

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Naturelles
présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par M. Bernard GUY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

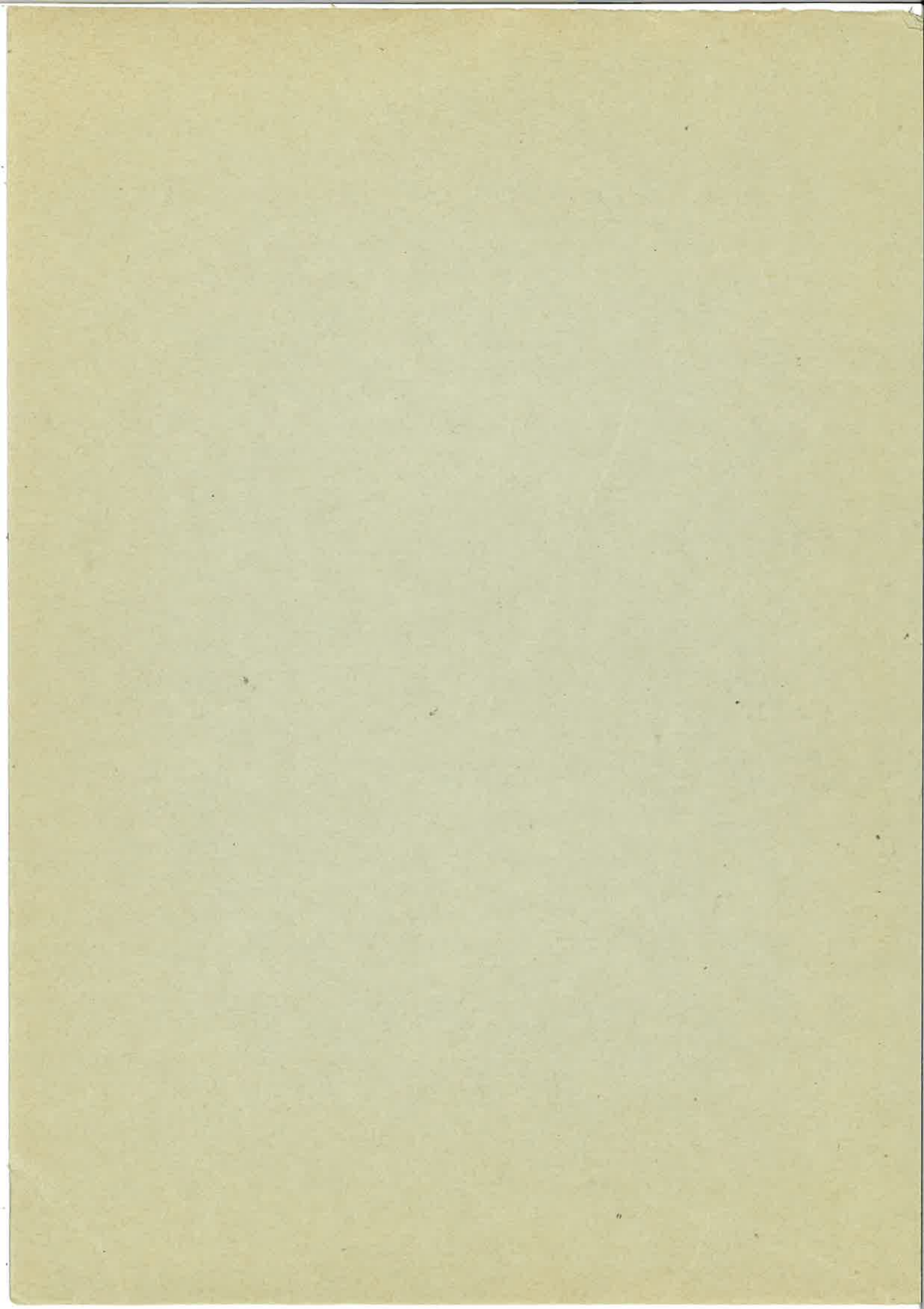
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE
COSTABONNE (PYRENEES ORIENTALES, FRANCE)
ET LA THEORIE DE LA ZONATION
METASOMATIQUE

ANNEXES TOME 1

soutenue à PARIS le 3 juin 1988

composition du jury :

Monsieur	GUITARD Gérard	Président
Messieurs	FONTEILLES Michel	Directeur de thèse, Rapporteur
	FARGUE Daniel	Rapporteur
	DE MARSILY Ghislain	Examineur
	NICOLIS Grégoire	Examineur
	SHEPPARD Simon	Examineur
	VERKAEREN Jean	Rapporteur



THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Naturelles
présentée
à l'Université Pierre et Marie Curie
- Paris 6 -

par M. Bernard GUY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE
COSTABONNE (PYRENEES ORIENTALES, FRANCE)
ET LA THEORIE DE LA ZONATION
METASOMATIQUE

ANNEXES TOME 1

soutenu à PARIS le 3 juin 1988

composition du jury :

Monsieur	GUITARD Gérard	Président
Messieurs	FONTEILLES Michel	Directeur de thèse, Rapporteur
	FARGUE Daniel	Rapporteur
	DE MARSILY Ghislain	Examineur
	NICOLIS Grégoire	Examineur
	SHEPPARD Simon	Examineur
	VERKAEREN Jean	Rapporteur

ANNEXES

PREMIERE PARTIE

LES SKARNS DE COSTABONNE

ANNEXE 1

**CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE
ET STRUCTURAL**

1. INTRODUCTION

Le texte présenté ici a été publié aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences ("Lithostratigraphie et structure de la partie inférieure de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne (Sud du Canigou, Pyrénées Orientales franco-espagnoles): conséquences métallogéniques"; M. Perrin et B. Guy, 301, II, 2, 1985, 107-114).

Il a été écrit à partir des résultats obtenus par une équipe d'élèves et chercheurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sous la responsabilité de M. Perrin.

L'étude structurale du gisement de Costabonne a été poursuivie depuis par E. Baetens en relation avec B. Laumonier (Ecole des Mines de Nancy) et les auteurs (thèse Ecole des Mines de Paris, 1988): dans ce dernier travail, l'auteur a abouti à des points de vue parfois différents de ceux qui sont exprimés ici: en particulier les relations entre marbres et roches à silicates calciques sont mieux comprises par des variations latérales d'origine sédimentaire que par la tectonique souple.

Il y a des erreurs dans la légende de la figure 1, pour les termes 4 à 8. Il faut lire: 4: niveaux ferrugineux oolithiques; 5: dolomies; 6: roches à silicates calciques; 7: grès; 8: tufs.

Quelques commentaires supplémentaires sur les roches à silicates calciques sont donnés plus loin dans l'annexe 4.

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 301, Série II, n° 2, 1985

GÉOLOGIE. — *Lithostratigraphie et structure de la partie inférieure de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne (Sud du Canigou, Pyrénées Orientales franco-espagnoles) : conséquences métallogéniques.* Note de Michel Perrin et Bernard Guy, présentée par Michel Durand-Delga.

Un travail de reconnaissance mené sur l'environnement de l'indice minéralisé de Costabonne a permis de préciser la lithostratigraphie de la partie inférieure de la série de Canaveilles sur le flanc sud du Massif du Canigou et d'identifier quatre phases majeures de déformation souple dont une importante phase antéschisteuse. Géométriquement, la minéralisation est contrôlée par des indentations de roches carbonatées dans un encaissant schisteux — structures en golfes — qui correspondent à des têtes de plis isoclinaux.

GEOLOGY. — *Lithostratigraphy and structure of the lower part of the Canaveilles series in the Costabonne mining district (South of the Canigou massif, French and Spanish eastern Pyrénées): metallogenical consequences.*

A survey of the geological surroundings of the Costabonne tungsten ore deposit has provided new lithostratigraphic data and has shown that the overall geometry of the district results from four major fold phases. The ore bodies are located within "tongues" of carbonate rocks which are surrounded by alumino-silicate rocks. Such "gulf structures" result from isoclinal folding.

INTRODUCTION. — Découvert en 1951 [1], le skarn à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales) a fait l'objet dans les années récentes de plusieurs travaux sur les plans minéralogique, géochimique et métallogénique ([2], [3], [4]). Toutefois, s'il existe sur le plan structural des travaux de qualité à l'échelle régionale ([5], [6], [7]), aucune étude détaillée n'est venue jusqu'à présent, au plan local, préciser les données de base fournies par les reconnaissances du B.R.G.M. ([8], [9]), et par G. Guitard et P. Laffitte [10].

Les éléments exposés ci-dessous résument les observations effectuées dans l'environnement immédiat du gisement et au Sud de celui-ci sur le versant espagnol. Appuyé sur une cartographie au 1/10 000, ce travail a permis notamment de préciser l'individualité stratigraphique des différents horizons calcaires et dolomitiques qui s'intercalent dans la partie inférieure de la série de Canaveilles, et qui piègent la minéralisation, et d'identifier les phases majeures de déformations souples qui permettent de rendre compte de la géométrie d'ensemble.

LITHOSTRATIGRAPHIE. — (a) *Situation géologique d'ensemble* (pl. I). — Les minéralisations en scheelite sont liées aux roches granitiques du batholite de Costabonne qui, sur le versant sud du massif du Canigou, est intrusif dans la partie basale de la série de Canaveilles, réputée cambrienne [11]. Cette série, essentiellement grésopélitique, se présente pour l'essentiel comme un monoclinale de schistosité à fort pendage sud, qui repose en contact tectonique sur des gneiss, œillés ou non, se rattachant au moins en partie au groupe G_1 défini par Guitard [5]. Elle est affectée par un métamorphisme régional épi à mésozonal et localement par un métamorphisme de contact lié au batholite ([3], [5], [10]). Les corps minéralisés se développent principalement dans des niveaux de calcaires et de dolomies, intercalés stratigraphiquement dans la série.

(b) *Colonne lithostratigraphique* (fig. 1). — En s'aidant de la cartographie et en annulant certains redoublements liés à la présence locale de plis couchés, il est possible de reconstituer une succession lithostratigraphique cohérente qui montre de bas en haut, au-dessus des gneiss G_1 :

1. Un faisceau carbonaté, dit de Costabonne, constitué de calcaires en petits bancs, alternativement pluricentimétriques et pluridécimétriques, puis de calcaires blancs cristallins rubanés (présence de minces passées graphiteuses noires). L'ensemble est fortement envahi par de la dolomie.

2. Un niveau de roches à silicates calciques, dures et compactes (barre de Fra Joan), qui montrent des lits millimétriques à centimétriques rouges, vert-clair et vert-sombre ou blancs, donnant à la roche un aspect rubané caractéristique. Dans le secteur d'étude, ces roches constituent un repère de choix, même si leur origine prête à discussion (roches transformées par métasomatose de diffusion voire de percolation).

3. Un ensemble de micaschistes qui contiennent des passées gréseuses millimétriques dans la partie inférieure et qui deviennent ensuite plus fins et plus homogènes. A la partie supérieure, on observe des micaschistes clairs contenant des plagioclases et montrant quelques intercalations décimétriques de grès et de roches à silicates calciques.

4. Un deuxième faisceau carbonaté, dit de La Balmeta, qui montre à la base des faciès caractéristiques : calcaires en plaquettes gris-blanchâtre alternant avec de minces lits de roches à silicates calciques puis de grès jaunâtres dolomitiques, et enfin avec des bancs pluridécimétriques de dolomie jaunâtre. On observe au-dessus des calcaires blancs cristallins, à rubanement graphiteux, analogues à ceux du faisceau de Costabonne, et de la dolomie. Deux niveaux ferrugineux oolitiques s'observent localement au sommet de l'ensemble (col 1910).

5. Un deuxième ensemble de micaschistes, à passées gréseuses centimétriques à décimétriques. Une passée de tuf à ocelles de plagioclases est présente localement à la base. Au sommet apparaissent des intercalations de grès beiges et un niveau de quartzite gris-noir.

6. Un troisième faisceau carbonaté, caractérisé à la base par une alternance de bancs calcaires décimétriques, de grès beiges et de micaschistes. Des calcaires gris bleuté à pâte fine homogène apparaissent au-dessus.

La partie de la série de Canaveilles située au-dessus de l'ensemble 6 n'a pas fait l'objet d'un examen de détail. Elle est caractérisée par des micaschistes montrant quelques passées pyriteuses très noires et par un quatrième faisceau carbonaté. On passe ensuite à la série de Jujols, d'âge ordovicien [11].

(c) *Discussion.* — Dans le secteur étudié, l'apparente obliquité des couches du faisceau de Costabonne et de la barre de Fra Joan sur le contact avec les gneiss G_1 , souligne la nature tectonique des relations qui existent entre ces derniers et la série décrite. Les relations originelles entre ces deux ensembles ne peuvent donc pas être précisées.

La présence au sein de la série elle-même de certains niveaux bien caractéristiques (roches à silicates calciques massives de la barre de Fra Joan, alternances de la base du faisceau de la Balmeta à lits centimétriques de silicates calciques, grès beiges et quartzites noirs de la base de l'ensemble 6), nous conduit à penser qu'au moins les trois premiers faisceaux carbonatés individualisés correspondent à trois horizons stratigraphiques différents et non à la répétition tectonique d'une même formation. Les tufs à ocelles feldspathiques, présents à la base de l'ensemble 5, constituent également un repère stratigraphique utilisable localement.

TECTONIQUE. — Il est possible de rendre compte de l'architecture du secteur étudié, notamment à l'échelle cartographique, par le jeu de quatre phases tectoniques majeures. Des phases tardives d'importance apparemment très mineure ont également été reconnues. Il n'en sera pas fait mention ici. Le tableau précise le style des phases majeures et l'orientation de leurs éléments structuraux définie à une rotation d'ensemble près (puisque notre étude d'un secteur d'extension limitée ne permet ni de mettre en évidence, ni d'exclure un éventuel basculement tardif d'ensemble).

La phase 1 n'est mise en évidence que de manière indirecte : les diagrammes montrent une dispersion systématique des axes A_2 et A_3 dans leur plan de schistosité, ce qui nous

EXPLICATIONS DES PLANCHES

Planche I

Fig. 1. — Succession lithostratigraphique observée. 1, gneiss de type G_1 ; 2, calcaire; 3, calcaire à silex; 4, dolomie; 5, roche à silicates calciques; 6, grès; 7, tufs; 8, niveaux ferrugineux oolitiques.

Fig. 1. — *Observed lithostratigraphic succession.*

Fig. 2. — Coupe interprétative entre le pic de Costabonne et le col 1910. Même légende que la planche II. L'encadré correspond à la zone du gisement.

Fig. 2. — *Cross-section between the peak of Costabonne and the 1910 pass.*

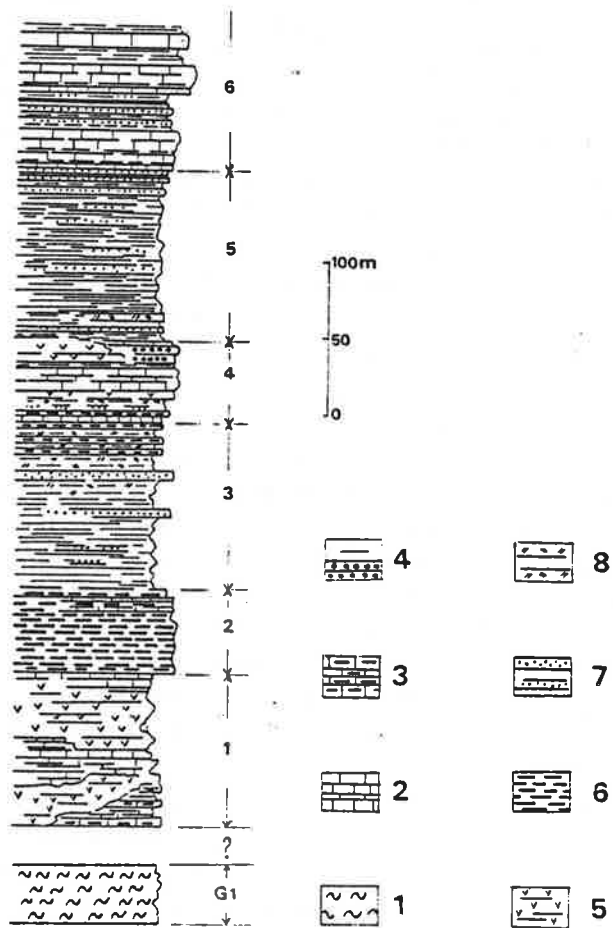


Fig. 1

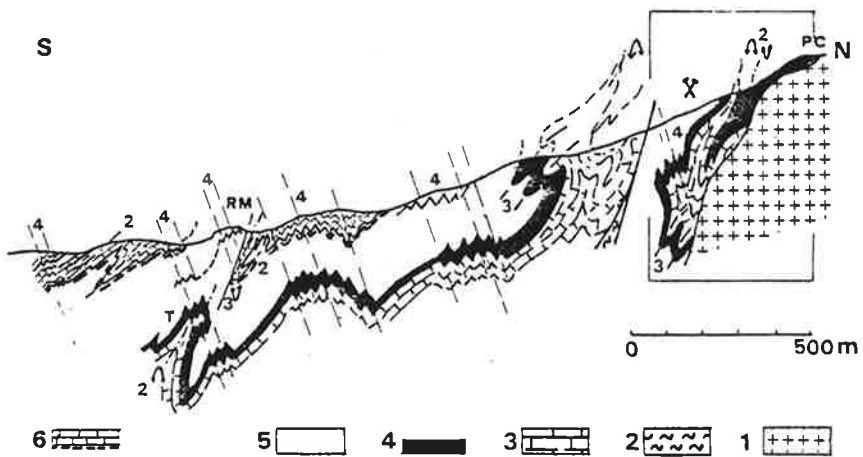
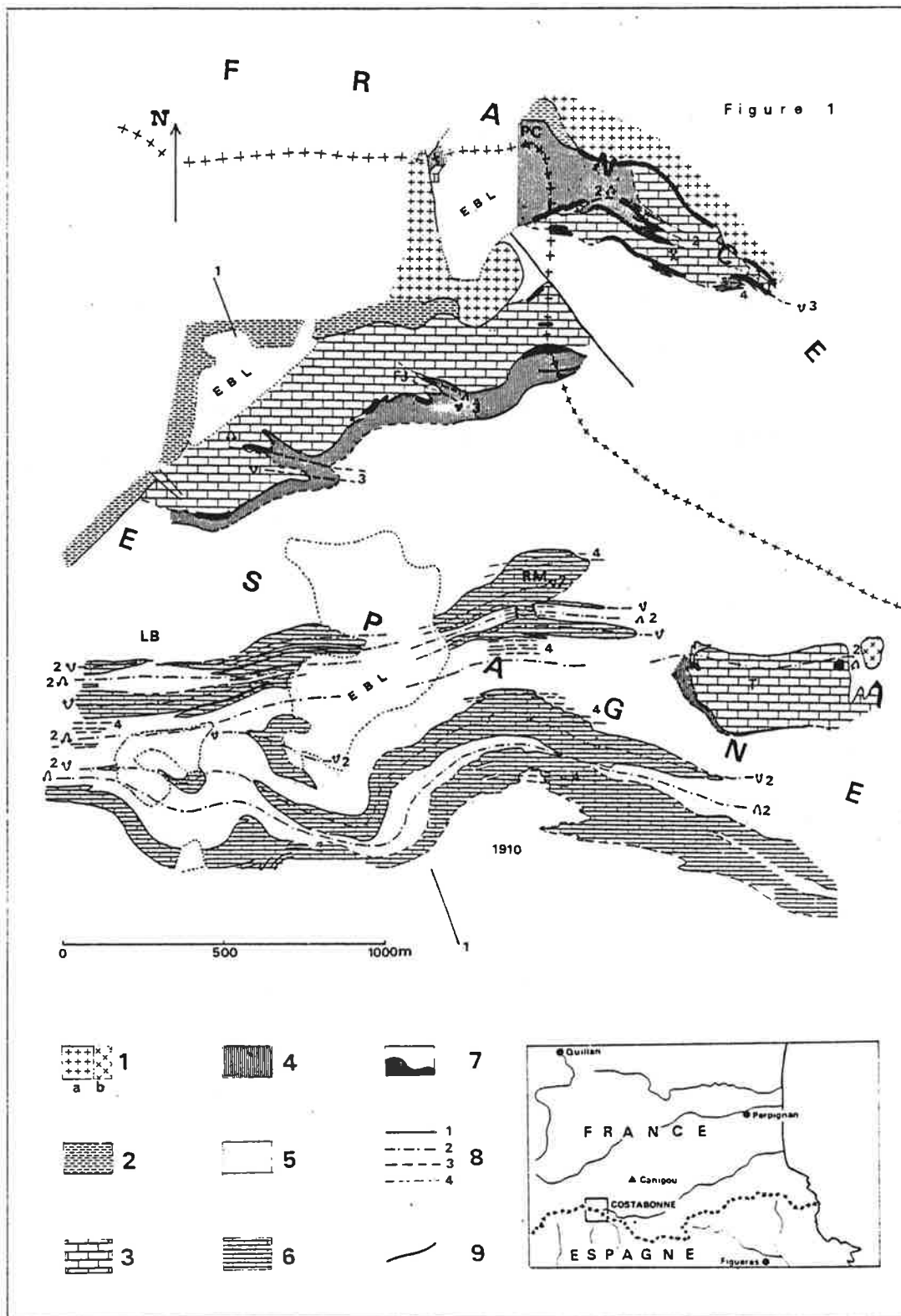


Fig. 2



C. R. Acad. Sc. Paris, t. 301, Série II, n° 2, 1985

Planche II

Schéma structural de l'environnement géologique du gîte de Costabonne.

1, a, granite de Costabonne; b, granite à deux micas de Turon. 2, gneiss de type G₁. 3, faisceau de Costabonne. 4, roches à silicates calciques de la barre de Fra Joan. 5, micaschistes. 6, faisceau de la Balmeta. 7, skarn à scheelite. 8, traces des plans axiaux des phases souples. 9, failles. EBL, éboulis; C.L.B., Collada de la Balmeta; L.B., La Balmeta; P.C., Pic de Costabonne; R.M., Roca de la Merced; T., Turon; X, gisement.

Structural sketch of the surroundings of the Costabonne ore deposit.

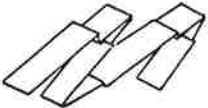

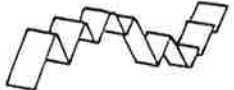
fait envisager la présence d'une phase antéschisteuse 1 en plis ouverts. Cette hypothèse est compatible avec les données existantes sur la structure du massif du Canigou ([5], [6]).

La phase 2, majeure, induit des plis isoclinaux synschisteux à toutes les échelles. Les structures cartographiques correspondantes montrent une vergence N, conforme à la structure d'ensemble du Canigou. On observe du N au S (*pl. I, fig. 2* et *pl. II*) : un anticlinal au niveau du gisement qui explique une quasi fermeture de celui-ci vers le haut, un synclinorium au niveau de la Roca de la Merced, un anticlinal qui se suit depuis la Collada de la Balmeta à l'Ouest jusque dans le secteur de Turon à l'Est où il fait réapparaître en boutonnière les calcaires et dolomies de Costabonne.

La phase 3, coaxiale de 2, induit des plis à charnière ronde, légèrement plus ouverts que les plis 2, déterminant des structures cartographiques à vergence S, de dimension hectométrique, qui reprennent éventuellement les structures 2. La phase 3 est responsable de la fermeture du gisement vers le bas (*pl. I, fig. 2*) ainsi que des plis serrés observables au S de Fra Joan, qui correspondent à la même structure, décalée par le décrochement de la crête frontière.

La phase 4 induit des plis en chevrons, à vergence N, pratiquement sans flanc court, qui ne perturbent la série que très localement. Les zones de charnière forment des couloirs

TABLEAU
Phases tectoniques d'importance cartographique.
Fold phases inducing mapping structures.

	Axe	Plan axial	Style	Sud	Nord
Phase 1	N-S à NW-SE	Redressé	Plis ouverts		
Phase 2	E-W plongement variable (effet de la phase 1)	80 S 50	Plis isoclinaux synschisteux Vergence N		
Phase 3	70 à 90 avec plongement variable (effet de la phase 1)	80 à 100 S 65	Plis à charnière ronde Vergence S Schistosité de fracture discrète associée.		
Phase 4	70 à 100 E 0 à 30	Direction moyenne 100 subvertical à fort plongement N ou S	Chevrons, flancs courts peu développés. Vergence N. Schistosité de strain slip en éventail.		

de largeur infrahectométrique le long desquels la série est globalement horizontalisée et où elle apparaît en relief par le jeu de l'érosion.

Si l'on excepte des laminages affectant localement les flancs des structures 2, seuls deux accidents cassants majeurs s'observent dans le secteur d'étude : le contact de la série avec les gneiss G_1 et le décrochement senestre de la crête frontière qui décale le faisceau de Costabonne.

L'identification précise des phases majeures reconnues à Costabonne avec les phases décrites en d'autres points du massif du Canigou par d'autres équipes ([6], [7]), passe par un travail de confrontation systématique sur le terrain et est donc actuellement prématurée. Il reste que nos observations confirment la présence dans le Canigou d'une importante phase antéschisteuse, clairement mise en évidence par B. Laumonier et G. Guitard [6].

CONSÉQUENCES MÉTALLOGÉNIQUES. — La présente étude montre que certaines particularités de la lithostratigraphie (présence de masses calcaires et dolomitiques dans un encaissant essentiellement schisteux) et de la structure (présence de plis couchés d'importance cartographique) contrôlent assez étroitement la localisation des corps minéralisés :

— en premier lieu, la minéralisation est en effet contrôlée par les contacts entre masses de roches carbonatées et encaissant silicaté. Ces contacts peuvent être parallèles à la stratification (contacts stratigraphiques entre calcaires ou dolomies et micaschistes ou roches à silicates calciques) ou obliques sur celle-ci (contact entre roches carbonatées et granite);

— en deuxième lieu, on constate que les corps minéralisés importants apparaissent en des points singuliers de ces contacts qui, géométriquement, correspondent à des indentations de roches carbonatées dans l'encaissant silicaté. Ces structures « en golfes », déjà mises en évidence dans le gisement de Salau (où elles correspondent pour l'essentiel à des « roof-pendants » de roches carbonatées au toit du granite [12]), sont réalisées à Costabonne par l'association de têtes de plis couchés de phases 2 et 3.

Ce travail a été effectué en territoire espagnol avec l'autorisation de la Comisión Nacional de Geología. M. Demange, M. Fontelles, H. Issard, J. L. Kaelin, B. Laumonier, G. Van Marcke ont bien voulu revoir et discuter avec nous les résultats présentés ci-dessus.

Remise le 25 mars 1985.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. P. DESTOMBES, G. GUITARD et J. LOUGNON, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 1380-1381.
- [2] B. GUY, *Thèse Doct. Ing.*, École des Mines, Paris, 1979, 238 p.
- [3] G. VAN MARCKE DE LUMMEN, *Thèse*, Université Catholique de Louvain, 1983, 293 p.
- [4] R. LE GUYADER, *Thèse 3^e cycle*, Université Paris-VI, 1983, 170 p.
- [5] G. GUITARD, *Mém. B.R.G.M.*, n° 63, 1970, 316 p.
- [6] B. LAUMONIER et G. GUITARD, *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, 2^e série, XX, n° 2, 1978, p. 177-211.
- [7] P. F. SANTANACH PRAT, *N. Jb. Geol. Paläont. Abh.*, 144, n° 2, 1973, p. 252-269.
- [8] C. DEREMETZ et G. GUITARD, *B.R.G.G.M.*, rapport inédit, 1956, 41 p., carte au 1/2000.
- [9] C. DEREMETZ et G. GUITARD, *B.R.G.G.M.*, rapport inédit, 1957, 43 p.
- [10] G. GUITARD et P. LAFFITTE, *Sciences de la Terre*, Nancy, VI, n° 1-2, 1958, p. 57-137.
- [11] P. CAVET, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 6^e série, 8, 1958, p. 853-867.
- [12] C. DERRÉ, M. FONTEILLES et L. Y. NANSOT, 26^e Congr. géol. intern., fasc. E9, 1980, 42 p.

U.A. au C.N.R.S. n° 384, *Métallogénie et Pétrologie*,
Laboratoire de Géologie, École des Mines de Saint-Étienne,
158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.

ANNEXE 2

LA TRANSFORMATION DES GRANITES

RESUME

Au niveau du gisement de Costabonne, la série métasédimentaire est recoupée par de nombreux filons de granite à muscovite ("granite blanc") qui s'injectent localement dans la structure. Des pegmatites et filons de quartz sont associés, et se présentent dans la même géométrie; les skarns eux-mêmes s'enracinent souvent sur les filons, suggérant un possible lien génétique avec ce cortège de roches.

La transformation du granite à biotite (quartz, feldspaths, biotite + muscovite) se fait en trois grandes étapes: - disparition de la muscovite; - transformation de la biotite en amphibole et des feldspaths en plagioclase; - transformation du plagioclase en grenat et de l'amphibole en pyroxène. Les deux dernières étapes se font le long de fronts nets définissant deux grandes zones d'endoskarns.

De façon postérieure, l'épidote peut se développer aux dépens du plagioclase avant de se faire elle-même transformer en grenat. Comme le suggèrent les données thermochimiques fournies dans la littérature, cette évolution de la zonation est sans doute imputable à une baisse de la température; c'est d'autre part essentiellement l'augmentation du potentiel chimique du calcium depuis le granite vers l'endoskarn qui est responsable de la zonation observée.

La zonation géochimique correspondante (éléments majeurs et traces) est présentée, sur la base principalement des travaux de R. Le Guyader (1982), et les comportements spatiaux des éléments sont visualisés.

1. INTRODUCTION

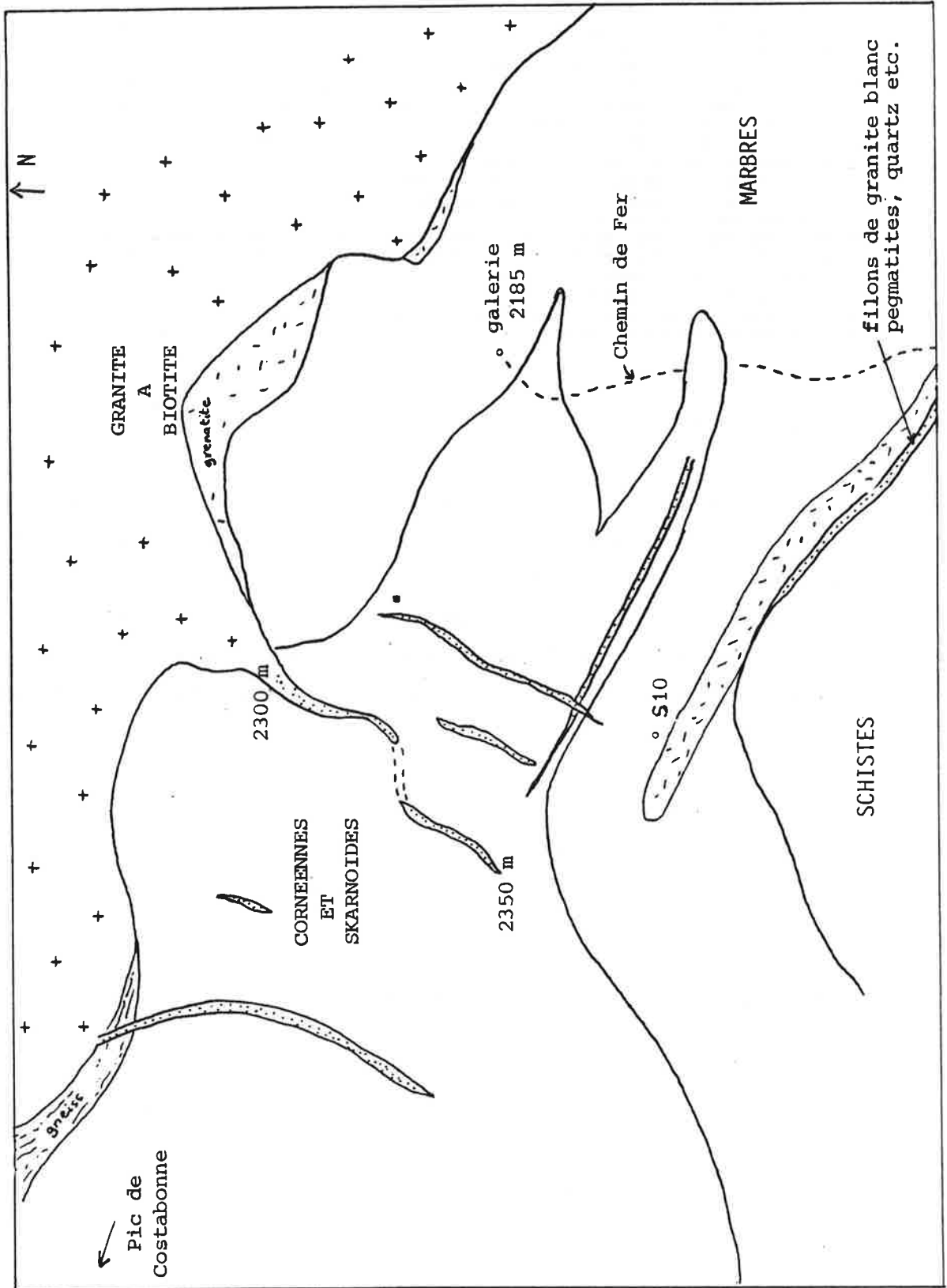
Les problèmes touchant aux granites de Costabonne et à leurs transformations ont été abordés dans le passé par Guitard et Laffitte (1960), deux élèves de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne: Jean-Francois Quenet (1981) et Francois Kalaydjian (1983), et Rozenn Le Guyader (1982) dans sa thèse.

Je présente ici des éléments de synthèse de ces différents travaux et de données inédites que j'ai obtenues dans le cadre de ma thèse de 1979 et depuis, en me consacrant exclusivement à la question de la transformation des granites en endoskarns.

Je ne m'attacherai pas aux problèmes touchant au massif de Costabonne dans son ensemble pour lesquels on trouvera des données dans Autran et al. (1970), Autran (1980), Guitard (1970). Signalons aussi les travaux récents de Salemink et al. (1984, 1986) et de Piette (1987).

Le travail de Van Marcke (1983) contient des données sur un autre type de roche magmatique présente à Costabonne et ses transformations, à savoir les roches à magnétite et apatite (désignées sous le nom de "nelsonites" par cet auteur). Nous n'en parlerons pas ici; par contre, la transformation des schistes étudiée par cet auteur est comparable à celle des granites (voir section 7). Enfin, signalons que Louis Rimbault (1981) a utilisé certaines des données de Jean-Francois Quenet dans sa discussion sur le granite de Salau, où il a replacé l'évolution du granite de Costabonne.

FIGURE 1: CARTE DU GISEMENT ET LOCALISATION DES
FILONS GRANITIQVES (D'APRES. DEREMETZ ET GUITARD, 1955, 1957)



2. LES GRANITES SUR LE TERRAIN AU NIVEAU DU GISEMENT: QUELQUES DONNEES NOUVELLES

L'essentiel des observations a porté sur la nature macroscopique des différents corps granitiques au niveau du gisement et leurs relations avec les autres roches.

Les roches métasédimentaires du gisement sont recoupées en plusieurs endroits, en particulier dans la partie supérieure, par des gros filons clairs bien visibles de loin (figure 1).

Ceux-ci sont constitués de plusieurs types de roches associées dans le même réseau: granite à biotite et muscovite, granite blanc à muscovite, et roches constituées quasi exclusivement de quartz (blanc assez translucide); des pegmatites se rencontrent dans le même cortège. Des filons de quartz plus tardif (de couleur blanc opaque) recourent le tout, en un réseau filonien de direction voisine.

Dans les filons encore plus tardifs, il peut y avoir de la calcite, comme c'est le cas au niveau de la petite cabane en pierre et des galeries aveugles situées à l'altitude 2250 m environ (de la chalcopryrite y est localement abondante).

Les filons de granites à muscovite (appelés aussi granites blancs dans ce texte) et roches associés peuvent s'injecter dans les structures en grands sills. Le raccord peut être vu localement: ainsi un filon peut se "couder" et se poursuivre en sill à l'intérieur de la série. Du côté du Massif du granite à biotite, les filons de granite blanc sont difficiles à observer et on les perd rapidement: on peut voir dans certains cas qu'ils recourent aussi le granite à biotite.

Leur comportement vis à vis de l'érosion est légèrement différent, ce qui peut dans certains cas aider à leur repérage au sein du massif: ils apparaissent plus compacts et en "bancs", alors que le granite à biotite se présente en général sous forme de blocs désolidarisés et entassés.

Dans les secteurs où les granites blancs et roches associées recourent des roches carbonatées, il n'est pas rare de voir un développement de skarns et endoskarns (figures 2 et 3): on a l'impression que ceux-ci "s'enracinent" sur les roches les plus quartziques du cortège où se développent grenat et épidote.

Ces relations géométriques entre les skarns et les roches granitiques tardives suggèrent que les fluides métasomatiques ont peut-être un lien génétique plus fort avec ces roches qu'avec le granite à biotite (dans presque tous les secteurs où il y a des skarns et où les conditions d'affleurement ne sont pas trop mauvaises, on voit des granites blancs: Turon, Col 2203, Fra Joan

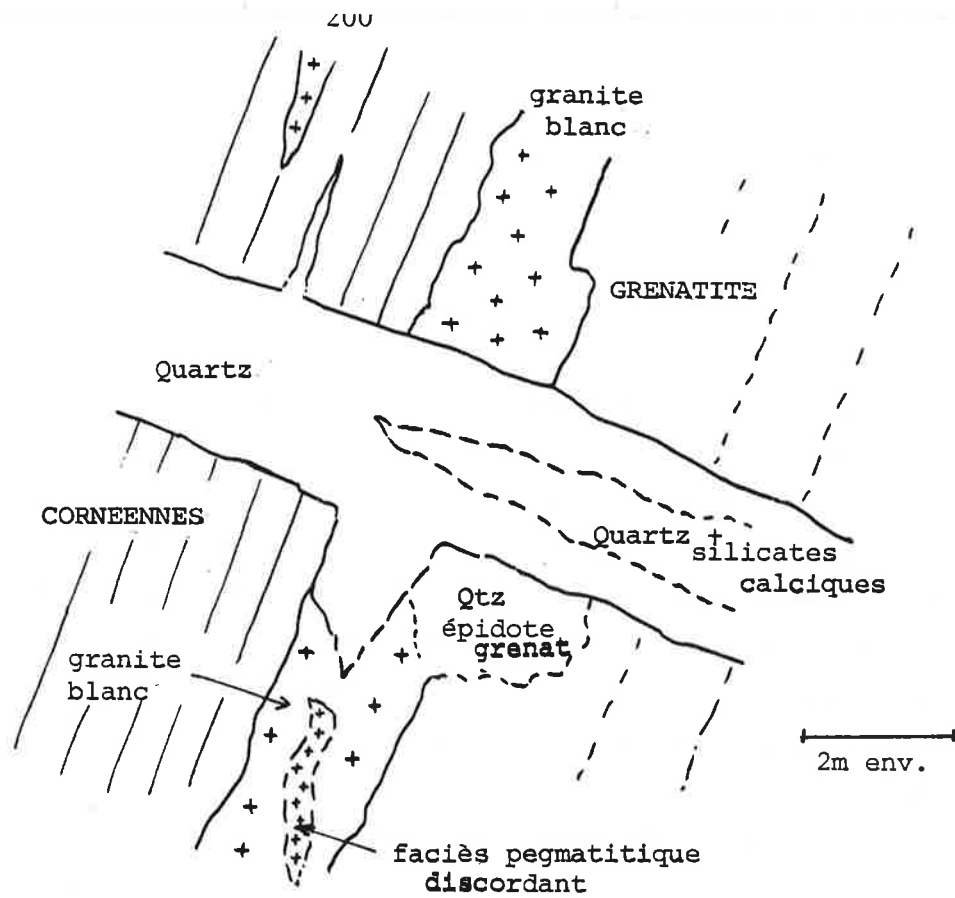


FIGURE 2: RELATIONS SKARNS - ROCHES FILONIENNES, EXEMPLE 1.
 Le filon de quartz a la même direction que d'autres filons granitiques vus ailleurs. Ici il recoupe un sill de granite blanc. Au voisinage, des skarns sont développés dans les marbres alors qu'au sein du quartz se rencontrent des poches à silicates calciques (grenat surtout). Localement le granite blanc est transformé en endoskarn à quartz + épidote + grenat.

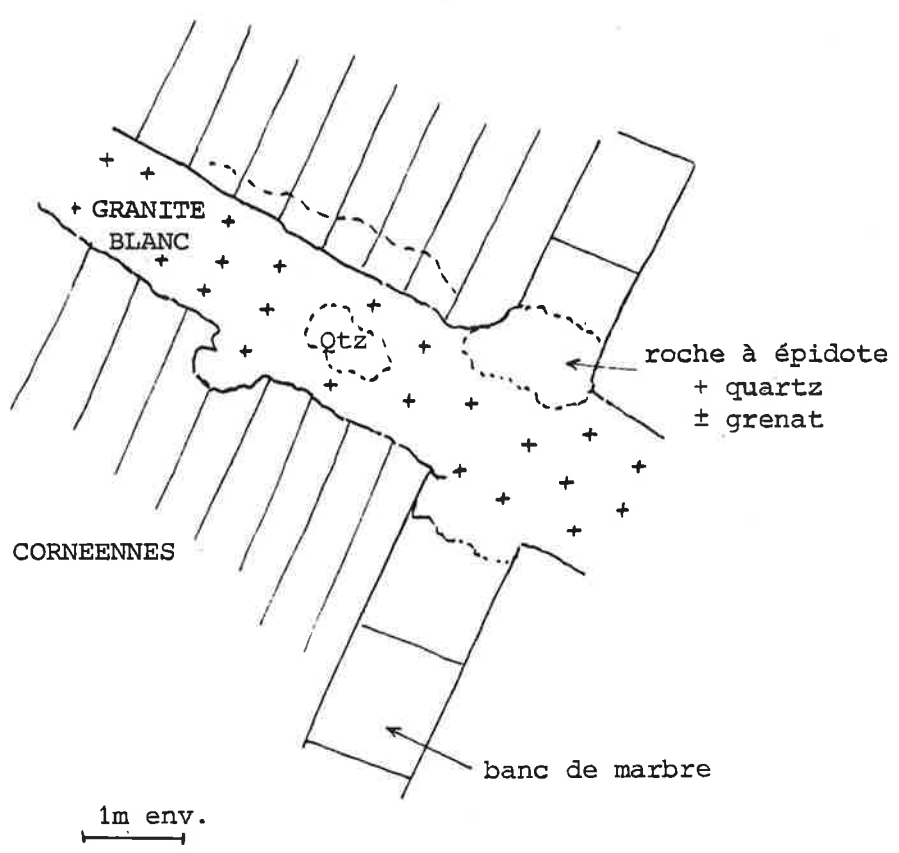


FIGURE 3: RELATIONS SKARNS - ROCHES FILONIENNES, EXEMPLE 2.
 Au sein du granite blanc, on observe des bouffées plus ou moins discordantes de quartz. Au niveau du banc de marbre, on trouve un quartz semblable accompagné de minéraux de skarn - endoskarn grenat et épidote.

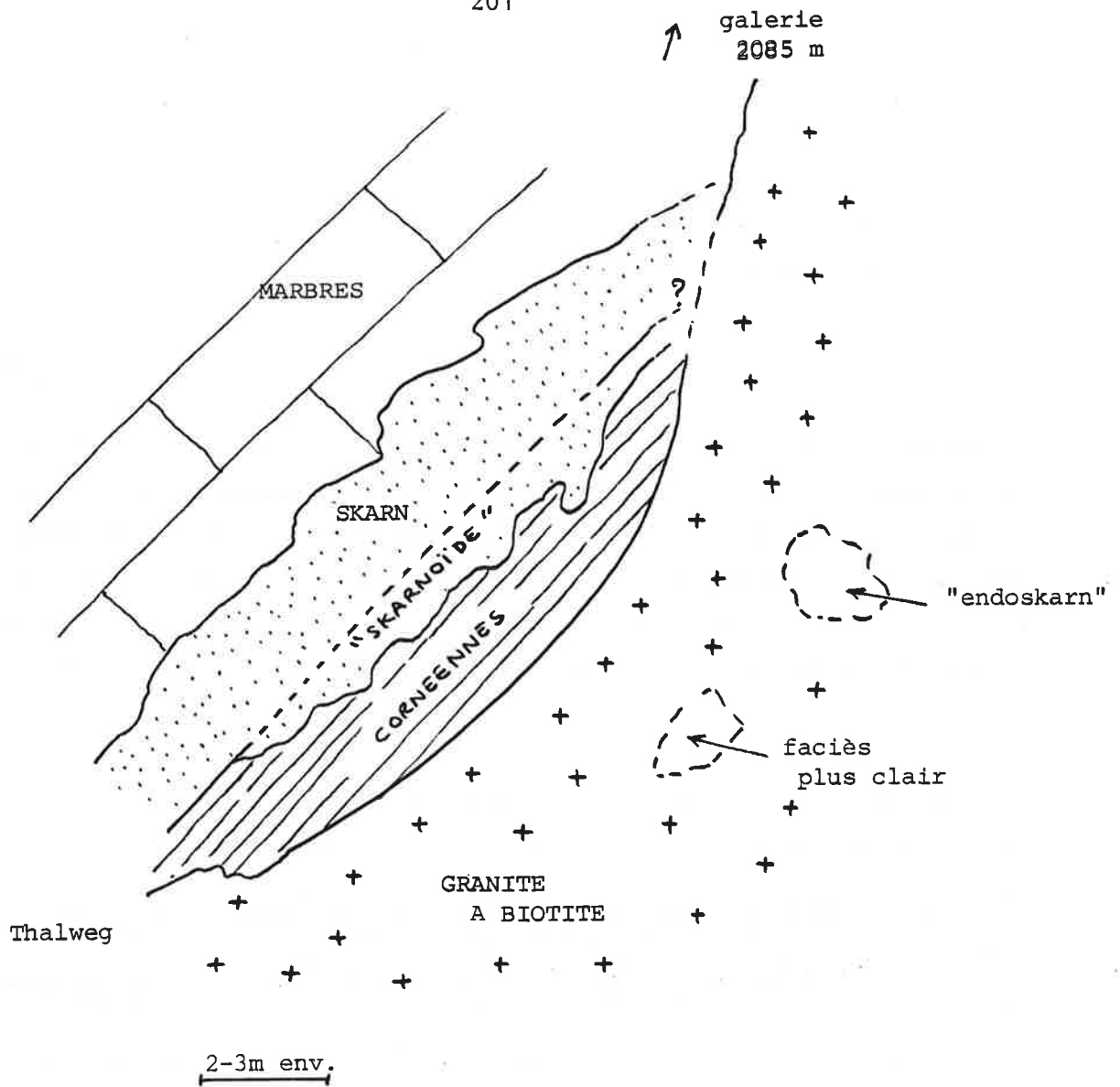


FIGURE 4: CONTACT GRANITE -ROCHES A SILICATES CALCIQUES A LA BASE DU GISEMENT.

