24,74	24,15	24,27
Na <sub>2</sub> O	0,09	0,08	0,14	0,15	0,11	0,19	0,21	0,14	0,07	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O	0,02	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01	0,03
BaO				0,11	0,05						
TOTAL	100,15	100,31	100,64	99,50	99,63	99,52	100,20	100,12	100,09	100,09	100,17
<b>Formule structurale</b>											
Si	1,993	2,003	1,995	1,968	1,960	1,985	1,995	1,985	1,991	2,004	2,002
Al (IV)	0,006	0,000	0,005	0,005	0,006	0,012	0,005	0,013	0,009	0,000	0,000
Z	1,999	2,003	2,000	1,974	1,966	1,997	2,000	1,997	2,000	2,004	2,002
Al (VI)	0,000	0,006	0,001	0,000	0,000	0,007	0,002	0,009	0,000	0,004	0,004
Cr	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000	0,001
Fe <sup>3+</sup>	0,013	0,000	0,013	0,069	0,080	0,020	0,018	0,015	0,014	0,000	0,000
Ti	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,003	0,000	0,003	0,000	0,001	0,000
Y	0,014	0,008	0,015	0,070	0,082	0,030	0,021	0,027	0,015	0,005	0,005
Fe <sup>2+</sup>	0,510	0,536	0,497	0,458	0,445	0,700	0,670	0,672	0,222	0,424	0,387
Mg	0,452	0,432	0,466	0,472	0,469	0,243	0,281	0,277	0,754	0,551	0,588
Mn	0,025	0,021	0,023	0,025	0,023	0,030	0,029	0,027	0,009	0,016	0,018
X	0,987	0,989	0,985	0,956	0,937	0,973	0,980	0,976	0,985	0,991	0,993
Mg	0,009	0,005	0,006	0,000	0,000	0,009	0,011	0,014	0,005	0,003	0,004
Na	0,007	0,006	0,010	0,011	0,008	0,015	0,016	0,012	0,005	0,002	0,002
Ca	0,993	0,994	0,990	0,989	0,992	0,985	0,984	0,988	0,995	0,998	0,998
Fe <sup>2+</sup>	0,010	0,007	0,007	0,000	0,000	0,025	0,025	0,034	0,001	0,002	0,003
W	1,020	1,012	1,013	1,000	1,000	1,034	1,036	1,049	1,006	1,005	1,006
% En	23	22	24	23	23	13	15	15	38	28	30
% Fs	28	28	27	27	27	39	37	38	12	22	20
% Wo	49	50	49	49	50	48	48	47	50	50	50

## GRENAT

$X_3 Y_2 (Z_3 O_{12})$

$X = Fe^{2+}, Mg, Mn, Ca, Ni$

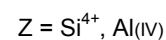
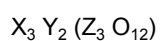
$Y = Al^{(VI)}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}$

$Z = Si^{4+}, Al^{(IV)}$

Base oxygène 12

Echantillon	M39b	M39b	M39b	M39b	M39a	M39a	M39a	M39a	M39a	M39a	M39a
n° analyse	1-3	4-1	4-2	4-3	2-2	2-3	2-4	3-3	3-4	8-1	8-2
roche	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk
distance (cm)	15	15	15	15	5	5	5	5	5	5	5
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	37,55	37,88	37,70	38,16	39,07	39,02	39,29	39,46	39,64	38,54	38,75
TiO <sub>2</sub>	0,92	0,43	0,61	0,49	0,21	0,33	0,65	0,28	0,18	0,43	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,23	18,27	17,70	18,12	20,13	20,48	19,86	21,33	21,82	18,81	18,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,07	8,49	9,20	8,35	3,02	2,79	3,60	1,60	0,80	6,78	6,80
FeO	1,64	0,53	0,09	0,35	2,86	0,94	1,22	0,65	1,07	0,88	0,62
MnO	0,39	0,54	0,62	0,57	0,31	0,49	0,28	0,20	0,09	0,51	0,48
MgO	0,14	0,08	0,17	0,11	0,04	0,00	0,02	0,03	0,10	0,03	0,03
CaO	33,26	33,23	33,17	33,21	34,47	35,94	35,46	36,25	36,30	33,77	33,83
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,03	0,01	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,02	0,00
K <sub>2</sub> O	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,07	0,06	0,12	0,02	0,04	0,03	0,04	0,01	0,07	0,07
BaO	0,11	0,08	0,08	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	101,28	99,52	99,36	99,50	100,13	100,04	100,42	99,87	100,02	99,84	99,69
<b>Formule structurale</b>											
Si	2,853	2,878	2,865	2,900	3,006	2,990	3,009	2,998	3,012	2,929	2,944
Al (IV)	0,147	0,122	0,135	0,100	-0,006	0,010	-0,009	0,002	-0,012	0,071	0,056
Z	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Al (VI)	1,396	1,514	1,450	1,522	1,831	1,839	1,801	1,909	1,966	1,613	1,611
Cr	0,003	0,004	0,004	0,007	0,001	0,002	0,002	0,002	0,001	0,004	0,004
Fe <sup>3+</sup>	0,604	0,486	0,550	0,478	0,175	0,161	0,208	0,091	0,046	0,387	0,389
Ti	0,052	0,024	0,035	0,028	0,012	0,019	0,037	0,016	0,010	0,025	0,028
Y	2,056	2,029	2,038	2,035	2,019	2,022	2,048	2,018	2,023	2,029	2,032
Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,034	0,006	0,022	0,184	0,060	0,078	0,041	0,068	0,056	0,039
Mg	0,016	0,009	0,019	0,013	0,005	0,000	0,002	0,004	0,011	0,004	0,004
Mn	0,025	0,035	0,040	0,037	0,020	0,032	0,018	0,013	0,006	0,033	0,031
Ca	2,708	2,705	2,700	2,703	2,841	2,950	2,910	2,951	2,956	2,749	2,755
X	2,750	2,783	2,766	2,775	3,050	3,042	3,008	3,009	3,041	2,842	2,829
% Andradite	50	36	44	36	9	9	12	5	2	26	26
% Grossulaire	50	62	56	63	83	88	85	93	95	70	71
% Almandin	0	2	0	1	7	2	3	1	2	2	2