Alors que le contact granite - cornéenne est "sec", un skarn se développe à cheval sur un contact supposé marbres - cornéennes un peu à l'intérieur de la série métasédimentaire. Des "bouffées" verdâtres d'endoskarn sont visibles à l'intérieur même du granite à biotite.

et les divers secteurs de la vallée de La Preste où E. Baetens a découvert des skarns (comm. pers.).

A l'intérieur du massif granitique lui-même, il n'est pas rare de voir à proximité des skarns (par exemple le long du skarn nord), des "bouffées" verdâtres de roches à épidote semblables aux endoskarns.

La mise en place du granite à biotite semble postérieure aux événements tectoniques majeurs qui structurent le gisement (en particulier les phases plicatives). C'est là un trait général dans les Pyrénées. A l'échelle de l'affleurement, il n'est pas rare de voir (par exemple dans la base du gisement) des filons de granite blanc (ou simplement quartzo-feldspathiques) recouper les schistes et les cornéennes à silicates calciques et leurs rubans plus ou moins boudinés de diopside et feldspath. Le grand filon de quartz + granite du sommet du gisement ne semble pas correspondre à un accident décalant les structures.

Les roches granitiques tardives peuvent être observées:

-à la base du gisement, le long de la piste, entre 2200 et 2220 m environ.

-au sommet du gisement où l'on trouve (revoir la figure 1):

-le filon 2350 (altitude donnée au sud; il descend ensuite légèrement)
-un filon, qu'on ne suit pas latéralement pour des conditions d'observation, dans la partie médiane, un peu au-dessus de 2350 m

-le gros filon granitique de la cote 2300 m: indiqué en granite dans sa partie nord (raccord avec le massif) et en quartz dans sa partie sud; il y a raccord.

-le filon 2275-2250 auquel on peut accéder à partir de la plateforme de sondage S10, à partir du Sud. Il descend vers la cabane de berger. A proximité du skarn sud, ce filon essentiellement quartzique recoupe un filon concordant de granite blanc. Quelques mètres plus haut, un filon de granite blanc sécant vient se mettre dans les structures; ce secteur montre aussi diverses roches transformées (skarns et endoskarns).

-au col séparant les vallons de Fra Joan et de Solaneta: les structures ont là une orientation un peu différente et ces filons (quartz et granite) apparaissent plus concordants.

Dans les travaux des auteurs précédents, les cartes à 1/10 000 (Deremetz et Guitard, 1955, 1957), et à 1/20 000 (Guitard et Laffitte, 1960), représentent les différentes roches précédentes comme filons de quartz. Dans le cas de la carte à 1/10 000, il est aussi représenté le prolongement d'une apophyse de granite recoupant les structures, en un filon de même direction que les filons déjà mentionnés, à l'altitude 2300 m environ, à partir du contact nord. Les sills de granite sont représentés sur ces cartes (notamment le grand sill en bordure sud du gisement et qui est situé en gros le long du contact entre les micaschistes et des cornéennes) et désignés comme "leucocrates" sur la première, et alaskite sur la seconde.

Nos observations nous conduisent à insister sur le fait que ces roches

montrent divers termes entre les granites blancs et les filons de quartz (filons de quartz + feldspaths plus ou moins abondants) qui ont emprunté le même réseau de fractures.

3. TRANSFORMATION DU GRANITE A BIOTITE

1. Introduction: la roche de départ (zone 0): le granite à biotite.

Tel que nous l'avons vu aux abords immédiats du gisement, le granite à biotite est constitué des minéraux principaux suivants: quartz, feldspath potassique, plagioclase (souvent zoné: par exemple, coeur An 45, périphérie An 5, Guitard et Laffitte, 1960), biotite. La muscovite est souvent présente: ce peut être une muscovite précoce en larges cristaux plus ou moins interstitiels entre les autres minéraux ou une muscovite secondaire plus finement cristallisée, que l'on rencontre en altération des feldspaths par exemple. La taille des grains est millimétrique. Les minéraux accessoires sont apatite et sphène (et parfois l'allanite). La biotite est fréquemment chloritisée, la chlorite étant accompagnée d'ilménite, de sphène et/ou de leucoxène.

Mentionnons pour mémoire l'existence localisée de roches granitiques à enclaves sombres biotitiques ou à accumulations plagioclasiques.

La transformation du granite en grenatite a pu être observée le long de la bordure nord du skarn nord, en divers endroits depuis la base jusqu'au sommet du gisement. Le contact entre les roches granitiques et les roches métasédimentaires est fréquemment dépourvu de skarns (figure 4). Les roches granitiques sont couvertes d'un lichen clair, au contraire des autres roches du gisement, ce qui rend malaisée leur observation et en particulier celle des fronts de transformation.

Grâce à un échantillonnage systématique des roches situées entre le granite le plus sain et la grenatite, nous avons pu mettre en évidence cependant la suite des zones de la transformation du granite: celles-ci sont séparées par des fronts nets; nous avons pu examiner ceux-ci en détail sur un échantillon particulier trouvé à la base du gisement (FKG0). Sans la découverte de cet échantillon, la netteté des fronts aurait quand même été déduite du fait que les divers échantillons trouvés se rangent dans des catégories en nombre limité, sans vrais intermédiaires (on retrouvera aussi ces groupes par la géochimie).

Les zones de transformation se définissent comme suit (figures 5 et 6).

2. La zone 1: la zone sans muscovite.

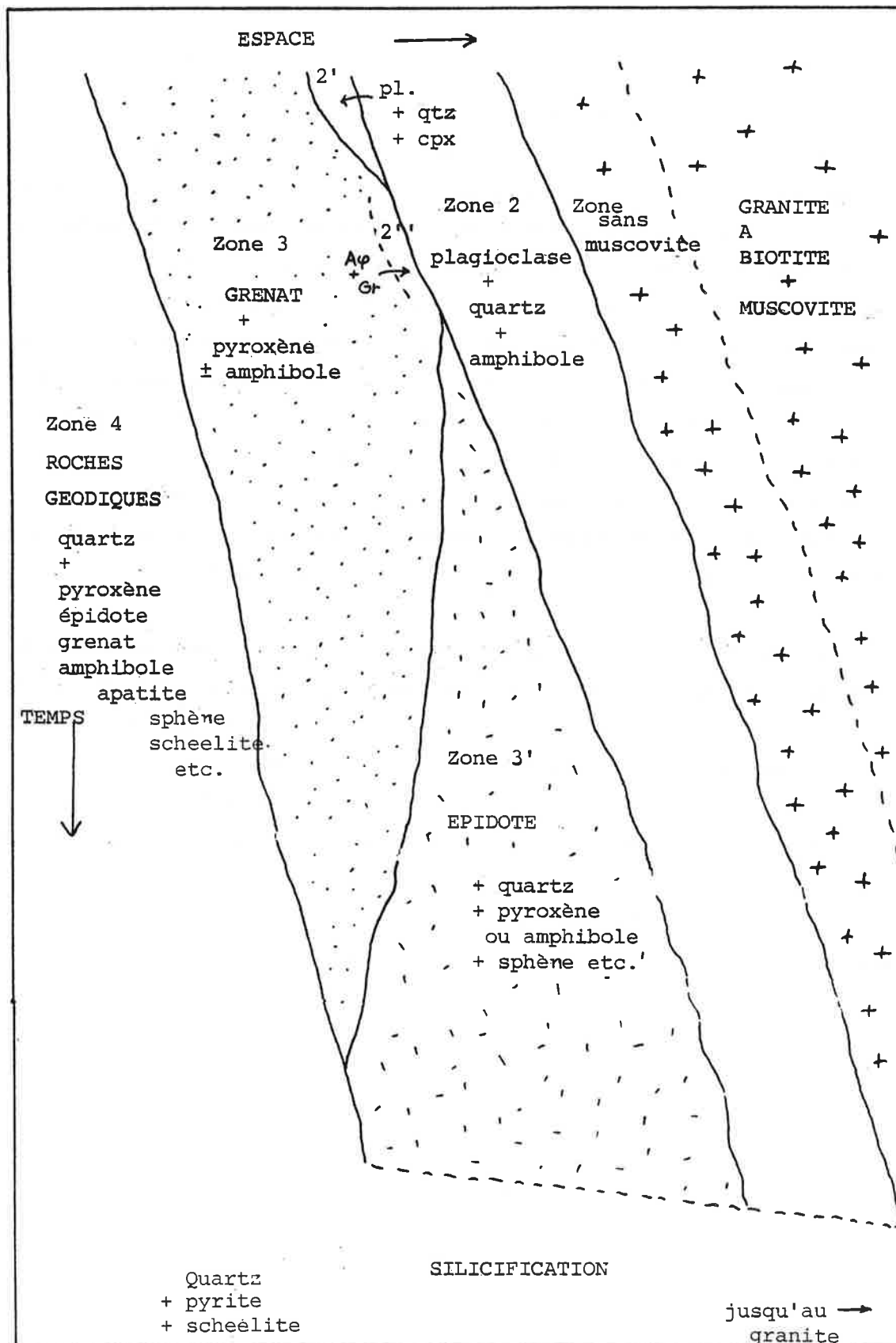


FIGURE 5: ZONATIONS DANS LA TRANSFORMATION DU GRANITE A BIOTITE: SCHEMA SYNTHETIQUE DES RELATIONS DE TERRAIN.

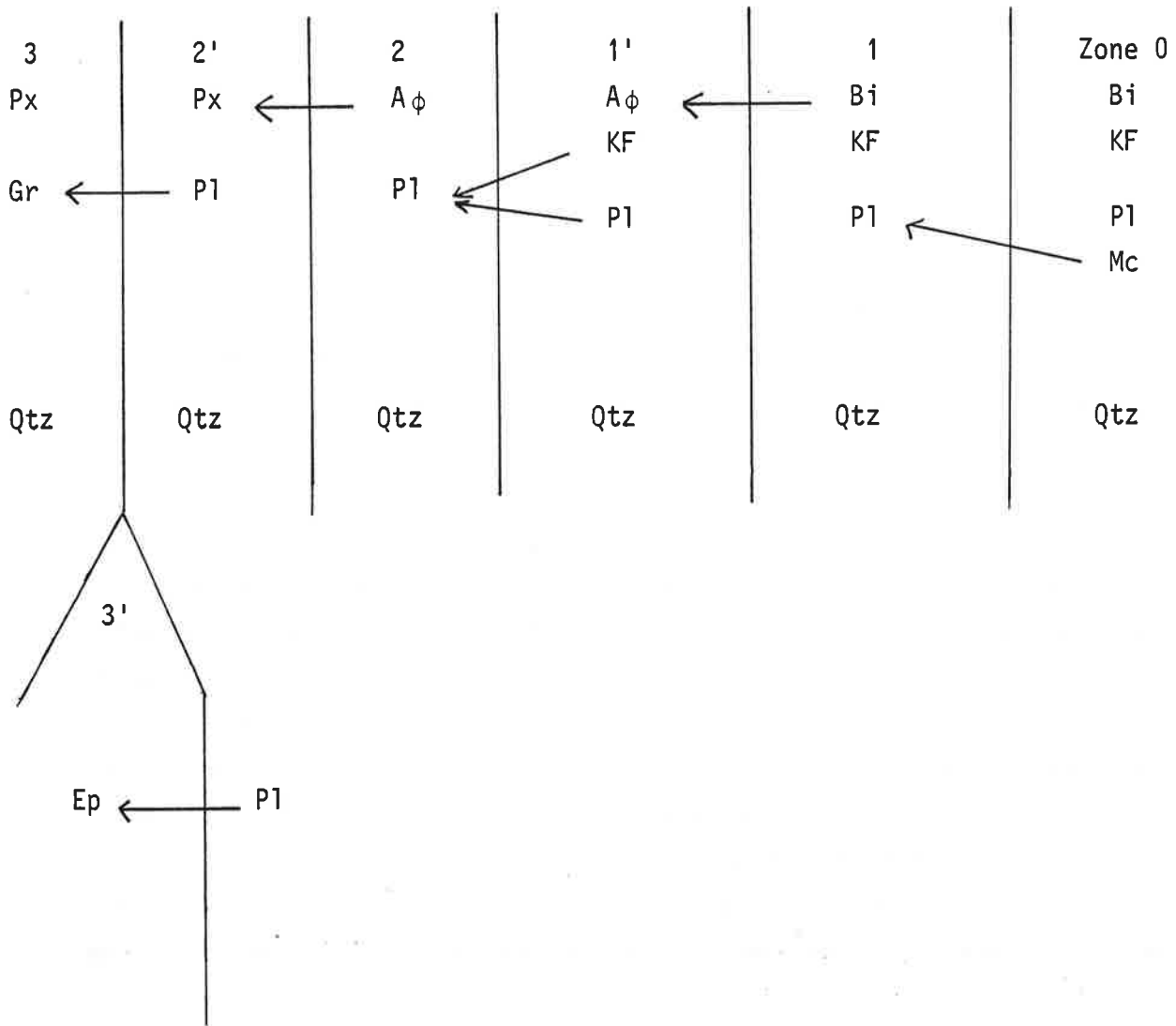


FIGURE 6 : ZONATIONS DANS LA TRANSFORMATION DU GRANITE A BIOTITE :
LES RELATIONS DE SUCCESSION ENTRE MINERAUX.

Les flèches indiquent les transformations définissant les fronts.

Successions possibles :

3 / 2' / 2 / 1' / 1 / 0

3 / 2' / 2 / 1 / 0

3 / 2 / 1

3 / 3' / 2

3 / 3' / 2

Celle-ci s'étend sur quelques mètres de puissance. Elle est caractérisée par l'absence de muscovite, minéral pourtant présent en petite quantité dans le granite à biotite loin des skarns. Nous n'avons pas étudié de près cette question: la disparition de la muscovite a été signalée par Guitard et Laffitte (1960); un fait semblable se retrouve d'autre part dans la transformation des roches pélitiques (Van Marcke, 1983).

On trouve localement dans cette zone des néoformations de quartz et feldspaths alcalins (albite, microcline) en bourgeonnements autour des autres minéraux; celles-ci sont peut-être à mettre en relation avec le lessivage de Na et K dans les zones internes des skarns comme on le verra plus loin. Leur extension n'a pas été repérée.

3. La zone 2: la zone à plagioclase et quartz (± amphibole).

Celle-ci est d'épaisseur décimétrique à métrique. Elle est séparée de la zone précédente par un front qui voit simultanément la disparition du feldspath potassique par sa transformation en plagioclase et la transformation de la biotite en amphibole. Le plagioclase initial est transformé en un autre plagioclase de caractères différents, en particulier l'absence de zonation. Son identification est parfois difficile et est confirmée par des colorations. Il est en général intensément séricitisé.

Quelques analyses à la microsonde (Kalaydjian, 1983) ont été faites sur des feldspaths: on a obtenu des compositions albitiques: zone 2: Ab 90 Or 3 An 7 et zone 3: Ab 72 Or 1 An 27.

La disparition de la biotite se fait au profit de l'amphibole qui occupe la même situation texturale et qui est de plus accompagnée d'une accumulation de sphène qu'on peut supposer formé par la destruction de la biotite. L'amphibole appartient à la série actinote trémolite et le ratio molaire Fe/Fe + Mg + Mn se situe autour de 30 % avec une proportion de Mn de l'ordre de 6 % (5 mesures, Kalaydjian, 1983).

Les disparitions du feldspath potassique et de la biotite sont en général simultanées. On observe parfois un léger retard du feldspath potassique par rapport à la biotite.

Sur le terrain les premières zones d'endoskarn sont difficiles à voir et on peut parfois confondre ces roches claires où la biotite a disparu (et où les plagioclases peuvent être intensément séricitisés) avec les granites blancs.

4. La zone 3: la zone à grenat (et pyroxène)

C'est la zone la plus interne: elle constitue une grenatite passant à la grenatite massive du skarn nord.

Le passage de la zone 2 à la zone 3 se fait par la transformation du plagioclase en grenat et de l'amphibole en pyroxène. La quantité de quartz diminue fortement. La première transformation est bien visible en lame mince et concerne d'ailleurs les minéraux les plus abondants de la roche.

Le cas du pyroxène est plus malaisé à observer: vu sa situation texturale au sein du grenat, nous supposons qu'il dérive de la transformation de l'amphibole. Nous sommes confortés pour cela par l'analogie avec ce que Guy Van Marcke (1983) a observé dans la transformation des roches pélagiques.

La transformation de l'amphibole en pyroxène n'est pas strictement contemporaine dans l'espace de celle voyant le passage plagioclase → grenat. On peut en effet rencontrer des roches sans grenat, contenant quartz, plagioclase et pyroxène (constituant une zone que nous appellerons 2', en accord avec ce qui a été vu par ailleurs chez Van Marcke et par Guitard et Laffitte, 1960). Dans la lame JF 26 le pyroxène semble très nettement se développer aux dépens d'une amphibole présente localement. De toute façon la zone à pyroxène + plagioclase doit être mince à Costabonne. Cette association est décrite par Fonteilles (1962) dans les skarns de Kamioka où elle a une extension plus importante. On peut aussi, beaucoup plus rarement il est vrai, rencontrer des amphiboles au sein même du grenat (éch. 527), zone 2" de la figure 5 et qui ne semblent pas résulter de la transformation de pyroxènes inclus dans les grenats (ceci se rencontrant fréquemment).

5. La zone 3': la zone à épidote

L'épidote peut se rencontrer en altération du grenat (cf zone 3 précédente), c'est alors une "épidote 2", mais aussi bel et bien former une zone à elle seule, en avant du grenat ("épidote 1"). La zone du grenat est alors séparée de la zone 2) par la transformation plagioclase → épidote particulièrement bien visible; sur le terrain les roches à épidote + quartz (+ amphibole ou pyroxène) forment une zone assez bien visible grâce à sa couleur verdâtre, en avant des grenatites massives, du côté du granite. On ne sait pas si à ce stade le pyroxène continue de se former après l'amphibole. Dans la lame JF25 on trouve des amphiboles englobées dans l'épidote.

Plus à l'intérieur, l'abondance de grenat augmente aux dépens de l'épidote; la transformation du type épidote 1 → grenat a été rarement observée en lame mince, mais il n'est pas rare dans certaines lames de trouver des épidotes automorphes englobées dans le grenat, observation qui va dans le même sens.

Ces diverses observations suggèrent le développement plus tardif de la zone à épidote, en même temps que son intégration dans un système de zones. On peut concilier ces deux points de vue en parlant d'une évolution de la zonation

(voir figures 5 et 6).

Il y a parfois dans les zones 3 et 3' d'abondantes concentrations de sphène suggérant un net apport de titane dans les endoskarns, à moins qu'il ne s'agisse de reconcentrations localisées. Nous n'avons pas examiné ce point en détail.

6. Remarque sur le rôle du quartz.

Nous avons mentionné que la quantité de quartz diminuait fortement entre les zones 2 et 3 (ou 3'). Dans certains cas, nous avons pu voir une disparition du quartz au sein de la zone à plagioclase dominant (zone 2) en une sorte de front supplémentaire, la zone étant alors subdivisée en une sous-zone à plagioclase + quartz et une autre à plagioclase seul - par ex. FK 32 A, B, FK 34 A, B (il peut alors se former aux dépens du plagioclase une épidotite ou grenatite plus massive). Ceci semble un phénomène fréquent dans les endoskarns (Fontailles, 1962).

7. Les roches quartziques à minéraux géodiques (zone 4).

Les zones les plus internes sont fréquemment constituées de roches très riches en quartz et contenant divers minéraux parmi les suivants: grenat, épidote, pyroxène, amphibole, apatite, sphène, allanite, scheelite.

8. Commentaires sur le système de zones ainsi défini.

a. La zone à quartz + plagioclase (+ pyroxène ou amphibole) correspond à ce que Guitard et Laffitte (1960) appellent le "granite modifié". Ces auteurs réservent le nom d'endoskarn aux seules roches à grenat et épidote. Certes on n'appelle pas a priori skarn une roche à quartz + plagioclase + pyroxène mais nous insistons sur le fait que cette roche est une simple zone d'un ensemble menant aux roches à grenat et épidote: nous appelons cet ensemble endoskarn ou simplement skarn sur granite. (sachant que l'on doit préciser dans chaque cas la minéralogie ou le numéro de la zone);

b. L'existence de la zone 3' venant s'intercaler entre 2 et 3 (et des diverses sous-zones énumérées dans le texte) manifeste une certaine complexité du système de zones qui montre une évolution (on verra aussi des évolutions dans les roches formées aux dépens des marbres calcaires et dolomitiques, annexe 3). Les différentes successions possibles de zones dans les endoskarns sont définies sur la figure 6.

c. Dans les transformations, les minéraux accessoires comme l'apatite, le sphène et l'allanite ne semblent pas affectés particulièrement. L'abondance de

l'apatite peut croître, ce qui est cohérent avec l'augmentation des teneurs en phosphore.

d. Les épaisseurs des différentes zones sont, autant qu'on puisse les voir, variables (décimétrique à métrique). La zone 2 semble d'épaisseur comparable à la zone 3-3'. Il n'y a pas de zone d'épaisseur réduite et constante comme le sont les zones de diffusion que l'on peut trouver intercalées parfois et l'ensemble du système décrit ici est imputable au mécanisme de métasomatose de percolation.

9. Altérations des minéraux définis dans le système précédent.

a. Altération du grenat en épidote.

Une épidote ("épidote 2") peut venir altérer le grenat et ainsi définir une deuxième génération, comme cela est observable en lame mince. Les diverses épidotes ont les mêmes compositions: le ratio molaire $Fe / Fe + Al$ est de l'ordre de 25 % (Kalaydjian, 1983); la distinction des épidotes se fait donc essentiellement par les relations texturales et de zonation décrites plus haut.

b. Altération des plagioclases

D'après l'observation en lame mince, les plagioclases sont en général séricitisés; la séricitisation est massive dans la zone 2 qui est bien souvent une roche à quartz + séricite seuls. Cette altération peut produire dans ce cas des roches ressemblant à des greisens, bien que ce ne soit pas a priori le même phénomène.

Une épidotisation discrète des plagioclases est parfois visible jusqu'à l'intérieur du granite et n'est pas en relation apparente avec le front net du type 2 --> 3'. Peut-être est-elle plus tardive.

c. Autres transformations tardives.

On notera les transformations tardives suivantes:

-développement de chlorite (de teinte de polarisation bleue) sur la biotite (avec sphène ± ilménite ± leucoxène).

-développement d'une chlorite (de teinte de polarisation brune) accompagnée de calcite, aux dépens de l'amphibole; les associations chlorite brune ± calcite ± sphène (hérité de la biotite) sont des bonnes signatures des amphiboles dans les roches à plagioclase (zone 2).

-développement de quartz et calcite en veinules.

Les silicifications peuvent parfois avoir une grande ampleur: le quartz peut être accompagné de sulfures (pyrite, pyrrotite) et de scheelite.

4. TRANSFORMATION DES ALASKITES

Les relations géométriques du granite à muscovite avec le granite à biotite et les autres roches du gisement ont été décrites plus haut.

Le granite à muscovite se caractérise par la rareté de la biotite et la relative abondance de la muscovite, la moindre basicité des plagioclases (leur absence de zonation) et la plus grande abondance de feldspath potassique. Ces caractères se rapportent à ce que l'on désigne parfois comme alaskite (Guitard et Laffitte, 1960). Associées au granite à muscovite se rencontrent des roches constituées uniquement de quartz et feldspath. L'abondance du quartz est variable. Il y a aussi des faciès clairs aplitiques où l'on a rencontré du grenat; sa composition n'a pas été déterminée. Comme on l'a dit aussi des pegmatites font partie du même cortège. De la cordiérite y a été trouvée (Van Marcke, comm. pers.).

La skarnification du granite à muscovite est peut-être plus rare que celle du granite à biotite; elle a été observée sur le grand filon qui recoupe les structures autour de l'altitude 2300m. Elle se traduit par les zones suivantes:

- zone sans muscovite
- zone à plagioclase + quartz (disparition du feldspath potassique et transformation des plagioclases de la roche de départ)
- zone à épidote + quartz ou grenat + quartz.

Cette zonation se décalque sur celle décrite précédemment à la différence que les minéraux et les zones résultant de la transformation de la biotite sont absents. Les alaskites sont en général aussi plus pauvres en minéraux accessoires (apatite, sphène, zircon). L'allanite y est parfois présente: on peut la retrouver au coeur de certaines épidotes dans les zones les plus transformées. Il faut aussi mentionner le remarquable exemple de transformation de granite blanc qu'est le "filon de grenatopyroxénite" (Le Guyader, 1982) du skarn sud au niveau du chemin de fer: l'origine de ce filon est bien révélée par son contenu en éléments traces.

5. TRANSFORMATIONS DES GNEISS ET AUTRES TRANSFORMATIONS

Nous ne parlerons pas en détail d'autres types de transformations: tourmalinisations des gneiss (accompagnées de silicifications et précipitations de sulfures), formations d'endoskarns sur les gneiss (skarns sous le refuge de Fra Joan, vallon Ouest).

Dans le même ordre d'idées signalons l'existence sporadique dans le

gisement de "greisens" à quartz + muscovite + sulfures (pyrite) (éch. 334, 341), dont les relations avec le reste n'ont pas été étudiées pour l'instant.

Des albitisations sont visibles localement aux dépens des schistes, en particulier le long de la piste au bas du gisement à l'altitude 2000 m environ.

6. LA ZONATION GEOCHIMIQUE

Des analyses chimiques des granites et endoskarns sont données dans Quénet (1980), Kalaydjian (1983) et Le Guyader (1982) outre celles de Guitard et Laffitte (1960). Je n'ai pas repris celles des travaux de Salemink et al. (1986).

Sur la base de la nature macroscopique des échantillons et des valeurs des concentrations des divers éléments, on peut les répartir en quatre grandes classes:

- les granites à biotite
- les granites à muscovite (alaskites)
- les endoskarns zone externe (zone 2 dans le texte précédent)
- les endoskarns zone interne (zone 3 + zone 3' dans le texte précédent).

On trouvera dans le tableau 1 des moyennes des concentrations des éléments pour les quatre classes précédentes, calculées à partir des analyses des auteurs cités plus haut, reportées sous forme graphique sur les figures 7, 8 et 9.

Il existe un cinquième groupe: celui des roches géodiques à quartz et minéraux divers que je n'ai pas reporté ici.

Mon propos n'est pas de mener une discussion détaillée de la géochimie de ces roches (on trouvera des éléments en particulier dans Le Guyader, 1982) mais de présenter les choses dans leur aspect spatial brut en relation avec les zones que nous avons distinguées, ce qui n'a pas été fait sous cette forme.

a) Revenons d'abord un instant sur les différences entre le granite à biotite et les granites blancs: nous avons vu que ces derniers se caractérisaient par la rareté de la biotite, la diminution de la quantité de plagioclase et de sa basicité: ces caractères se retrouvent dans la géochimie: les granites blancs sont plus pauvres en Ti, Ca, Mg, Fe, Mn, P que les granites à biotite, plus riches en Si, Na et K étant légèrement enrichis; Al reste constant.

Pour les éléments traces, les éléments comme Ta, Nb (pour cet élément la différence n'est peut-être pas significative), Cs, Rb, W, Sb augmentent, U et Ni restent à peu près constants, tandis que toutes les autres traces

TABLEAU 1

Analyses chimiques de granites et endoskarns; moyennes calculées à partir des analyses de Quénet (1981), Le Guyader (1982) et Kalaydjian (1983).

Granite à biotite:

traces: 9 analyses: RJF14, RJF17, RJF34, RJF36, R1, R4, OSN10, OFJ13, OFJ16.

majeurs: 20 analyses: les échantillons précédents et: JF11, JF14, JF14', JF17, JF30, JF31, JF33, JF34, JF36, GL3, FKG1.

Granites blancs:

traces: 9 analyses: RJF1, RJF2, RJF8, CF13, G1, RJF9, RJF28, CF11, CF12';

majeurs: 16 analyses: les échantillons précédents et: JF01, JF02, JF05, JF08, JF09, JF28, JF28'.

Endoskarn zone externe:

traces: 7 analyses: RJF16, RJF24, OSNS3, OSN9-1, OSN9-2, OSN9-3, CF7B;

majeurs: 17 analyses: les échantillons précédents et: JFMine, JF04, JF12, JF16, JF18, JF22, JF26, GLC, GLD, FKGII.

Endoskarn zone interne:

traces: 33 analyses: RJF15, RJF15-1, 25-2, 25-3, 25-4, 26-1, 26-2, 26-3, SSN2-1, 2-2, 2-3, 3-1, 3-21, 3-22, 3-23, 3-24, OSN1-1, 2-2, 2-3, 3-1, 3-2, 3-3, 3'-1, 3'-2, OSN5-1, 5-2, 6, 7-1, 7-2, 7-3, 8-1, 8-2, 8-3;

majeurs: 38 analyses: les échantillons précédents et: JF15, JF15', JF24, JF25, FKGIII.

Les analyses des éléments majeurs ont été faites par Fluorescence X à l'Ecole des Mines des Saint-Etienne (analyste J.J. Gruffat); les analyses des éléments traces et terres rares ont été faites au Laboratoire P. Sue, C.E.N. Saclay (analyste R. Le Guyader); le Niobium a été dosé par Fluorescence X à Saint-Etienne (analyste L. Raimbault).

	Granite à biotite			Granite à muscovite			Endoskarn Zone externe			Endoskarn Zone interne		
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max
SiO ₂	70.7	69.1	74.0	75.8	73.7	78.5	71.4	62.9	75.6	46.7	32.45	69.8
TiO ₂	.38	.27	.45	.12	0	.41	.33	.05	.47	.55	.02	1.26
Al ₂ O ₃	14.5	13.3	15.4	13.4	12.3	14.4	14.4	12.36	16.6	19.1	6.1	27.5
Fe ₂ O ₃	2.50	0.91	3.08	.77	.66	.06	1.09	.02	2.33	6.21	.55	12.39
FeO	1.24		1.24				0.40	0	0.49			
MnO	0.059	.01	.11	0.037	.01	.08	.012	.02	.34	1.10	.33	5.1
MgO	0.69	.39	.99	.18	.01	.53	.75	.31	1.28	1.91	.55	4.15
CaO	1.2	.16	2.54	.44	.27	1.61	5.27	3.51	7.6	15.41	6.5	30.5
Na ₂ O	3.33	2.01	5.93	3.52	1.96	5.75	2.04	0	3.99	1.60	0	5.66
K ₂ O	4.59	3.33	5.82	4.58	4.18	5.51	2.01	.32	3.39	1.97	0	5.27
P ₂ O ₅	0.15		.19	.07	0	.11	.51	0	2.3	.45	0	1.14
H ₂ O ⁺	1.27	.53	2.11	.62	.45	1.21	1.72	.15	3.02	3.95	1.41	6.44
H ₂ O ⁻	0.15		.37	.09	0	.12	.11	0	.22	.11	0	.14
Total	99.30	98.13	100.63	99.49	98.05	101.87	99.45	96.31	101.11	98.61	92.03	101.8
U	3.1	1.9	4.2	3.1	1.6	5.5	6.2	2.7	9.5	57.6	4.8	229
Th	14.5	13.5	16	5.96	4	7.7	13.0	3.3	18.5	28.1	7.5	63
Zr	174	128	217	52	35	80	152	37	206	440	145	1142
Hf	4.8	3.6	5.6	2.5	1.6	5.1	4.7	2.2	5.7	8.8	4.2	19.3
Nb	13	9	19	16.4	8	25	10	10	10	57	33	73
Ta	2.3	1.7	3.2	4.6	2.5	12	2.4	.0	4.1	5.1	.0	12.8
W	1.2	.5	2	2.8	1	6.55	54	4.5	203	1880	2	22045
Sb	.02	.01	.03	.04	.02	.08	.16	.02	.65	.81	.1	6.3
Rb	216	162	270	254	204	308	150	64	247	173	2	660
Cs	3.4	2.5	4.1	4.4	1.8	9.3	1.8	.5	3.1	2.1	.0	8.3
Sr	151	78	197	34.8	7	82	144	40	349	166	25	338
Ba	556	218	1055	142	15	709	529	50	1215	247	25	603
Sc	5.8	4.5	6.3	2.3	1.4	2.9	4.8	1.7	6.7	12.1	2.8	32
Cr	24	6.5	131	4.9	2	9	9.3	2	13	47	11	586
Co	3.3	1.5	5.1	.59	.35	1.15	1.31	.4	2	3.4	.9	10.5
Ni	1.6	1	2.5	1.7	1	4	1.9	1.5	2.5	4.0	2	16
Zn	95.3	42	180	19	5	28	84	27	190	423	34	7065
La	29.2	20.5	37	5.5	2.75	13	36.8	2.3	57	93.9	23	300
Ce	57	35	78	12.5	6.9	25	69	65	106	180	45	512
Eu	.96	.9	1.22	.24	.07	.45	.67	.12	1	6.2	.45	125
Tb	.69	.55	.85	.40	.25	.65	1.9	.3	9	1.4	.38	3.5

FIGURE 7: ZONATION METASOMATIQUE: GEOCHIMIE DES ELEMENTS MAJEURS

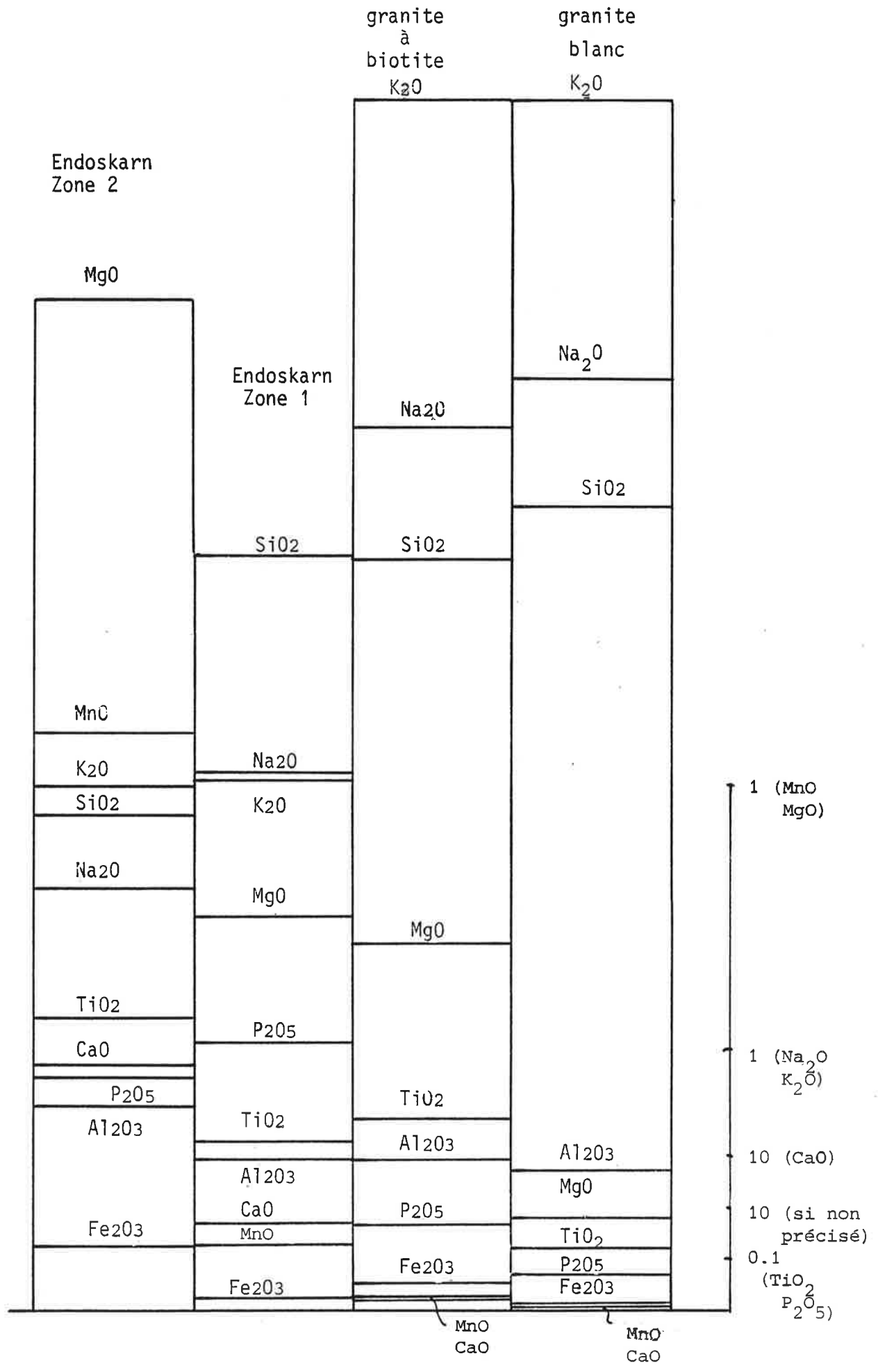


FIGURE 8: ZONATION METASOMATIQUE: GÉOCHIMIE DES ÉLÉMENTS TRACES: U A CS

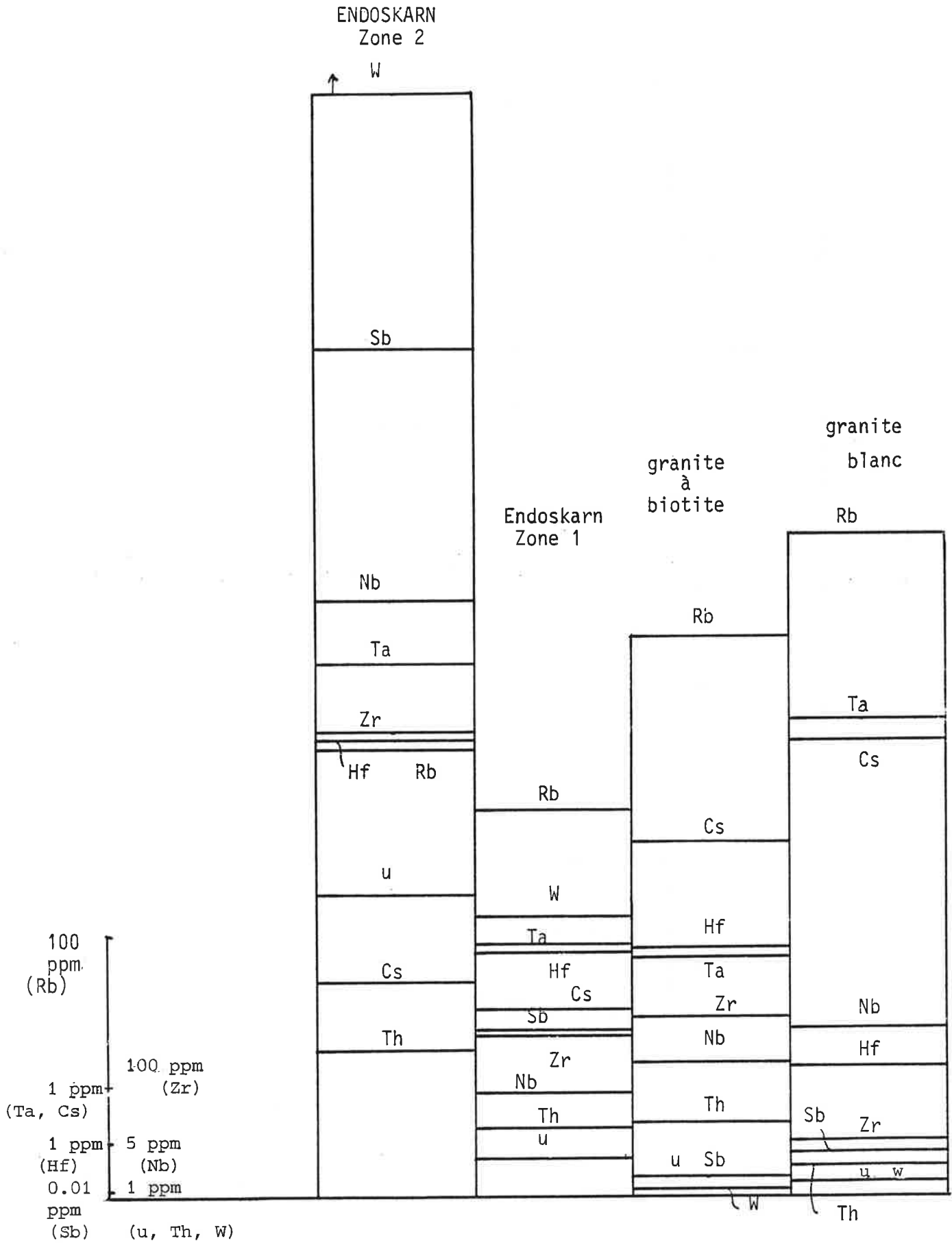
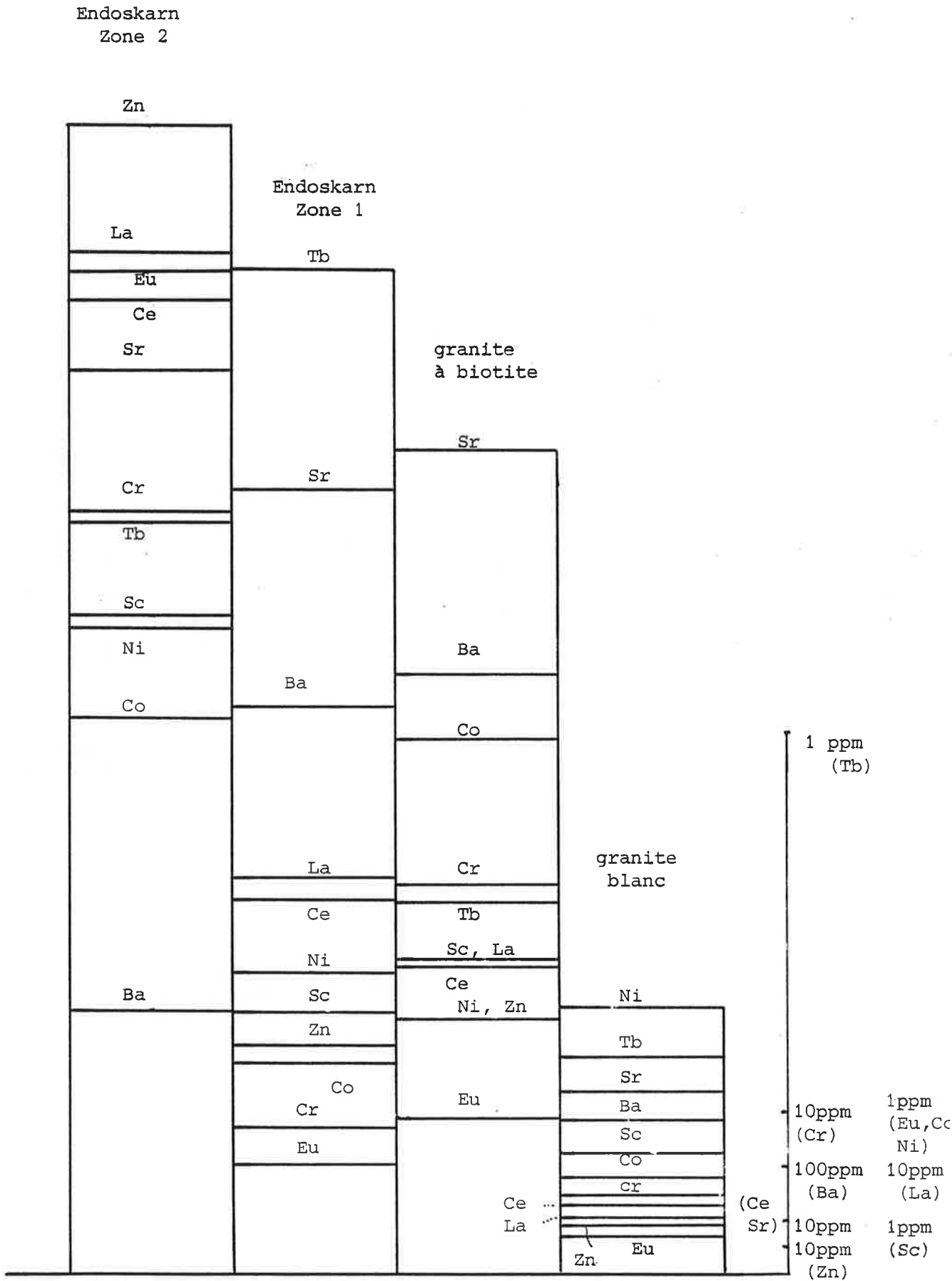


FIGURE 9: ZONATION METASOMATIQUE: GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES: SR A TB



décroissent, à savoir: Hf, Zr, Th, Sr, Ba, Sc, Co, Cr, Zn, Tb, Ce, La, Eu.

b) Les endoskarns

Par rapport aux granites blanc et à biotite, les endoskarns présentent des modifications chimiques majeures. Elles concernent en premier lieu le calcium qui augmente en deux grandes étapes qui ont permis de définir les deux groupes:

- la première étape correspond en gros à la transformation des biotites en amphibole et au développement du plagioclase (zone 2): on aboutit à des roches à CaO voisin de 5% alors que CaO n'est que de 0.5 à 1 % dans les roches de départ.

- la seconde étape conduit au développement important de grenat et/ou d'épidote et les teneurs en CaO dépassent alors 20%.

Les éléments ont des comportements spatiaux différenciés que nous discuterons en partant des granites à biotite:

- certains éléments croissent par étapes: outre le calcium, citons: MnO, MgO, Ce, La, U, W, Sb, Ni. Ta, Hf et Al sont d'abord plutôt stationnaires (passage granite à biotite → endoskarn zone externe) puis croissent dans la zone interne.

- certains éléments décroissent: SiO₂ et Ba sont stationnaires puis décroissent alors que Na et K décroissent (K décroît puis est stationnaire). Rb et Cs décroissent puis augmentent un peu mais sont appauvris par rapport à la roche de départ.

- d'autres éléments ont enfin un comportement nettement non monotone: comme Ti (décroit légèrement puis croît), Tb et P (qui s'enrichissent dans la zone externe), Fe (descend puis monte) de même que toute une série d'éléments: Nb, Zr, Th, Zn, Eu, Sr, Cr, Sc, Co.

Des mesures de masses volumiques sur des échantillons provenant des divers groupes définis montrent que celles-ci ne varient pas d'un facteur supérieur à 10%; les comportements précédents se rapportent donc aussi aux variations par unité de volume, avec cette marge d'incertitude.

A titre de comparaison, nous donnons sur le tableau 2 les ratios molaires des éléments par rapport à l'aluminium; ce dernier constituant apparaît en effet fréquemment comme inerte dans les transformations du type de celles étudiées. En comparant les termes extrêmes (granite à biotite et endoskarn, zone interne) on fait les observations suivantes: Ti n'est pas sensiblement modifié par rapport à Al; P, Th, Zr, Hf, Ta et Sc sont aussi assez stables, avec peut-être une légère tendance à l'augmentation. Les éléments suivants sont

	Granite à biotite	Granite à muscovite	Endoskarn zone externe	Endoskarn zone interne
SiO ₂	4.88	5.68	4.95	2.44
TiO ₂	0.03	0.01	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	1.00	1.00	1.00	1.00
Fe ₂ O ₃	0.17	0.06	0.08	0.32
FeO	.09	0.00	0.03	
MnO	0.00	0.00	0.01	0.06
MgO	0.05	0.01	0.05	0.10
CaO	0.08	0.03	0.37	0.81
Na ₂ O	0.23	0.26	0.14	0.08
K ₂ O	0.32	0.34	0.14?	0.10
P ₂ O ₅	0.01	0.01	0.04	0.02
H ₂ O+	0.09	0.05	0.12	0.21
H ₂ O-	0.01	0.01	0.01	0.01
Total	6.85	7.45	6.89	5.15
u	0.21	0.23	0.43	3.01
Th	1.00	0.45	0.90	1.47
Zr	12.03	3.91	10.53	23.02
Hf	0.33	0.19	0.32	0.46
Nb	0.90	1.23	0.69	2.98
Ta	0.16	0.34	0.17	0.27
W	0.08	0.21	3.73	98.39
Sb	0.00	0.00	0.01	0.04
Rb	14.87	19.02	10.38	9.02
Cs	0.23	0.33	0.13	0.11
Sr	10.46	2.53	10.01	8.69
Ba	38.39	10.61	36.68	12.92
Sc	0.40	0.17	0.34	0.63
Cr	1.66	0.37	0.64	2.45
Co	0.23	0.04	0.09	0.18
Ni	0.11	0.12	0.13	0.21
Zn	6.58	1.39	5.79	22.10
La	2.01	0.41	2.55	4.91
Ce	3.96	0.94	4.80	9.38
Eu	0.07	0.02	0.05	0.32
Tb	0.05	0.03	0.13	0.07

TABLEAU 2

RAPPORTS DES COMPOSITIONS (OXYDES ET ELEMENTS/ POIDS)
PAR RAPPORT A Al₂O₃

enrichis par rapport à Al (augmentation du ratio élément/Al): Fe, Mn, Mg, Ca, U, Nb, W, Sb, Cr, Ni, Zn. Les éléments suivants voient leurs teneurs diminuer par rapport à celles de Al: Si, Na, K, Rb, Cs, Ba; pour Sr la diminution est moins nette. Les teneurs des terres rares par rapport à l'aluminium augmentent sauf celle du terbium qui est plus stable.

Les divers types de comportements observés sur cette "colonne géochimique" (variations par étapes, comportements non monotones, concentrations locales etc.) pourront être retrouvées qualitativement sur les modèles présentés dans la deuxième partie de ces annexes (annexes 9 et suivantes).

7. COMPARAISON DES TRANSFORMATIONS DES SCHISTES ET DES GRANITES

La succession des transformations semble essentiellement la même dans les schistes et dans les granites. Les différences sont d'ordre quantitatif, les endoskarns semblant en moyenne moins épais que les skarns sur schistes:

- certaines zones d'épaisseur réduite dans la transformation des granites (comme la zone à pyroxène) peuvent ainsi avoir dans les schistes une extension permettant leur observation plus facile. Le plus grand développement des skarns sur schistes est très vraisemblablement dû à des raisons hydrogéologiques, leur litage permettant une plus facile circulation de l'eau que dans le granite plus massif.
- si l'on compare les analyses chimiques des schistes (Van Marcke, 1983) à des analyses de granite à biotite, on constate que les schistes sont un peu plus riches en Fe, Mg, Al et un peu plus pauvres en Si, les autres éléments, en particulier Ca, Na et K étant à peu près constants. Ceci se traduit en première approximation par une plus grande abondance de la biotite et la moindre abondance du quartz dans les schistes. Ceci fait que les transformations des ferromagnésiens (séquence biotite --> amphibole --> pyroxène) concernent un volume relativement plus important que dans les roches granitiques où c'est surtout la séquence plagioclase --> épidote --> grenat qui est visible. En plus des différences d'épaisseur des skarns c'est donc une autre raison qui fait que la zone à pyroxène est plus visible dans les schistes que dans les granites.

8. ELEMENTS DE DISCUSSION

La succession des transformations du granite telle que nous l'avons décrite dans les sections précédentes s'explique relativement simplement par une variation spatiale monotone du potentiel chimique du calcium: la figure 10 montre en effet les successions minéralogiques possibles en fonction du potentiel chimique du calcium et à différentes températures (Uchida et Iiyama, 1982). On voit une parfaite correspondance avec les

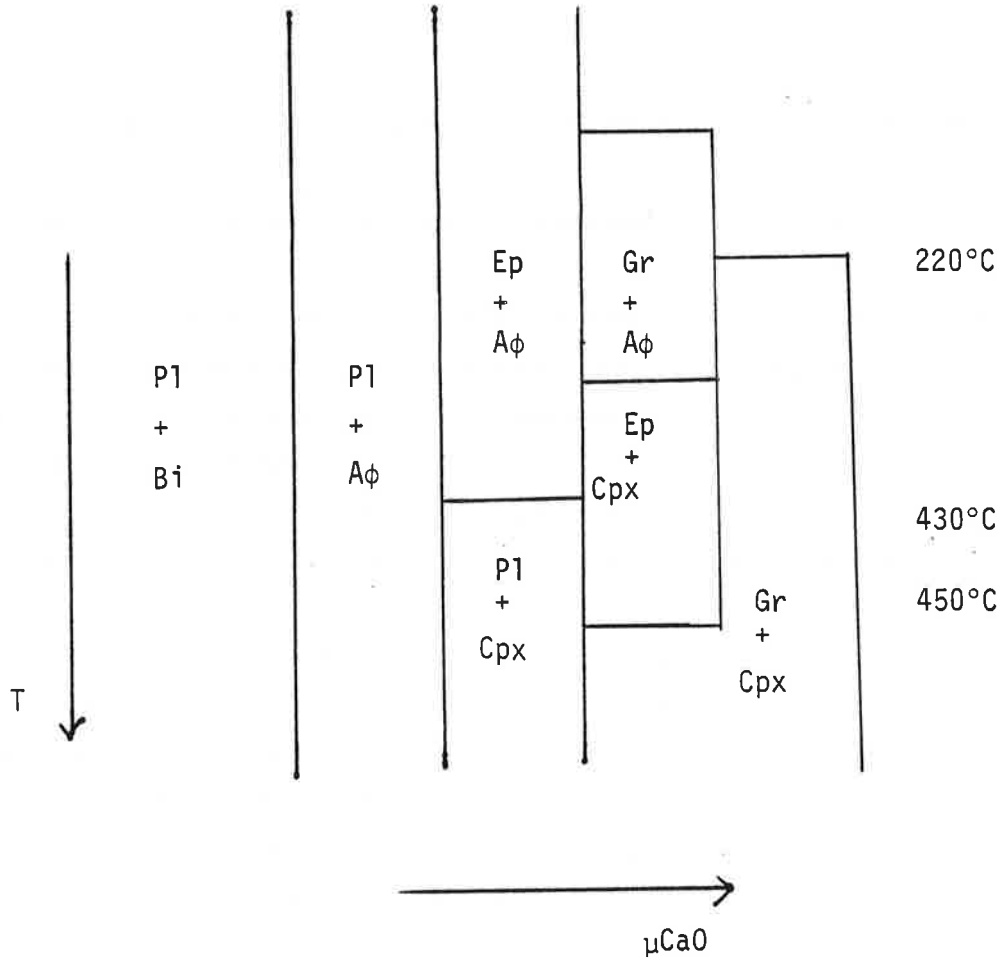


FIGURE 10 : SUCCESSIONS DE MINÉRAUX EN FONCTION DES VARIATIONS
DU POTENTIEL DE CAO A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

(D'APRES UCHIDA ET IIYAMA, 1982)

On a ici $P = 1 \text{ kb}$, $X_{\text{CO}_2} = 0.02$ dans le système CaO , MgO , SiO_2 , Al_2O_3 ,

H_2O , CO_2 . On peut expliquer à potentiel de CaO croissant : à haute température: la succession $\text{P1} + \text{Bi}$ / $\text{P1} + \text{Amph}$ / $\text{P1} + \text{Cpx}$ / $\text{Gr} + \text{Cpx}$; à plus basse température la succession : $\text{P1} + \text{Bi}$ / $\text{P1} + \text{Amph}$ / $\text{Ep} + \text{Amph}$ / $\text{Gr} + \text{Amph}$ / $\text{Gr} + \text{Cpx}$; et, à température moyenne, deux autres zonations intermédiaires entre les précédentes.

zonations décrites, la baisse de la température pouvant expliquer les modifications de la zonation.

D'autres annexes présenteront des données complétant la connaissance des endoskarns:

- les données sur les isotopes de l'hydrogène (Kalaydjian, 1983, annexe 5) donnent des températures de l'ordre de 300 °C pour les partages minéraux/fluides et indiquent une nature essentiellement météorique des eaux qui ont laissé leur dernière empreinte.
- les données sur la chimie des inclusions fluides (Santarelli, 1984, annexe 6) montrent le parallélisme de l'évolution de la composition des fluides avec celle des roches.
- les données thermométriques sur les inclusions fluides (annexe 6) et la synthèse des données sur les conditions de formation suggèrent une pression de l'ordre de 1.7 kb et des températures appartenant à l'intervalle 700 - 200 °C pour la formation des skarns. La formation des endoskarns décrits ici doit se situer en gros dans le domaine 300 - 500 °C ou plus: à 1 kb de pression totale, l'intercalation de l'épidote dans la zonation se fait en effet à partir et en dessous de 450°C environ (Uchida et Iiyama, 1982). Pour la pression choisie de 1.7 kb, ces températures doivent être augmentées.

Dans la littérature divers auteurs ont décrit des transformations de granites en endoskarns. Nous avons cité Fonteilles (1962). Signalons parmi d'autres les travaux de Einaudi (1977), Uchida et Iiyama (1982), Yun et Einaudi (1982), Newberry (1982). Ces divers auteurs ont signalé des associations amphibole + plagioclase ou pyroxène + plagioclase du côté des roches intrusives opposées aux associations à épidote et grenat du côté des roches métasédimentaires.

Einaudi et Burt (1982) donnent des remarques sur la terminologie et les caractères généraux des endoskarns. Par comparaison avec les endoskarns décrits dans la littérature, ceux de Costabonne semblent en particulier caractérisés par le faible développement de la zone à pyroxène + plagioclase et l'importance de l'épidote. Ce dernier trait indique que l'essentiel des endoskarns observés n'est pas formé le plus précocement. D'autre part, selon ces auteurs (rapportant les travaux de Liou, 1973 et Shimazaki, 1980) cela impliquerait des conditions relativement oxydantes, en accord avec ce que l'on a constaté par ailleurs à Costabonne à partir de l'étude des skarns sur marbres (Guy, 1979, 1980 et annexe 8).

ANNEXE 3

LES SKARNS DEVELOPPES
SUR ROCHES CARBONATEES
(CALCAIRES ET DOLOMIES)

RESUME

De nombreuses zonations métasomatiques différentes s'observent sur substrats carbonatés (marbres calcaires et dolomitiques). J'ai essayé de les classer dans le temps à partir des arguments de terrain et des relations de texture. Les faits saillants sont les suivants:

- Zonations sur marbres calcitiques: zonation précoce: calcite / wollastonite ± diopside / andradite / grandite. L'on constate ensuite la disparition de la wollastonite, du diopside et de l'andradite et l'on est conduit à une zonation calcite / salite / grandite. Postérieurement est observée l'intercalation d'une amphibole actinolitique entre salite et grenat, ce dernier minéral voyant sa teneur en Fe^{2+} + Mn augmenter. Au même stade ou un peu après, une Johannsénite peut se développer sur le pyroxène. Enfin de façon plus tardive, un skarn à amphibole actinolitique + calcite ± quartz se développe directement sur le marbre.

- Zonations sur marbres dolomitiques: zonation précoce dolomite / calcite + forstérite / diopside / andradite / grandite. La forstérite disparaît ensuite et la première zone est constituée de trémolite et de calcite. L'on observe postérieurement la disparition de l'andradite et l'intercalation d'une salite entre grenat grandite et diopside. Il y a ensuite intercalation d'une amphibole actinolitique entre salite et grenat, celui-ci s'enrichissant en Fe^{2+} + Mn de même que plus haut; il y a enfin disparition de la salite et possible zonation dolomie / trémolite / amphibole actinolitique / grenat grandite.

Ces différentes zonations peuvent être vues à des endroits différents ou se reprendre à un même endroit. Cette évolution de la zonation (décrite par ailleurs dans d'autres travaux de la littérature) est sans doute imputable surtout à la baisse de la température.

L'association de différentes zones magnésiennes et ferrifères sur un même substrat calcitique ou dolomitique montre les limites de la classification très répandue distinguant skarns "calcaïques" ou "calcaires" et skarns magnésiens.

1 LA ZONATION METASOMATIQUE ETABLIE DANS GUY (1979)

A Costabonne, diverses roches sont soumises aux transformations métasomatiques et, parmi elles, des marbres calcaires et dolomitiques massifs. Certains des skarns qui se développent au sein des dolomies ont déjà fait

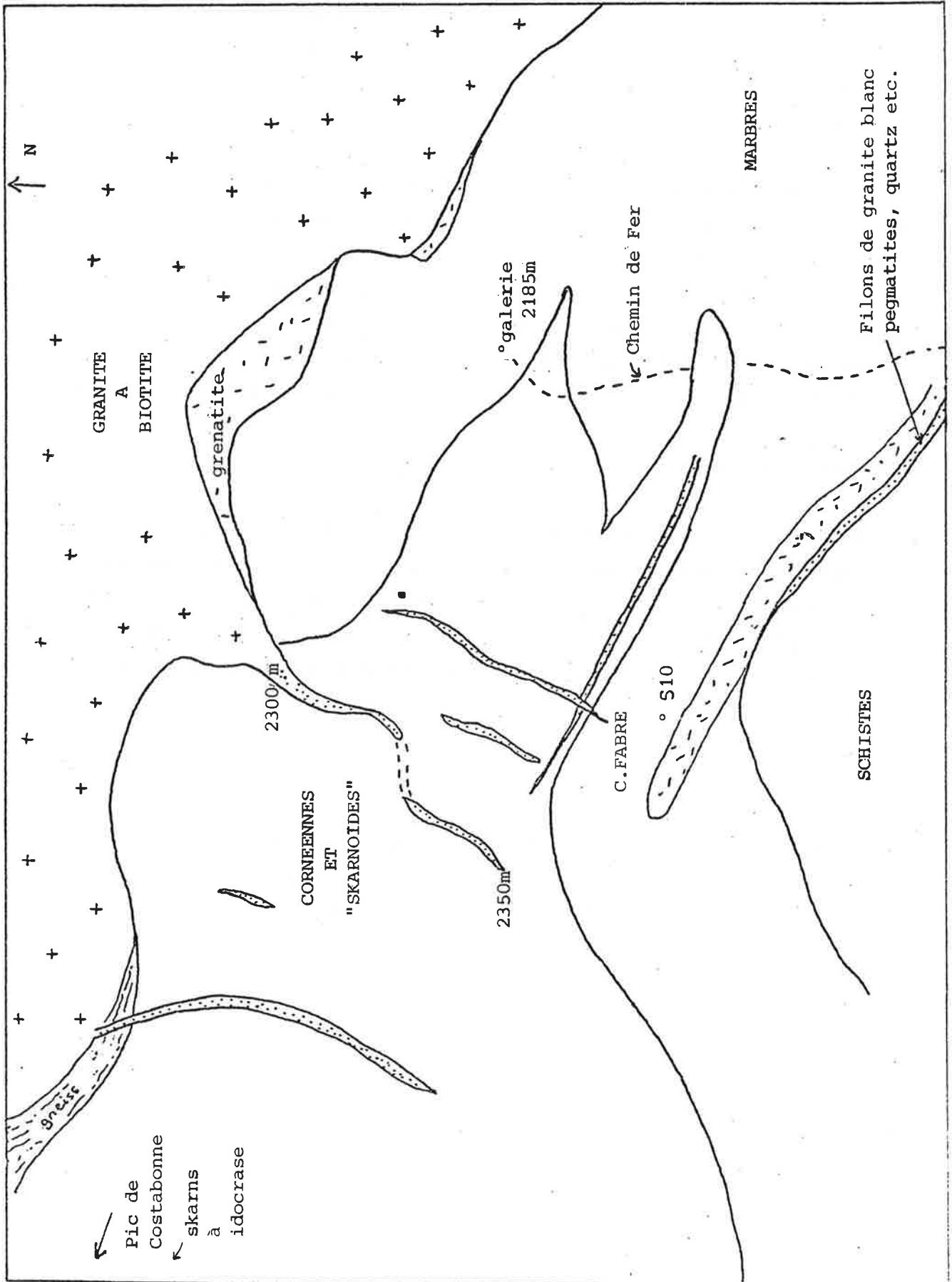


FIGURE 1: LOCALISATION DES AFFLEUREMENTS CITES DANS CETTE ANNEXE

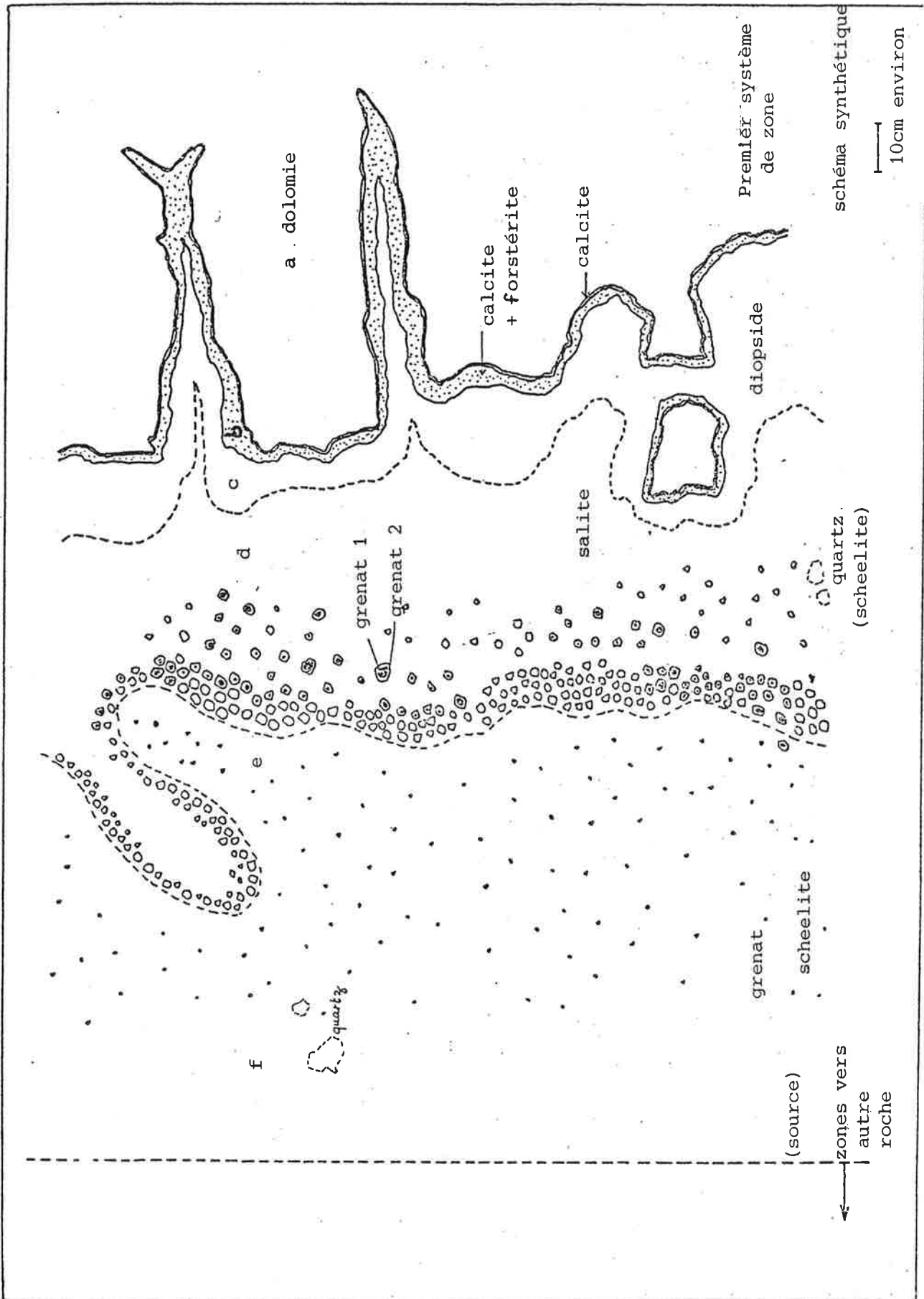


FIGURE 2: ZONATION METASOMATIQUE ETABLIE DANS GUY (1979)

l'objet d'une étude détaillée (B. Guy, 1979, 1980) et une zonation ayant un caractère relativement général a été mise en évidence. Reparlons en rapidement ici, bien que les études faites depuis (et qui justifient cette annexe) ont montré que cette zonation n'était sans doute pas strictement synchrone (on le comprendra plus loin - voir aussi le tableau 2).

A partir d'un encaissant constitué de dolomie (a), rappelons que l'on observe fréquemment la zonation suivante (figure 2) : une zone constituée d'un assemblage de calcite et de forstérite (b); une zone constituée d'un clinopyroxène proche du pôle diopside (c); le pyroxène change de composition -de façon semble-t-il assez brutale- et devient une salite dont le rapport $Fe/(Fe+Mg)$ est voisin de 40% et qui contient quelques % de manganèse (d).

Plus à l'intérieur de la zonation on rencontre du grenat : il commence à apparaître, automorphe, au sein de la pyroxénite; puis sa taille et son abondance augmentent et l'on passe à une grenatite massive constituée d'un grenat riche en le pôle Grossulaire (70 % environ) avec 20% de la molécule Andradite et 5 à 10 % de la molécule Spessartite (d, e, f). Le passage pyroxène → grenat peut aussi se faire par un front net.

Au sein de ce grenat, l'on rencontre fréquemment des reliques souvent automorphes d'un grenat andraditique (pôle pur); la transition entre les deux grenats est brutale. Les diverses relations observées suggèrent l'existence d'une zonation précoce où ce grenat se développait spatialement en avant du grenat grandite. Cette zonation a d'ailleurs été observée localement (Guy, 1979; voir aussi plus loin).

Dans mon travail de 1979, j'ai aussi parlé des divers épisodes d'altération qui viennent reprendre les associations primaires: altération des silicates en amphibole, epidote, chlorite, silicifications et recarbonatations, dépôts de sulfures et de scheelite. Je n'y reviens pas en détail.

2. EVOLUTION DE LA ZONATION

Depuis 1979 j'ai observé d'autres types de zonations qui viennent compléter (mais aussi donc corriger en partie comme on le verra plus loin) celles que j'ai rappelées brièvement à l'instant.

Devant les diverses zonations que l'on va décrire ci-après et les relations spatiales entre les minéraux dans les skarns on peut pencher sur deux grands pôles d'explication: le premier est d'envisager une succession de colonnes métasomatiques synchrones, et le second est d'invoquer diverses altérations in situ d'une seule zonation.

Comme on le verra en effet, les nouvelles zonations que je vais présenter peuvent mettre en jeu des minéraux que l'on rencontre aussi dans les "altérations in situ" des premières zonations et l'on peut parfois simplement les interpréter comme une simple altération d'une zonation préexistante.

Mais l'on observe de nombreux exemples de zonations avec des textures nouvelles et qui ne peuvent être considérées comme de simples altérations de zonations antérieures (ainsi la zonation dolomie / calcite + trémolite / diopside qui n'est pas une "altération" de la zonation dolomie / calcite + forstérite / diopside). Et on peut aussi constater sur les affleurements des interférences plus ou moins complexes de plusieurs systèmes de zonations (les systèmes à calcite + forstérite et à calcite + trémolite, par exemple).

Si les différentes possibilités peuvent toutes se présenter, les deux points de vue, à savoir le premier où l'on repère différentes zonations, et le second où l'on recherche des altérations in situ d'une même zonation, sont aussi susceptibles de se rejoindre. C'est en effet, comme on va l'expliquer, en relation avec la façon dont le fluide métasomatique a circulé dans les roches.

Si le fluide métasomatique continue de se déplacer alors que la température baisse et que l'on franchit le seuil de transformation (au sens de l'altération in situ) d'un minéral (par exemple du pyroxène en amphibole) on est en droit de se poser la question de savoir à quel emplacement le nouveau minéral va apparaître: l'amphibole va-t-elle s'intercaler dans la zonation coté amont ou coté aval? Il y a en effet une différence chimique entre les deux minéraux pyroxène et amphibole (en Si, Ca etc.) qui fait qu'ils ne sont pas strictement équivalents par rapport aux gradients chimiques présents dans la colonne. Et les divers exemples exposés par la suite illustreront bien ce fait.

Par opposition la disposition géométrique que l'on qualifie habituellement d'altération (in situ) se développe quant à elle si le fluide ne continue plus d'avancer au sein des encaissants de départ (mais baigne seulement les skarns préalablement formés), ou encore s'il y a des interruptions des circulations, puis des fracturations et nouvelles circulations qui recoupent le premier système: la localisation des altérations peut alors apparaître plus aléatoire sans montrer d'organisation géométrique particulière.

Je vais adopter dans ce qui suit et quand cela paraît possible l'option consistant à définir différentes zonations, et je les présente en les classant dans leur ordre chronologique. Une synthèse des différentes zonations et de leurs relations mutuelles est proposée à la fin de cette annexe.

En résumé mon propos est ainsi surtout de classer les minéraux principaux qui définissent les grands systèmes de zones, sans reprendre en détail la description minéralogique fine des roches correspondantes, ce qui peut être considéré comme une limite du travail. L'essentiel des compositions des minéraux en question a été acquis dans mon mémoire de 1979 (voir aussi les articles de 1980), ainsi que dans divers travaux d'élèves de l'Ecole des Mines qui ont travaillé avec moi que je cite dans le texte. Je rappellerai brièvement ces compositions au cours de notre inventaire, et j'en redonne une synthèse un peu plus tournée à la fin de ce texte. L'ensemble des données sur les compositions minéralogiques est regroupé dans l'Annexe 19.

30 LES ROCHES PRECOSES A PERICLASE - BRUCITE ETC. (DUBRU, 1984)

Pour mémoire mentionnons ici l'existence de roches à periclase, brucite, coraux etc. (Dubru, 1984) dont la formation est en partie antérieure à celles que nous allons décrire ci-après.

Sans reprendre en détail l'analyse de la formation de ces roches décrite de façon minutieuse par Michel Dubru, signalons que cet auteur suppose que l'on puisse avoir la zonation synchrone dolomie / calcite + brucite / calcite + forstérite; ce point de vue ne pose question.

Comme nous le verrons en effet sur le terrain, cette zonation ne se voit pas clairement et la disposition des divers types de roches en jeu (en particulier roches à calcite + brucite et roches à calcite + forstérite) n'a pas les caractères de symétrie et de régularité (parallélisme des fronts) que l'on observe pour les systèmes synchrones.

D'autre part, il y a entre la formation des roches à brucite et celle des skarns à forstérite une phase de déformation importante dans l'histoire du gisement, accompagnée d'une schistosité; c'est (Annexe 1, voir aussi Baetens, 1988) un épisode antérieur à la formation des skarns. Ceci se marque par le fait que les skarns n'apparaissent que relativement peu affectés par les déformations, alors que la brucite est parallélisée à la schistosité pénétrative principale.

Il faut aussi remarquer que la suite de transformations dolomie → calcite + brucite → calcite + forstérite, correspond, à Ca et Mg constants, à une grosse augmentation de volume dans la zone à brucite puis à une diminution dans la zone à forstérite ce qui sans être impossible mérite une argumentation.

Enfin les données isotopiques obtenues sur les carbonates des marbres à

brucite montrant une évolution différente de celle trouvée dans les skarns: dans un diagramme ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) les points des marbres à brucite sont plutôt en dehors de l'évolution de forme brisée correspondant aux skarns (Dubru, 1986 et Annexe 5) et sont situés de façon plus directement intermédiaire entre la pole des roches sédimentaires et celui des roches métasomatiques; ceci pourrait suggérer un processus qui serait davantage "métamorphique" (décarbonatation avec éventuelle distillation, d'ailleurs proposé par M. Dubru) non strictement sur le même plan que celui conduisant à la formation des skarns à forstérite où se manifeste en tout état de cause un fluide moins enrichi en ^{18}O .

Peut-on supposer au total que périclase et brucite se sont formés dans un premier temps par décarbonatation des dolomies (le périclase plutôt antérieurement à la brucite), puis que, après un épisode de déformation, la skarnification proprement dite s'est effectuée, ceci non en stricte continuité avec ce qui précédait (ceci n'empêchant pas qu'il puisse y avoir une logique chimique qui relie ces différents stades): cette skarnification se marque en particulier par la formation de veines à calcite + forstérite qui se développent aux dépens des associations à calcite + brucite.

Diverses altérations se marquent dans ces roches et sont responsables de la formation de nouvelles générations de brucite, du dépôt de borates etc. On en trouvera une étude exhaustive dans Dubru (1986) auquel on ne saurait trop se reporter pour la compréhension minéralogique fine des roches magnésiennes de Costabonne.

Lorsque les skarns à calcite + forstérite atteignent les marbres à brucite, une zone d'épaisseur variable (centimétrique à pluridécimétrique) et où la magnétite précipite se forme parfois dans ces marbres et en avant de la zone à forstérite (figure 3).

4. NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LES SKARNS DEVELOPPES SUR SUBSTRATS CALCAIRES

4.1. LES SKARNS A ANDRADITE - WOLLASTONITE

Des observations nouvelles relatives au stade précoce à andradite ont été faites d'une part sur la coupe du chemin de fer, quelques mètres après la grenatite du skarn sud, et d'autre part dans le secteur du refuge de Fra Joan.

Dans le premier secteur, un skarn montrant une grande abondance de

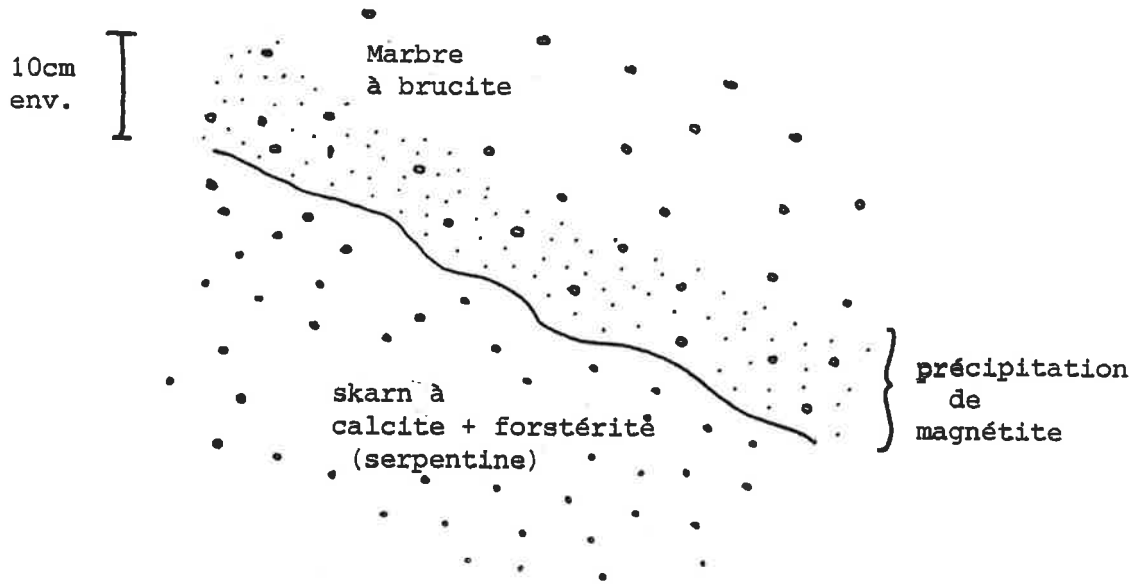


FIGURE 3: PRÉCIPITATION DE MAGNÉTITE DANS LES MARBRES A BRUCITE
EN AVANT DU SKARN A FORSTERITE

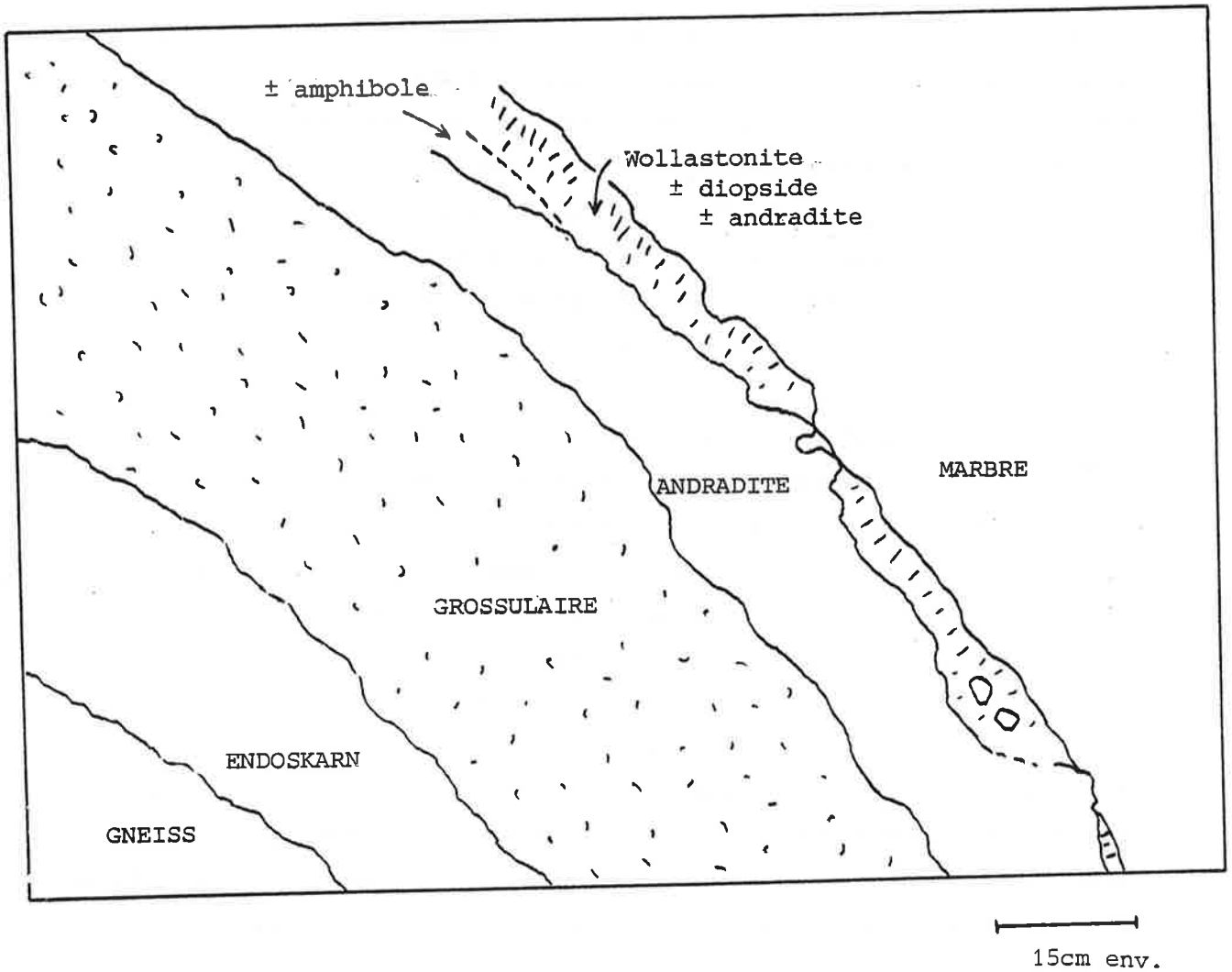


FIGURE 4: LA ZONATION METASOMATIQUE DU SKARN PRECOCE A ANDRADITE

wollastonite se développe sur un marbre calcitique. Un grenat jaune andraditique est visible localement en son sein, de même qu'un pyroxène clair qui est du diopside (Le Guyader, 1982). L'étude en lame mince a montré que cette roche contenait aussi de l'idocrase et de la galène.

Les affleurements de skarns situés sur le flanc ouest de la crête du refuge de Fra Joan permettent de voir des skarns semblables, à wollastonite et andradite, avec des relations zonaires particulièrement nettes.

A partir d'un marbre calcitique on observe (figure 4) la zonation macroscopique suivante: de la wollastonite / un grenat andraditique jaune / un grenat brun. La wollastonite et l'andradite peuvent être associées et l'andradite peut même pousser au contact direct du marbre.

La succession Marbre - Quartz - Andradite a été observée localement; il n'est pas sur qu'elle soit à mettre sur le même plan: c'est alors en effet un quartz pur (sans calcite: ce n'est pas une rétro-morphose de wollastonite) qui donne l'impression d'être précipité entre le skarn et le marbre.

Au microscope on observe que du diopside peut accompagner la wollastonite. Une amphibole peut aussi être présente: on la voit se développer aux dépens du pyroxène mais, dans la mesure où on en observe au sein du grenat, on en conclut qu'une partie au moins de l'amphibole est dans la zonation, entre le pyroxène et le grenat (sur ce point voir aussi la section 6). Au sein du grenat, on peut voir, rarement, des restes de wollastonite blindée. La wollastonite est généralement altérée en quartz + calcite et, moins fréquemment en un minéral non identifié. Des analyses à la microsonde sur les différents grenats de ces zonations ont été effectuées (voir Le Loc'h, 1982). On retrouve les compositions trouvées dans Guy (1979) avec une variation brutale de composition entre l'andradite en zone externe et un grenat de composition intermédiaire entre grossulaire et andradite avec un peu de la molécule spessartite dans le skarn massif.

Une zonation semblable avait été observée (Guy, 1979) mais la présence de wollastonite n'avait pas été reconnue. Cette zonation marque une étape précoce du développement des skarns, qui n'est plus visible dans d'autres skarns que par les reliques d'andradite situés au sein du grenat grandite.

4.2. ETUDE DE SKARNS DEVELOPPES SUR UN ENCAISSANT CALCAIRE AU CONTACT SUD

a) Cette étude repose sur l'examen relativement détaillé d'un affleurement particulier situé dans le skarn sud à la cote 2300 m (Fabre, 1980) -figure 1-.

Le skarn se développe là directement sur un marbre calcaire. On y observe (fig.5) une première zone à patine très noire et à cassure au contraire très claire, d'épaisseur de 5 à 20 cm, après un contact net avec le marbre. En arrière, la patine noire peut être moins prononcée, et l'on découvre une roche vert sombre, sur une puissance de 1 m environ. Ces premières roches sont des pyroxénites.

En continuant à s'éloigner du marbre, des grenats automorphes apparaissent au sein de la roche: leur taille et quantité s'accroissent et l'on passe à une grenatite massive qui constitue ensuite toute l'épaisseur du skarn, sur plusieurs mètres.

De façon assez constante, on observe au voisinage immédiat du marbre un niveau rubané de quelques centimètres d'épaisseur constitué de fins lits de minéraux qui apparaissent en relief sur le marbre. Le litage est plus ou moins parallèle à la zonation du skarn.

Localement, des lentilles de quartz vert s'intercalent entre le marbre et le skarn (pyroxénite) en une sorte de zone supplémentaire facultative. Il semble qu'il s'agit de quartz précipité. C'est dans un contexte semblable que l'on rencontre les associations calcite + amphibole formés directement aux dépens du marbre et dont on parlera dans la section suivante.

b) Les études en lame mince montrent que les premières zones sont constituées principalement de clinopyroxène. Celui-ci se développe aux dépens du marbre en formant tout de suite une roche massive, ou bien, comme on l'a dit, en formant parfois de fins lits au sein du marbre, sur quelques centimètres d'épaisseur. Les cristaux de calcite qui englobent le clinopyroxène sont alors plus gros et semblent avoir recristallisé.

Le marbre peut contenir de rares amphiboles et l'on voit localement les pyroxènes pousser en les englobant. Dans les pyroxénites massives, on voit parfois de belles zonations constituées par des pyroxènes à coeur d'amphibole.

Les pyroxènes sont de taille millimétrique et subautomorphes. Ils semblent corrodés par un assemblage constitué de calcite et d'un minéral en très fines baguettes de quelques dizaines de microns. Le tout constitue une sorte de matrice englobant les pyroxènes et "s'infiltrant" entre les grains (sur une distance de quelques dizaines à quelques centaines de microns). Des sulfures, biende et pyrite, accompagnent cet assemblage, de même que de la scheelite que

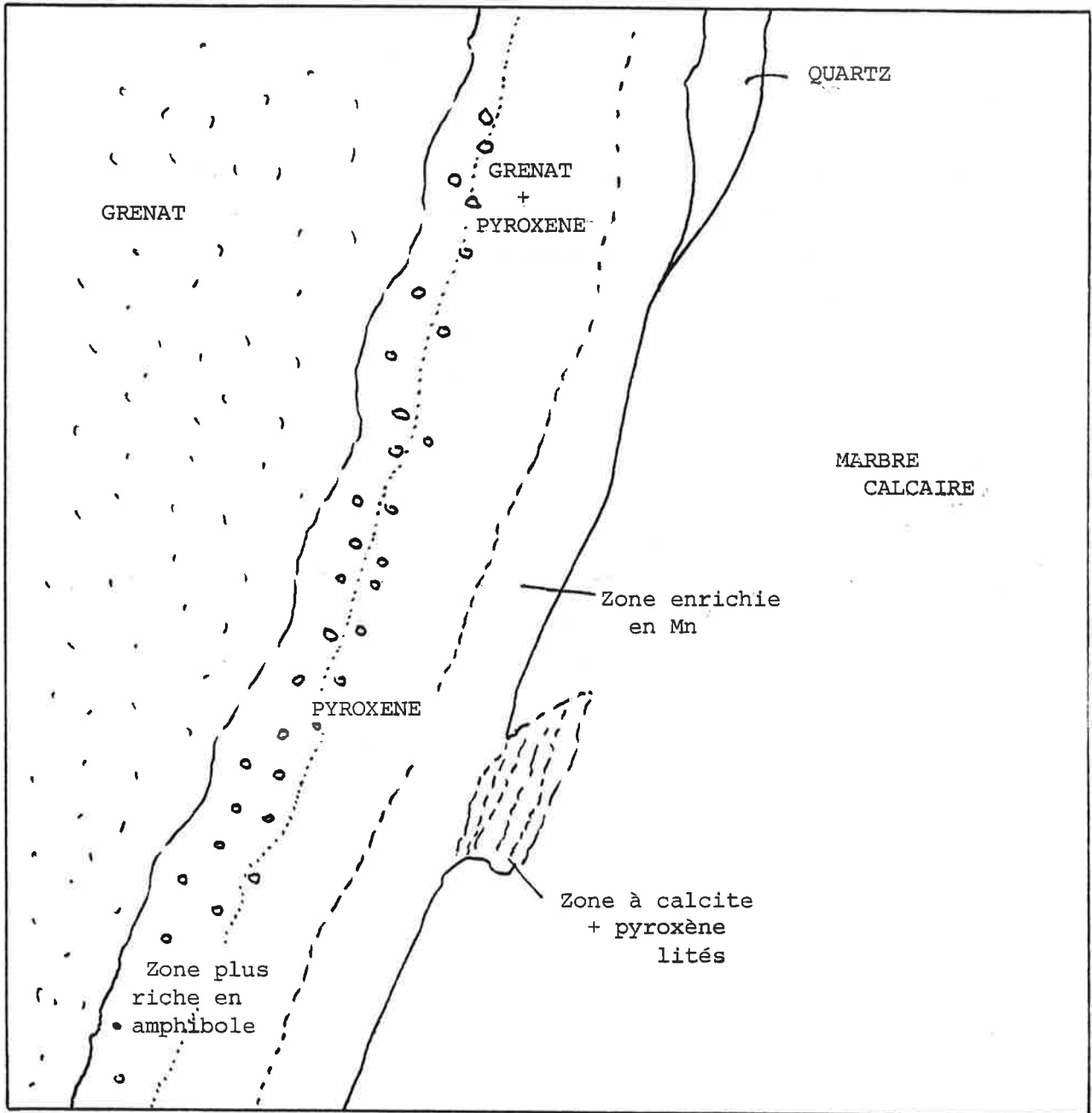


FIGURE 5: ZONATION DE SKARNS SUR MARBRES CALCITIQUES

l'on peut trouver dans la zone pyroxénique à proximité immédiate du marbre.