## GRENAT



Base oxygène 12

Echantillon	M39a	M39a	M39a	M39a	M39a
n° analyse	9-2	11-2	11-3	12-2	12-3
roche	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk
distance (cm)	5	5	5	5	5
<b>Analyse chimique Wt%</b>					
SiO <sub>2</sub>	38,80	38,84	38,83	38,92	38,79
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,17	0,41	0,37	0,79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,64	20,41	19,30	20,47	20,10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,69	3,87	5,61	3,67	4,42
FeO	0,82	1,05	0,52	1,15	0,83
MnO	0,47	0,23	0,34	0,22	0,26
MgO	0,04	0,03	0,04	0,06	0,04
CaO	34,00	35,30	34,86	34,89	34,66
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,08	0,02	0,04	0,03	0,02
BaO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL	100,04	99,92	99,94	99,77	99,92
<b>Formule structurale</b>					
Si	2,948	2,951	2,950	2,957	2,947
Al (IV)	0,052	0,049	0,050	0,043	0,053
Z	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Al (VI)	1,617	1,779	1,679	1,790	1,747
Cr	0,005	0,001	0,002	0,002	0,001
Fe <sup>3+</sup>	0,383	0,221	0,321	0,210	0,253
Ti	0,028	0,010	0,023	0,021	0,045
Y	2,033	2,011	2,025	2,022	2,046
Fe <sup>2+</sup>	0,052	0,067	0,033	0,073	0,053
Mg	0,004	0,003	0,004	0,007	0,004
Mn	0,030	0,015	0,022	0,014	0,017
Ca	2,768	2,874	2,838	2,840	2,821
X	2,854	2,959	2,897	2,934	2,895
<b>% Andradite</b>	25	13	20	12	15
<b>% Grossulaire</b>	71	84	78	84	82
<b>% Almandin</b>	2	3	1	3	2

## WOLLASTONITE

Ca (SiO<sub>3</sub>)

---

Echantillon	M39b	M39b	M39b
n° analyse	5-4	2-18	4-5
roche	exosk	exosk	exosk
distance (cm)	15	15	15

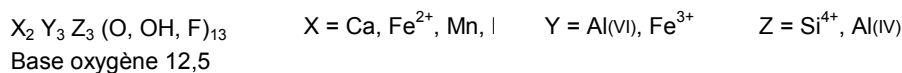
---

Analyse chimique Wt%			
SiO <sub>2</sub>	50,56	50,55	50,76
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,02	0,02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,02	0,00
FeO	0,79	0,68	0,55
MnO	0,25	0,29	0,26
MgO	0,02	0,04	0,00
CaO	47,16	47,39	47,34
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,04	0,04
K <sub>2</sub> O	0,01	0,03	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,04	0,02
BaO	0,10	0,06	0,10
TOTAL	98,93	99,16	99,11