Des dosages à la microsonde ont été effectués sur les pyroxènes. Ils apparaissent essentiellement comme des pyroxènes calciques de la série Diopside - Hédenbergite - Johannsénite (fig. 6).

Les pyroxènes constituant la masse de la roche sont dans le domaine II du triangle, de même que ceux en fin lit juste en avant du skarn, ce qui montre leur étroite parenté aux skarns. Il s'agit d'une salite de composition moyenne pour ce qui est du rapport $Fe / Fe + Mg$ avec 15% environ de la molécule Johannsénite.

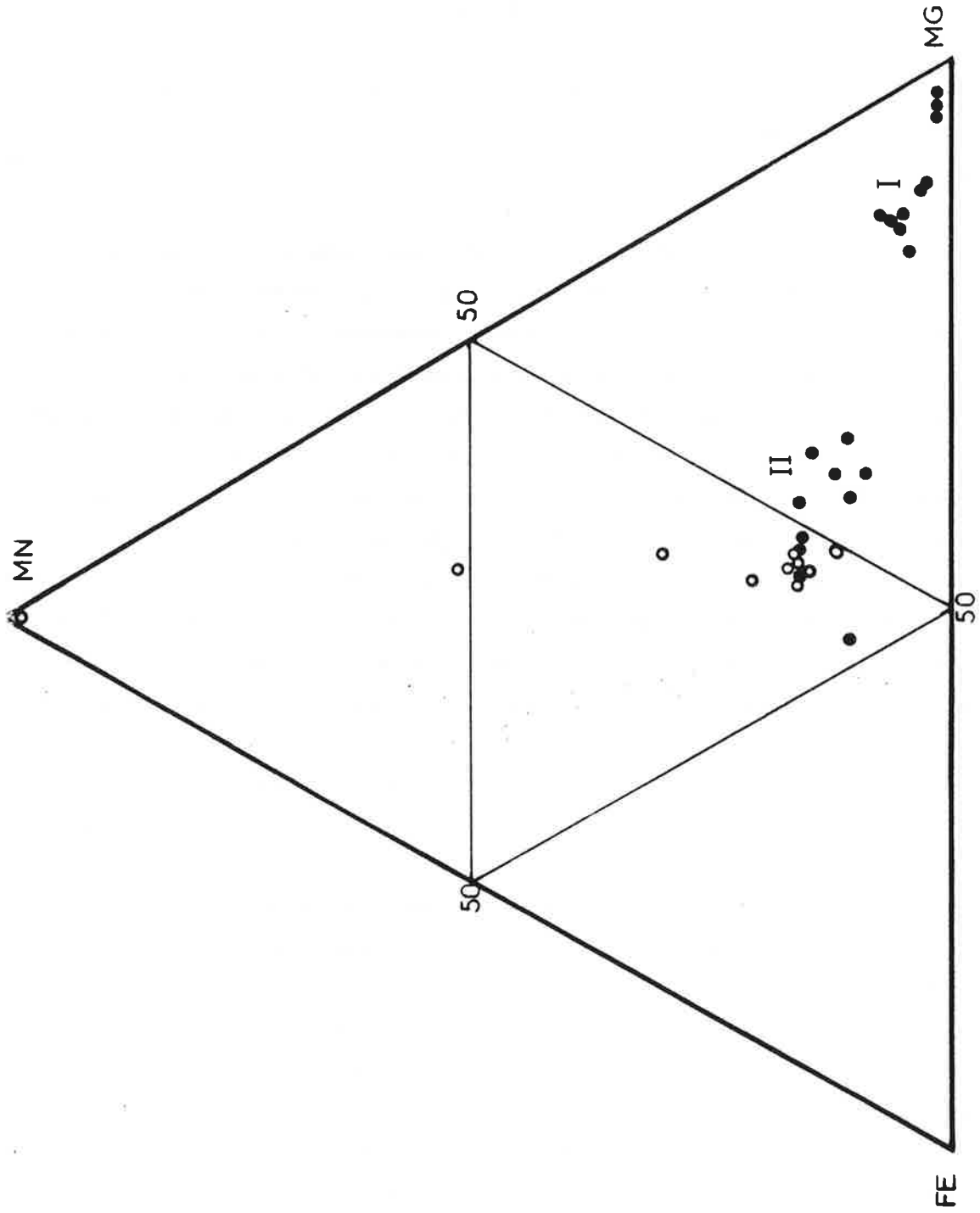
Le minéral très fin est un pyroxène manganésifère. Les dosages faits sur quelques individus ont donné des compositions s'échelonnant entre la salite précédente et le pole pur manganésifère Johannsénite. La présence de ce minéral (la bustamite $(Ca, Mn)SiO_3$ a la même composition chimique) est confirmée par les rayons X. Au microscope le minéral est en général difficilement identifiable à cause de sa finesse. Néanmoins, sur certains individus plus gros, on voit des teintes de polarisation du 2^e ordre et une extinction franchement oblique (voisine de 45°) sur l'allongement du minéral.

Les grenats se développent plus à l'intérieur de la zonation. En s'éloignant des zones externes, on voit apparaître dans les pyroxénites des grenats automorphes, de taille plurimillimétrique à centimétrique. Ils sont entourés de pyroxènes et englobent très fréquemment de petits cristaux automorphes de ce minéral. Leur proportion et leur taille s'accroît et l'on passe ensuite à une roche constituée uniquement de grenat.

Dans ces zones les pyroxènes sont très massivement transformés en amphibole, au contraire semble-t-il des zones externes. Dans les grenato-pyroxénites l'amphibole peut former l'essentiel de la "matrice" qui englobe les grenats. Les amphiboles sont en général de petite taille (quelques dizaines à quelques centaines de microns) et intimement mêlées. Leur développement est en bonne partie postérieur à celui du grenat. La possible existence de fibres d'amphiboles au sein du grenat (les fibres en question ne sont pas toujours faciles à identifier; on observe parfois des fibres d'amphibole identifiables au sein de plages de quartz et des fibres de même disposition, au voisinage immédiat, au sein du grenat) indique que l'amphibole a aussi pu pousser antérieurement à ce minéral. De la calcite peut être associée à l'amphibole.

On observe localement des portions de roche constituées de tout petits (10 à 100 microns) pyroxènes automorphes englobés dans des cristaux de calcite et parfaitement indemnes de l'ouralitisation. Il s'agit là sans doute d'une calcite plus précoce ayant protégé les pyroxènes. Le quartz peut jouer ailleurs

FIGURE 6: PYROXENES DES SKARNS DEVELOPPES SUR UN SUBSTRAT CALCAIRE
DANS LE TRIANGLE FE - MG - MN



Les groupes I et II (ronds noirs) correspondent aux deux zones des pyroxènes
formés sur dolomies (Guy, 1979)

le même rôle.

Les grenatites sont souvent assez massives. Localement, il peut exister des interstices entre les grenats, remplis d'une association de calcite et de quartz.

Des dosages ont été effectués sur les grenats (Fabre, 1980). Ils contiennent essentiellement les molécules grossulaire (70 à 75%), andradite (15 à 20%) et spessartite (5 à 10%). Ils correspondent au groupe moyen des grenats des skarns étudiés antérieurement (Guy, 1979). Des dosages ont aussi été effectués sur les amphiboles. Ce sont des amphiboles calciques de la série trémolite actinote. Par rapport aux pyroxènes, elles sont un peu enrichies en fer (autour de la valeur moyenne $Fe/Fe+Mg = 0.5$), appauvries en Mn à magnésium constant; elles peuvent contenir quelques pourcents en poids d' Al_2O_3 .

c) Si l'on compare les résultats obtenus dans la transformation de marbres dolomitiques (Guy, 1979; voir aussi les sections suivantes) à ceux obtenus ici dans le cas de marbres calcitiques, il apparaît les traits importants suivants:

-les zones à silicates purement magnésiens (sans fer) -zone à calcite + forstérite, zone à diopside- sont ici absentes. On forme directement un pyroxène salitique de rapport $Fe/Fe + Mg$ voisin de 40%, identique à celui qui est observé dans les zones les plus internes des skarns formés sur dolomies.

-pour ce qui est du grenat, on forme aussi le même grenat (Grossulaire 70 à 75%, Andradite 15 à 20%, Spessartite + Almandin 5 à 10%) que celui qui forme ailleurs la masse des skarns.

La formation des zones magnésiennes était imputable aux dolomies elles-mêmes. Ici les marbres sont quasiment dépourvues de magnésium mais le pyroxène qui s'y développe en contient. Ceci indique une richesse des fluides en magnésium (sans doute imputable à la présence de dolomies dans le gisement). Associés aux résultats obtenus sur les pyroxènes, ceux sur les grenats redonnent la même convergence et suggèrent bien l'identité des fluides ayant formé les divers skarns. L'absence du grenat andraditique pur dans l'affleurement étudié provient du moment où ont été formés ces skarns (les skarns à andradite semblent plus précoces).

Un point original de ce secteur est le développement très localisé dans la zonation d'un pyroxène manganésifère en altération de la salite primaire.

4.3. LES SKARNS TARDIFS A AMPHIBOLE ET CALCITE

Divers affleurements (en particulier dans le même secteur que celui de la section précédente) montrent que des skarns à amphibole peuvent se développer

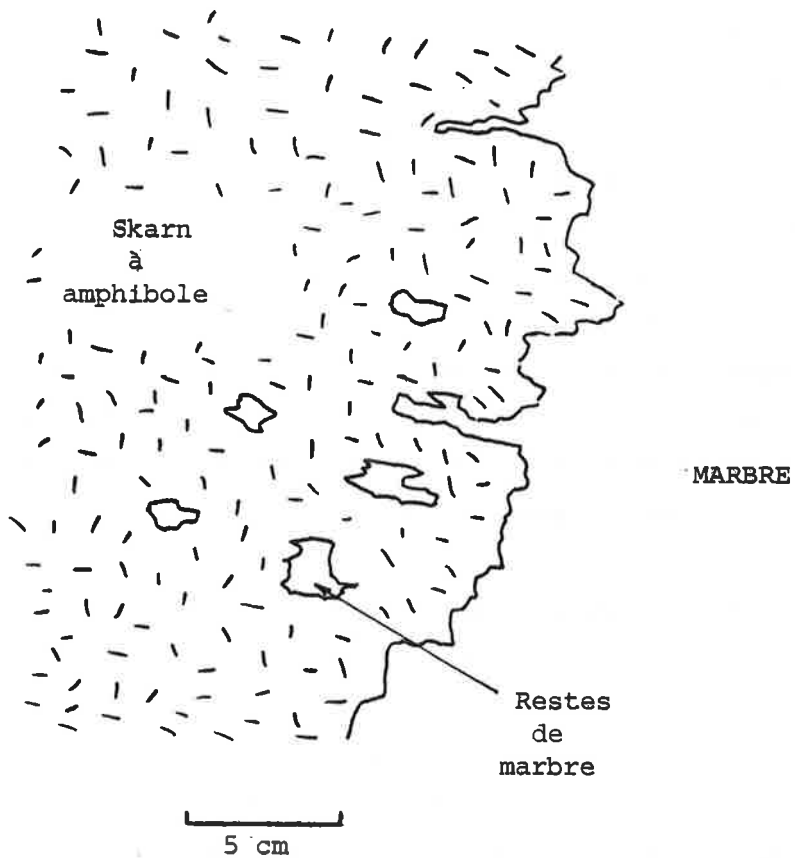


FIGURE 7: SKARN A AMPHIBOLE SUR MARBRE CALCITIQUE

directement sur les marbres calcaires. Le front de transformation est moins net que dans les autres types de skarns et il subsiste au sein du skarn des restes de marbres de taille centimétrique et au contour très irrégulier (figure 7).

En lame mince on constate que le skarn est constitué d'un assemblage d'amphibole et de calcite (plus rarement de quartz) interstitielle. D'après leurs caractères optiques, ces amphiboles sont des amphiboles actinolitiques: ce sont de telles compositions que l'on a mesurées sur les skarns à amphibole sur marbre calcaire de La Preste (dosages inédits d'E. Baetens, Annexe 19). Elles sont en cristaux de taille plurimillimétrique à centimétrique et forment parfois de grandes gerbes. Ces textures ne sont en aucun point semblables à celles montrées par l'altération des clinopyroxènes dans d'autres skarns où les amphiboles sont beaucoup plus petites. Du grenat anisotrope en petits cristaux est parfois présent.

5. NOUVELLES OBSERVATIONS SUR LES SKARNS DEVELOPPES SUR SUBSTRATS DOLOMITIQUES

5.1. LES ZONATIONS ANDRADITE -DIOPSIDE (figure 8)

La zonation dolomie / calcite + forstérite / trémolite / diopside / andradite a été observée sur un bloc des halles situées sous l'entrée de la galerie 2033, et (sans la trémolite) au niveau du chemin de fer.

Un fait nouveau par rapport à ce que j'ai décrit dans Guy (1979) est l'intercalation de la trémolite dans la zonation, ce dont je parlerai plus loin; l'existence de cette zonation mentionnée ci-dessus indique aussi que, de façon associée à l'évolution concernant les grenats (existence précoce de l'andradite, Guy, 1979), une évolution se manifeste pour les pyroxènes, dans la mesure où il n'y a pas ici de salite: au total on semble avoir d'abord la zonation diopside - andradite puis ensuite la zonation diopside - salite - grandite décrite dans la section 1.

Je mentionne ici une erreur sur la figure 9 de Guy (1979): j'y représente une zonation à bordure de diopside: au centre un minéral rouillé à l'affleurement: c'est de l'andradite et non de la salite.

5.2. OBSERVATIONS RELATIVES AU PASSAGE DIOPSIDE-SALITE (LE GUYADER 1982).

Comme je l'ai rappelé, les clinopyroxènes de Costabonne peuvent montrer deux groupes de composition distincts: du diopside quasi-pur du côté des dolomies et une salite plus à l'intérieur de la zonation. Lors de mon étude (Guy, 1979, 1980) j'avais dosé un bon nombre de pyroxènes dans différentes situations, et au vu des analyses obtenues et de leurs localisations, nous avons conclu qu'il apparaissait un saut de composition, et ceci pouvait être mis en relation avec le phénomène métasomatique de percolation. Mais nous n'avions pas de coupe continue du passage diopside-salite, qui

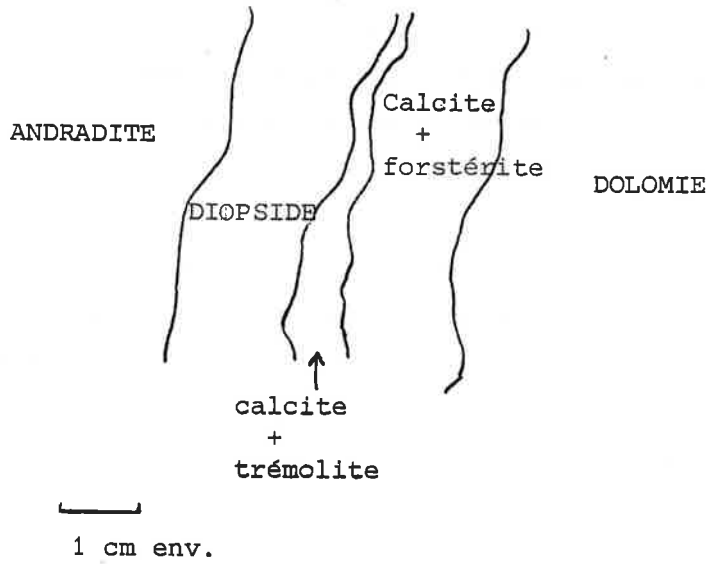
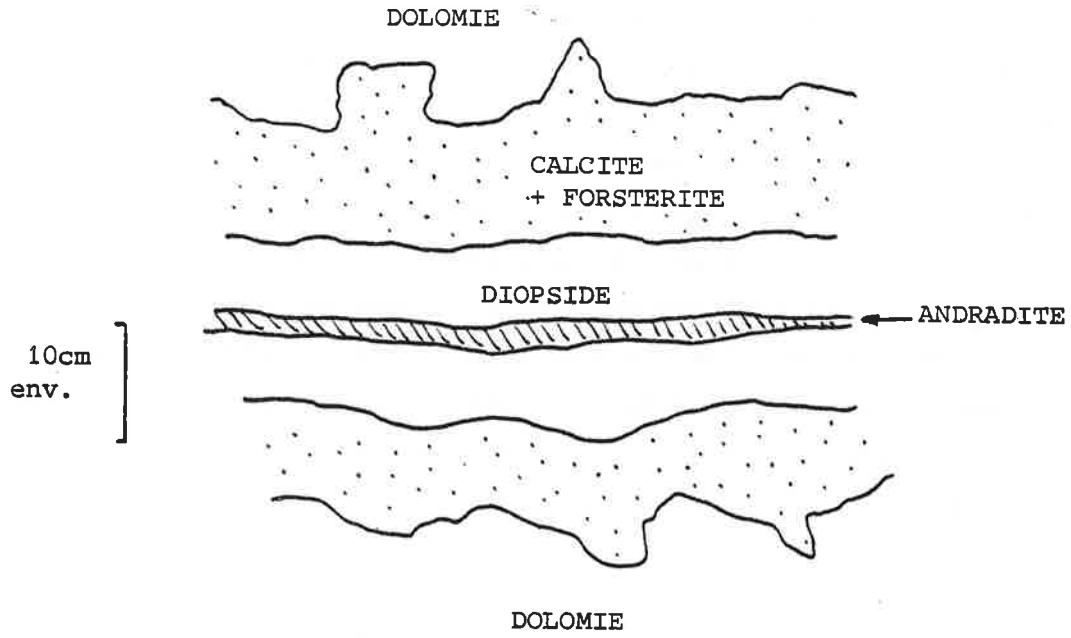
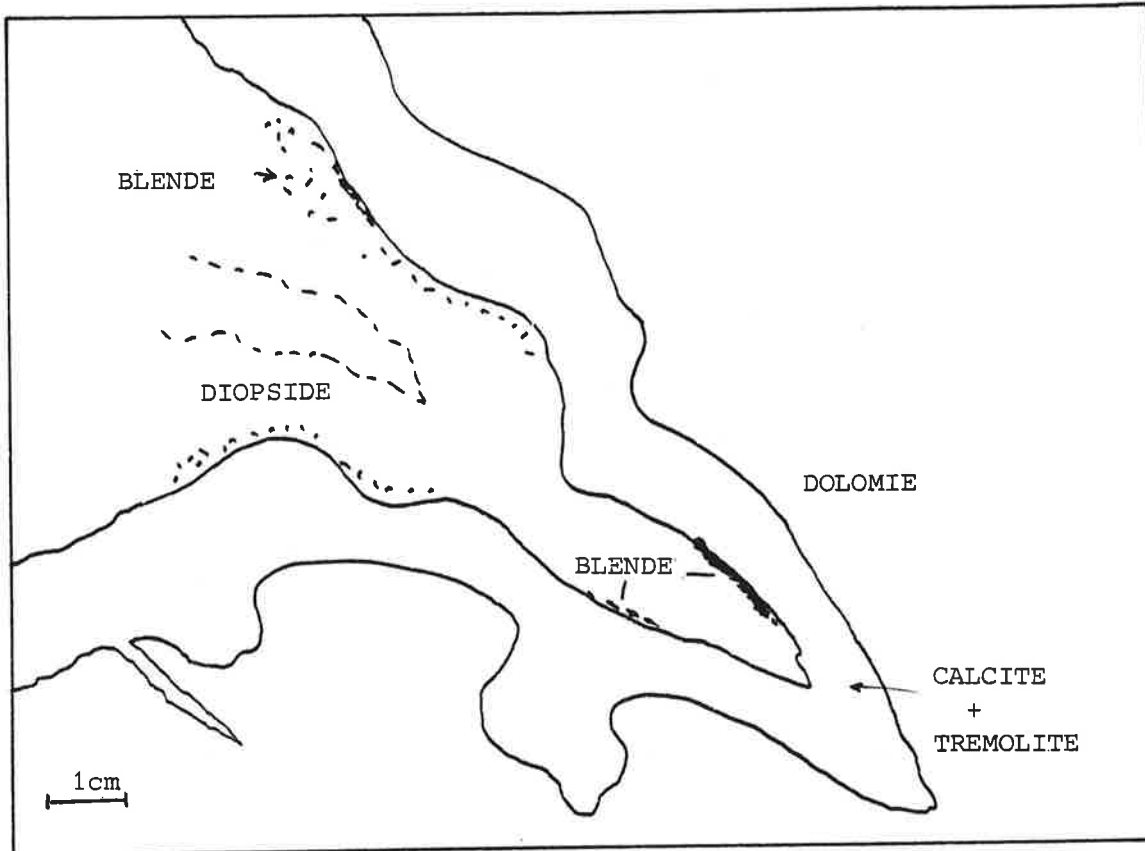
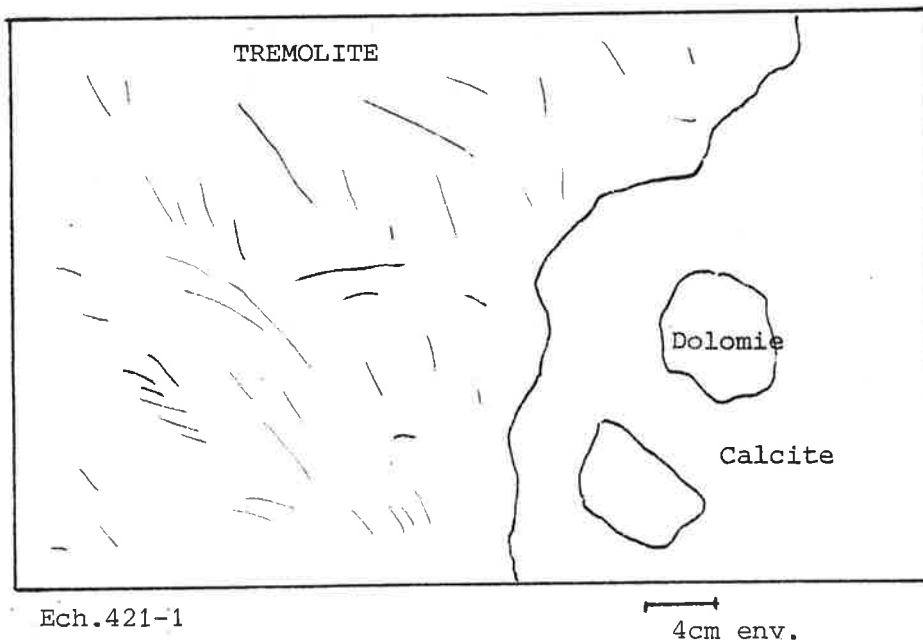
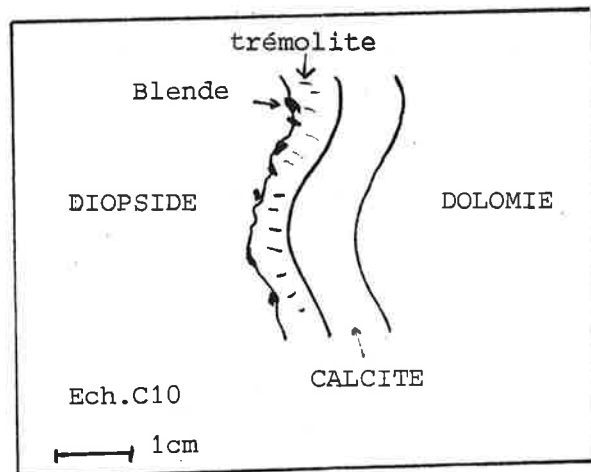
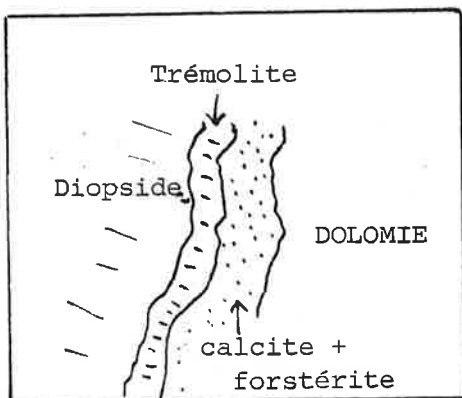


FIGURE 8: ZONATIONS PRECOSES DIOPSIDE - ANDRADITE



Ech.422-1



Ech.421-1

FIGURE 9: ZONATIONS A TREMOLITE

ne se traduit pas de façon visible sur le terrain.

Rozenn Le Guyader (1982) a repris ce problème et il est intéressant d'en parler ici brièvement: une série d'analyses chimiques sur une coupe d'une quinzaine de centimètres située à l'endroit supposé du passage entre les deux pyroxènes (coupe du chemin de fer, skarn sud) a été faite. Chaque analyse concerne une épaisseur de 1 à 2 cm de roche perpendiculairement à la zonation. La dizaine d'analyses effectuées montre deux groupes de composition pour ce qui est du rapport Fe/Fe + Mg (l'observation en lame mince confirme que la roche est essentiellement constituée de pyroxène, localement altéré en amphibole): ceci confirme que le passage entre les deux groupes est relativement brutal par rapport à l'échelle des phénomènes observés et se fait sur une distance de l'ordre du centimètre. Ceci ne pouvait pas être localisé a priori à l'aide d'analyses à la microsonde.

Signalons ici que R. Le Guyader (op. cit.) dans son étude du skarn à wollastonite a observé des sauts de composition à l'échelle du minéral, dans les clinopyroxènes contenus dans ce skarn, entre une composition diopsidique et une composition salitique (mais moins riche en fer que celle que j'ai dosée moi-même).

5.3. LES ZONATIONS A TREMOLITE SUR ENCAISSANT DOLOMITIQUE

5.3.1. Zone externe à trémolite

Diverses observations nous ont montré l'existence de zonations externes de skarn mettant en jeu la trémolite, et ce de façon primaire, c'est à dire ce minéral ne correspondant pas à une altération d'un diopside formé antérieurement.

On observe ainsi les zonations suivantes (figure 9):

- a) dolomie / calcite / trémolite / diopside
- b) dolomie / calcite + forstérite / trémolite / diopside
- c) dolomie / calcite / trémolite

La zonation a) a été observée au niveau du chemin de fer, sur le skarn Sud (échantillons C10, 1053, 1062, 1091). Le skarn commence par un liseré de calcite de 1 cm d'épaisseur environ. On trouve ensuite une bande de trémolite d'épaisseur aussi très réduite (de l'ordre du centimètre), suivie du diopside. Celui-ci forme la masse du skarn qui se développe derrière de façon habituelle (salite etc.). Au microscope on peut observer diverses tailles de cristallisation de la calcite, (formant des sortes de sous-zones) taille de cristallisation qui est de toute façon extrêmement fine. L'amphibole est aussi très finement cristallisée et est localement accompagnée de blende en association symplectique. Ce minéral est souvent visible macroscopiquement et forme des liserés bruns en bordure du diopside.

L'amphibole n'est pas très visible macroscopiquement et ce skarn peut souvent apparaître comme un simple skarn à diopside entouré d'une bande de calcite, (qui peut dans certains cas être de couleur brune). Dans d'autres cas au contraire, on a pu voir de grandes rosettes pluricentimétriques de trémolite entourées d'un manchon de calcite dans la dolomie.

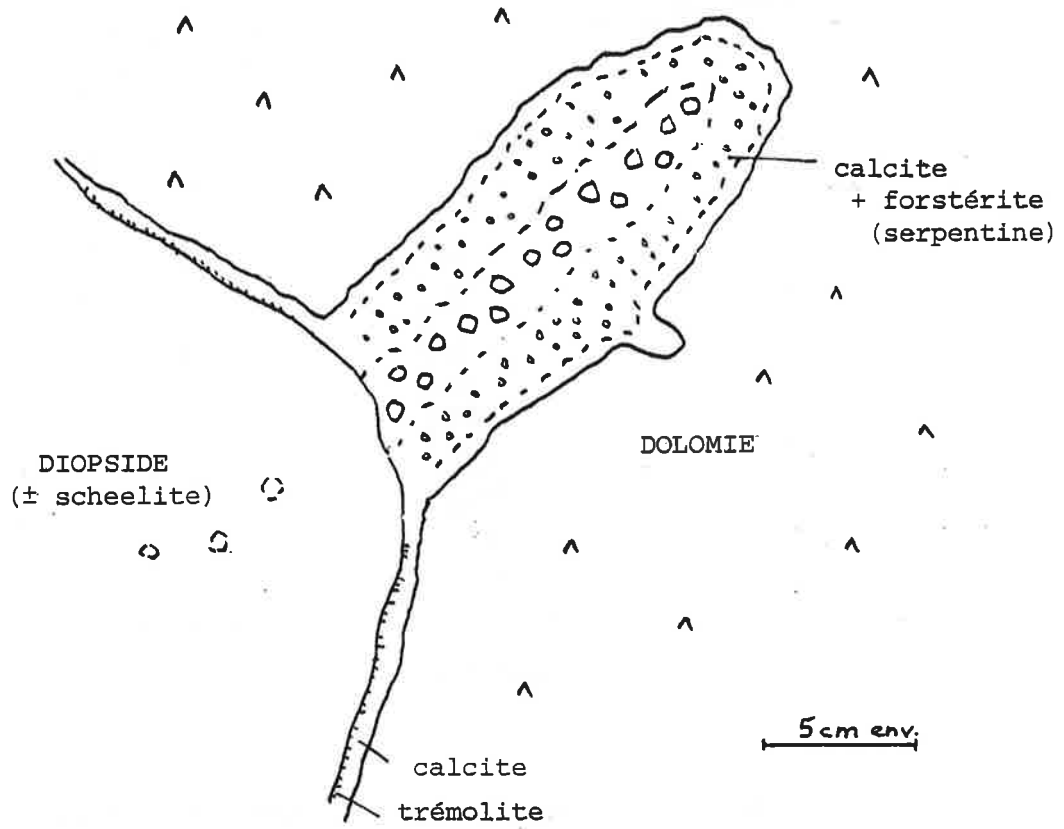


FIGURE 10: RELATIONS ENTRE LES ZONATIONS DOLOMIE - CALCITE + FORSTERITE -
DIOPSIDE ET DOLOMIE - CALCITE + TREMOLITE - DIOPSIDE

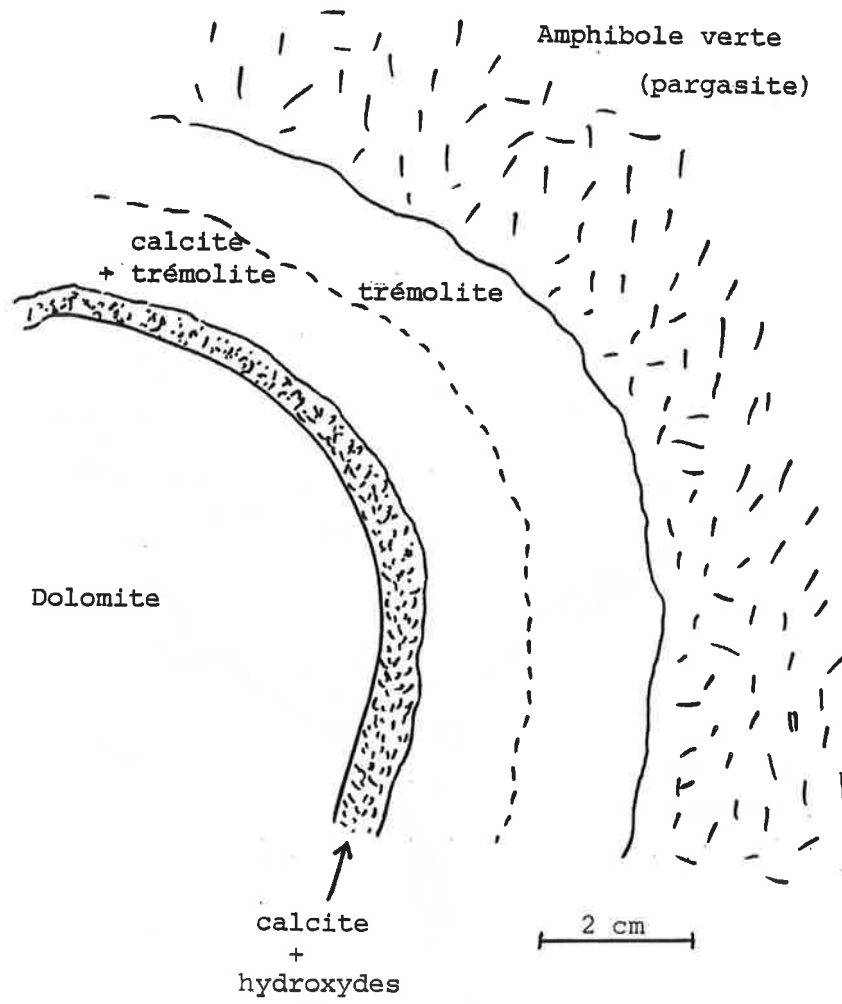


FIGURE 11: ZONATION DOLOMIE / TREMOLITE / PARGASITE

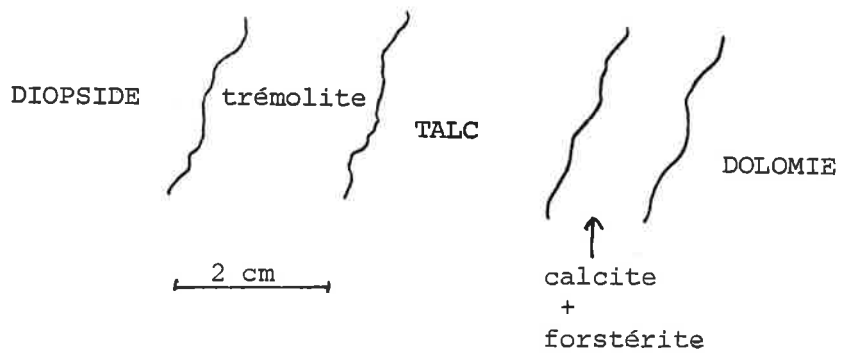


FIGURE 12: ZONATION A TALC (± SERPENTINE)

Des observations faites dans la galerie 2033 et sur le skarn sud au niveau du chemin de fer éclairent les relations entre ce type de zonation et celle à calcite + forstérite / diopside (figure 10). On y voit localement deux types de veines, l'une montrant la zonation dolomie / calcite / trémolite / diopside, l'autre montrant la zonation à calcite + forstérite. Ces deux types de veines ont des directions voisines mais l'on voit à un endroit le skarn à diopside (avec son manchon de trémolite et calcite) envahir et recouper une veine à calcite + forstérite.

Ceci suggère une évolution de la zonation, la zone à calcite + forstérite étant antérieure et disparaissant à un moment donné.

Des échantillons montrent des situations intermédiaires telle la zonation b) à calcite + forstérite / trémolite / diopside (échantillon 1091).

5.3.2. Zonation dolomie / trémolite / amphibole actinolitique (figure 11)

Quelques échantillons (ex. n° 537) montrent l'existence de deux amphiboles disposées en zones: on observe la succession: dolomie / calcite + trémolite / trémolite / amphibole actinolitique.

La trémolite est incolore et est suivie par une amphibole colorée verte après un front net. Au delà de ce front on rencontre parfois des restes de l'amphibole incolore au sein de l'amphibole verte. Du talc peut être présent dans la zone externe avec la calcite. Optiquement cette amphibole est semblable à celle qui se développe directement sur le marbre calcitique (section 4.3. ci-dessus).

Je n'ai pas de dosage sur les échantillons en question. Par comparaison avec des dosages effectués sur d'autres roches et de par les caractères optiques, on peut supposer que la première amphibole est une trémolite assez pure (pole magnésien) tandis que la seconde appartient à la série trémolite-actinote (rapport Fe/Fe+Mg pouvant atteindre 0.5) avec des teneurs en aluminium pouvant être notables (de quelques pourcents poids d' Al_2O_3 jusqu'à plus de 10%: Michel Dubru (1986) a dosé des amphiboles de ce type et dans ces contextes (zones externes des skarns sur dolomie); dans le cas des hautes teneurs en Al on peut parler d'actinotes pargasitiques ou de pargasite).

K. Bucher-Nurminen (1981) a décrit une zonation semblable (trémolite / pargasite avec net saut de composition entre les deux amphiboles) dans des veines de skarn au sein de dolomies dans l'intrusion de Bergell.

5.4. LES ZONATIONS A TALC

On observe sur divers échantillons l'intercalation du talc entre la dolomie et la trémolite. Parfois le talc est intercalé entre la forstérite et la trémolite (succession dolomie / calcite + forstérite / talc / trémolite / diopside observée dans certaines portions de l'échantillon 1091, figure 12).

L'altération de la forstérite en serpentine peut conduire à la disposition zonaire dolomie - calcite + serpentine - calcite + talc (Guy, 1979, et Dubru, 1986); la serpentine ne se développe pas directement sur la dolomie à ce stade.

Signalons enfin que de fines veines de serpentine au sein de la dolomie et non associées à des skarns sont parfois observées: elles sont sans doute d'un développement plus tardif.

Serpentine et talc ne sont pas systématiquement rencontrés en zones primaires dans les contacts, et leur apparition est sans doute davantage soumise aux conditions locales que les autres minéraux pour lesquels on peut construire un schéma d'ensemble.

6. ETUDE DE QUELQUES RELATIONS AMPHIBOLE - GRENAT.

De nombreuses observations dans les zones internes des skarns formés sur roches carbonatées, que ce soient sur les calcaires ou les dolomies, montrent la possible existence d'une amphibole antérieure à du grenat: on trouve celle-ci en fibres plus ou moins fines (et de ce fait plus ou moins facilement identifiables) au sein du grenat.

Cela peut correspondre à une zonation pyroxène salitique - amphibole actinolitique - grenat grandite. Dans ce cas l'amphibole d'altération du pyroxène pousse dans la zonation alors que le système de zones continue sans doute de se développer; ceci est en accord avec ce que j'ai mentionné dans la section 4.2.: l'"altération" du pyroxène en amphibole est beaucoup plus intense à l'intérieur de la zonation, c'est à dire du côté du grenat, qu'à l'extérieur du côté du marbre et se comprend tout aussi bien dans le cadre d'une zonation.

Le grenat mis en jeu dans cette zonation amphibole / grenat peut avoir une composition encore différente de celui en jeu dans les zonations plus précoces: c'est toujours un grenat riche en Andradite et Grossulaire mais il peut s'enrichir en Fe^{2+} et Mn (grenat III de Guy 1979). Les observations de E. Baetens sur les skarns de la Preste vont dans le même sens (voir ses dosages dans l'Annexe 19). A Salau signalons aussi que le "grenat tardif" (qui correspond à ce "grenat III" de Costabonne) peut aussi se présenter contemporain d'une amphibole située dans une zone externe par rapport à lui (A. Zahm, 1987, et voir annexe 8, planche 22). Dans les skarns de Bottalack, G. Van

Marcke (1985) décrit une zonation amphibole / pyroxène / grenat puis une zonation amphibole / grenat.

Dans l'un et l'autre cas, ces auteurs (comm. pers.) ne voient en général pas d'amphiboles englobées dans les grenats. Mais ces minéraux n'en sont pas moins en relation zonaire permettant de supposer la transformation indiquée (de même que l'on décrit la transformation calcite + forstérite → diopside sans que l'on ne voie de remplacement d'un minéral par l'autre au niveau des grains).

De par leur situation texturale et leur position dans la zonation, ces amphiboles se raccordent aux amphiboles ferrifères (actinolitiques) décrites dans les sections 4.3. et 5.3.2. ci-dessus.

7. LES SKARNS A IDOCRASE DU SOMMET DU GISEMENT

Signalons l'existence de skarns à idocrase se développant sur des marbres calcitiques dans la partie supérieure du gisement (figure 1). L'idocrase peut se développer dans les marbres en veines qui se raccordent à des skarns plus massifs. De belles zonations sont visibles macroscopiquement dans l'idocrase: coeur jaune, pourtour plus brun.

9. LA ZONATION GEOCHIMIQUE: PREMIERE APPROCHE

Sur la base des travaux de R. Le Guyader (1982), je présente ici la zonation géochimique correspondant aux roches décrites ci-avant. Mon objectif n'est que de donner une description brute des comportements spatiaux des éléments sans discuter les origines de ces comportements.

Pour des raisons d'échantillonnage, et en accord avec les regroupements géochimiques, 10 grandes classes ont été distinguées (en plus des granites et endoskarns dont il a été fait mention dans l'annexe précédente):

- marbre calcaire
- marbre dolomitique
- zone à calcite + forstérite
- diopsidite
- salite
- grenatopyroxénite
- grenatite

et une autre séquence correspondant à la transformation des micaschistes (Van Marcke, 1982 - avec la réserve que certaines des roches classées comme telles correspondent peut-être à des cornéennes calciques (en particulier la "zone à amphibole - pyroxène" ou à des skarns sur cornéennes calciques, voir Annexe 4 et le travail en cours de E. Guy et M. Perrin-):

- micaschiste
- zone à amphibole - pyroxène
- grenatite litée

Des moyennes des teneurs des éléments dans neuf de ces classes sont données dans le tableau 1. Les valeurs sont reportées sur les figures 13-1 à 13-4 et disposées sous forme de "colonne".

On peut distinguer trois grands types de comportements des éléments dans les coupes de la figure 13 (supposées représenter la série des zones métasomatiques qui se sont développées à partir d'un contact entre schiste et dolomie):

- des éléments qui décroissent des dolomies vers les schistes: Ca, Mg.
- des éléments qui décroissent des schistes vers les dolomies: Rb, Cr, Ba, Sr, Cs, Ni, Co, La, Tb, Th, Kf, Zr, Al, Ti, Si, Na, K et de façon moins nette: P, Nb, Ta, Eu.
- des éléments qui croissent dans les zones internes granitiques aussi bien à partir des schistes qu'à partir des marbres: U, W, Fe, Zn, Mn et peut-être aussi Nb, Ta. Le strontium est plus bas dans les zones internes qu'à la fois les schistes et les marbres.

Tableau 1.

Composition des zones métasomatiques: moyennes établies à partir des analyses de R. Le Guyader (1982); analyses CEN, Saclay, Laboratoire P. Sue.

1A. Dolomies: 15 échantillons: CF23, 24, 25, 27, SCF31, 32, 33, 1200A, M1A, DV5, C6A, C10A, CB70, 223C, R10

Calcite + forstérite: 3 échantillons: CF2, 1200B, 1200C

Diopside: 5 échantillons: CF22', SCF21, SCF232, SCF23-2C, 1200D

Salite: 15 échantillons: CF20, 22A, 22B, 22C, 22D, SCF23-3A, SCF23-3B, GB'2D, GB'3, 4, 5, 2, 7, 11, R19

Grenatopyroxénite: 3 échantillons: GD'10A, GD'10B, R17 (nota: les grenatopyroxénites CF18, CF19A1, CF19A2, CF19B et CF19C de la thèse de R. LeG. sont des filons d'alaskite transformés, d'après les évidences de terrain et comme le révèlent en particulier leurs teneurs en U, Th, Zr, Hf, Nb, Ta et TR; l'échantillon CF19A1, bien que défini comme en bordure du filon, à l'extérieur, par R. LeG., a aussi été écarté).

Grenatite: 9 échantillons: CF'10, 15A, 15B, 16, GB'7, GD'1, GD'3, E1, R18

1B. Grenatite litée: 2 échantillons: R20, GM8

Zone à amphibole pyroxène: 3 échantillons: CF14, GVM4, GVMS (avec les réserves sur la signification de ces échantillons: voir texte, et Annexe 4)

Micaschiste: 3 échantillons: CFS, 6, 12

	Micaschiste	Zone à amphibole	Grenatite litée	Grenatite	Grenato-pyroxénite	Salite	Diopside	Calcite + Forstérite	Dolomie
SiO ₂	60.7	59.2	42.3	38.6	42.6	44.3	51.2	20.3	0.4
TiO ₂	0.89	0.79	0.52	.03	0.0	.01	0.00	0.01	0.01
Al ₂ O ₃	16.9	14.2	10.1	6.6	5.1	1.6	0.08	0.01	0.1
Fe ₂ O ₃	7.04	3.93	11.99	19.16	15.21	11.90	3.78	1.74	1.08
MnO	0.26	0.09	3.26	1.91	2.58	3.64	0.93	0.23	0.25
MgO	2.90	4.71	3.13	1.75	4.19	6.78	16.22	22.26	18.30
CaO	2.1	7.01	26.49	28.8	25.5	25.3	24.6	28.7	33.4
Na ₂ O	3.30	1.51	0.03	.36	.18	0.46	0.3	0.11	.15
K ₂ O	2.37	6.30	0.09	.25	.0	0.02	0.00	0.00	0.01
P ₂ O ₅	0.15	0.19	0.14	.02	.01	0.02	0.01	0.01	0.01
H ₂ O+	2.23	1.39	1.54	1.35	4.61	5.86	3.31	27.49	45.81
Total	98.85	99.39	99.61	98.81	99.06	99.84	100.39	100.85	79.75
U	2.5	2.7	2.9	9.4	2.8	2.2	0.6	0.8	.5
Th	16.8	13.4	2.9	0.5	0.06	0.3	0.06	0.1	0.03
Zr	250	206	130	43	20	26	11	8	
Hf	6.4	5.6	3.6	0.5	0.1	0.3	0.06	0.1	0.04
Nb	12	19		7					
Ta	1.7	1.4	0.7	1.1	0.19	1.3	0.02	0.01	3.3
W	11.3	1.8	1.2	306.1	624.5	279.2	193.8	5.5	1.7
Sb	0.03	0.38	0.17	0.11	0.14	0.12	0.03	0.12	0.05
Rb	166	290	2	4	3	2	1	1	1
Cs	7.5	8.4	0.2	1.9	1.0	0.8	0.1	0.2	0.1
Sr	218	187	20	20	16	14	21	112	88
Ba	436	478	20	36	14	18	9	6	5
Sc	15.5	15.8	14.0	0.7	0.1	0.3	.2	.1	.1
Cr	89	85	110	91	78	52	19	6	4
Co	13.2	14.5	10.6	8.0	7.8	17.5	5.4	0.7	.6
Ni	37.0	34.3	23.0	6.7	6.3	13.8	1.9	4.0	1.7
Zn	109	126	506	483.6	457.	652.5	632	46	19
La	43.3	39.2	10.8	1.7	0.4	0.5	0.5	1.4	1.1
Ce	80	71	21	7	2.	2	1	3	3
Eu	1.47	1.53	0.76	.67	0.34	0.12	0.07	0.15	.09
Tb	0.87	0.84	0.68	.18	0.07	0.04	0.02	0.03	0.06

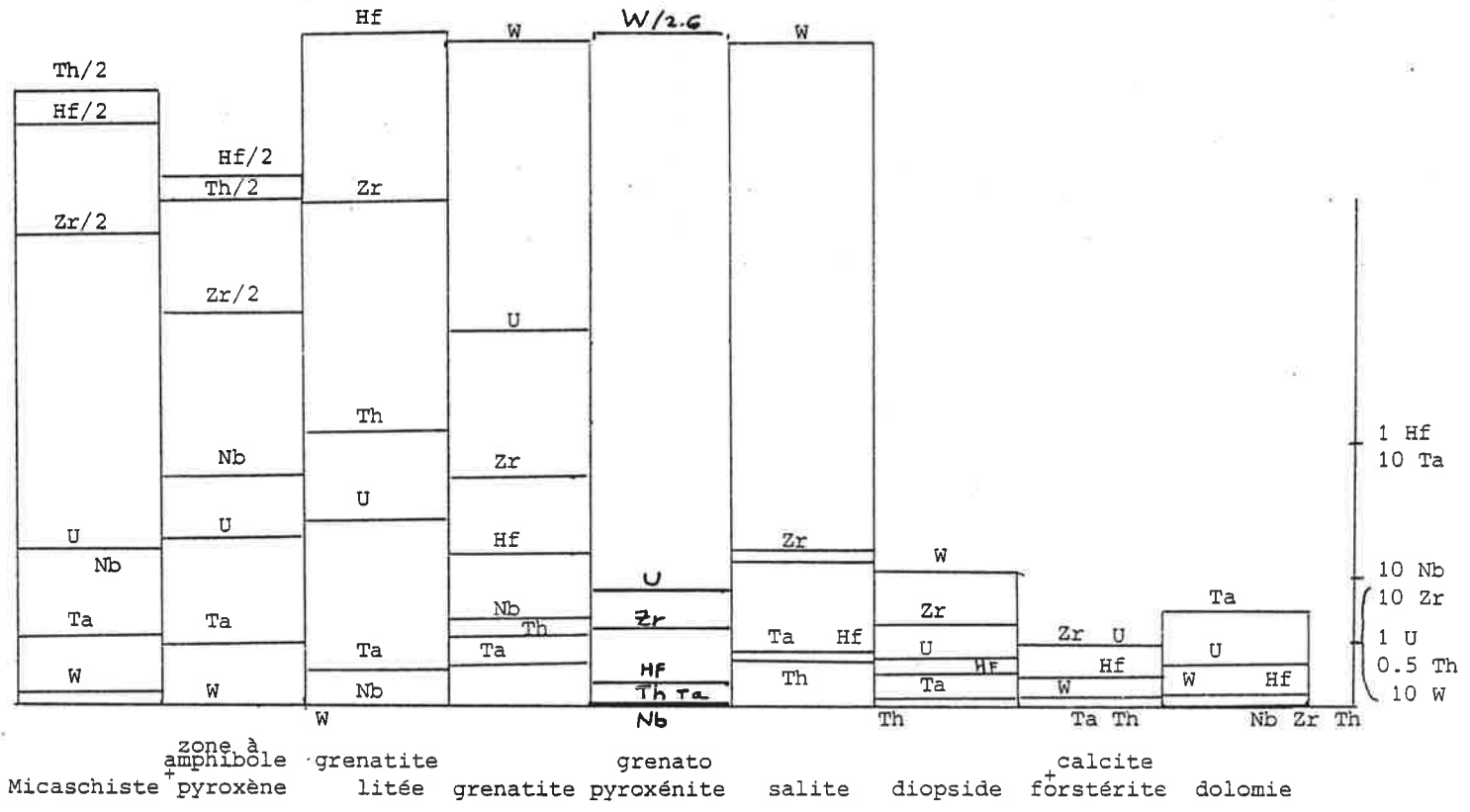
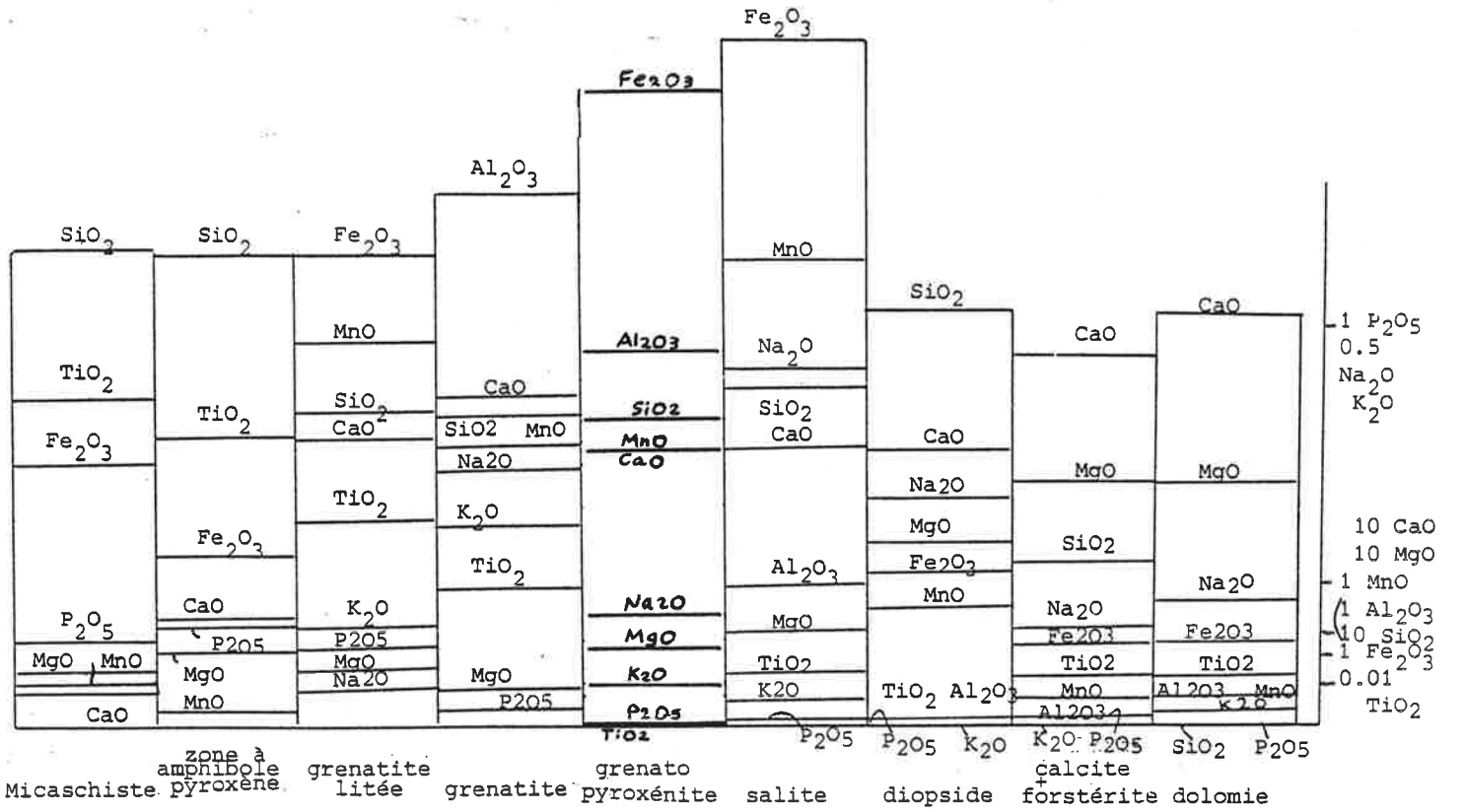


FIGURE 13-1 A 4 : VARIATIONS MOYENNES DES COMPOSITIONS DES ELEMENTS DANS LA COLONNE METASOMATIQUE

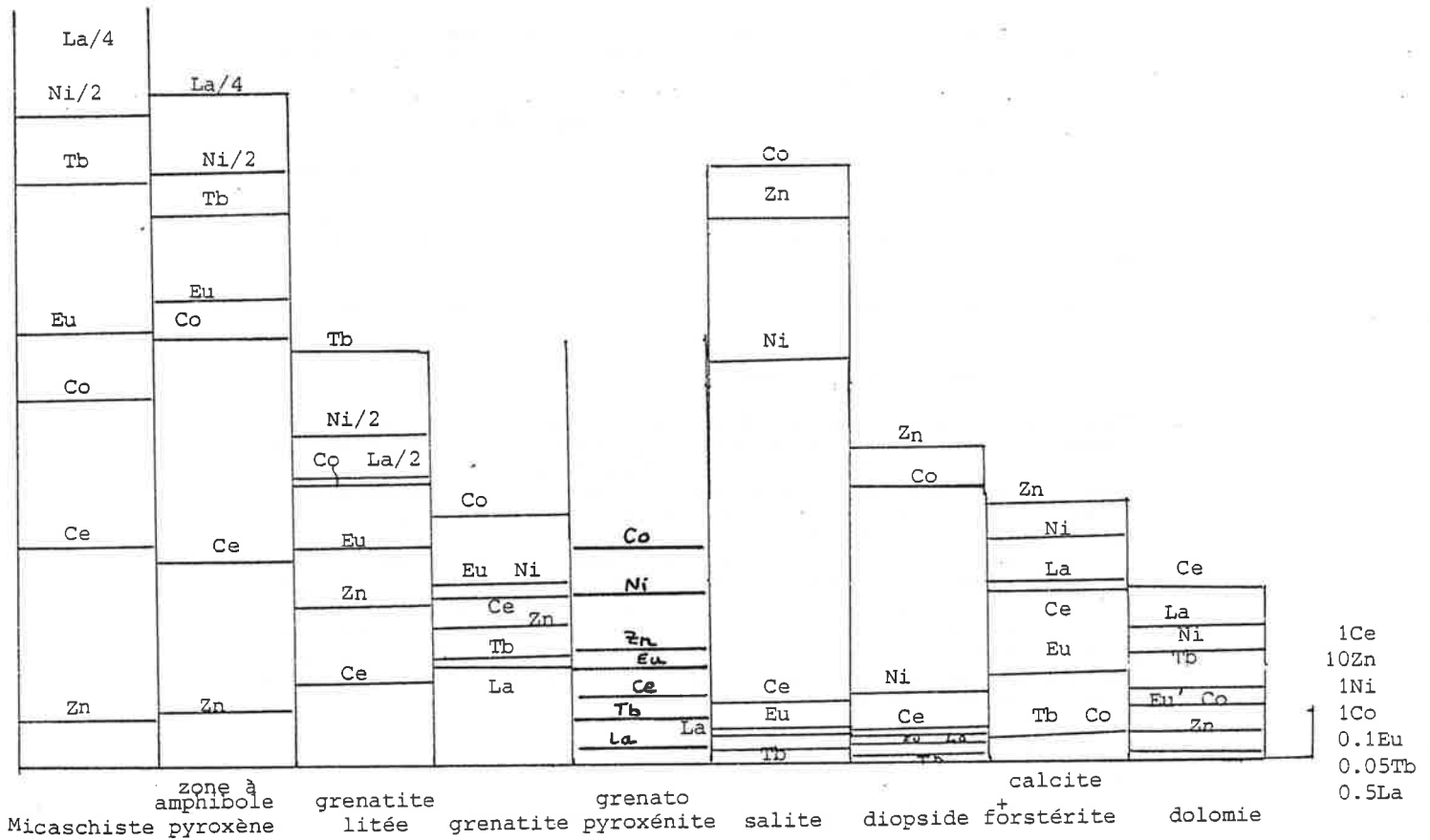
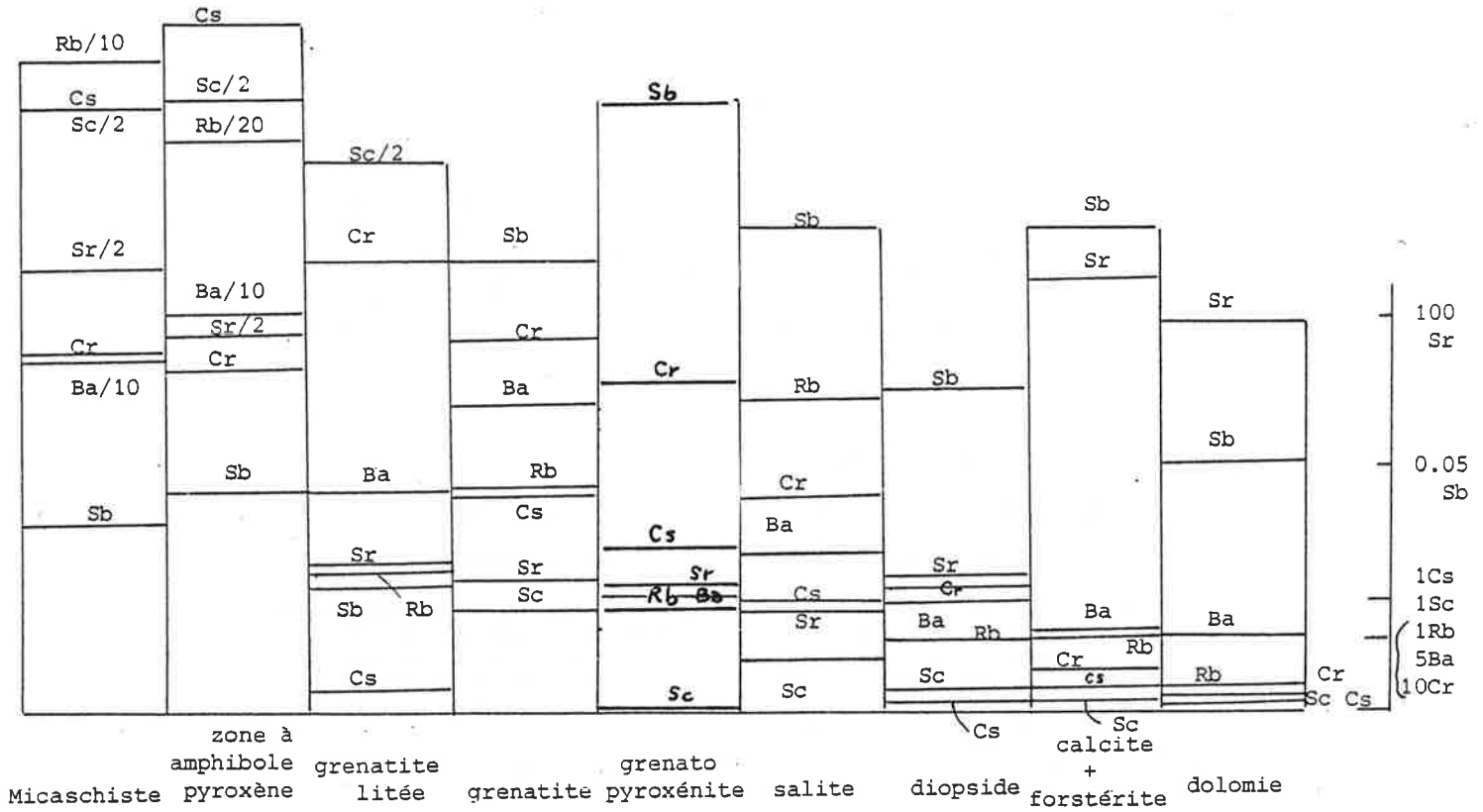


TABLEAU 2
INVENTAIRE PROVISOIRE DES ZONATIONS METASOMATIQUES RENCONTREES A COSTABONNE
SUR SUBSTRATS CARBONATES (MARBRES CALCAIRES ET DOLOMITIQUES)

Les zonations ont été classées dans un ordre que l'on suppose chronologique d'après les observations (voir aussi les figures 12 et 13). Certaines zonations peuvent n'avoir qu'une existence momentanée dans le processus car elles correspondent à la transition entre deux systèmes.

Les phases indiquées entre parenthèses n'ont pas été vues en continuité stricte avec les autres: ce sont celles qui paraissent devoir suivre de par le contexte. Un certain nombre de zonations clés ont été nommées par des lettres A, B, C etc.

2.a. ZONATIONS SUR DOLOMIES

A (GRAN) / AND / DI / CC + FO / DOL (Chemin de Fer)

(DI) / CC + FO + MAG / CC + MAG / DOL (± veines de MAG)

(vallon E Fra Joan; du point de vue temporel, la magnétite apparait dans une étape intermédiaire entre forstérite et serpentine développée plus tard tout en faisant le lien entre ces deux minéraux; les relations de ces marbres à magnétite avec les autres roches n'ont pas été bien vues; on peut aussi signaler que la magnétite peut précipiter dans les marbres à brucite en avant de la forstérite lors de leur skarnification)

B DI / TRE / CC + FO / DOL (éch. n°1053)

B' TRE (± CC) / TA (± CC) / CC + FO / DOL (éch. 1091)

B'' CC + TRE / CC + TA / DOL (éch. DV)

Dans la zonation B' la forstérite peut être serpentinisée comme partout ailleurs. Signalons que les zonations mettant en jeu chondrodite et clinohumite sont décrites et discutées par M. Dubru (1986).

C AND / DI / CC + TREM / DOL (bloc haldes 2033)

(L'existence d'une zonation à trémolite et andradite montre que ce dernier minéral est plus durable que la forstérite; dans les zonations où elle intervient, la trémolite peut se séparer de la calcite et former une zone plus interne séparée de la dolomie par la calcite; la forstérite montre le même phénomène)

GRAN / AND / SA / DI / CC + FO / DOL (B. Guy, 1979; voir remarque ci-dessous)

D GRAN / (AND) / SA / DI / TRE / CC / DOL

(Chemin de Fer et au dessus, Skarn sud; du quartz peut précipiter de façon précoce avec ou peu après le grenat; la disparition de l'andradite et l'apparition de la salite se font sans doute de façon simultanée- ces deux transformations sont toutes deux liées au fer - après la disparition de la forstérite; l'existence d'une zonation sans salite et avec à la fois trémolite diopside d'un côté et andradite de l'autre indique que la zonation que j'avais indiquée dans ma thèse de 1979 et rappelée ci-dessus ne semble pas pouvoir être synchrone: lorsque la salite apparait, la forstérite a déjà disparu; ce n'est donc pas une "vraie" zonation; on peut faire la remarque qu'il est possible toutefois de définir des zonations diachrones en recoupant le système de la figure 14 (voir plus loin) par des trajets obliques sur le temps; ces zonations sont susceptibles d'avoir un sens par rapport aux observations de terrain si le trajet en question n'est pas trop irrégulier).

E, F GR III / ACT / TREM / CC / DOL (éch. 537)

(au stade du grenat III), il n'y a peut-être plus de développement de pyroxène; l'amphibole notée ACT contenir aussi un peu d'aluminium (molécule pargasite).

Signalons enfin les veinules à talc et/ou serpentine dans les dolomies et qui doivent correspondre aux dernières transformations.

2.b. ZONATIONS SUR MARBRES CALCITIQUES

A GRAN / AND / WO / CC vallon W Fra Joan

(pour ces zonations précoces à andradite et wollastonite, voir aussi Le Guyader, 1982 et Le Loc'h, 1982)

GRAN / AND (± pyrite) / WO + DI + IDO / CC
vallon W Fra Joan et Chem. de Fer

GRAN / AND / DI / WO / CC même endroit

(possible séparation du pyroxène qui pousse plus à l'intérieur)

B GRAN / AND / ACT / (WO) / CC vallon W Fra Joan

(lorsque l'amphibole se développe la wollastonite a du cesser sa croissance)

AND (OU GRAN ?) / QTZ / CC vallon W Fra Joan

C GRAN / SA / CC Skarn sud (secteur C. Fabre)

(du quartz peut aussi précipiter entre marbre et pyroxène dans le même secteur)

IDO / CC partie sup. du gisement

C JO + SP / CC Skarn sud (secteur C. Fabre, cote 2300)

D GR III / ACT + CC + QTZ / CC Skarn sud (secteur C. Fabre) et skarns de la Preste (vus au cours d'une tournée avec E. Baetens).

LEGENDE

AND = andradite, SA = salite, DOL = dolomite, DI = diopside, CC = calcite, TRE = trémolite, ACT = amphibole actinolitique, TA = talc, JO = johansénite, GRAN = grenat II de type grandite de composition moyenne Gro 65 And 25 Alm + Sp 10, GR III = grenat tardif (III) de type grandite riche en Almandin + Spessartite, SP = sphalérite, IDO = idocrase.

FIGURE 14. LES DIVERSES ZONATIONS SUR SUBSTRATS DOLOMITIQUES
ET LEURS RELATIONS TEMPORELLES MUTUELLES.

L'espace est représenté en abscisse, le temps en ordonnée. Ce dessin représente la suite des zonations que l'on pourrait observer au même endroit au cours du temps, la zonation évoluant et se reprenant elle-même, alors que le fluide continue toujours de circuler au même endroit (ce fluide circule horizontalement de la gauche, où est supposée exister une zone de fracture nourricière vers la droite dans l'encaissant dolomitique).

Les différentes zonations représentées ne sont donc pas du tout synchrones, une zonation remplaçant la précédente lorsqu'on descend le long de l'axe vertical. L'augmentation corrélatrice au cours du temps de l'épaisseur des zones transformées est figurée sur le dessin par l'obliquité NW-SE des différents fronts. Un front qui cesse d'avancer serait figuré par une limite verticale.

Si le fluide change d'endroit de percolation au cours du temps, ce dessin peut aussi suggérer les relations spatiales entre divers systèmes de zones: l'axe vertical a alors aussi le sens d'une variable d'espace (et dans ce cas la représentation de l'épaississement des zones transformées est inutile).

Un certain nombre de zonations A, B, C etc. ont été observées et sont rappelées dans le tableau 2. J'ai essayé de les classer à partir des observations de terrain et des observations de texture au microscope. Ainsi la zonation B qu'on voit sur le terrain reprendre la zonation A lui est-elle postérieure, etc.

Ce classement des zonations permet de faire un classement des points triples numérotés 1, 2, 3 etc. et correspondant à la disparition d'une zone de la zonation ou à l'apparition d'une nouvelle.

Ainsi 2 est postérieur à 1, 1 et 2 étant séparés par la zonation B etc.

Les observations ne permettent pas de classer tous les points triples. Les points 3 et 4 ne sont pas séparés par une zonation, mais en réalité, je n'envisage pas d'autre façon de les disposer: parmi les autres possibilités qu'il y aurait, je ne pense pas en effet que ni la salite puisse s'intercaler entre l'andradite et le grenat grandite, ni que le diopside puisse pendant un certain temps être suivi directement par le grenat grandite.

Les points 5, 6, 7 et 8 ne sont pas non plus a priori classés entre eux. On peut quand même dire que 5 (apparition de l'amphibole) est antérieur à 7 (fin du grenat II et début du grenat III) et à 8 (fin de la salite). Mais je ne sais pas trop quand se termine le diopside, en particulier par rapport à la fin de la salite (davantage de dosages minéralogiques corrélés spatialement seraient nécessaires). Le point 8 est peut-être antérieur au point 7.

Les zonations B' et B'' apparaissent facultatives.

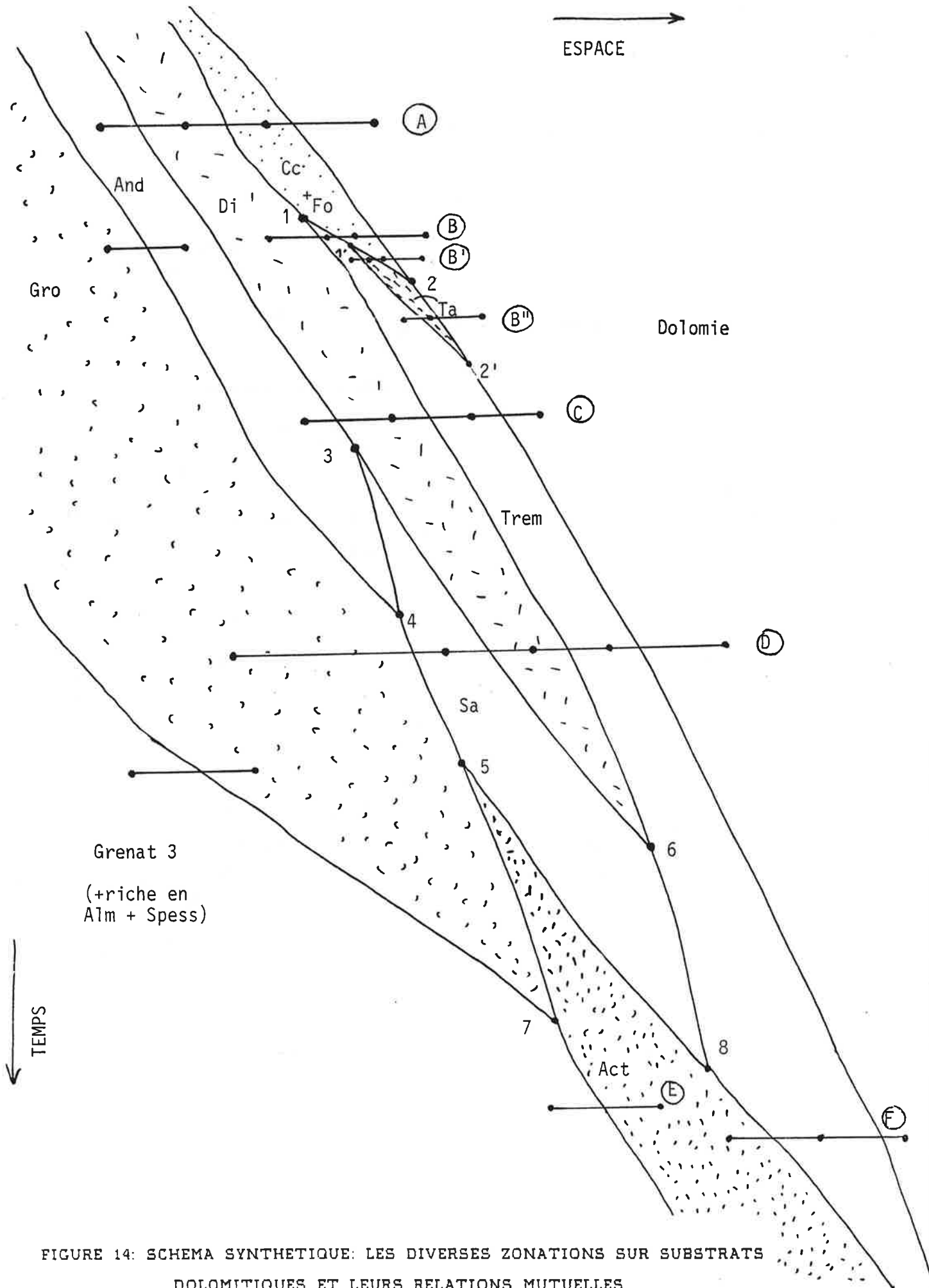


FIGURE 14: SCHEMA SYNTHETIQUE: LES DIVERSES ZONATIONS SUR SUBSTRATS DOLOMITIQUES ET LEURS RELATIONS MUTUELLES

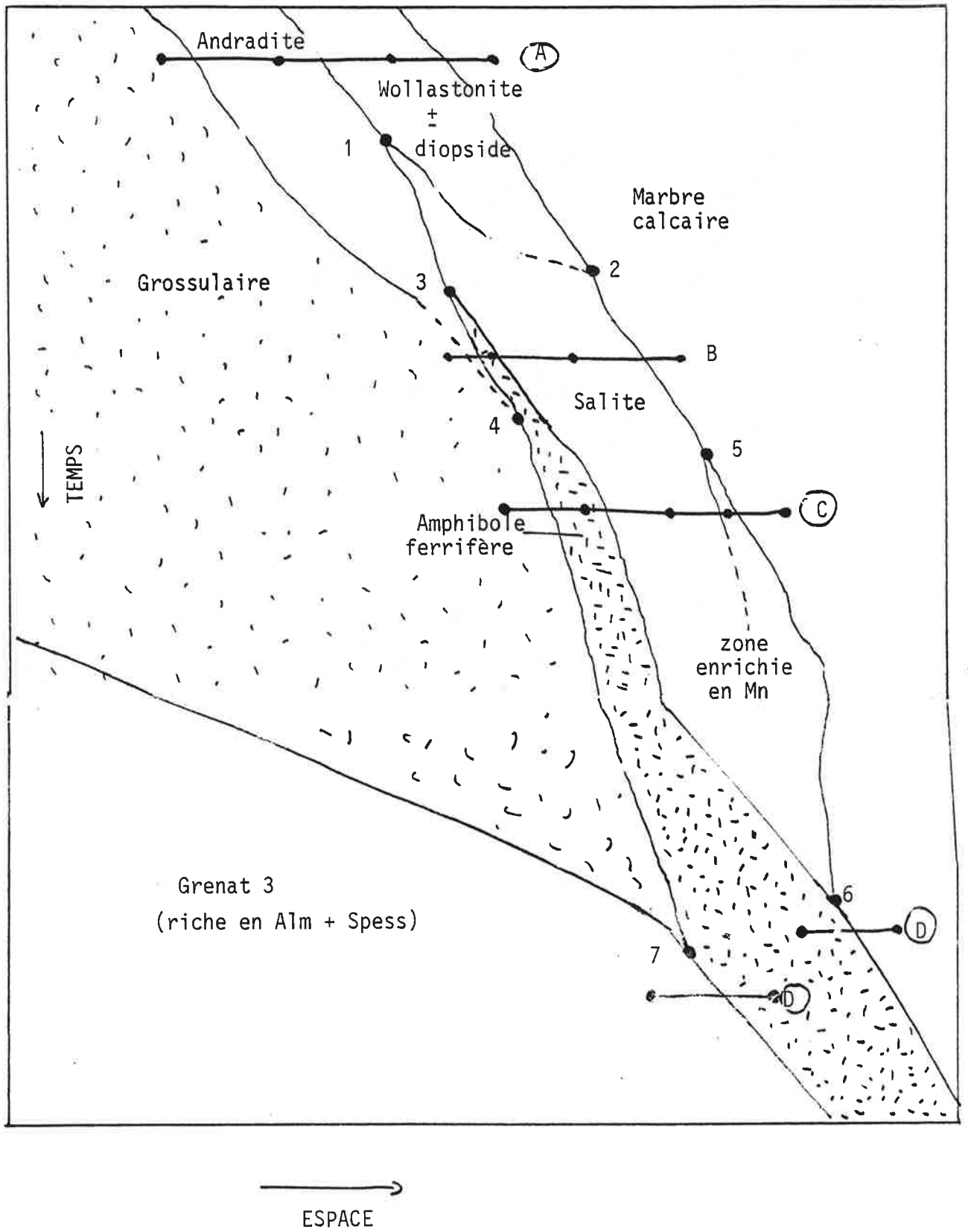


FIGURE 15: SCHEMA SYNTHETIQUE: LES DIVERSES ZONATIONS SUR SUBSTRATS CALCAIRES ET LEURS RELATIONS MUTUELLES (même discussion que pour le cas des marbres dolomitiques, figure 12)

Ces variations entre les différentes zones se font par sauts.

On peut noter des nuances dans ces trois grandes classes: ainsi certains éléments peuvent avoir des comportements non monotones et avoir des teneurs plus élevées dans une zone particulière: les éléments de transition Ni, Co, Zn par exemple dans la salite plus riche en ces éléments que les zones adjacentes aval et aussi amont. Dans ce cas pour expliquer un tel comportement on pourrait parler d'un couplage des éléments traces avec les éléments majeurs (ici en particulier le fer ferreux) qui définissent la minéralogie (et donc la zone pyroxénique elle-même). On donnera dans la deuxième partie de ce mémoire des modèles permettant d'appréhender ces couplages et de rendre compte qualitativement des divers types de comportement observés ici.

9. COMMENTAIRES

9.1. EVOLUTION DE LA ZONATION

Dans le tableau 2 je fais la synthèse des principales zonations observées à ce jour dans les skarns développés sur des encaissants carbonatés purs avec mention de leurs localisations. La liste des zonations n'est pas exhaustive: on peut en effet mentionner des zonations où apparaissent le spinelle, la magnétite, le phlogopite, la chondrodite et/ou la clinohumite etc. (voir par exemple Dubru, 1986); je ne les ai pas intégrées dans mon schéma, qui concerne pour l'instant les minéraux "majeurs" qui définissent les systèmes de zones.

Comme nous l'avons vu dans les sections précédentes on peut trouver plusieurs types de zonations métasomatiques sur un même substrat; dans un certain nombre de cas, nous avons vu que cela pouvait se comprendre par une évolution de la zonation métasomatique:

- observation d'un système de zones en reprenant un autre (système à andradite relique dans le système à grenat grandite; système à forstérite recoupé par le système à tremolite etc.);

- observation de différents systèmes faisant les intermédiaires entre deux systèmes lorsqu'une nouvelle zone s'intercale et/ou qu'une zone disparaît (zonation mixtes à forstérite - tremolite);

Des superpositions peuvent se faire au même endroit, mais les systèmes peuvent aussi se développer de façon séparée à différents endroits si les fluides n'ont pas tout le temps circulé dans le même secteur.

Une autre interprétation de la variété des systèmes de zones aurait pu invoquer une variabilité des conditions de formation suivant les endroits. Je ne retiens pas cette hypothèse dans la mesure où il y a les superpositions dont j'ai parlé: les conditions ont effectivement du changer pour faire varier les zonations, mais c'est à l'échelle du gisement tout entier, et, sans connaître la nature de ces variations on peut à partir des observations établir une chronologie cohérente pour l'ensemble des observations.

Je donne figures 14 et 15 des schémas synthétiques récapitulant les divers types de zonations pour les substrats dolomitiques et calcitiques

TABEAU 3. SUCCESSIONS D'APPARITION DES PRINCIPAUX MINÉRAUX
(synthèse à partir des observations; les différentes limites sont indicatives)

Minéral	I	1	I	2	I	3	I	4	I	5	I	
T°C (?)	I	650	I	550	I	450	I	350	I	250	I	150
GRE	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
	I	And	I	Gran	I	Gr III	I		I		I	
WO	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
FO	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
PX	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
	I		I	Di	I	Sa	I	Jo	I		I	
EP	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
QTZ	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
CC	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
MAG	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
HEM	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
SCH	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
AMPH	I	-----I	I	(Mo)	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
	I		I		I	Tre	I	Tre	I	+ Act	I	
PY	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
SP	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
MO	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
BI	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
APAT	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
TA	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
SERP	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I
CHLO	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I	I	-----I

Abbreviations

GRE = grenat, WO = wollastonite, FO = forstérite, PX = clinopyroxène, EP = épidote, QTZ = quartz, MAG = magnétite, HEM = hématite, SCH = scheelite (l'indication (Mo) signale une scheelite riche en Mo: scheelite D), PY = pyrite, MO = molybdénite, BI = bismuthinite, APAT = apatite, SERP = serpentine, CHLO = chlorite, AND = andradite, SA = salite, DI = diopside, CC = calcite, TRE = trémolite, ACT = amphibole actinolitique, TA = talc, JO = johansénite, GRO = grenat II de type grandite de composition moyenne Gro 65 And 25 Alm + Sp 10, ALM = grenat tardif (III) de type grandite riche en Almandin + Spessartite, SP = sphalérite.

Nota: on s'est permis ici de définir une succession "temporelle": ceci ne doit pas bien sur faire oublier que les différents minéraux n'apparaissent pas dans les mêmes endroits

respectivement, et montrant leurs relations mutuelles. La légende de ces figures donne quelques indications supplémentaires sur les problèmes de classements.

Au cours du temps, les changements principaux de la zonation sur dolomie sont: la disparition de la zone à calcite + forstérite et l'apparition de la trémolite, la disparition de l'andradite et l'apparition de salite en plus du diopside et enfin les développements tardifs de zonations contenant des amphiboles. Les observations suggèrent que la forstérite disparaît la première, l'andradite pouvant encore exister dans une zonation Andradite - Diopside - Calcite + Trémolite - Dolomie.

Le tableau 3 récapitule pour l'ensemble des skarns les successions dans le temps des minéraux, étant bien entendu que, du fait des zonations, ces divers minéraux n'apparaissent pas au même endroit, c'est à dire n'apparaissent pas dans des conditions chimiques identiques.

9.2. COMPOSITION DES MINÉRAUX DES SKARNS

Passons en revue rapidement les compositions des différents minéraux que l'on a cités dans le texte (un ensemble représentatif de compositions minéralogiques est donné dans le Tableau 4, l'ensemble des compositions pouvant être consulté dans l'Annexe 19).

PYROXÈNES: les pyroxènes de Costabonne sont essentiellement des pyroxènes calciques de la série Diopside Hédénbergite Johannsénite et se regroupent en trois domaines disjoints:

- le premier domaine est situé au voisinage du pôle pur diopside et correspond au pyroxène des zones externes des skarns sur dolomie;
- le deuxième domaine est celui d'une salite de composition moyenne (XFe entre 0,4 et 0,6); il correspond au pyroxène des zones plus internes des skarns formés sur dolomie et à celui des skarns formés sur marbres calcaires;
- le troisième groupe montre des compositions riches en manganèse (de la johannsénite pure a même été dosée): les pyroxènes correspondants sont rencontrés de façon tardive en altération des salites.

GRÉNATS: les grenats de Costabonne sont des grenats calciques qui peuvent se définir en termes des pôles Andradite Grossulaire et Spessartite (et dans une moindre mesure Almandin). Comme on l'a dit dans le texte, ils se répartissent en trois grands groupes distincts séparés par des sauts de composition:

- le groupe I des andradites quasi pures (grenat externe dans les skarns zonés

TABLEAU 4
 QUELQUES COMPOSITIONS TYPIQUES
 DES MINÉRAUX DES SKARNS

On trouvera ici quelques compositions typiques des minéraux des skarns (l'ensemble des données est rassemblé dans l'Annexe 19). Les analyses ont été faites sur les microsondes du BRGM (Orléans) et de l'Ecole des Mines de Paris (Fontainebleau).

GRENATS:

C43X7: cœur andraditique jaune dans une grenatite de la galerie 2033 ("grenat I")
 C43-1-2: grenat de la périphérie des grains dans une grenatite de la galerie 2033 ("grenat III")
 C43-1-2': grenat de la galerie 2033 ("grenat II").
 Ces trois analyses proviennent de Guy, 1979. Les trois suivantes proviennent de G. Le Loc'h, 1982:
 GAL52: lame BG512, skarn de Fra Joan, grenat orangé tardif de type "III".
 Les deux analyses GAL 38 et 39 proviennent de l'échantillon BG1043 (skarn de Fra Joan) qui montre les deux grenats I et II en disposition zonaire.
 GAL38: grenat jaune en avant (grenat I)
 GAL39: grenat dosé plus à l'intérieur du skarn (grenat II)

PYROXENES

215: échantillon CE48: diopside en veinule dans la dolomie (Guy, 1979)
 107: éch. C 42; salite dans grenatopyroxénite (Guy, 1979)
 242: éch. C 43X-5; salite dans quartz géodique (Guy, 1979)
 CF 20-B: johannsenite en altération d'une salite dans un skarn sur marbre calcaire (lentille sud), Fabre, 1980

AMPHIBOLES

216: trémolite en bordure d'une veinule de skarn dans la dolomie (éch. CB 48), Guy, 1979
 240: amphibole actinolitique dans grenatopyroxénite, Guy, 1979
 111: amphibole actinolitique avec une teneur en Al notable, en altération de pyroxènes, Guy, 1979
 657: amphibole de même type que la précédente: celle-ci se développe à la Preste aux dépens du marbre (skarns tardifs à amphibole + calcite). Baetens, données inédites (voir Annexe 19)

SCHEELITES

10: scheelite précoce de couleur de fluorescence jaune dans grenatopyroxénite (éch. C 42, galerie 2033)
 3: scheelite tardive en périphérie de scheelite précoce dans le skarn quartzique de la galerie 2185 (éch. RLGW). Les deux analyses de scheelite ont été obtenues par G. Le Loc'h.

	243K7	C43-1-2	C43-1-2'	GAL52	GAL38	GAL 39	215
BIO2	35.46	36.95	36.69	36.89	36.04	35.52	53.35
TIO2	0.00	0.06	0.20	0.08	0.06	0.00	0.00
AL2O3	1.26	19.12	12.69	19.94	4.53	0.48	0.23
FEO	26.66	5.89	12.01	8.31	23.37	27.69	3.70
MNO	0.16	15.54	3.98	16.31	0.74	0.42	1.61
MGO	0.13	0.01	0.05	0.03	0.00	0.04	14.85
CAO	32.93	20.74	30.27	19.67	33.81	33.89	23.70
NA2O	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.00	0.00
K2O	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR2O3	0.09	0.00		0.00	0.05	0.00	0.00
H2O							
TOTAL	96.69	98.35	95.92	100.23	98.65	98.04	97.44

	107	242	CF20-B	216	260	111	657
BIO2	53.47	51.67	49.06	57.48	51.69	48.68	47.12
TIO2	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.04
AL2O3	0.25	0.15	0.00	0.30	1.06	3.24	4.65
FEO	11.55	9.95	0.37	1.18	18.55	25.60	26.25
MNO	5.15	3.74	26.64	0.26	4.26	2.63	2.34
MGO	8.81	9.70	0.04	23.14	10.18	5.15	5.44
CAO	23.49	23.68	22.00	13.10	11.67	11.00	10.86
NA2O	0.08	0.09	0.01	0.10	0.14	0.35	0.59
K2O	0.00	0.00	0.03	0.05	0.09	0.12	0.29
CR2O3	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	1.92	0.00
H2O							1.95
TOTAL	101.80	98.88	99.20	95.61	97.64	98.69	99.53

	10	3
CAO	21.08	20.92
WOO	74.89	79.09
MOO?	3.55	0.27
BIO2	0.20	0.10
FEO	0.04	0.02
MGO	0.00	0.00
MNO	0.00	0.02
AL2O3	0.00	0.00
TIO2	0.07	0.07
TOTAL	99.83	100.49

Tableau 4

et la plus précoce); ces grenats sont de couleur jaune;

- le groupe II des grandites (zones internes, en zonation de façon précoce avec le grenat andraditique, ou se développant seul de façon postérieure): son rapport $Al / Al + Fe$ peut varier entre 0.45 et 0.65; ces grenats sont de couleur rouge à brun-rouge;

- et enfin le groupe III des grenats les plus tardifs qui sont des grandites plus riches en manganèse. Ces grenats sont de couleur plus claire que les grenats II: rose orangé (sur un échantillon passé par M. Dubru, une couronne de grenat est presque jaune, un peu comme le grenat I: les dosages confirment l'appartenance au groupe III).

Comme on l'a vu dans le texte il y a une évolution simultanée des compositions des pyroxènes et des grenats; on rencontre ainsi en association zonaire andradite et diopside (stade précoce), et grandite et salite (stade postérieur).

AMPHIBOLES: les amphiboles que j'ai dosées sont des amphiboles calciques de la série Trémolite Actinote: trémolite dans les zones externes des skarns sur dolomie (développée de façon précoce sur la dolomie ou en altération de diopside), amphibole actinolitique plus à l'intérieur des skarns (ou en altération des salites). Ces dernières amphiboles peuvent contenir des quantités d'aluminium qui peuvent être notables (actinotes pargasitiques dosées par M. Dubru, 1986).

SCHHEELITE: la scheelite précoce de couleur de fluorescence jaune est riche en molybdène (quelques unités en pourcentage atomique $Mo / Mo + W$), alors que la scheelite plus tardive (bleue) en est dépourvue.

AUTRES MINERAUX: je ne reprends pas en détail l'examen des compositions des autres minéraux (épidotes, chlorites, sulfures etc.) que l'on trouvera dans l'Annexe 19 et dans les travaux cités dans le texte.

SAUTS DE COMPOSITION: nous avons constaté, et c'est là un point important à souligner, l'existence de sauts entre différents groupes de composition pour un certain nombre de minéraux comme grenats, pyroxènes, amphiboles (et même scheelites). On peut rattacher ce fait au phénomène de métasomatose de percolation, comme cela est étudié dans le tome 2 des annexes.

Il convient de souligner que cette existence de "sauts" de composition se traduit fondamentalement non par le fait que certaines compositions soient en toute rigueur absentes mais qu'elles ne se rencontrent que sur une très petite

épaisseur de skarn (à la limite égale à zéro) par rapport aux dimensions d'espace concernées par les autres compositions. Ainsi, en faisant de nombreux dosages sur le passage grenat I - grenat II, peut-on trouver des compositions intermédiaires entre les deux groupes correspondants bien que globalement, et en rapport avec leur situation sur le terrain, les compositions dominantes soient séparées (voir aussi Le Loc'h, 1982).