---



## EPIDOTE



Echantillon	M40	M39c	M39c	M39c	M39c	M39b	M39b	M39a	M39a	M39a	M39a
n° analyse	5-4	2-18	4-5	4-7	5-13	5-1	11-3	4-1	4-2	4-3	5-4
roche	marbre	marbre	marbre	marbre	marbre	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk	exosk
distance (cm)	600	100	100	100	100	15	15	5	5	5	5
<b>Analyse chimique Wt%</b>											
SiO <sub>2</sub>	38,64	38,44	38,60	38,68	38,76	38,40	37,74	39,04	38,59	38,64	38,86
TiO <sub>2</sub>	0,01	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03	0,05	0,01	0,03	0,24	0,09
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31,55	27,37	28,00	29,24	29,47	29,43	27,31	31,01	28,11	27,99	29,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,80	7,86	7,27	5,62	5,44	4,91	7,76	2,81	7,11	6,63	4,91
MnO	0,04	0,05	0,07	0,07	0,04	0,05	0,01	0,02	0,01	0,02	0,05
MgO	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	0,01
CaO	24,91	23,95	23,97	24,04	24,10	23,91	24,03	24,49	23,97	24,01	24,18
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,05	0,11	0,00	0,01	0,00	0,02
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,01	0,03	0,00	0,07	0,09	0,00	0,01	0,00	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,00	0,03	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00	0,02	0,02
TOTAL	97,97	97,75	97,96	97,75	97,85	96,88	97,13	97,41	97,84	97,57	97,98
<b>Formule structurale</b>											
Si	3,002	3,120	3,108	3,078	3,075	3,067	3,089	3,045	3,106	3,108	3,066
Al (IV)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Z	3,002	3,120	3,108	3,078	3,075	3,067	3,089	3,045	3,106	3,108	3,066
Al (VI)	2,889	2,618	2,657	2,742	2,755	2,770	2,635	2,850	2,666	2,653	2,774
Fe <sup>3+</sup>	0,082	0,240	0,220	0,168	0,162	0,148	0,239	0,083	0,215	0,201	0,146
Y	2,971	2,858	2,877	2,910	2,918	2,918	2,874	2,933	2,882	2,854	2,919
Ti	0,001	0,002	0,002	0,001	0,001	0,002	0,003	0,001	0,002	0,014	0,006
Mg	0,002	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,003	0,001
Mn	0,003	0,003	0,005	0,005	0,003	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003
Ca	2,074	2,082	2,068	2,050	2,048	2,046	2,107	2,047	2,067	2,069	2,044
K	0,000	0,000	0,001	0,003	0,000	0,007	0,009	0,000	0,001	0,000	0,001
Na	0,001	0,002	0,000	0,003	0,000	0,008	0,018	0,000	0,002	0,000	0,003
Cr	0,000	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,000	0,000	0,001	0,001
X	2,079	2,090	2,075	2,064	2,052	2,066	2,137	2,051	2,071	2,075	2,053
Nom	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo

Echantillon	M39a	M39a	M39a	M39a	M169d	M169f	M169g	M169g
n° analyse	5-5	6-1	6-2	6-3	1-2	3-6	12-2	12-6
roche	exosk	exosk	exosk	exosk	granod	endosk	endosk	endosk
distance (cm)	5	5	5	5	-100	-15	-5	-5
<b>Analyse chimique Wt%</b>								
SiO <sub>2</sub>	38,75	38,64	38,42	38,82	38,22	38,35	38,07	38,28
TiO <sub>2</sub>	0,02	0,35	0,12	0,05	0,10	0,10	0,47	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,16	28,38	28,89	29,37	31,48	28,60	25,13	26,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,34	6,74	6,32	6,09	2,16	6,21	10,66	9,65
MnO	0,02	0,10	0,08	0,32	0,09	0,15	0,03	0,08
MgO	0,01	0,07	0,02	0,03	0,00	0,04	0,06	0,00
CaO	24,14	24,06	23,85	23,47	24,16	24,42	23,33	23,44
Na <sub>2</sub> O	0,01	0,01	0,01	0,00	0,07	0,02	0,01	0,04
K <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,01	0,01	0,05	0,02	0,05	0,03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03
TOTAL	97,47	98,41	97,73	98,18	96,36	97,92	97,84	97,89
<b>Formule structurale</b>								
Si	3,085	3,085	3,075	3,082	3,002	3,070	3,163	3,148
Al (IV)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Z	3,085	3,085	3,075	3,082	3,002	3,070	3,163	3,148
Al (VI)	2,736	2,671	2,726	2,749	2,914	2,698	2,460	2,545
Fe <sup>3+</sup>	0,160	0,202	0,190	0,182	0,064	0,187	0,333	0,299
Y	2,896	2,873	2,916	2,930	2,978	2,885	2,793	2,844
Ti	0,001	0,021	0,007	0,003	0,006	0,006	0,030	0,005
Mg	0,002	0,009	0,002	0,004	0,000	0,004	0,008	0,000
Mn	0,001	0,007	0,006	0,022	0,006	0,010	0,002	0,005
Ca	2,059	2,059	2,046	1,996	2,034	2,094	2,077	2,065
K	0,000	0,000	0,001	0,001	0,005	0,002	0,005	0,003
Na	0,001	0,002	0,001	0,000	0,010	0,004	0,001	0,007
Cr	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002
X	2,064	2,078	2,056	2,025	2,056	2,115	2,095	2,082
Nom	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo	Czo