9.3. FACTEURS RESPONSABLES DE L'ÉVOLUTION DE LA ZONATION

De très nombreux exemples de skarns formés sur calcaires et dolomies sont reportés dans la littérature. Burt (1972) fait une revue de certains d'entre eux. Un fait frappant est la variété des zonations et des nuances dominantes possibles à partir d'un même substrat et pour des systèmes chimiques identiques (apport de silice, fer, manganèse + aluminium dans des carbonates purs). Parmi les skarns que j'ai moi-même visités, signalons quelques cas intéressants:

- à Traversella (Val d'Aoste, visite effectuée avec MM. Martinotti et Brusca) la transformation des dolomies produit dans les zones externes des associations de forstérite + calcite + magnétite et diopside + magnétite. Le grenat (plus à l'intérieur de la zonation) est une grandite (sur ce gîte, voir aussi la thèse récente de Van Der Auwera, 1989). On a là une expression du fer différente de celle de Costabonne où le rôle de la magnétite dans les transformations de dolomies est très subordonné: dans ce dernier gîte le fer s'exprime d'abord sous forme d'andradite puis de salite (signalons quand même la similitude des compositions des grenats dans les deux gîtes: à Traversella les grenats montrent deux groupes distincts de composition semblables aux groupes I et II de Costabonne, Auwera, op. cit.); à Salau, le fer s'exprime sous forme d'hédenbergite (Soler, 1977).

- à Gualba de Dalt (Catalogne, Espagne, visite effectuée avec MM. Ayora et Viladevall) on peut observer un développement spectaculaire, sur des épaisseurs pluridécimétriques, de la zonation andradite - grenat granditique identique à celle de Costabonne, avec un front net entre les deux grenats (voir aussi Dodeller, 1986).

Je ne peux dans l'état actuel de nos connaissances définir de façon certaine quels sont les paramètres dont la variation est responsable de l'évolution de la zonation. On peut penser a priori à tous les paramètres: pression, température et composition du fluide. Parmi ceux-ci, la température a probablement un rôle significatif et sa diminution au cours du temps pourrait intervenir dans les changements observés des zonations. Ceci est suggéré par divers résultats provenant de l'analyse des paragenèses, la thermométrie isotopique et les inclusions fluides (voir annexes 5, 6 et 7).

La lecture d'un article de K. Bucher -Nurminen (1981), outre qu'elle apporte sur les zonations des données fort semblables à celles que nous avons décrites, vient étayer l'hypothèse du rôle de la température. Cet auteur étudie des veines métasomatiques formées dans des dolomies, par apport de silice essentiellement et dans un contexte qu'on peut juger fort semblable à celui de Costabonne. Il observe une variété de zonations possibles: nous ne les repreneons pas en détail; il indique notamment, comme c'est le cas à Costabonne, des zonations à Dol / Cc + Fo / Di et des zonations Dol / Cc / Tr / Di (et de nombreuses variantes).

Une étude détaillée du diagramme représentant les phases correspondantes dans le plan ayant pour axes T et un paramètre mesurant la concentration en silice (c'est a priori un paramètre majeur qui guide la zonation pour ces roches) à P, XCO₂, Ca et Mg constants (ce qui peut être contestable pour XCO₂), lui permet de rendre compte de l'évolution des zonations par une décroissance de la température. M. Dubru (1986) a aussi établi des diagrammes du même type permettant d'expliquer diverses zonations.

9.4. ZONES DE DIFFUSION / ZONES DE PERCOLATION

Dans quelques cas, comme celui de la calcite et forstérite ou de la trémolite et calcite en avant du diopside, certaines zones peuvent avoir dans le système une épaisseur réduite centimétrique et constante, c'est à dire non

FIGURE 16. APPARITION D'UNE NOUVELLE ZONE
DANS UNE COLONNE METASOMATIQUE.

16.a. Diagramme Potentiel chimique de SiO_2 (c'est en réalité un paramètre un peu plus complexe mais qui est en relation directe avec $u\text{SiO}_2 - T$ (in Dubru, 1986): à haute température, zonation du type dolomite / calcite + forstérite / diopside (par augmentation du potentiel de la silice); à plus basse température, zonation dolomite / trémolite / diopside. Et encore plus basse température: dolomie / talc / trémolite (toutes choses égales par ailleurs).

16.b. On a figuré une isotherme définissant une colonne métasomatique avec un front $M \rightarrow N$. L'apparition d'une nouvelle phase va se faire par apparition d'une bosse dans l'isotherme au cours de la diminution de la température par exemple (courbe en pointillés et flèche). Sur cette figure la déformation de l'isotherme n'est pas suffisante pour qu'il apparaisse une nouvelle zone entre M et N.

16.c. L'isotherme s'est davantage déformée et la nouvelle phase peut à présent apparaître dans la colonne (la bosse a rejoint la droite MN) mais les pentes MP et PN sont quasiment identiques et la nouvelle zone se forme à une vitesse relative quasiment nulle (d'où épaisseur constante, zone de type diffusion).

16.d. A présent la différence des vitesses des fronts MP et MN est suffisante pour que la zone prenne de l'ampleur.

Nous illustrons ici l'apparition d'une nouvelle phase ou zone comme au point B sur la figure 16.a. L'apparition d'une phase et la disparition simultanée d'une autre (situation du point A sur 16.a) pourrait être représentée de la même façon sur une isotherme avec un dessin un peu plus compliqué.

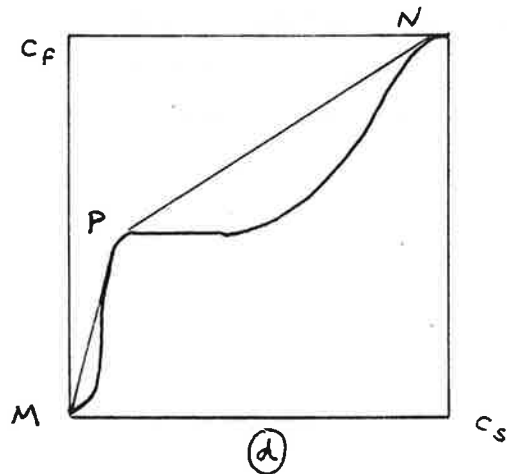
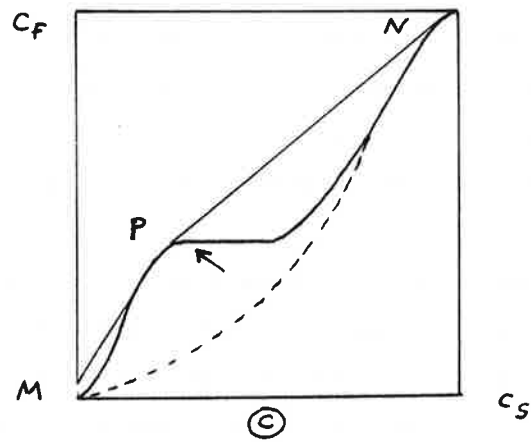
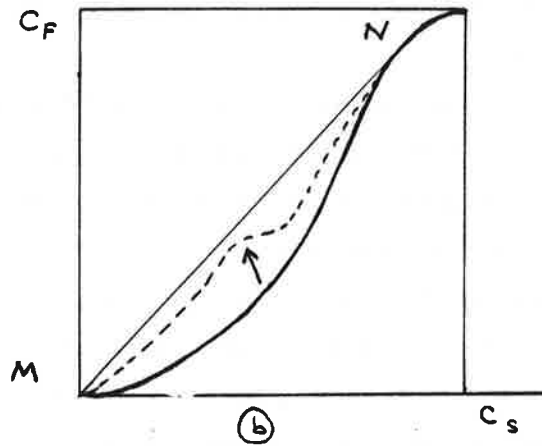
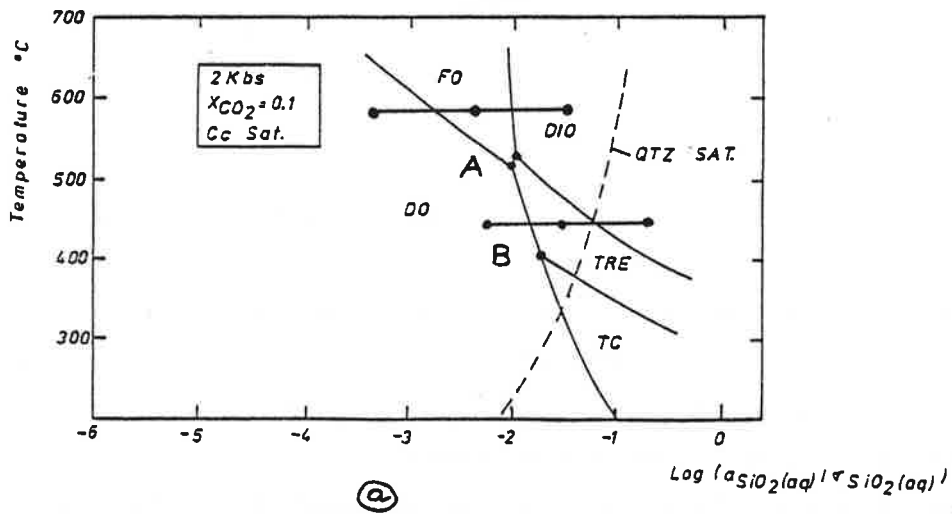


FIGURE 16: APPARITION D'UNE NOUVELLE ZONE DANS UNE COLONNE METASOMATIQUE

en proportion des épaisseurs des autres zones qui augmentent avec l'ensemble des roches transformées.

Je pense que ces zones n'ont pas la même "valeur" que les autres et qu'elles manifestent le rôle localisé et limité de la diffusion dans un système lui-même dominé par le "mécanisme de percolation" (voir les modèles développés dans le deuxième tome des annexes). Dans la mesure où à d'autres endroits ces zones peuvent être dans la même situation par rapport aux autres zones et avoir des épaisseurs beaucoup plus importantes, on peut penser qu'elles ne se sont pas développées après la formation du système.

Ces zonations d'épaisseur réduite semblent être observées dans les situations où une zone apparaît (ou disparaît) à l'intérieur d'un système de zones en évolution. Discutons ceci à l'aide des isothermes (voir aussi la deuxième partie de ce mémoire).

Envisageons le cas où une nouvelle zone commence à apparaître dans une colonne de percolation du fait d'une déformation de l'isotherme, par exemple à cause de la baisse de la température: comme le raisonnement de la figure 16 l'indique, le front qui la fait apparaître a une différence de vitesse nulle par rapport aux autres fronts; si donc les fluides circulent quelque temps dans le système en restant dans les conditions qui sont juste celles de l'apparition de la nouvelle zone, celle-ci n'aura qu'une épaisseur constante et réduite et due seulement à la diffusion. Au delà de ces conditions (par exemple à une température plus basse, si c'est une baisse de la température qui est responsable de l'apparition de la nouvelle zone) la nouvelle zone peut acquérir une vitesse notable et se développer de façon plus importante.

Ceci explique que telle zone puisse avoir dans certains secteurs une épaisseur constante et réduite (telle l'amphibole) alors qu'ailleurs elle se développe largement.

De même pour la disparition de la zone à calcite + forstérite: le front d'apparition de ces minéraux finit par avoir une vitesse identique à celle du front qui arrive derrière et la différence des vitesses des deux fronts s'annule; ceci est responsable de son développement à épaisseur constante, c'est à dire non en proportion du système d'ensemble, et réduite (épaisseur centimétrique ou plurimillimétrique) sur certains échantillons où la zone à trémolite qui va prendre le relai est présente (et elle aussi d'épaisseur réduite).

9 5. SKARNS "CALCAIRES" OU CALCIQUES ET SKARNS "MAGNESIENS":
UNE MISE AU POINT.

Les auteurs qui travaillent sur les skarns distinguent classiquement deux types de skarns sur roches carbonatées, selon que le substrat est calcitique ou dolomitique.

Ces deux types différencieraient selon eux au niveau du résultat par la présence de silicates magnésiens (diopside, forstérite) dans le cas des skarns dits magnésiens formés sur dolomies et par la présence de silicates ferrifères (hédénbergite, andradite) dans le cas des skarns dits calciques (ou calcaires) formés sur calcaires.

On retrouve très fréquemment ces distinctions dans la littérature. Je pense que ces distinctions et surtout la façon dont elles sont faites dans la pratique reposent sur et induisent des ambiguïtés.

Il y a d'abord dans le raisonnement un saut entre calcique et ferrifère: la distinction est présentée comme relative au substrat et l'on définit les skarns sur calcaires par un élément qui n'y est pas: le fer: c'est là une première incohérence. D'autre part s'il y a bien du magnésium dans les dolomies il y a aussi du calcium: les skarns à forstérite et diopside, tous deux minéraux calciques, mériteraient aussi de s'appeler skarns calciques.

Il aurait pu se faire qu'on ne rencontrât de skarns contenant du fer qu'aux dépens de calcaires. Mais ce n'est pas le cas. On connaît de nombreux exemples dans la littérature de skarns développés sur dolomies et où du fer est présent (magnétite par exemple et grandite) et à Costabonne même nous avons décrit des zonations sur dolomie montrant la suite: calcite + forstérite - diopside - andradite (minéral d'ailleurs dans lequel il n'y a plus de magnésium). S. Vlad (comm. pers.) connaît et a décrit en Roumanie des skarns à andradite développés sur dolomie. Je cite cette zonation à andradite car d'une part elle se présente sous forme de veine sans ambiguïté et d'autre part l'andradite est classiquement rangée dans les skarns calciques (i.e. formés sur calcaires). Inversement aussi à Costabonne et dans de nombreux gisements un pyroxène contenant du magnésium (une salite) se développe sur des marbres calcaires.

Dans le cas de la formation d'andradite sur dolomie, le magnésium est lessivé. Il est vrai que dans d'autres circonstances, le magnésium peut se montrer peu mobile et qu'alors les skarns sur dolomies restent porteurs de magnésium mais ce n'est pas le cas général.

On rencontre parfois même dans la littérature des expressions du type "calcic overprint on magnesian skarns", ce qui signifie que l'on change le substrat après coup! Outre cette incohérence, ce calcic overprint est néfaste

car il contient une indication de superposition postérieure alors que dans le cas de Costabonne, nous pensons bien que l'andradite par exemple fait partie du même système synchrone que la diopside et la calcite et forstérite et qu'il ne s'agit pas de quelque chose de différent.

Ce "calcic overprint" correspond souvent chez les différents auteurs, et en particulier dans la littérature russe, à la formation de skarns "ferrifères" post-magmatiques sur des skarns dits magmatiques formés aux dépens de dolomie; il n'est pas toujours aisé de comprendre le sens de ce terme de skarn magmatique dans la littérature soviétique; tel que je le comprends, il peut s'agir soit de skarns formés par diffusion au contact plus ou moins direct du magma non encore solidifié, soit de skarns d'infiltration précoces formés dans des conditions "magmatiques", c'est à dire à haute température (le tout à un stade où les calcaires ne se font pas transformer, ce qui sur ce point peut justifier la distinction du vocabulaire).

Je ne nie pas que cela ne puisse exister mais ce n'est pas toujours dans ce sens que le vocabulaire est utilisé et le mot magmatique peut aussi prêter à confusion.

Si l'on appelle skarn l'ensemble des zones formées aux dépens d'un substrat donné, il est sur que, dans les premières zones, l'influence de la roche de départ reste plus sensible (Mg dans les dolomies) mais c'est bel et bien un même système (qui peut éventuellement être repris). Et, en toute rigueur, avec un fluide de composition appropriée, on peut aboutir à un même résultat, quel que soit le point de départ.

Je propose donc tout simplement d'abandonner cette classification et de dire dans chaque cas si l'on pense que le substrat était dolomitique ou calcitique (toutes roches calciques), si éventuellement du fer a été apporté etc.

ANNEXE 4

LA TRANSFORMATION DES ALTERNANCES
CARBONATO-PELITIQUES ET DES CORNEENNES
A SILICATES CALCIQUES

RESUME

Il y a à Costabonne une grande variété de cornéennes à silicates calciques produites sous l'action du métamorphisme régional et de contact sur des roches pour la plupart composées en proportions variables d'un pôle carbonaté et d'un pôle grésopélimitique. Plusieurs phénomènes peuvent se superposer sur de telles roches:

1. La diffusion (produite par le métamorphisme et en particulier le métamorphisme de contact) entre bancs carbonatés et bancs pélimitiques, là où ceux-ci sont individualisés, produit à elle seule des bandes de silicates calciques ordonnées (par exemple succession roche carbonatée, grenat et/ou idocrase, diopside + plagioclase, amphibole + feldspaths ± quartz, roche grésopélimitique à biotite). Suivant les roches de départ, seuls certains termes de cette série peuvent être rencontrés.
2. La phase plicative synschisteuse, lorsqu'elle agit sur elles, peut fragmenter les bandes rubanées: dans la géométrie résultante l'irrégularité des parties diopsidiques dans les cornéennes amphiboliques peut donner localement l'impression qu'il s'agit de réseaux de veines ("veines" de diopside dans des roches à amphiboles + feldspaths): ceci est particulièrement net dans plusieurs secteurs du gisement.
3. La skarnification peut venir transformer le tout et produire des skarns lités à épidote + amphibole ± pyroxène ou grenat ± amphibole ± pyroxène etc.

Des commentaires sont donnés sur les problèmes de la transformation des schistes et de la modélisation de la transformation des roches hétérogènes.

1. INTRODUCTION

A Costabonne, une grande variété de roches sont soumises à l'action des fluides métasomatiques: granites (annexe 2), marbres calcaires et dolomitiques (annexe 3) et marbres à brucite (Dubru, 1986), roches grésopélimitiques (Van Marcke, 1983). A ces grandes classes il faut rajouter les cornéennes à silicates calciques de grande abondance dans le gisement: leur transformation n'a pas fait l'objet jusqu'à présent d'une étude aussi détaillée que les roches dont nous venons de faire la liste.

Nous en présentons ici une étude préliminaire (l'étude est poursuivie à l'heure actuelle en collaboration avec M. Perrin), assortie de quelques commentaires sur le problème de la transformation des schistes et des roches hétérogènes en général.

2. LA TRANSFORMATION DES ALTERNANCES SCHISTES - MARBRES ET DES CORNEENNES A SILICATES CALCIQUES

2.1. Les cornéennes à silicates calciques

Entre le niveau de marbres et dolomies de base (Annexe 1) et les schistes sus-jacents, nous avons distingué un niveau appelé "roches à silicates calciques" bien repérable cartographiquement, et dont la puissance est métrique à pluridécamétrique suivant les secteurs.

Ce faisceau regroupe une grande variété de roches différentes: alternances rubanées de niveaux carbonatés, de niveaux de silicates calciques et de niveaux sombres plus pélitiques; niveaux homogènes et massifs de roches à silicates calciques de divers types etc.

On peut supposer que ces divers matériaux dérivent de la transformation d'alternances de schistes plus ou moins marneux et de marbres, ou de roches plus massives de composition variable autour d'un pôle marne. Des faciès franchement gréseux sont aussi présents. Des roches semblables ont été décrites et étudiées par Guitard (1970).

Ces roches affleurent dans la partie moyenne du gisement et s'étalent dans la partie supérieure. Nous avons proposé une explication tectonique de leur géométrie (Annexe 1); il n'est pas sûr que cette explication soit la bonne: dans son travail de thèse, E. Baetens (1988) pense qu'interviennent plutôt des passages latéraux d'origine sédimentaire entre les roches à silicates calciques et les marbres massifs.

2.2. Transformations par diffusion

Nous avons pu observer localement des successions de rubans à l'échelle centimétrique à pluricentimétrique:

- marbre
- grenat et/ou idocrase (ce minéral n'est pas toujours présent)
- diopside + feldspaths (plutôt plagioclase)
- amphibole + feldspaths (feldspath potassique possible)
- biotite + feldspaths ± quartz

Cette succession est tout à fait analogue aux calc-silicate bands décrits par Thomson (1975) et R. Vidale (1969) par exemple: on peut penser qu'elle a été produite par la diffusion des éléments entre un lit de marbre et un lit pélitique (diffusion du Ca du marbre vers le schiste, du Si du schiste vers le

marbre, avec décarbonatation de celui-ci). A Quérigut P. Toulhoat (1982) et à Salau A. Zahm (1987) ont étudié des roches semblables.

Les rubans de marbres et les rubans de schistes peuvent être absents et on rencontre, en grande abondance, des roches constituées de rubans vert clair diopsidiques (+ feldspaths) et de rubans vert sombre amphiboliques (+ feldspaths).

Dans ce cas on peut imaginer que les rubans de marbre et/ou de schistes étaient au départ d'épaisseur faible centimétrique à infracentimétrique et qu'ils ont disparu du fait des transformations chimiques produites lors de la diffusion.

On peut aussi imaginer qu'ils n'ont jamais existé et que la roche de départ était déjà de composition intermédiaire (marneuse). Elle pouvait présenter des lits de composition plus ou moins calcique (les plus calciques représentés par les lits diopsidiques et ceux qui l'étaient moins par les lits amphiboliques). La figure 1 montre un exemple de telles roches.

On connaît aussi des roches massives d'épaisseur métrique à plurimétrique vert-clair diopsidiques ou au contraire vert sombre amphiboliques qui devaient dans ce cas avoir dès le départ la composition correspondante (située entre les deux pôles désignés ci-dessus).

D'autres roches massives à silicates calciques proches du pôle diopsidique existent: corneennes à diopside - scapolite, à diopside - prehnite etc.

2.3. Déformations des roches à silicates calciques

Une originalité de ces roches au niveau du gisement tient à leur déformation, qui conduit à une géométrie des différents rubans et lits parfois assez curieuse.

La compréhension de cette déformation peut être acquise par l'étude d'affleurements où les rubans sédimentaires initiaux sont suffisamment épais pour pouvoir être encore repérés.

On constate alors que, par exemple dans une roche constituée initialement de rubans diopsidiques clairs au sein d'une roche sombre à amphibole, les rubans diopsidiques peuvent être boudinés, bourrés dans les charnières des plis et fragmentés au sein de la roche amphibolique. Ceci est visible en particulier au sommet du gisement (voir des photographies dans l'Annexe 8, planche 16, et voir aussi la figure 2).

Un début de transposition des rubans diopsidiques au sein de la roche amphibolique peut être observé localement: il se fait le long d'une direction

de schistosité oblique sur la stratification donnée par la direction générale des rubans.

Cette transposition peut, dans certaines roches où elle est bien développée et là où les rubans diopsidiques étaient initialement minces donner l'impression de "veinules" de diopside dans la roche à amphibole. Celles-ci peuvent parfois apparaître anastomosées en réseaux définis par les deux directions marquées dans la roche, par les rubans initiaux d'une part et les niveaux transposés d'autre part.

Les rubans plus épais peuvent n'être que boudinés dans des roches caractéristiques à "amandes" plus ou moins contournées de diopside assez isolées les unes des autres.

Au centre des rubans, il m'est arrivé de voir des "bulles" de calcite (avec une éventuelle auréole de grenat ou idocrase) souvent en creux (en trou) du fait d'une dissolution météorique préférentielle du carbonate.

La déformation des roches à silicates calciques du gisement peut être un argument en faveur du rôle significatif de la tectonique pour expliquer leur rapport avec les marbres.

Le phénomène décrit ici associe des phénomènes sans doute simultanés de déformation et de transformation, celle-ci se faisant essentiellement par métasomatose de diffusion locale. Les observations nous conduisent à exclure l'intervention de la métasomatose importante d'un fluide d'origine externe à la roche observée. Cela n'interdit cependant pas de petites migrations locales à partir de microfractures et plans de schistosité de la roche qui sont aussi des chemins privilégiés pour des échanges d'éléments entre les lits initiaux de compositions chimiques différentes. Cet aspect peut être responsable de l'allure plus floue de certaines textures présentant une convergence avec celles de certains skarns de percolation, mais sans en être.

2.4. Skarnification

La transformation de ces roches et des roches associées est responsable de l'essentiel des skarns lités que l'on rencontre dans la partie moyenne et supérieure du gisement.

a. La transformation des roches amphiboliques vert sombre à rubans et amandes

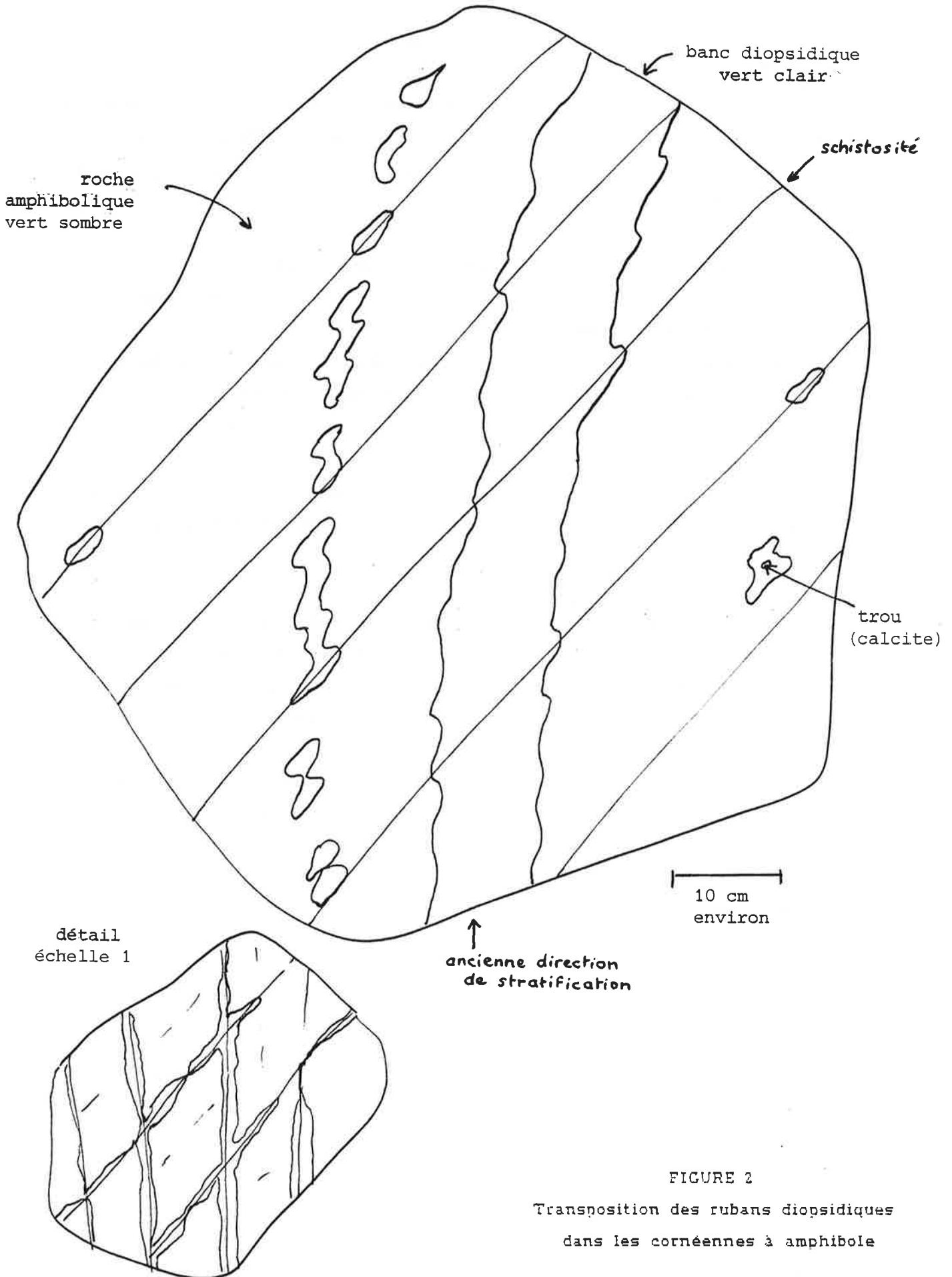


FIGURE 2
 Transposition des rubans diopsidiques
 dans les cornéennes à amphibole

diopsidiques sporadiques (ce type de roche forme une part importante des roches à silicates calciques) conduit à des grenatopyroxénites ou grenatites où l'on reconnaît encore, si l'on a l'oeil prévenu, la forme des amandes, rubans et "flammes" diopsidiques. Ceux-ci semblent alors préférentiellement transformés en grenat alors que la matrice du skarn qui les englobe est constituée suivant les cas de grenat + pyroxène, d'épidote + pyroxène (\pm amphibole), d'épidote + amphibole (\pm pyroxène).

b. Plus précisément (voir figure 3), les roches à amphibole + feldspath peuvent dans un premier temps être transformées en roche à épidote (par transformation des feldspaths) + amphibole: ce sont des roches vert sombre à vert bouteille très caractéristiques et qu'on rencontre en général en première zone entre cornéenne amphibolique et skarn lité développé sur celle-ci.

Des roches rubanées à épidote + amphibole (en fins lits) sont visibles par exemple sur le Chemin de Fer, au milieu de la coupe.

Dans un deuxième temps, la transformation d'épidote en grenat (d'ailleurs visible en lame mince) conduit à des roches constituées de fins lits de grenat et d'amphibole (visibles aussi dans le secteur précédent du chemin de fer) et où les relations grenat - amphibole sont les mêmes que les relations épidote - grenat.

Une transformation supplémentaire amphibole \rightarrow pyroxène peut conduire à une grenatopyroxénite; il est en général difficile de dire à ce niveau si la roche de départ est encore celle qu'on voit latéralement, du fait de la variété possible des cornéennes calciques. Cette variété est suggérée par la variété d'allure des skarns lités bien visible sur les affleurements: différences des longueurs d'onde des litages, des proportions des minéraux, de la couleur, existence ou non de fantomes ou d'ex amandes diopsidiques etc.

De façon analogue à ce qu'on a vu pour les granites, on peut imaginer pour la transformation des roches à silicates calciques un stade plus précoce où les feldspaths se transforment directement en grenat.

c. Les rubans diopsidiques (\pm grenat) quant à eux voient une séquence diopside \rightarrow salite \rightarrow grenat à paralléliser avec les autres transformations.

3. LA TRANSFORMATION DES SCHISTES

Localement, les roches pélitiques homogènes (par opposition aux roches précédentes) se font transformer et l'on peut aboutir à une grenatite. Ceci a été analysé en détail par G. Van Marcke dans sa thèse (1983). Les principales

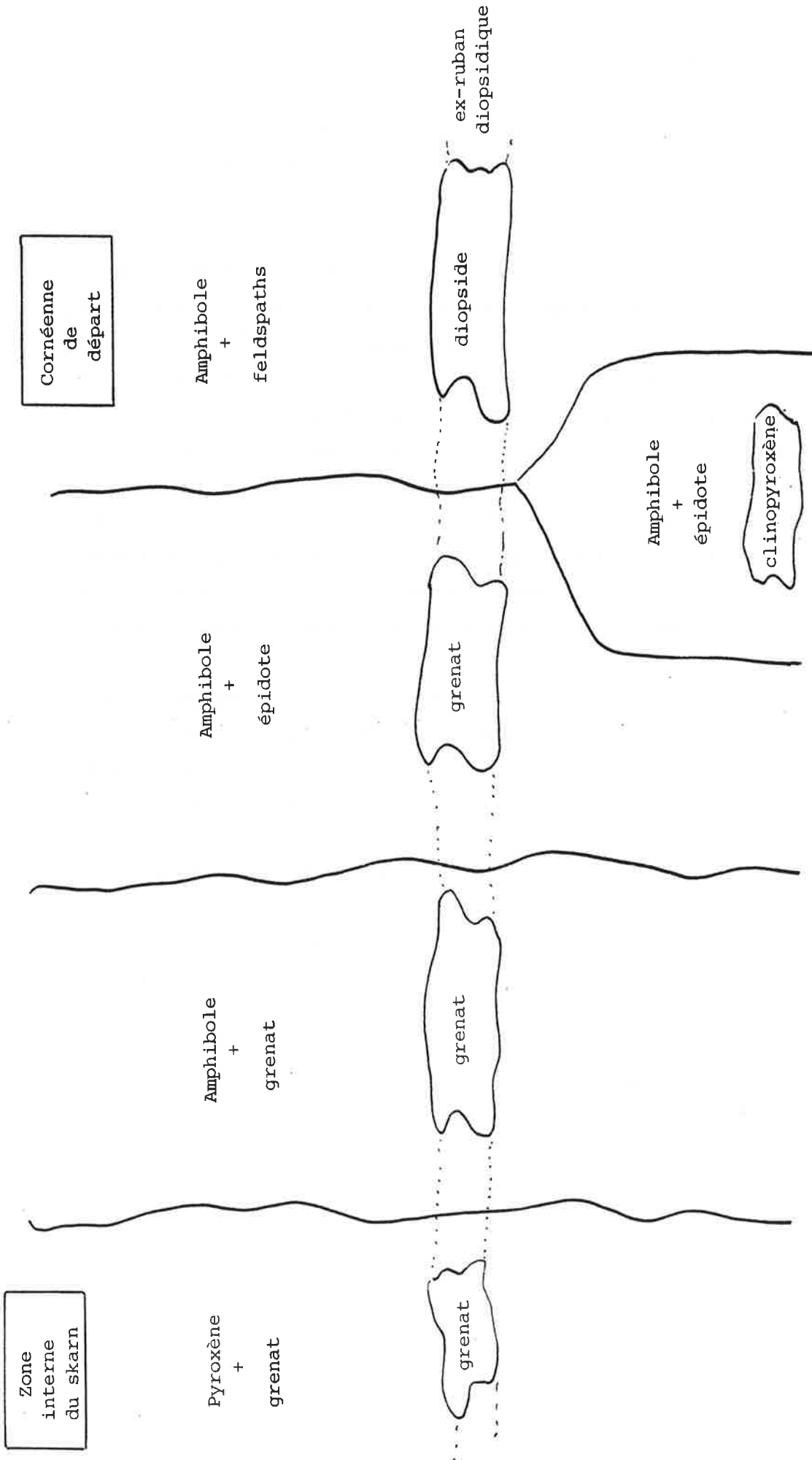


FIGURE 3

Schéma de succession des zones de skarn développés sur les cornéennes calciques amphiboliques à rubans ou amandes de diopside. Il semble que le passage entre la première et la seconde zone puisse se faire par une zone à amphibole + épidote + clinopyroxène (des rubans diopsidiques).

transformations distinguées par cet auteur sont:

- la disparition de la muscovite,
- la transformation de la biotite en amphibole
- la disparition du feldspath potassique et la formation de plagioclase calcique,
- la transformation de l'amphibole en pyroxène et
- la transformation du plagioclase en grenat.

Cette succession se comprend par l'augmentation du potentiel chimique du calcium depuis les schistes jusqu'à la grenatite et G. Van Marcke (op. cit.) a construit des diagrammes en rendant compte.

La connaissance que nous avons de la lithostratigraphie et de la structure du gisement (travaux de E. Baetens), ainsi que les observations que nous venons de rappeler nous conduisent à dire que la transformation des roches pélitiques homogènes est très limitée: elle se restreint au skarn sud, dans les quelques endroits où les transformations ont pu déborder les cornéennes calciques et atteindre les schistes, comme cela pouvait se voir dans la galerie 2033 ou localement en un point du Chemin de Fer.

Guy Van Marcke au contraire a indiqué dans son travail que l'ensemble des roches à silicates calciques et skarns lités du gisement (appelés "skarnoides") dérivait de la transformation de schistes. Les cornéennes de la carte de Guitard et Laffitte ont ainsi été converties par cet auteur en "skarnoides" (ou skarnoides zones externes) en désignant ainsi à chaque fois le résultat de la transformation de schistes. S'il faut voir aujourd'hui les choses de façon plus nuancée, ces erreurs (que j'ai un instant partagées) peuvent s'expliquer par deux raisons associées.

La première raison tient à ces fragmentations et déformations complexes des rubans calciques au sein des cornéennes que j'ai décrites ci-dessus et qui peuvent produire des roches faisant penser à des skarns de percolation (cornéennes à pseudo-veinules anastomosées de diopside dans l'amphibole).

La seconde raison est que l'on suit la même logique chimique et minéralogique lorsqu'on passe d'un lit de schiste à un lit de marbre dans une cornéenne que lorsqu'on transforme un schiste en skarn, cette logique étant principalement guidée par une augmentation de la teneur en calcium.

Ainsi pouvait-on voir les cornéennes à silicates calciques amphiboliques à amandes et pseudo-veines diopsidiques comme premières zones d'un skarn sur schiste, en comprenant l'amphibole des cornéennes comme résultant de la transformation de la biotite d'un schiste, les pseudo-veines de diopside comme représentant déjà de véritables veines de la zone suivante, et les zones

grenatiques comme faisant partie de la même suite. Le fait que les cornéennes elles-mêmes se font grenatiser contribue à favoriser la même confusion.

De plus, par opposition aux marbres massifs d'un côté et aux schistes de l'autre les cornéennes à silicates calciques semblent se faire beaucoup plus facilement transformer (on fait la même constatation à Salau): ceci tient à la fois à des raisons chimiques (leur chimisme est déjà plus proche d'un skarn) et l'on peut dire que les fronts métasomatiques y avancent plus vite, et à la fois à des raisons hydrogéologiques (le litage favorise les circulations). Des roches à silicates calciques intercalées entre des marbres et des schistes peuvent ainsi être complètement transformées en skarn alors que marbres et schistes apparaissent encore latéralement: mais rien n'est moins sûr que ces dernières roches soient l'équivalent non transformé des grenatites internes des skarns!

Comme nous l'avons dit la connaissance de la lithostratigraphie et de la structure, la variété des skarns lités, la compréhension des observations de terrain etc. nous interdisent de garder un schéma unique où les différentes roches à silicates calciques du gisement seraient expliquées comme représentant différentes étapes de la transformation des seuls schistes. La présence, relativement rare il est vrai, de calcite au centre des amandes pyroxéniques, l'existence de petits filons de granite blanc recoupant les roches à "veines" diopsidiques (alors que dans tout le gisement les skarns sont postérieurs au granite et aux déformations majeures) étaient déjà arguments pour mettre en doute l'interprétation métasomatique dans le cas de ces cornéennes à silicates calciques (Guy, 1981). Les travaux de R. Le Guyader (1982) montrent aussi dans la géochimie de certains skarns lités des héritages d'éléments traces qui ne peuvent pas toujours provenir des schistes.

Enfin il faudrait aussi faire intervenir dans cette discussion sur les roches à silicates calciques et skarns lités les métasomatoses calciques et magnésiennes qui se manifestent en de nombreux points du gisement, distinctes des métasomatoses skarnisantes et, semble-t-il, postérieures:

- apport de Mg: dolomitisations hydrothermales des marbres calcitiques, formations de phlogopitites sur cornéennes pélitiques (Van Marcke, 1983);

- apport de Ca: tous les verdissements (qui ne sont pas des chloritisations: ce sont des transformations de biotite en amphibole par apport de Ca) des roches pélitiques sont-ils en relation avec la skarnification? On en observe en effet çà et là dans des secteurs où il n'y a pas de skarns ni aucun indice de transformation de ce type.

4. LA TRANSFORMATION DES ROCHES HÉTÉROGÈNES. COMMENTAIRES

4.1. Litages et appellation des roches à silicates calciques litées

L'étude de la transformation des roches hétérogènes est à de nombreux égards plus délicate que celle des roches massives: il faut faire la part des échanges locaux par diffusion sans apport externe, des influences au cours des transformations des lits adjacents les uns sur les autres, des déformations, en plus des transformations induites par les fluides éventuels d'origine externe.

Dans ces conditions le problème des litages doit être examiné avec attention. L'on a pu dire dans le passé en parlant de "skarnoides" comme skarns sur roches hétérogènes, que le litage était hérité de la roche de départ.

Les observations rappelées ici montrent que dans un secteur où affleurent des roches métamorphiques déformées, il y a, comme on aurait pu s'y attendre, plusieurs types de litages possibles pour une même roche (à Salau, on peut faire des observations semblables, J.L. Kaelin et A. Zahm, comm. pers.).

D'autre part si le litage de la roche transformée a même direction que celui de la roche de départ, il n'en va pas toujours de même pour la longueur d'onde: lorsque c'est un litage d'origine sédimentaire et d'amplitude centimétrique, la skarnification n'en change pas l'amplitude (encore qu'il apparaisse par diffusion de nouveaux rubans). Par contre, un litage fin n'est pas en général dans ce type de roche caractéristique de la roche de départ mais simplement en relation avec la nature des différents minéraux en jeu (de même que quartz-feldspath et biotite dans un schiste): la longueur d'onde est alors sans doute à comprendre dans le cadre des processus de germination - croissance - diffusion qui réorganisent la matière en la partageant entre les deux minéraux ou groupes de minéraux constitutifs de la roche.

Dans les skarns formés aux dépens d'une roche à litage fin les nouveaux minéraux formés peuvent être organisés en litages autonomes de même direction mais de longueur d'onde propre et caractéristique (ainsi les roches à litage fin épidote - amphibole, ou amphibole - grenat obtenues par transformation de cornéennes à silicates calciques assez homogènes).

Pour ces diverses raisons, si le terme de "skarnoïde" peut être commode pour désigner sur le terrain, dans un contexte de skarns, des roches à silicates calciques litées "en cours d'étude" et "mal connues", il vaut mieux abandonner ce terme si l'origine métasomatique est démontrée et parler de skarn

(en désignant le substrat présumé: skarn sur schiste, skarn sur cornéenne etc.). Mais il se peut qu'on n'arrive jamais à déterminer le point de départ!

4.2. Modélisation de la transformation des roches hétérogènes

La modélisation même qualitative de la formation de ces roches n'est pas non plus très avancée (voir Deuxième Partie des annexes). Si l'on ne considère d'abord dans un modèle qu'une seule dimension d'espace on peut en ce qui concerne le mouvement du fluide: soit se déplacer parallèlement aux rubans de la roche de départ qui est alors vue comme homogène, soit se déplacer obliquement par rapport à eux: les "lits" recoupés peuvent être alors considérés comme autant d'hétérogénéités de la roche de départ et d'épaisseur fonction de l'angle de coupe par rapport au litage.

Le problème est alors relativement simple du point de vue du modèle (voir par exemple l'Annexe 13): on peut voir comment les hétérogénéités se déplacent, se font éventuellement rattraper par des fronts etc.

Mais ceci correspond mal à la réalité. En effet dans les roches hétérogènes, le fluide est plutôt guidé par le litage (il est difficile d'imaginer un flux complètement sécant sur le litage) mais il y a en même temps des influences des lits les uns sur les autres (leurs transformations ne sont pas indépendantes du fait des échanges par diffusion etc.). Une bonne modélisation de ces phénomènes passe donc nécessairement par la prise en compte d'une deuxième variable d'espace, avec des vitesses de fluides variables en direction, et ceci en fonction de la position dans le système. Nous avons (voir 2^e partie) des programmes informatiques susceptibles de faire ce type de simulation mais ne les avons pas encore utilisés.

On peut aussi s'aider des raisonnements directs à partir des isothermes (voir deuxième partie):

- dans une alternance, si la longueur d'onde est très petite on peut considérer la roche comme homogène; si elle est très grande aussi car alors on a affaire à la transformation de deux roches homogènes. L'on peut alors comparer les résultats obtenus pour ces deux extrêmes, à la transformation réelle pour une longueur d'onde intermédiaire. On peut faire varier la longueur d'onde en gardant un rapport constant pour les deux unités en jeu.

- l'influence des lits adjacents va dépendre des vitesses des différents fronts qui font la course parallèlement dans ces différents lits et aussi des vitesses des fronts correspondants à la transformation d'un lit en l'autre (indépendamment des apports externes).

Dans les simulations informatiques, ceci peut s'étudier de la façon suivante: on se donne une roche inhomogène sous forme d'alternances a/b/a/b par exemple, définie par un rapport d'épaisseurs a/b (c'est ce qui change la composition globale du milieu); on fait tourner le programme avec des lois de vitesse $V_x(x,y)$ et $V_y(x,y)$ appropriées (dans le cas de deux dimensions d'espace la vitesse du fluide en un point de coordonnées x et y a deux composantes V_x et V_y qui sont elles-mêmes fonction de ce point); on compare alors: la transformation de a seul; la transformation de b seul et la transformation d'une roche de composition moyenne $aCa + bCb / a + b$ en fonction de la variation du rapport a/b, le tout pouvant être comparé à la transformation réelle (Ca et Cb sont les compositions des strates a et b respectivement).

Les notions d'"automixing" des auteurs russes (fluides de même origine ayant circulé dans des niveaux différents et se retrouvant ensuite) pourraient être utilisées sur ce chapitre.

ANNEXE 5

GEOCHIMIE DES
ISOTOPES STABLES (O, C, H, S)

RESUME

Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène dans les carbonates, de l'oxygène et de l'hydrogène dans les silicates et du soufre dans les sulfures ont été mesurées sur divers échantillons de skarns et roches encaissantes, à Costabonne mais aussi sur d'autres sites des Pyrénées: ce travail a été mené à bien par divers chercheurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (Guy, 1979, Guy et al., 1982, Touhoat, 1982, Le Guyader, 1982, Van Marcke, 1983, Kalaydjian, 1983, Dubru, 1986) et j'en présente ici quelques éléments de synthèse.

Divers types d'eaux se manifestent:

1) - des eaux magmatiques semblent participer aux premiers stades de la formation des skarns minéralisés en tungstène: elles sont reconnues par les rapports $\delta^{18}\text{O}$ des silicates, les rapports $\delta^{18}\text{O}$ des calcites précoces des skarns (calculs effectués pour $T = 400 - 450^\circ$), les rapports δD de quelques minéraux hydroxylés précoces (amphiboles) et des eaux contenues dans des inclusions fluides de quartz précoces. Le rapport $\delta^{13}\text{C}$ des calcites précoces et le rapport $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures pourrait suggérer pour les éléments S et C une origine elle aussi granitique ou "endogène", bien que cette interprétation puisse être discutée (la possibilité de la source des éléments et des eaux dans les milieux métamorphiques ne peut être écartée).

La métasomatose du fluide étranger à l'encaissant sédimentaire se repère dans les carbonates par une évolution (que nous appellerons de type 1) rejoignant les deux pôles extrêmes dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) et de forme caractéristique brisée.

2) - des eaux métamorphiques clairement plus riches en ^{18}O sont détectées dans certains skarns non minéralisés en tungstène: leurs rapports $\delta^{18}\text{O}$ sont en moyenne plus élevés que ceux des eaux précédentes, comme on le voit sur les carbonates et divers silicates. Dans certains de ces skarns non minéralisés se manifeste un carbone organique de bas rapport $\delta^{13}\text{C}$. Les évolutions correspondantes dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) (évolutions de type 2) peuvent être parallèles aux évolutions de type 1, décalées vers les valeurs plus élevées du rapport $\delta^{18}\text{O}$, ou plus tendues, c'est à dire n'ayant pas la forme brisée des premières évolutions et se rapprochant plus d'une droite: cela manifeste peut-être des processus de distillation en relation avec des décarbonatations métamorphiques, auquel cas l'apport d'oxygène externe peut

être aussi plus limité.

3) - des eaux météoriques de deux types (calculs effectués pour $T < 350^{\circ}\text{C}$) se manifestent:

- le premier, retrouvé dans les divers skarns minéralisés en tungstène étudiés, à la fois à partir des rapports δD et $\delta^{18}\text{O}$ de minéraux hydroxylés que des rapports $\delta^{18}\text{O}$ de certains carbonates tardifs, correspond à des eaux de climat chaud: les valeurs du rapport δD sont situées dans l'intervalle (0 -20). Les valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$ sont assez dispersées et recouvrent l'intervalle +2 + 9 pour les eaux comme pour les minéraux.

- le second, vu à Costabonne par le rapport δD de minéraux hydroxylés correspond à des eaux froides (rapport $\delta\text{D}_{\text{H}_2\text{O}}$ dans l'intervalle - 80 - 100, correspondant à des minéraux de rapport δD dans l'intervalle -100 -120) rechargées sans doute à haute altitude. Il coexiste dans ce gisement avec le premier type et semble présent dans l'altération tardive des skarns sur marbre seulement, alors que les eaux météoriques du premier type sont plutôt détectées dans l'altération des skarns sur granite et sur roches silico-alumineuses.

Les dolomitisations métasomatiques tardives que l'on observe ca et là dans le gisement de Costabonne pourraient être reliées aux eaux météoriques (rapport $\delta^{18}\text{O}$ autour de +11, rapport $\delta^{13}\text{C}$ autour de -1 pour les carbonates, correspondant à des eaux de bas rapport $\delta^{18}\text{O}$ (égal à +2 pour T de l'ordre de 200°C , le carbone restant inerte)).

Quelques éléments d'application du raisonnement "chromatographique" (voir deuxième partie) au comportement des isotopes sont proposés. L'explication de la forme de la courbe d'évolution dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) pourrait résider dans la différence de quantité de C et O dans le fluide et dans le caractère linéaire de l'isotherme qui ne permet pas une bonne séparation des concentrations en groupes distincts.

5. INTRODUCTION

De nombreux travaux ont été effectués dans les années récentes par notre équipe de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sur la géochimie isotopique des skarns pyrénéens et en particulier ceux de Costabonne.

Après mes travaux de thèse de Docteur Ingénieur (Guy, 1979, 1980) ont suivi les thèses de Pierre Touliat (1982), Rozenn Le Guyader (1982), Guy Van Marcke (1983),

Michel Dubru (1986), de même que le travail personnel d'option de François Kalaydjian (1983). Chacun de ces travaux abordait des problèmes spécifiques sur des isotopes parfois spécifiques:

- géochimie isotopique des carbonates et des sulfures (B.G.)
- géochimie isotopique des silicates des différents skarns et des carbonates des skarns du massif de Quérigut (P.T.)
- géochimie isotopique des silicates des schistes et skarns en dérivant à Costabonne (G.V.M.)
- géochimie isotopique des carbonates et minéraux associés dans les marbres à brucite de Costabonne (M.D.)
- examen complémentaire des compositions isotopiques des marbres et dolomies encaissant les skarns de Costabonne en relation avec leur contenu en éléments traces (R.L.G.)
- composition en deutérium des minéraux hydratés contenus dans les skarns dérivant de granite à Costabonne (F.K.).

De plus, j'ai continué à étudier les compositions des divers types de carbonates rencontrés sur le gisement de Costabonne et de nouvelles données ont été obtenues.

Celles-ci, de même que la plupart de celles qui ont été acquises après 1979 l'ont été dans le cadre de recherches sur les skarns pyrénéens financées par la Commission des Communautés Européennes. C'est dans ce cadre qu'ont été effectuées des mesures complémentaires sur le gisement de Salau, en collaboration avec Jean-Louis Kaélin (Guy et al. 1982).

Ces divers travaux ont été menés à bien en collaboration avec Anne-Marie Fouillac et Bernard Bosch (BRGM) et Simon Sheppard (CRPG) responsables des analyses discutées ici.

En dehors de notre équipe, des analyses des isotopes stables ont été faites par Serge Fourcade sur le granite de Quérigut (1979), par l'équipe de M. Oosterom sur le granite de Costabonne et les minéralisations associées (Salemink et al., 1984, 1986). Nous avons aussi eu connaissance d'analyses isotopiques de sulfures faites au BRGM sur divers indices minéralisés des Pyrénées centrales (Chevremont, 1982) et de carbonates du gisement de Salau (Chevremont, comm. pers.).

L'ensemble de ces données est rassemblé dans l'Annexe 18 en fin de ce mémoire, où l'on trouvera, outre les valeurs brutes des rapports isotopiques, des éléments de description et localisation des échantillons correspondants. Comme on l'a vu, ces données concernent somme toute une grande variété de problèmes, tenant à la diversité des roches transformées et à celle des situations: malgré le grand nombre total de données, le nombre concernant tel problème particulier n'est pas toujours excessif.

Je tenterai malgré tout de présenter quelques éléments de synthèse sur la géochimie isotopique des skarns pyrénéens étudiés, en plus de discussions plus spécifiques de problèmes qui n'ont pas été abordés dans les divers travaux cités ou concernant des données inédites.

A la suite de ce texte, je joins la copie d'un article intitulé: Geochemical and isotopic (H. C. O. S) studies of barren and tungsten-bearing skarns of the French Pyrenees (E. Guy, S. Sheppard, A.M. Fouillac, R. Le Guyader, P. Touhoat and M. Fontelles, 1988). J'ai écrit le texte de base de cet article qui a été repris par S. Sheppard. Cet auteur a fait un important travail de remise en forme et a insisté sur des points que je n'avais pas discutés, en particulier - possibilité que les valeurs du rapport $\delta^{13}\text{C}$ dans

les skarns soient hérités d'un processus de décarbonatation; - possibilité que les éléments rencontrés dans les skarns (et notamment les métaux) viennent des roches sédimentaires encaissant les granites. Ces questions restent néanmoins ouvertes et cet article dans sa version actuelle préserve les différentes possibilités.

2. INDICATIONS THERMOMETRIQUES

Les données dont nous disposons nous permettent de discuter quelques questions de thermométrie.

Fractionnement calcite - dolomite.

Rappelons que l'on distingue, à partir des données de terrain et par leurs compositions isotopiques, deux grands types de dolomies à Costabonne (Guy, 1979): des dolomies "métasédimentaires", par opposition à des dolomies "hydrothermales" en veines dans les marbres calcitiques.

Dans les endroits où ils subissent une dolomitisation hydrothermale, les marbres calcitiques sont modifiés du point de vue isotopique et les valeurs de leurs rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ présentent un fractionnement en général constant avec les rapports correspondants des dolomies. Si il y a un certain degré de déséquilibre chimique entre dolomite et calcite puisque le premier minéral se forme aux dépens du second, l'apparente constance du fractionnement isotopique me suggère de tester l'hypothèse de l'équilibre isotopique. La plupart des couples (calcite, dolomite) de ce type proviennent du secteur de l'entrée de la galerie 2235.

Pour l'oxygène les différentes données de Friedman et O'Neil (1977) sur le fractionnement entre calcite et dolomite ne sont pas toutes strictement semblables. On peut en effet tirer de la figure 13 de ces auteurs l'équation

$$\text{Delta } ^{18}\text{O}_{\text{Dol-Cal}} = 0.42 (10^6 \text{T}^{-2}) + 1.39 \quad (1)$$

où $\text{Delta}_{\text{Dol-Cal}}$ signifie la différence $\delta_{\text{Dol}} - \delta_{\text{Cal}}$, par soustraction des données de O'Neil et al. (1969) et de Northrop et Clayton (1966), alors que Sheppard et Schwarz (1970) et O'Neil et Epstein (1966) proposent respectivement dans la figure 26:

$$\text{Delta } ^{18}\text{O}_{\text{Dol-Cal}} = 0.45 (10^6 \text{T}^{-2}) - 0.40 \quad (2)$$

et

$$\text{Delta } ^{18}\text{O}_{\text{Dol-Cal}} = 0.56 (10^6 \text{T}^{-2}) - 0.45 \quad (3)$$

(une quatrième courbe, Northrop et Clayton, 1966, est intermédiaire entre les deux précédentes). Je calculerai les températures par ces trois équations. Elles sont données en °K.

Ech. n°	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Dol}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cal}}$	Delta ^{18}O	T(1)	T(2)	T(3)
1010	14.92	12.73	2.19	725	417	461
1011	15.13	13.23	1.90	907	442	488
1012	12.84	10.73	2.11	764	423	468
1010b	14.0	11.7	2.3	679	408	451
1010t	9.4	14.7				

Il n'y a pas d'indication permettant de choisir entre les diverses courbes; nous prendrons les équations 2 et 3 qui donnent des résultats convergents et qui se rapportent directement au couple dolomite-calcite. Les valeurs obtenues suggèrent qu'un certain équilibre isotopique est réalisé, à une température que nous prendrons autour de 177° C (= 450°K). L'équation (1) donne des températures plus hautes. Calculons pour la valeur de T indiquée la $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en équilibre par deux méthodes:

- équilibre avec une dolomite, par exemple la dolomie 1010 de $\delta^{18}\text{O} = 14.92$; en utilisant Northrop et Clayton (1966) on trouve $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.62$;
- équilibre avec une calcite la calcite 1010 de $\delta^{18}\text{O} = 12.73$; on remonte à $\delta^{18}\text{O} = 1.89$ par O'Neil et al. (1969).

Pour le carbone on ne dispose que des données de Sheppard et Schwarz (1970) cité dans Friedman et O'Neil (1977):

$$\text{Delta } ^{13}\text{C}_{\text{Dol-Cal}} = 0.18 (10^6 T^{-2}) + 0.17$$

Les résultats des calculs sont donnés ci-dessous:

Ech. n°	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Dol}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Cc}}$	Delta	T°K
1010	-0.68	-3.08	2.40	284
1010b	-1.2	-1.3	0.1	?
1010t	-0.5	-0.5	0.0	?
1011	-0.83	-1.26	0.38	926
		(-3.47)		

1012	-2.36	-2.64	0.26	1414
------	-------	-------	------	------

Les valeurs sont très dispersées et l'équilibre isotopique n'est pas réalisé, ce qui est fréquemment observé dans la littérature. Le carbone pourrait rester "inerte" en fossilisant sa valeur initiale (similitude des valeurs du rapport $\delta^{13}\text{C}$ dans la calcite et la dolomite).

Discussion

S'il y a équilibre isotopique sans doute pour l'oxygène, les écarts entre les données sur les fractionnements font que l'on ne peut pas dire à quelle température s'est faite la dolomitisation: 177°C ou 450°C ? Dans le premier cas elle est postérieure à la formation des skarns (qui se sont formés au-dessus de 450°C, voir plus loin et annexes suivantes) et l'hypothèse d'un lien génétique étroit que j'avais posée (Guy, 1979) - le Mg serait celui libéré par la grenatitisation des dolomies - serait plutôt à écarter. Dans le second elle pourrait donc être plus étroitement associée.

Comme je l'ai dit, je penche plutôt pour le premier cas par choix des données expérimentales et aussi pour des raisons de terrain: j'ai en effet jusqu'à présent cherché en vain des skarns développés sur la dolomie rousse "sale" typique des dolomies hydrothermales qui se présentent en veines dans les marbres calcitiques: la dolomitisation en veine de ce point de vue semble plutôt postérieure à la formation des skarns. On retrouve enfin une eau météorique de climat chaud ($\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = 0.5$ à 2) qu'on connaît par ailleurs à Costabonne par son δD (voir plus loin).

Autres fractionnements

- L'échantillon CE12 donne pour le fractionnement de l'oxygène entre serpentine et calcite: $\delta^{18}\text{O}_{\text{serpentine}} = 7.5$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 12.3$;

Delta $^{18}\text{O}_{\text{Cc-Serp}} = 4.8$, ce qui correspond (données in Taylor, 1977) à une température de l'ordre de 300°C. On retrouve de la même façon l'indication d'une eau météorique tropicale (de rapport $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de + 5), et à une température supérieure à la température choisie plus haut pour la dolomitisation. Signalons aussi que, par l'étude du fractionnement de l'hydrogène entre l'eau des inclusions fluides et les minéraux hydroxylés, F. Kalaydjian (1983) a aussi retrouvé des températures de l'ordre de 300°C et un fluide de δD légèrement négatif (δD autour de -10 -20).

- Les échantillons C40 (amphibole) et C49 (calcite) sont prélevés dans des skarns sombres grenatoproxéniques semblables dans le même secteur. Le fractionnement de l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}_{\text{amphibole}} = 7.8$; $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 8.4$)

est de 0,6 et indique une température élevée (trop, > 600°C). On calcule alors un $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ de l'ordre de + 8, qui correspond sans doute plutôt à l'oxygène magmatique mis en évidence dans les études antérieures (Guy, 1979).

En bref, nous pouvons dire que les données examinées dans cette section mettent d'ores et déjà en évidence l'existence à Costabonne de phénomènes métasomatiques à des températures relativement faibles (150 à 300 °C environ) et produits par des eaux à caractère météorique de climat chaud (valeurs proches du SMOW). Nous allons rediscuter ces résultats en examinant l'ensemble des données.

3. GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DES CARBONATES

3.1. Les différentes évolutions dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)

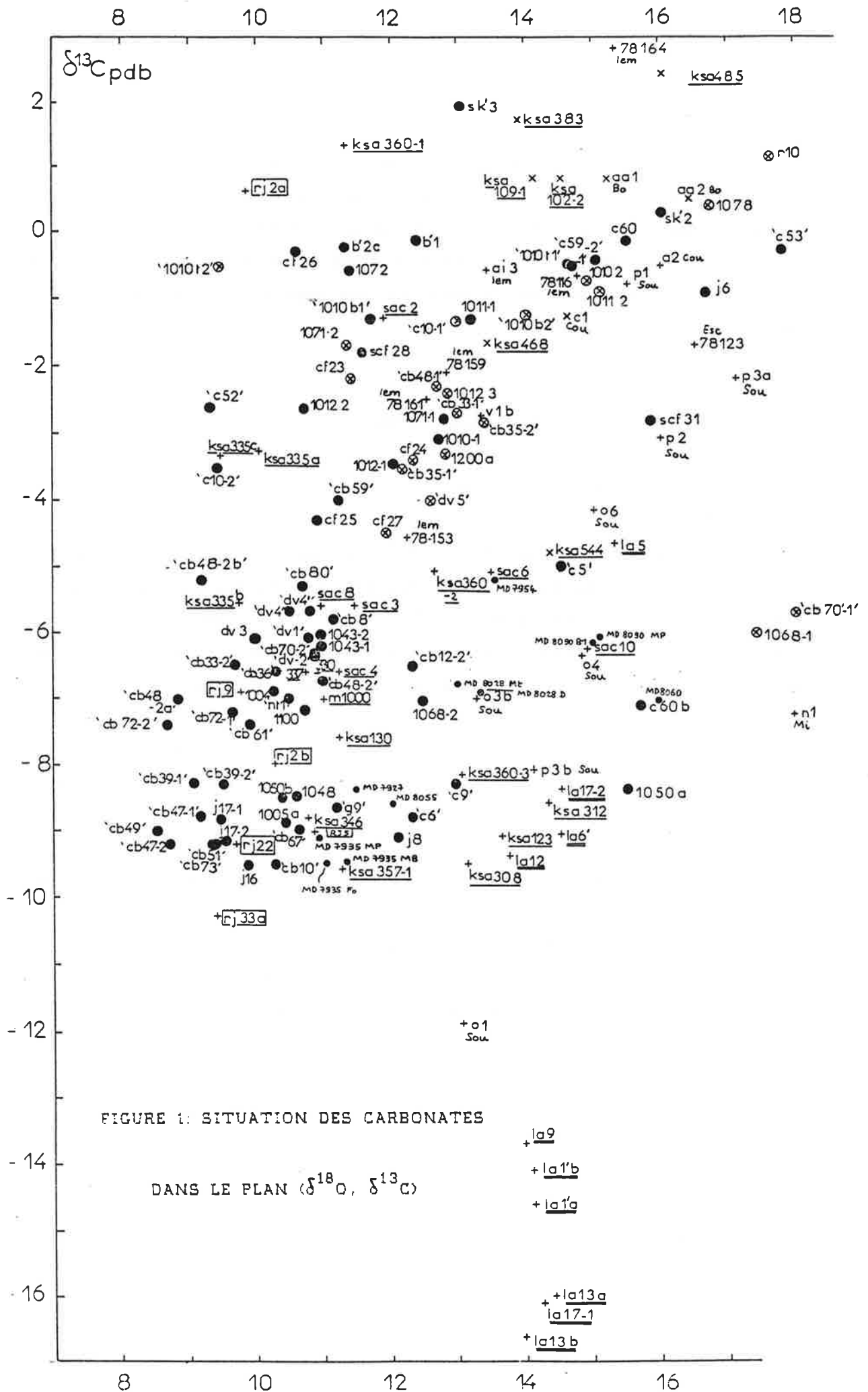
L'ensemble des couples ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) est reporté sur la figure 1 (et une planche hors texte disponible sur demande) à partir des données rassemblées dans l'annexe 18. Dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), il est commode d'y repérer cinq grandes évolutions représentées schématiquement sur la figure 2 (on pourra revoir les points de la figure 1 permettant de définir les évolutions).

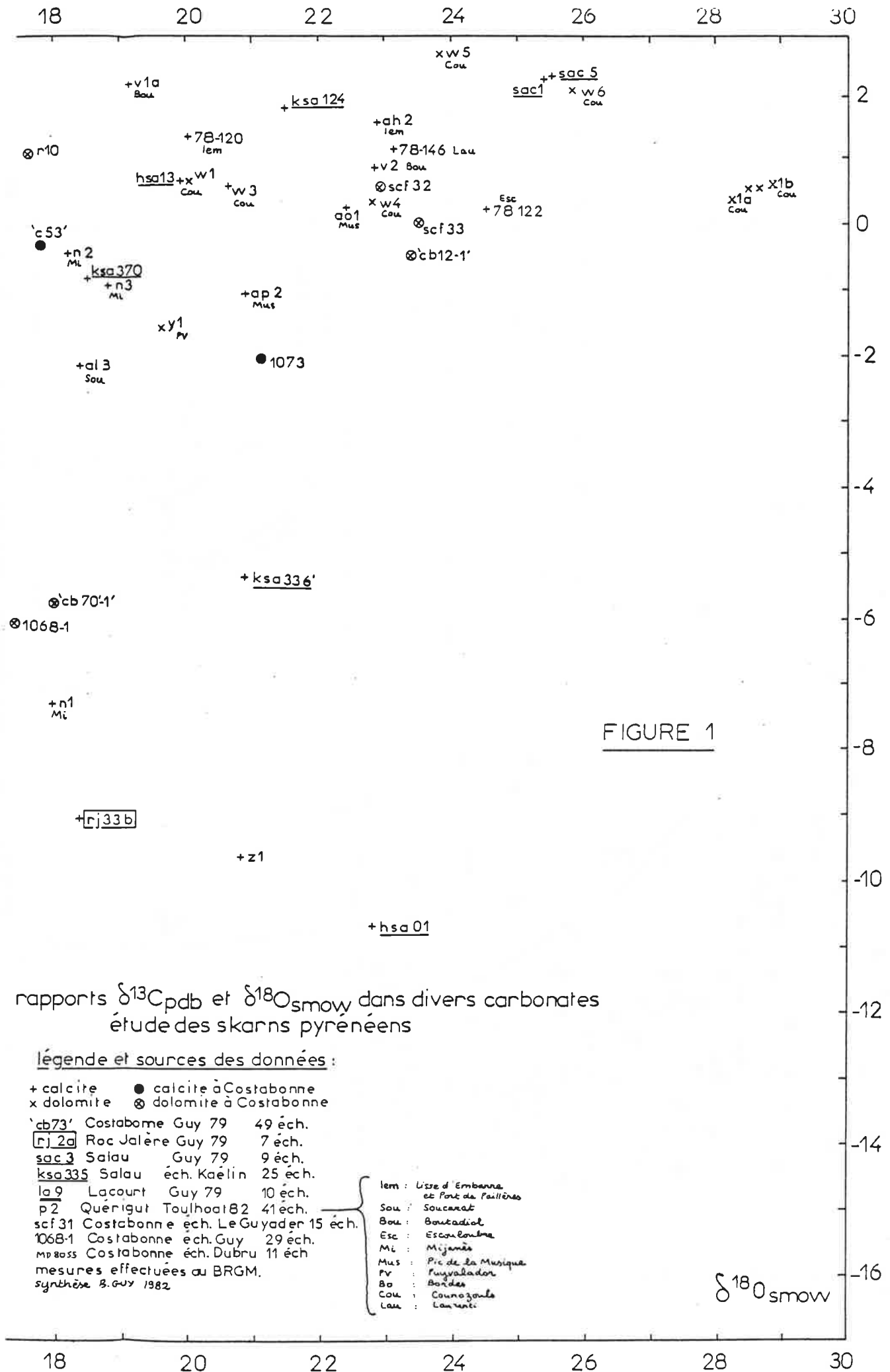
Evolution 1: l'évolution définie par les carbonates de Costabonne et de Roc Jalère depuis les termes non modifiés de l'encaissant métamorphique jusqu'aux calcites des skarns.

Evolution 2: la même évolution définie par les carbonates de Salau (et en partie par ceux de la Lisse d'Embarre): elle est parallèle à la précédente mais légèrement décalée vers des rapports $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés.

Les deux évolutions 1 et 2 dessinent une courbe de forme hyperbolique à partir des carbonates sédimentaires: le mouvement se fait d'abord sur l'oxygène, puis sur le carbone.

Evolution 3: les évolutions correspondant à des carbonates du massif de Quérigut (Soucarat notamment), ou même certains carbonates de Costabonne, en particulier dans les marbres à brucite: elles dessinent une courbe plus tendue que les évolutions 1 et 2 et qui se rapproche davantage d'une droite entre les points extrêmes. L'évolution de Soucarat peut aboutir à des termes très bas pour le rapport $\delta^{13}\text{C}$.





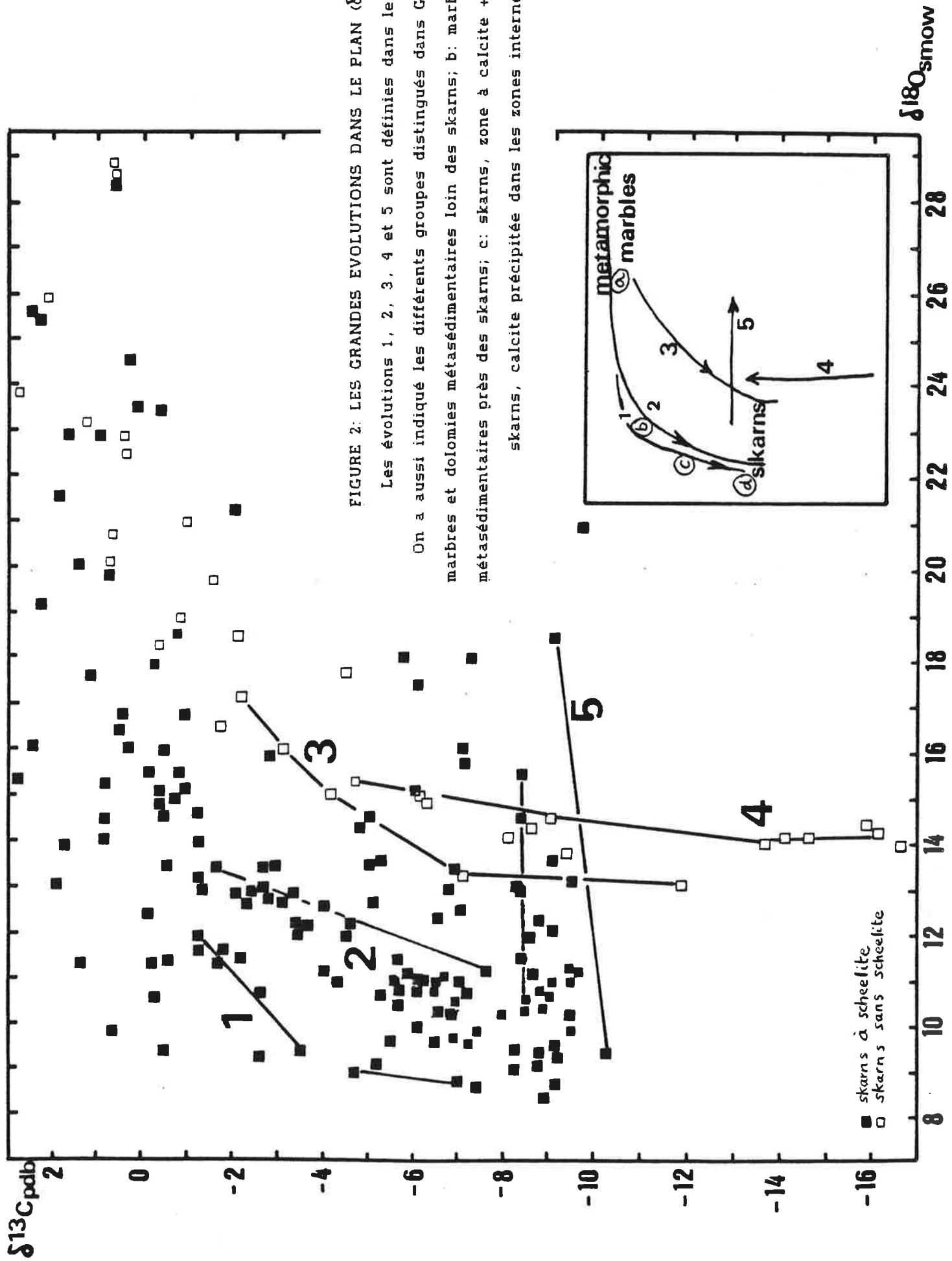


FIGURE 2: LES GRANDES EVOLUTIONS DANS LE PLAN ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)

Les évolutions 1, 2, 3, 4 et 5 sont définies dans le texte.

On a aussi indiqué les différents groupes distingués dans Guy (1979): a: marbres et dolomies métasédimentaires loin des skarns; b: marbres et dolomies métasédimentaires près des skarns; c: skarns, zone à calcite + forstérite; d: skarns, calcite précipitée dans les zones internes.

Evolution 4: l'évolution observée à Lacourt qui se fait à peu près à rapport isotopique de l'oxygène constant dans un domaine de rapport $\delta^{13}\text{C}$ très bas.

Evolution 5: des évolutions à rapport $\delta^{13}\text{C}$ constant et rapports $\delta^{18}\text{O}$ variables se traduisant sur des échantillons corrélés par des enrichissements en ^{18}O à différents niveaux du rapport $\delta^{13}\text{C}$.

Je pense que ces différentes évolutions correspondent à cinq grands types de comportements:

1 et 2 sont en relation avec un processus à dominante métasomatique mettant en jeu la transformation des carbonates sédimentaires par un fluide externe de caractéristiques isotopiques différentes.

3 se rapproche davantage des décarbonatations métamorphiques avec un apport externe beaucoup plus limité et de $\delta^{18}\text{O}$ en tout cas différent.

4 correspond sans doute à un processus d'oxydation de carbone organique par des eaux de rapport $\delta^{18}\text{O}$ à peu près fixé.

5 enfin correspond à des modifications tardives à basse température.

Nous allons reprendre ces divers types d'évolution les uns après les autres en discutant dans chaque cas les valeurs observées et les différents comportements susceptibles de les expliquer.

3.2. Les carbonates à Costabonne, Roc Jalère et Salau (évolutions 1 et 2)

Les couples calcite - dolomite

Commençons par discuter la signification des résultats sur les carbonates en fonction de leur nature minéralogique. Les évolutions 1 et 2 regroupent deux types de carbonates, à savoir calcite et dolomite. Dans les situations où ils sont associés, ces deux minéraux semblent plus ou moins en équilibre isotopique (voir section 2) et, dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) les points représentatifs des dolomites sont toujours situés un peu en haut et à gauche de ceux des calcites.

On peut rencontrer des couples calcite - dolomite à différents endroits de l'évolution d'ensemble: sur celle-ci, les carbonates sédimentaires (où les dolomies en particulier sont abondantes) ont qualitativement la même situation relative par rapport aux calcites métasomatiques que des dolomies par rapport à des calcites en équilibre avec elles.

La différence de deltas entre les deux poles extrêmes (sédiments /

carbonates hydrothermaux) est sans commune mesure avec celle d'un équilibre isotopique mais cette similitude de situation relative montre qu'à l'échelle locale il n'est pas toujours aisé de faire la part entre les deux possibilités:

-formation d'une nouvelle calcite de rapports isotopiques plus bas avec déséquilibre avec la dolomite de départ

-ou formation d'une calcite en équilibre avec la dolomite

car elles vont dans le même sens (peut-être dans Guy, 1979, ai-je exagéré l'importance des déséquilibres locaux).

Les dolomitisations

Dans le même ordre d'idées, rappelons que, dans le cas de la dolomitisation métasomatique (cf section 2 ci-dessus), la situation relative des dolomies par rapport aux marbres calcitiques montre que ceux-ci sont en général rééquilibrés en oxygène avec un fluide métasomatique étranger aux marbres sédimentaires. Les valeurs en carbone sont légèrement abaissées, tandis que l'oxygène montre une baisse importante.

Les dolomies métasomatiques de Salau (échantillons prélevés dans l'environnement de la mine par J.L. Kaelin; Annexe 18, tableau 11) sont dans la même situation sur le diagramme.

Les évolutions 1 et 2

Comme on l'a dit, les évolutions 1. 2 peuvent être interprétées rapidement comme correspondant à une transformation progressive des termes de départ par un fluide étranger. L'hypothèse d'une décarbonatation avec distillation n'est pas retenue ici en première analyse comme cela sera discuté plus loin.

On peut distinguer le long de cette évolution les grands groupes suivants (cf aussi Guy, 1979): a. les dolomies et marbres sédimentaires; b. les dolomies métasomatiques et les marbres modifiés; les carbonates près des skarns; c. les dolomies et marbres au voisinage immédiat des skarns et veines; d. les carbonates des skarns.

Le fait que cette évolution, qui est en relation avec le phénomène dynamique de formation des skarns, reste bien marquée laisse supposer qu'elle n'a pas été modifiée à basse température; elle s'est faite à relativement haute température: pour un choix de $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ par exemple, guidé par l'analyse des paragenèses, la thermométrie isotopique (section précédente) et les études des inclusions fluides (voir annexe suivante), les termes ultimes définissent une eau de caractéristiques isotopiques suivantes: $\delta^{13}\text{C}$ de l'ordre de -7 , $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de $+7 + 9$.

Si l'on peut interpréter cet oxygène comme un oxygène d'origine magmatique

comme cela a été fait dans Guy (1979), il faut revenir sur l'interprétation du carbone. Les magmas granitiques sont en effet relativement pauvres en carbone et il n'est peut-être pas très réaliste de penser que l'on a dans les skarns un carbone de cette origine (j'avais parlé de cette possible origine dans Guy, 1979, rapprochant les valeurs du rapport $\delta^{13}\text{C}$ des valeurs mantéliques, voir par exemple Pineau et al., 1979, qui ne se rencontrent certes pas dans n'importe quel contexte). C'est la raison pour laquelle est proposée, dans l'article donné en fin de cette annexe, une autre interprétation de la signification des valeurs du rapport $\delta^{13}\text{C}$ par distillation, en relation avec la décarbonatation (le départ de CO_2 abaisse les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates résiduels à partir des valeurs d'origine). Cette nouvelle interprétation n'est pourtant pas non plus complètement satisfaisante et la question reste ouverte (D. Garcia, comm. pers., pense quant à lui à un carbone d'origine superficielle, ce qui pourrait s'accorder aux valeurs météoriques trouvées par ailleurs pour δD et $\delta^{18}\text{O}$).

Il convient de remarquer que les calcites du terme de l'évolution (dans les zones les plus transformées) sont principalement de deux types:

-celles qui accompagnent les silicates (amphiboles, pyroxènes) et sont apparues de façon relativement précoce dans l'histoire de la formation des skarns (et pour lesquelles le choix de la température précédente - 450°C - est justifié);

-et d'autres qui sont rencontrées dans des veines et veinules plus tardives formées à des températures sûrement plus basses (la différence de température isotopique obtenue plus haut entre le couple calcite - amphibole et le couple calcite - serpentine va aussi dans ce sens).

La quasi-constance de la valeur du rapport $\delta^{18}\text{O}$ des minéraux (carbonates en particulier) cache donc probablement une évolution vers des valeurs plus basses de ce même rapport pour la source; celle-ci est masquée par la baisse concomitante de la température de formation des minéraux qui, par son influence sur les fractionnements minéral-eau, se trouve compenser les changements de composition du fluide. Cette évolution traduit l'incorporation d'eaux météoriques dans le système dont on a déjà vu la manifestation dans la section 2.

Dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$), le décalage de l'évolution de Salau vers des valeurs plus fortes du rapport $\delta^{18}\text{O}$ que celles de Costabonne peut s'expliquer soit par une source dès le départ légèrement différente et un peu plus riche en ^{18}O (d'après Salemink et al., 1986, le granite de Salau (1

valeur) est légèrement enrichi en ^{18}O par rapport à celui de Costabonne), soit par des transformations à une température plus basse. Cette dernière hypothèse est aussi vraisemblable et s'accorde bien avec ce que nous connaissons de Costabonne et de Salau: dans ce deuxième gisement, les altérations (formées à plus basse température que les skarns précoces) sont plus développées.

Commentaires sur quelques cas particuliers (se reporter aux valeurs données dans l'Annexe 18, tableaux 2, 3 et 11).

a. Les calcites des skarnoides à Costabonne: 4 couples de valeurs des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été obtenus pour des roches rubanées montrant l'association en proportions variables: calcite + quartz + pyroxène + grenat + épidote + amphibole + chlorite (secteurs des "skarnoides" intermédiaires sur le chemin de fer: éch. J8, J16, J17-1, J17-2). Toutes les valeurs sont dans le groupe des roches les plus modifiées y compris des roches rubanées à calcite + épidote qui nous étaient d'abord apparues comme des cornéennes indemnes de toute transformation (J17-1). Deux explications sont possibles: - la décarbonatation métamorphique jouant sur des roches initiales composées de calcite et de silicates, ce qui était le cas ici, peut abaisser les rapports $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ de cette façon (voir par exemple Lattanzi et al., 1980); - on peut aussi imaginer que les fluides skarnisant ont imposé leur empreinte au delà des zones transformées minéralogiquement, ce qui semble se voir parfois pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$ (et dans une moindre mesure aussi pour le rapport $\delta^{13}\text{C}$) dans le cas des marbres.

b. Les carbonates modifiés au voisinage d'un contact lithologique marbres - schistes en dehors du gisement, à Costabonne: il s'agit dans ce cas de marbres impurs lités échantillonnés à 1 km du gisement à vol d'oiseau sur la piste coté espagnol, à partir d'un contact avec les micaschistes. Ces marbres contiennent du quartz, de la muscovite et des opaques. Des niveaux franchement gréseux ou micaces sont intercalés. Les bancs sont localement dolomitiques. Plusieurs analyses des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ont été faites à des distances variables du contact avec les micaschistes.

Les résultats montrent une variation nette des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur la tendance générale de type 1: les marbres situés près du contact (1071 1 et 2) révèlent déjà une modification isotopique qui ne se manifeste plus à une douzaine de mètres plus loin (n° 1073; 1072 a une valeur intermédiaire). Ceci est cohérent avec ce que nous avons vu par ailleurs en relation avec la

distance aux skarns (Guy, 1979; la diminution du rapport $\delta^{18}\text{O}$ de 10 observée ici est fort improbable sans raison externe).

L'ensemble des observations sur la situation des skarns dans le bati suggère que les fluides circulent préférentiellement le long de discontinuités lithologiques telle celle entre les schistes et les marbres: est-on dans cet exemple sur une voie de passage des fluides indiquant des skarns plus bas ?

Pour être utilisables de telles données doivent pouvoir être reliées à l'extension spatiale du phénomène. Il faudrait pour cela évaluer la correspondance entre une modification isotopique exprimée par telle variation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ et une distance en mètres à partir de la zone source située dans les skarns par exemple.

c. Les carbonates prélevés par R. Le Guyader (1983) et la corrélation isotopes-traces. Rappelons que l'on retrouve dans ce travail l'évolution de type 1 définie précédemment et qui concerne divers carbonates prélevés dans l'encaissant des skarns à des distances variables de ceux-ci. L'étude de R. Le Guyader montre en outre que les isotopes sont plus sensibles que les éléments traces pour définir des anomalies géochimiques, c'est à dire que des modifications des ratios $\delta^{13}\text{C}$ et surtout $\delta^{18}\text{O}$ par rapport aux valeurs métasédimentaires sont détectées alors qu'aucune anomalie des éléments traces n'est visible dans les mêmes échantillons; - n'était le prix -, ceci pourrait leur donner une supériorité pour des applications de type prospection (cf aussi les résultats du paragraphe précédent).

d. Les carbonates de l'environnement sédimentaire du gisement de Salau (prélèvements J. L. Kaélin). On retrouve sur certains échantillons de cette série la marque des modifications tardives de type 5 (augmentation du rapport $\delta^{18}\text{O}$ à $\delta^{13}\text{C}$ variable): l'échantillon 336' par exemple a la même situation géologique que les échantillons 330 et 130 par ailleurs groupés. L'échantillon 468 est prélevé dans une zone où se manifeste un apport de magnésium révélé par des lentilles de dolomite: la modification du rapport $\delta^{18}\text{O}$ indique une possible parenté avec les fluides skarnisants; le groupe des échantillons 109-1 et 2, 383 et 485 est aussi intéressant de ce point de vue (ce sont dans ces quatre cas des échantillons montrant des phénomènes de dolomitisation hydrothermale) et peut suggérer une situation périphérique par rapport à d'éventuels skarns.

3.3. L'évolution 3' les skarns de Ouétiout et certains marbres à brucite

Les skarns stériles du Massif de Quérigut montrent des évolutions semblables à 1 et 2 mais décalées vers des rapports $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés: dans le cas des skarns sur marbres purs, ceci pourrait être dû à une source différente (eaux en équilibre avec l'encaissant métamorphique ou eaux métamorphiques); dans le cas des carbonates impurs ceci peut s'expliquer par une décarbonatation sans apport (effet de distillation, voir aussi Toulhoat, 1982).

3.4. L'évolution 4: Lacourt

Dans le cas de cet indice de pyrite (Guy, 1979), le graphite est abondant dans l'encaissant: les valeurs observées pour le rapport $\delta^{13}\text{C}$ peuvent s'expliquer par une formation de calcite qui se ferait en partie par oxydation du carbone organique (la relative "inertie" du carbone est observée souvent dans ces processus): les roches dont les valeurs du rapport $\delta^{13}\text{C}$ sont les plus basses contiennent encore du graphite et sont noires; le groupe intermédiaire (17-2, 12 et 6') correspond à des roches plus claires et le point 5 à une roche blanche.

La valeur du rapport $\delta^{18}\text{O}$ de + 14 pourrait indiquer une eau métamorphique (choix de T: 450°C) ou des eaux météoriques ou magmatiques pour des choix de températures plus faibles.

3.5. Les modifications tardives en oxygène de type 5.

A de nombreuses reprises, j'ai constaté des déplacements de points vers la droite du diagramme (enrichissement en ^{18}O) pour des ratios $\delta^{13}\text{C}$ variables. La comparaison avec des échantillons semblables non modifiées pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$ (comparer CB 70-1 et CB 70-2 par exemple) suggère qu'il s'agit là de modifications tardives de basse température par des eaux météoriques: les échantillons qui présentent ces déplacements vers des valeurs plus élevées du rapport $\delta^{18}\text{O}$ montrent des cristallisations d'oxydes de fer et des recristallisations des carbonates. Pineau et al. (1979) ont fait la même constatation.

Avec cette section nous avons terminé notre revue des comportements des isotopes du carbone et de l'oxygène dans les carbonates.

4. REFLEXIONS SUR LE COMPORTEMENT DES ISOTOPES (^{13}C , ^{18}O) DANS LES TRANSFORMATIONS

Avant de continuer la discussion des rapports δD et $\delta^{18}\text{O}$ dans les silicates (section 5), arrêtons-nous sur le problème théorique du transport des isotopes, en relation avec les modèles exposés dans le deuxième tome des annexes. Les résultats acquis ici ont une valeur générale qui devrait permettre leur utilisation dans diverses situations où interviennent des phénomènes métasomatiques. Nous n'en donnerons ici qu'une application limitée.

4.1. Isotherme isotopique

Déterminons, pour un minéral donné, la loi de partage (appelée isotherme) relative aux concentrations d'un isotope dans le solide et dans le fluide. Nous prenons l'exemple de ^{18}O . On peut simplement, via des concentrations totales en oxygène (dont nous reparlerons plus loin), se ramener à la fraction molaire de ^{16}O et ^{18}O concernant l'échange dans le "site" oxygène que ces deux "éléments" occupent. Pour ^{18}O , cette fraction molaire est:

$$X = \frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})}{(1 + ^{18}\text{O}/^{16}\text{O})}$$

où l'on a fait apparaître le rapport $R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, petit devant 1, et au premier ordre on a:

$$X = R \quad (1)$$

Nous désignerons par les indices s et f le solide (ici le minéral) et le fluide respectivement. On définit classiquement:

$$\delta_s - \delta_f = \Delta_{sf} = 10^3 \text{Log} (\alpha_{sf}) = 10^3 \text{Log} R_s / R_f \quad (2)$$

Nous avons donc, avec (1):

$$\delta_s - \delta_f = \Delta_{sf} = 10^3 \text{Log} X_s / X_f$$

d'où nous tirons:

$$X_f = X_s e^{\Delta_{fs} / 10^3} \quad (3)$$

avec $\Delta_{fs} = -\Delta_{sf}$. Cette relation (3) nous montre que l'isotherme

est une droite. (C'est toujours le cas lorsque X est petit).

4.2. Vitesse d'avancée des compositions isotopiques sous forme de δ .

La théorie (se rapporter aux développements de l'Annexe 10) nous enseigne que la vitesse w d'avancée d'une composition c_s dans le solide est donnée en première approximation par

$$w(c_s) = pvdc_f/dc_s$$

où $c_f(c_s)$ est l'isotherme, exprimé en termes de concentrations par unité de volume, v la vitesse du fluide et p la porosité de la roche. Rappelons que si l'on fixe son attention sur une concentration particulière c_s du solide, $w(c_s)$ est la vitesse à laquelle le solide de composition c_s avance dans l'espace du fait des transformations provoquées par l'avancée du fluide à la vitesse v . Nous écrivons w pour éviter la confusion avec le v de la vitesse du fluide. Ici

$$X_f = c_f/c_{ft} \quad \text{et} \quad X_s = c_s/c_{st}$$

où c_{ft} et c_{st} sont les concentrations totales, en oxygène dans notre exemple, par unité de volume de fluide ou de solide. On a alors, avec (3) la vitesse d'un δ (au sens où nous l'avons rappelé ci-dessus pour un solide de composition c_s):

$$w(\delta) = pv \frac{c_{ft}}{c_{st}} e^{\Delta_{fs}/10^3} \quad (4)$$

Au premier ordre, du fait que Δ est en général petit, on a:

$$w(\delta) = pv c_{ft}/c_{st}$$

et l'erreur relative est donnée par le terme suivant du développement:

$$\Delta w(\delta) / w(\delta) = \Delta_{fs} / 10^3$$

4.3. Modifications isotopiques à un front.

A partir de la relation (3) obtenue ci-dessus et les relations de définition de c_{ft} et c_{st} , on peut aussi écrire la relation de partage sous la forme:

$$c_f = c_s \cdot c_{ft}/c_{st} \exp(\Delta_{fs}/10^3)$$

On voit sur une telle relation que, tant que l'on est dans une roche de même minéralogie et que les paramètres c_{ft} , c_{st} et Δ_{fs} ne varient pas, on aura une vitesse définie et constante pour les δ isotopiques.

Mais à un front entre deux zones métasomatiques, ces différents paramètres vont varier et les vitesses des δ de part et d'autre du front vont donc varier. On aurait aussi une variation de la vitesse si le facteur Δ_{fs} seul variait à travers la zonation métasomatique du fait de la variation de la composition du minéral hôte; on peut donner l'exemple de la variation possible du rapport δD dans les amphiboles en fonction de la teneur en fer.

La relation de compatibilité des différentes vitesses de part et d'autre d'un front de vitesse v_f (f comme front, vitesse supposée déterminée par ailleurs de façon indépendante) s'exprime en concentrations par l'expression suivante (voir annexes 10 et 11):

$$c_{sd} = c_{sg} \frac{pvl_g - v_f}{pvl_d - v_f}$$

où d désigne ce qui est à droite du front, g ce qui est à gauche; pvl_g est la vitesse de migration des δ à gauche, égale d'après ce qui précède à

$$pvc_{ftg}/c_{stg} \exp(\Delta_{fsg}/10^3)$$

et de même pour pvl_d à droite. Traduit en δ , sachant que $c = X \cdot c_t$, que X est peu différent de R et que $R = \delta R_0/10^3 + R_0$ où R_0 est la valeur de R pour un standard, on a la relation (6) suivante:

$$c_{std} \left(\frac{\delta_{sd} R_0}{10^3} + R_0 \right) = c_{stg} \left(\frac{\delta_{sg} R_0}{10^3} + R_0 \right) \cdot \frac{pvc_{ftg} e^{\Delta_{fsg}/10^3} - v_f}{pvc_{ftd} e^{\Delta_{fstd}/10^3} - v_f}$$

qui relie en définitive les δ dans les minéraux situés de part et d'autre d'un front de vitesse v_f .

Si un minéral d (à droite), un grenat par exemple, a un rapport $\delta^{18}\text{O}$ égal à δ_{sd} avec un fractionnement Δ_{fsd} par rapport à l'eau, alors qu'à gauche on a un minéral g, un pyroxène par exemple, de ratio δ_{sg} et présentant un fractionnement Δ_{fsg} par rapport à l'eau, la relation précédente relie donc les rapports $\delta^{18}\text{O}$ du grenat et du pyroxène de part et d'autre du front. Comme on le voit, ce n'est pas

$$\delta_d = \delta_g + \Delta_{fsg} - \Delta_{fsd} \quad (7)$$

que l'on aurait à l'équilibre.

Il y a ici un fractionnement hors d'équilibre. On vérifie assez facilement que, lorsque la vitesse v_f du front est nulle, (6) redonne (7) (développement limité et avec $c_{ftd} = c_{stg}$).

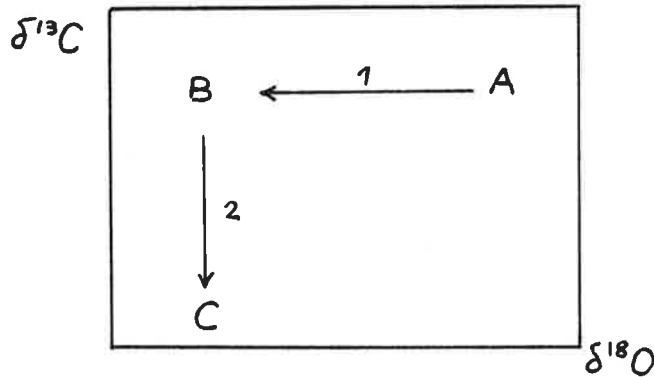
4.4. Comparaison des vitesses des δ du carbone et de l'oxygène dans une colonne métasomatique.

L'approche précédente permet assez simplement de visualiser les comportements différents du carbone et de l'oxygène: utilisons les situations traitées dans les sections 4.1. et 4.2., sans pour l'instant envisager le cas où des fronts métasomatiques sont aussi impliqués.

A la lumière de la relation (4) sur les vitesses des δ , on remarque que la différence importante entre les deux éléments chimiques carbone et oxygène est que la concentration en carbone dans le fluide est bien inférieure à celle de l'oxygène. Il s'ensuit, du fait de l'intervention du rapport c_{ft}/c_{st} , que les modifications isotopiques en oxygène iront beaucoup plus vite (et beaucoup plus loin) dans les colonnes métasomatiques que celles du carbone.

Pour l'oxygène le rapport c_{ft}/c_{st} est même proche de 1, ce qui indique qu'une modification en oxygène peut quasiment se faire sentir dans une roche aussi loin que la distance parcourue par le fluide "nouveau". Ceci est bien en accord avec les résultats que nous avons obtenus et qui montrent une modification marquée loin des skarns pour l'oxygène, mais non pour le carbone.

La forme de la courbe dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) est en relation avec cette constatation: en partant des valeurs des carbonates métasédimentaires et en allant vers les valeurs de la source métasomatique, la modification se fait ainsi: d'abord pour l'oxygène (branche 1 de la courbe, vitesse plus rapide) puis ensuite sur le carbone (branche 2, vitesse plus lente).



Si les transformations mettaient en jeu des minéraux différents et des fronts métasomatiques nets (au sens des "self sharpening fronts" de l'Annexe 10), on pourrait définir la vitesse d'avancée d'un nouveau δ dans une roche ayant un ancien δ , et l'on pourrait avoir alors dans le diagramme ci-dessus des sauts brusques de composition de A à B d'abord, puis de B à C, et l'on aurait alors 3 groupes de valeurs dans le diagramme autour de ces 3 points.

Ce n'est pas le cas car les évolutions correspondantes sont mises en évidence dans un seul groupe de minéraux et nous avons vu que pour un Δ_{fs} donné et invariable (ce qui est le cas pour les Deltas de l'oxygène et du carbone à une température donnée et tant qu'on reste dans le domaine de la calcite) la vitesse est constante (pour qu'il y ait des fronts, il faudrait des vitesses variables et des "compétitions" de vitesses). Tous les δ intermédiaires entre A et B ont donc la même vitesse: le phénomène ne peut en supprimer. Ils ont la même probabilité dans un phénomène qui a par ailleurs de nombreuses raisons de disperser les valeurs des concentrations du fait du caractère plus ou moins complet des échanges, des changements possibles des zones percolées etc.

C'est la raison qui fait, à mon avis, que l'on va obtenir des points intermédiaires entre A et B d'une part, et B et C d'autre part.

Cette approche nous donne en principe un moyen de calculer le rapport XCO_2 par la mesure des épaisseurs des zones modifiées en O et C, et par l'utilisation des relations (4) pour l'oxygène et le carbone respectivement.

4.5. Autres modèles proposés dans la littérature pour expliquer la forme de la courbe dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$). Discussion.

Le modèle exposé dans la section précédente me paraît plus satisfaisant ou en tout cas un peu plus précis que celui que j'ai pu proposer dans le passé (Guy, 79): je disais en bref, très qualitativement, qu'il y avait un "équilibre progressif entre la calcite du marbre et le fluide percolant"; ce

qui suppose donc un déséquilibre fini entre le fluide et la roche (dans le modèle précédent il y a au contraire quasiment un équilibre local auquel on ajoute la somme des perturbations infinitésimales aléatoires).

Le modèle précédent est encore incomplet dans la mesure où il n'incorpore pas les phénomènes aux fronts (ce qui serait utile pour le cas du devenir des compositions isotopiques des carbonates pour le front dolomie \rightarrow calcite + forstérite par exemple).

Mais plus satisfaisant peut-être que d'autres modèles proposés par les auteurs. Je discuterai rapidement deux modèles: celui dit de la distillation de Rayleigh, et celui dit des rapports W/R (c'est à dire water/rock ou eau/roche).

Ces deux derniers modèles ont le gros avantage d'être très simples. Mais ceci donne la tentation de les utiliser peut-être abusivement. Un paradoxe est que ni l'un ni l'autre ne contient la variable d'espace et que pourtant ils sont utilisés pour discuter des variations spatiales des concentrations.

Ils reposent tous deux sur l'idée d'une certaine fermeture locale du système: c'est à dire que les produits d'une réaction (le CO_2 en particulier dans nos problèmes) ne sont pas évacués comme dans un système ouvert et modifient les minéraux restants.

Outre les évidences de terrain (formation de fronts nets de transformation) en relation avec les mécanismes de formation, la bonne ouverture du système est manifestée par les résultats des travaux sur les inclusions fluides (Annexe 6):

- absence de CO_2 dans les inclusions, alors que le phénomène de décarbonatation en produit des quantités très importantes;
- indication d'une corrélation des compositions des fluides avec celles des roches dans le cas des endoskarns, alors que dans un système fermé on doit observer une anticorrélation du fait de la "balance" entre le fluide et la roche.

Tout ceci ne milite pas a priori en faveur des modèles cités.

Dans le texte donné à la fin de cette annexe, un modèle mixte est proposé pour expliquer les valeurs observées des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les skarns et encaissants carbonatés. On considère dans ce modèle que l'oxygène serait apporté de l'extérieur et que le carbone serait le carbone sédimentaire distillé.

La discussion qui suit examine de façon qualitative et préliminaire l'adéquation de ces modèles au processus de formation des skarns. Les développements que je propose concernent simplement les hypothèses de base de ces modèles (étant entendu que l'on peut imaginer une infinité de modèles qui rendent tous compte des valeurs des paramètres mesurés: ce n'est pas pour

autant qu'ils sont acceptables).

On remarquera que ces questions sont largement débattues dans la littérature et je n'apporte pas ici de solution définitive. On pourra consulter par exemple Sverjenski (1981), Shelton (1983), Rumble III (1982), Taylor (1974), Wigley et al. (1978), Taylor and Nurminen (1986), Ustinov et al. (1984), Brown et al. (1985), Baumgartner (à paraître) etc.

- Examen du modèle d'évolution dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) par distillation de Rayleigh.

Ce modèle repose sur l'idée d'une décarbonation progressive d'un marbre -sans apport d'oxygène ni de carbone externes- : la variation des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ serait simplement due à la modification produite par l'échange, avant sa sortie du système, entre le CO_2 produit et le carbonate CaCO_3 restant.

1. Si ce modèle est adapté pour les études du métamorphisme des marbres impurs où il y a une décarbonation du fait d'une néoformation de silicates calciques, il ne l'est peut-être pas pour les marbres parfaitement purs (calcaires et dolomitiques) que l'on rencontre à Costabonne et qui pourtant sont modifiés isotopiquement.

2. La formation des skarns primaires se fait d'autre part en tout ou rien (netteté des fronts) et ne permet pas, du point de vue minéralogique et géochimique, l'existence d'intermédiaires. Une calcite précipitée dans les skarns ne peut être comprise de cette façon c'est à dire comme reste ou résidu de la calcite de départ (et c'est bien elle qui définit dans les données le pôle "externe" correspondant au terme de l'évolution dans le plan $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$). (Rappelons aussi qu'une part des dites calcites de la fin de l'évolution sont précipitées à un stade non synchrone de celui de la décarbonation des marbres lors de la skarnification primaire).

3. D'un autre côté, il faut bien faire partir du système le CO_2 produit dans la distillation de Rayleigh associée à la décarbonation: il n'y a pas de variable d'espace dans le modèle en question et on peut se permettre de faire évaporer le CO_2 ; mais dans la réalité, qu'il parte vers l'aval ou vers l'amont, il aura tendance à amoindrir l'effet produit là où il arrive, s'il y a un tant soit peu de rééquilibrage.

4. Sur ce point on a là une hypothèse de base qui sépare nettement le modèle type Korzhinskii de celui de Rayleigh: on suppose pour le premier que l'équilibre local est réalisé mais non pour le second. A ceci se relie deux conceptions différentes de ce qu'est un système ouvert. Chez les auteurs qui

appliquent la distillation de Rayleigh, on relie au mot "ouvert" le fait que l'on finit par évacuer le CO_2 hors du système - il reste dans le système dans le cas dit fermé - mais qu'il y a équilibrage entre la calcite et ce CO_2 . Ce faisant ces auteurs ne séparent pas nettement les hypothèses relatives à l'ouverture du système de celles relatives à la cinétique chimique. Au contraire dans le cadre général de notre conception de l'ouverture du système peut se manifester la possibilité de réactions irréversibles, se traduisant ici par le fait que le CO_2 ne doit pas nécessairement s'équilibrer avec la calcite produite.

5. Il faut d'autre part un XCO_2 appréciable dans les fluides pour obtenir un effet de distillation, or les études paragenétiques (voir par exemple Dubru, 1986) et les études sur les inclusions fluides montrent que le XCO_2 reste très faible dans les skarns.

6. Pour ce qui est du résultat sur le diagramme ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) enfin, la distillation en système dit ouvert se traduit par une droite, et non une courbe brisée comme celle que l'on observe.

Dans le cas "Rayleigh fermé", on peut obtenir une courbe brisée dans le plan $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ mais c'est encore plus irréaliste par rapport au problème traité (où l'on ne voit pas de CO_2 etc.).

Dans l'un et l'autre cas en tout cas, l'on peut se demander comment les différents points du diagramme correspondant à différents degrés d'avancement de la réaction peuvent être ordonnés dans l'espace précisément de la bonne façon.

- Examen du modèle d'évolution par le rapport eau / roche ou water / rock (W/R) (e.g. Taylor, 1974).

Ce modèle propose d'envisager un mélange en proportions variables entre 2 pôles: le pôle sédimentaire et un pôle externe, ce qui est nouveau par rapport au cas précédent. Ces proportions sont paramétrées par le ratio eau/roche ou water/rock ou simplement W/R qui indique la quantité d'eau de la source externe qui a percolé à un endroit donné rapporté au volume de roche initial: quand peu d'eau a percolé (W/R bas) les valeurs des concentrations des éléments restent proches de leurs valeurs "sédimentaires"; quand il y en a plus on se rapproche de la source pour ce qui est des paramètres.

Nous avons vu ci-dessus au début de cette section 4.5. quelles réserves l'on pouvait faire sur un modèle de ce type. En outre pour avancer un tel

modèle, il faudrait en particulier y adjoindre un modèle hydrogéologique expliquant comment dans un secteur de faibles dimensions (les variations isotopiques peuvent être visible sur quelques centimètres) les volumes des fluides qui ont percolé varient de plusieurs ordres de grandeur et ont à tel endroit exactement la bonne valeur pour que l'on ait une corrélation sur le diagramme... Comme on l'a déjà noté la formation des skarns se fait en tout ou rien et, à un front, une modification de composition finie ne peut être mise en relation avec une variation finie du volume du fluide ayant percolé: celui-ci peut être très faible en effet et ceci n'est pas en correspondance avec les modèles W/R. Ce problème est aussi noté par Baumgartner (1986).

Avant de clore cette section il est utile de mentionner une remarque intéressante sur la distribution des rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les carbonates, proposée par R. Le Guyader dans sa thèse (1982). Cet auteur remarque la présence de petites veinules de calcite dans la dolomie en avant des skarns et suggère que les modifications isotopiques des marbres dolomitiques puissent être mises en relation avec l'abondance de cette calcite.

5. LA GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DES SILICATES

5.1. Données

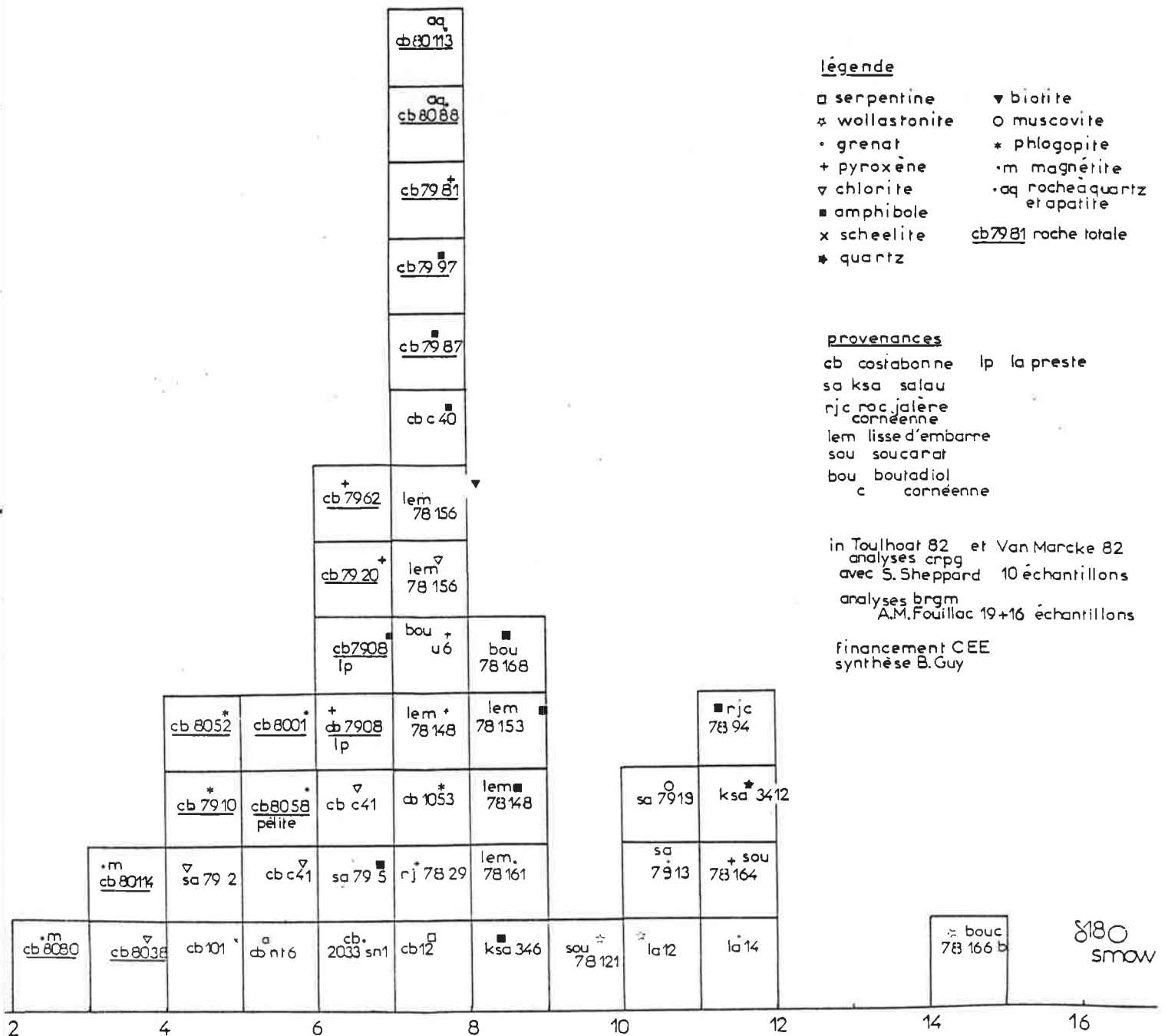
Oxygène: les valeurs brutes des rapport $\delta^{18}\text{O}$ dans les silicates et les autres minéraux qui ont été dosés sont donnés sur la figure 3. Sur la figure 4, j'ai calculé les rapports $\delta^{18}\text{O}$ des eaux en équilibre avec un certain nombre de minéraux, et ceci compte-tenu des fractionnements eau - minéraux rappelés dans l'Annexe 18. La figure 5 donne, sous forme d'histogramme, les rapports $\delta^{18}\text{O}$ des eaux calculées à la température de 450°C.

Hydrogène: les valeurs brutes des rapports δD dans les silicates et les autres minéraux qui ont été dosés sont donnés sur la figure 6. La figure 7 indique les rapports δD des eaux en équilibre avec un bon nombre de minéraux de la figure précédente, calculées à l'aide des fractionnements eau - minéraux rappelés dans l'Annexe 18. La figure 8 donne, sous forme d'histogramme les rapports δD des eaux calculées à la température de 450°C.

Couples oxygène - hydrogène: on dispose d'un certain nombre de couples ($\delta^{18}\text{O}$, δD) pour de mêmes minéraux: figure 9: valeurs brutes des minéraux dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, δD); figure 10: valeurs des couples ($\delta^{18}\text{O}$, δD) pour les eaux, calculées à $T = 450^\circ\text{C}$

FIGURE 3: $\delta^{18}O$ DES SILICATES

Valeurs du rapport $\delta^{18}O_{smow}$
de divers minéraux et roches
Etude de skarns pyrénéens



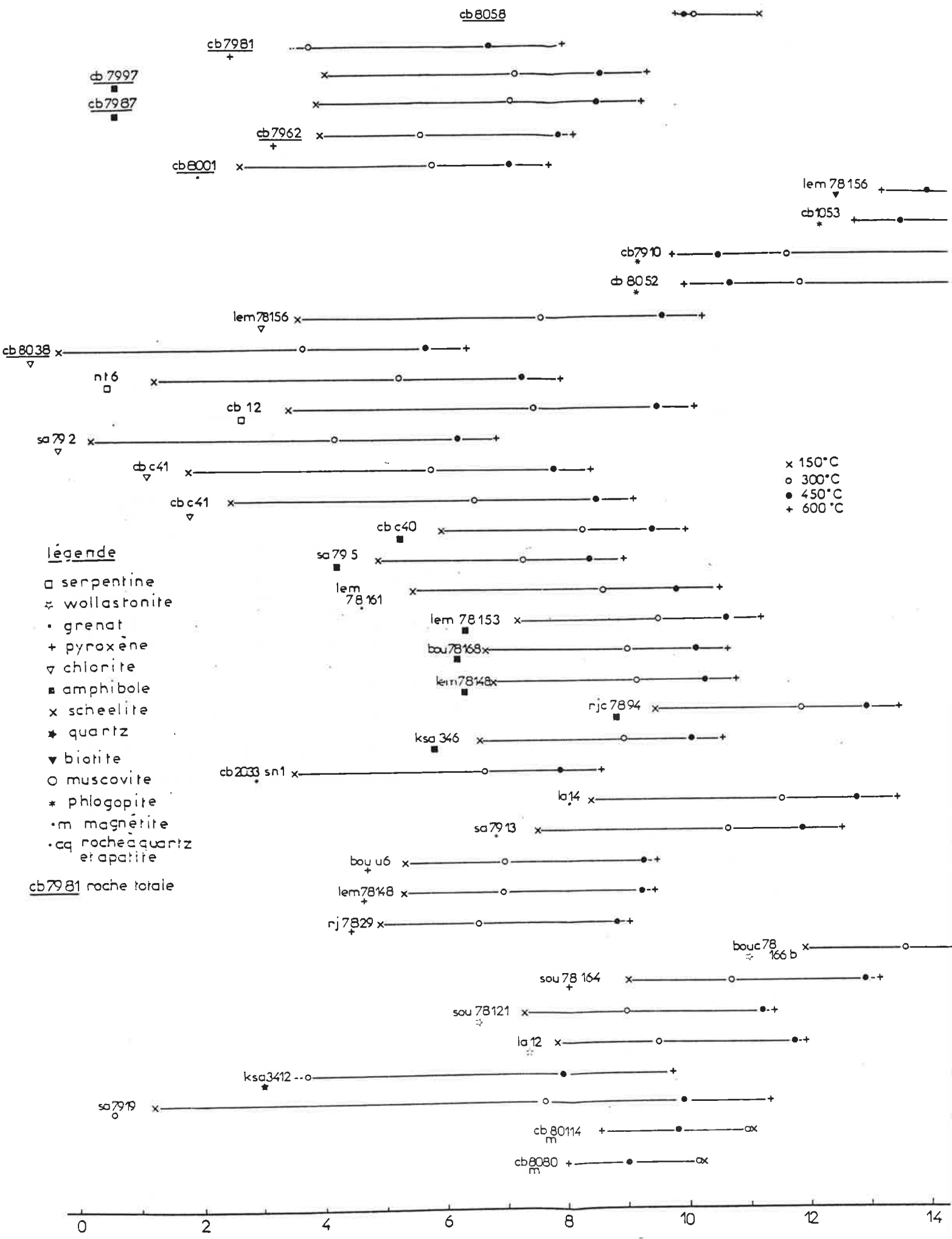


FIGURE 4: $\delta^{18}\text{O}$ DES EAUX A DIVERSES TEMPERATURES

FIGURE 5: $\delta^{18}O$ DES EAUX POUR T = 450 °C

légende

- serpentinite
- ✱ wollastonite
- grenat
- + pyroxène
- ▽ chlorite
- amphibole
- x scheelite
- ★ quartz
- ▼ biotite
- muscovite
- * phlogopite
- m magnétite
- cc roche à quartz et apatite
- cb7981 roche totale

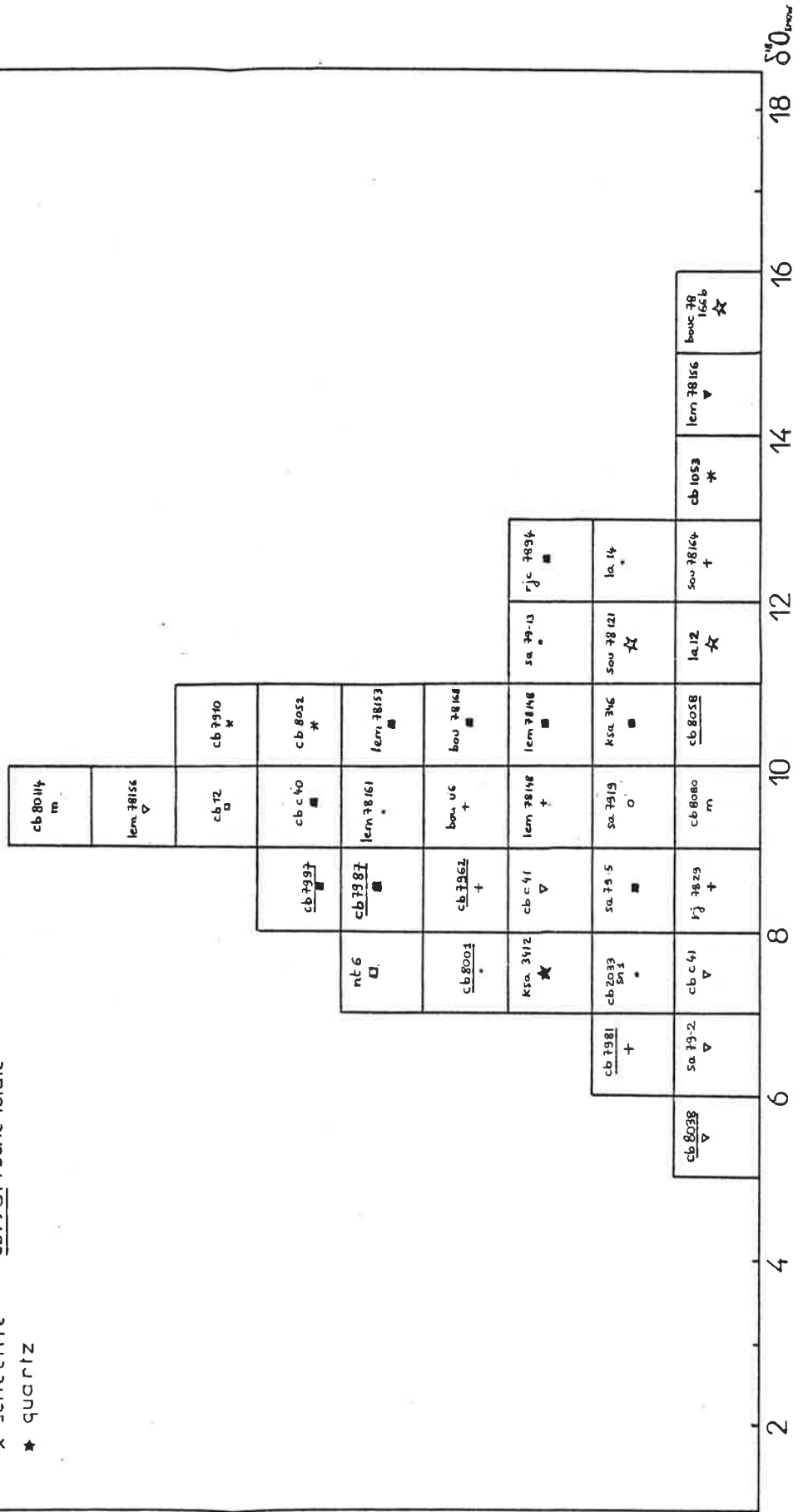
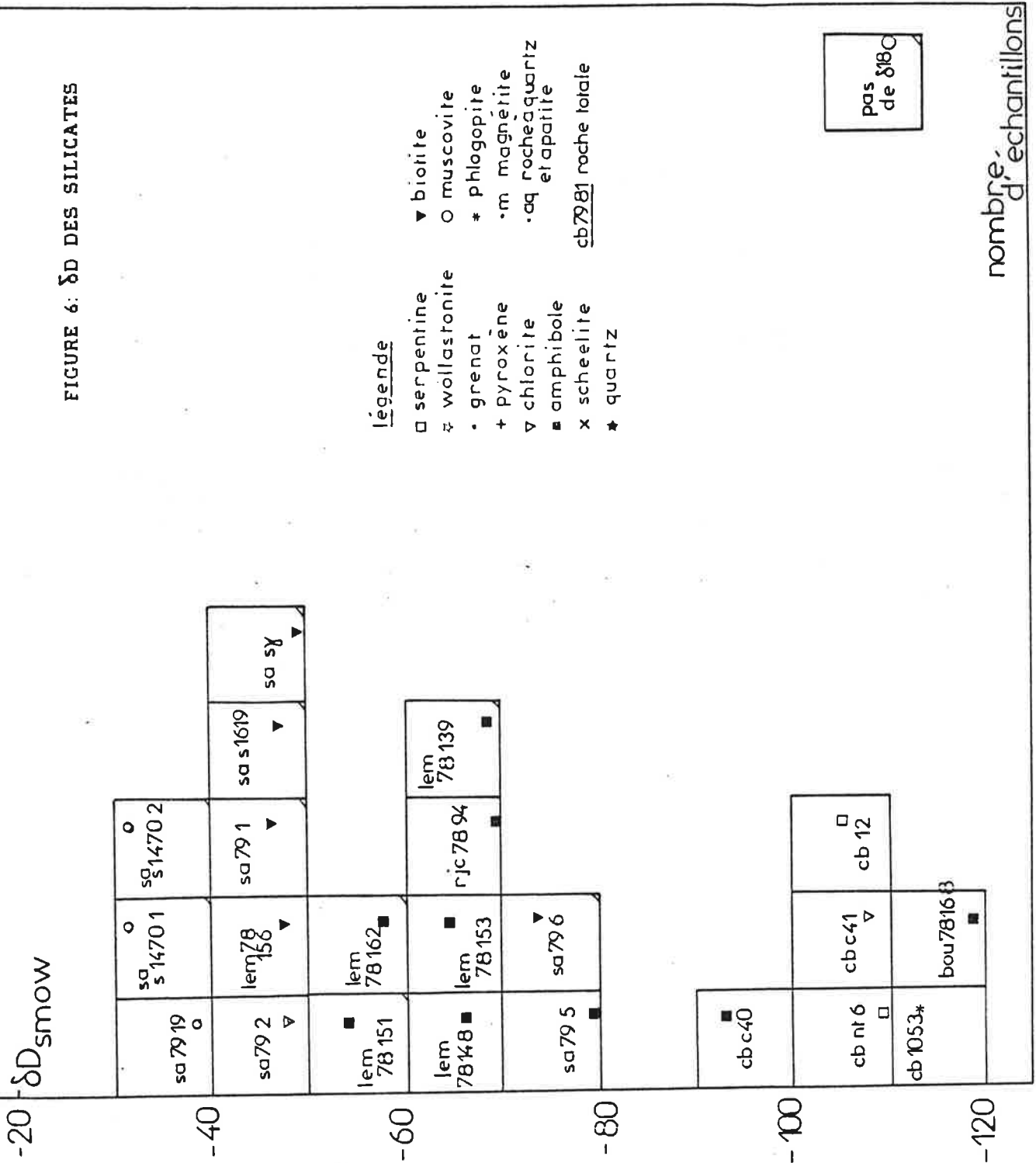
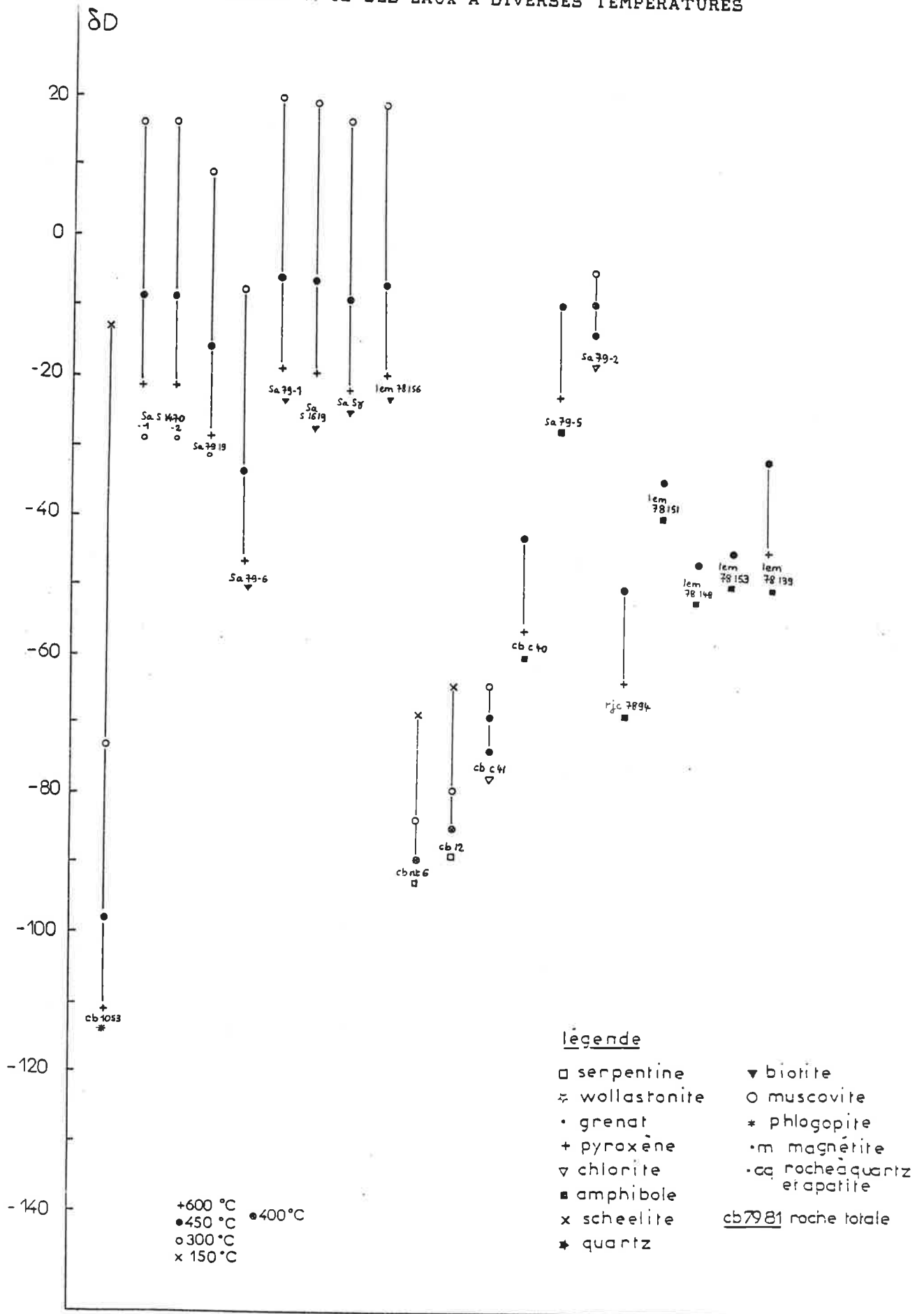
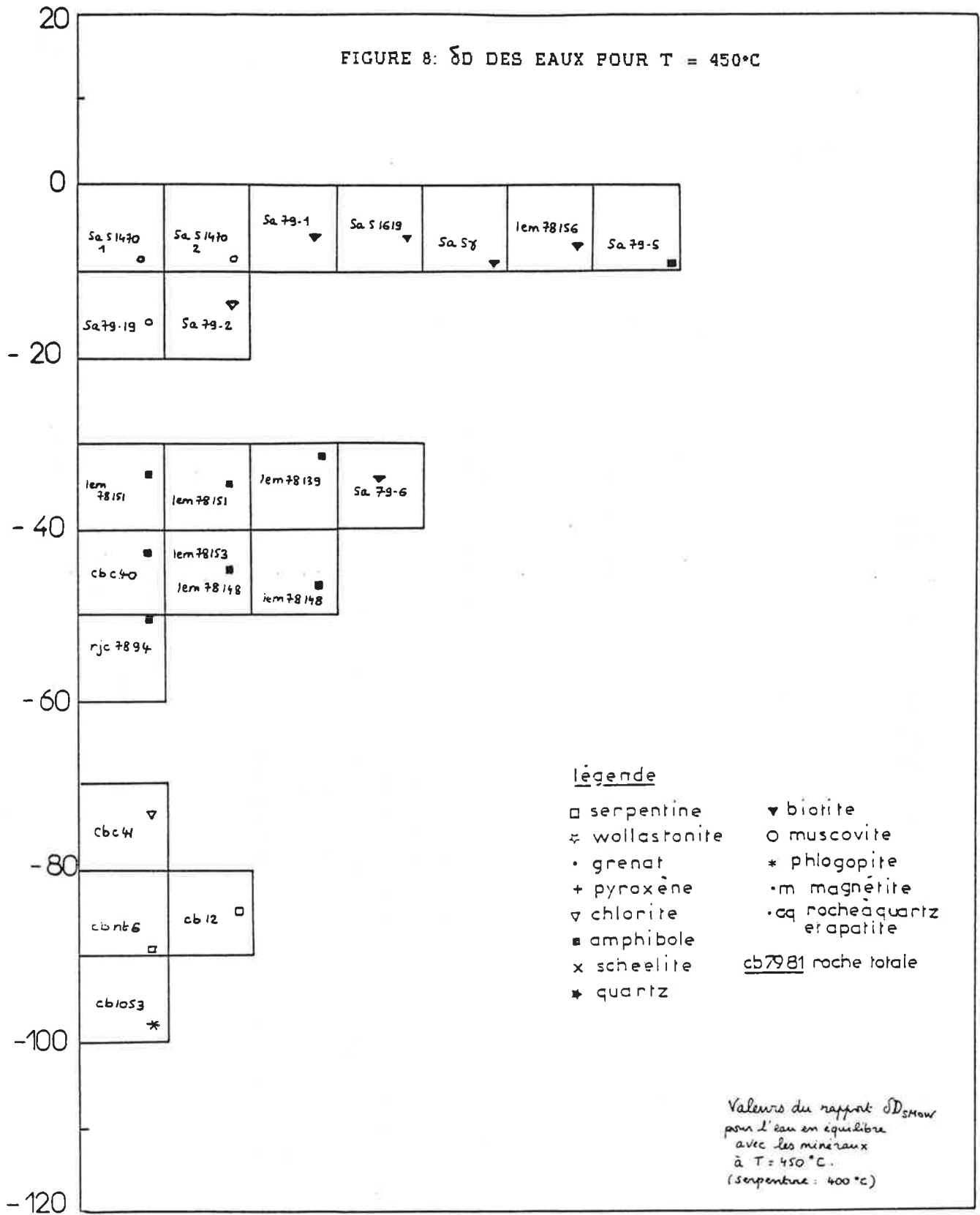


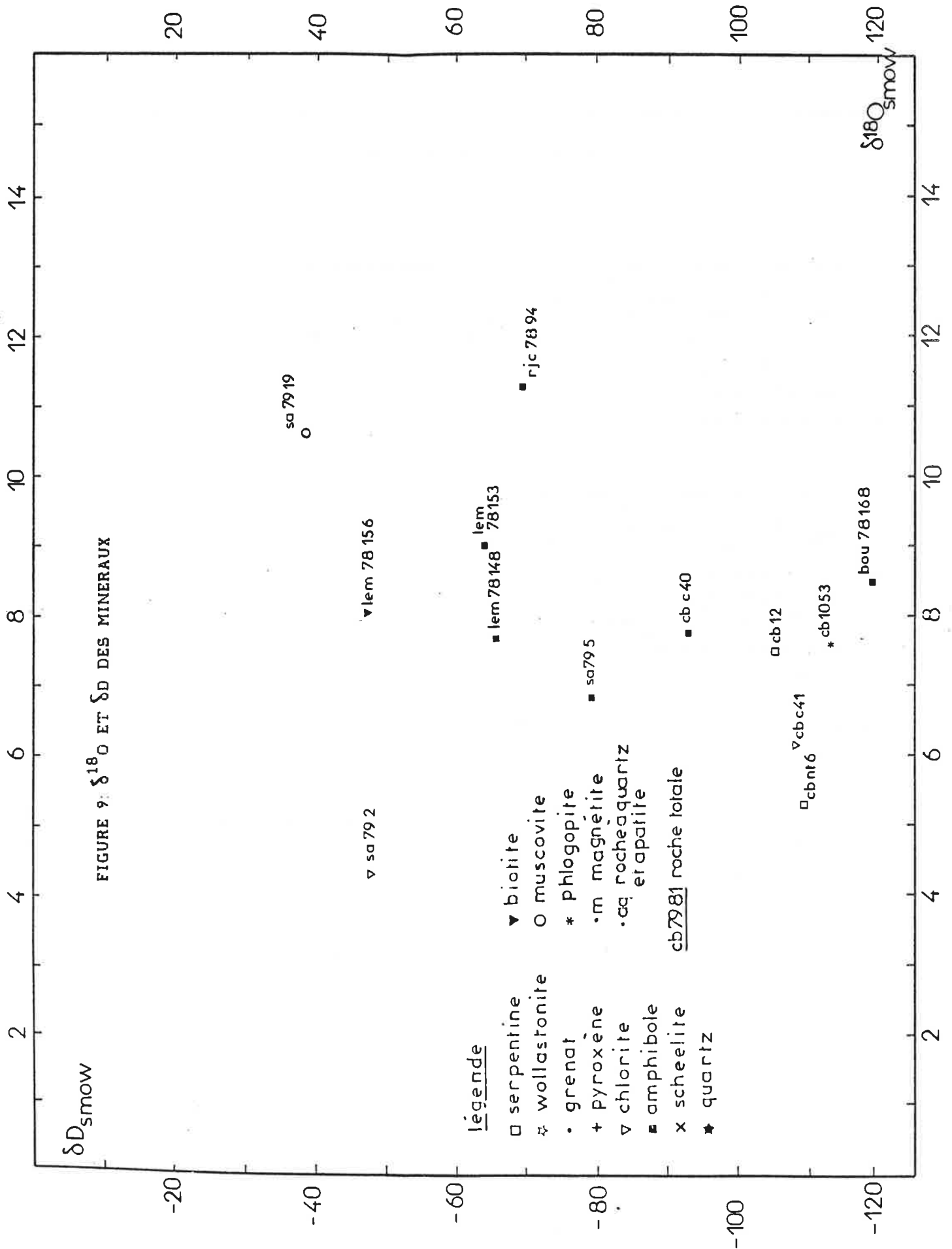
FIGURE 6: δD DES SILICATES

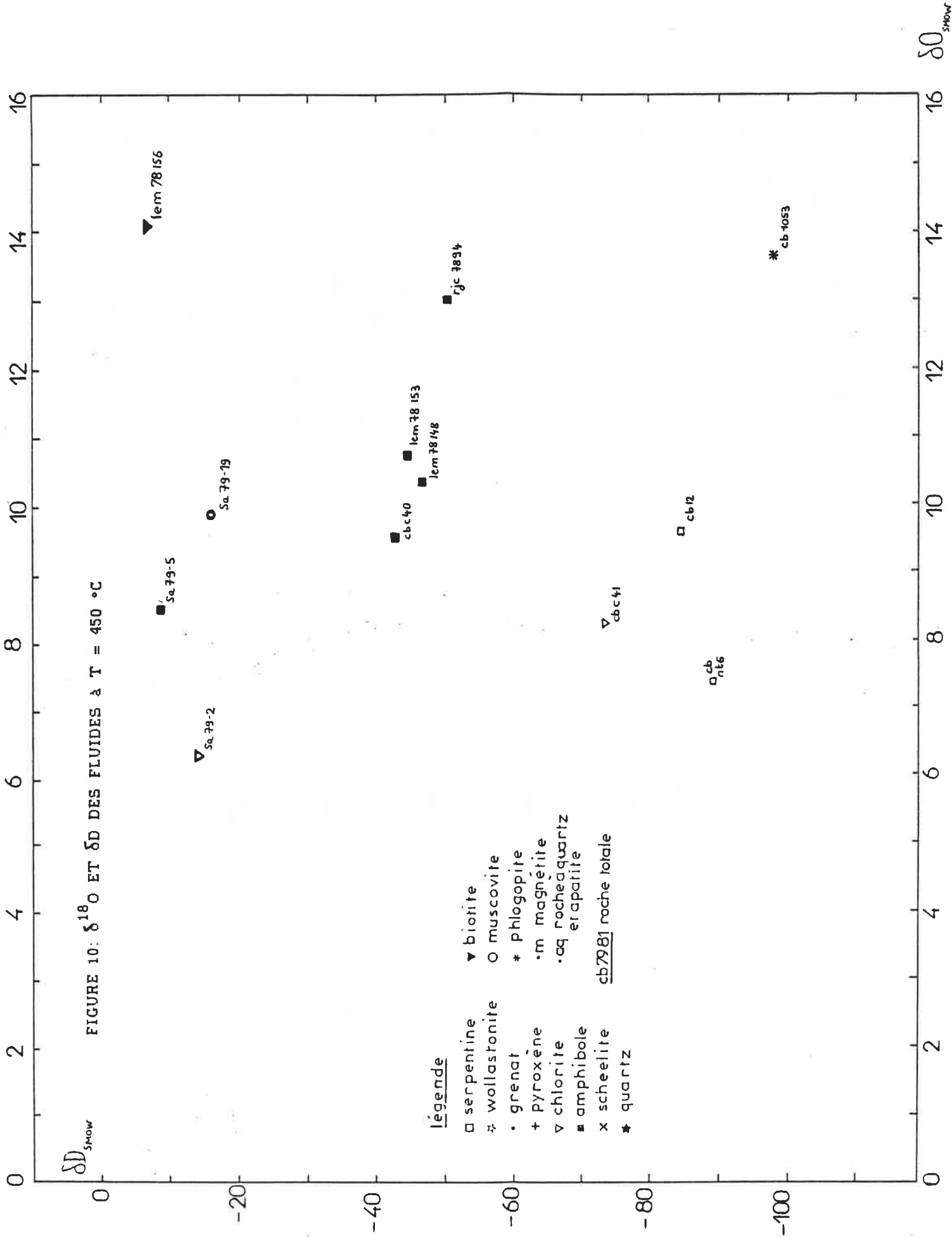


pas de $\delta^{18}O$

FIGURE 7: δD DES EAUX A DIVERSES TEMPERATURES







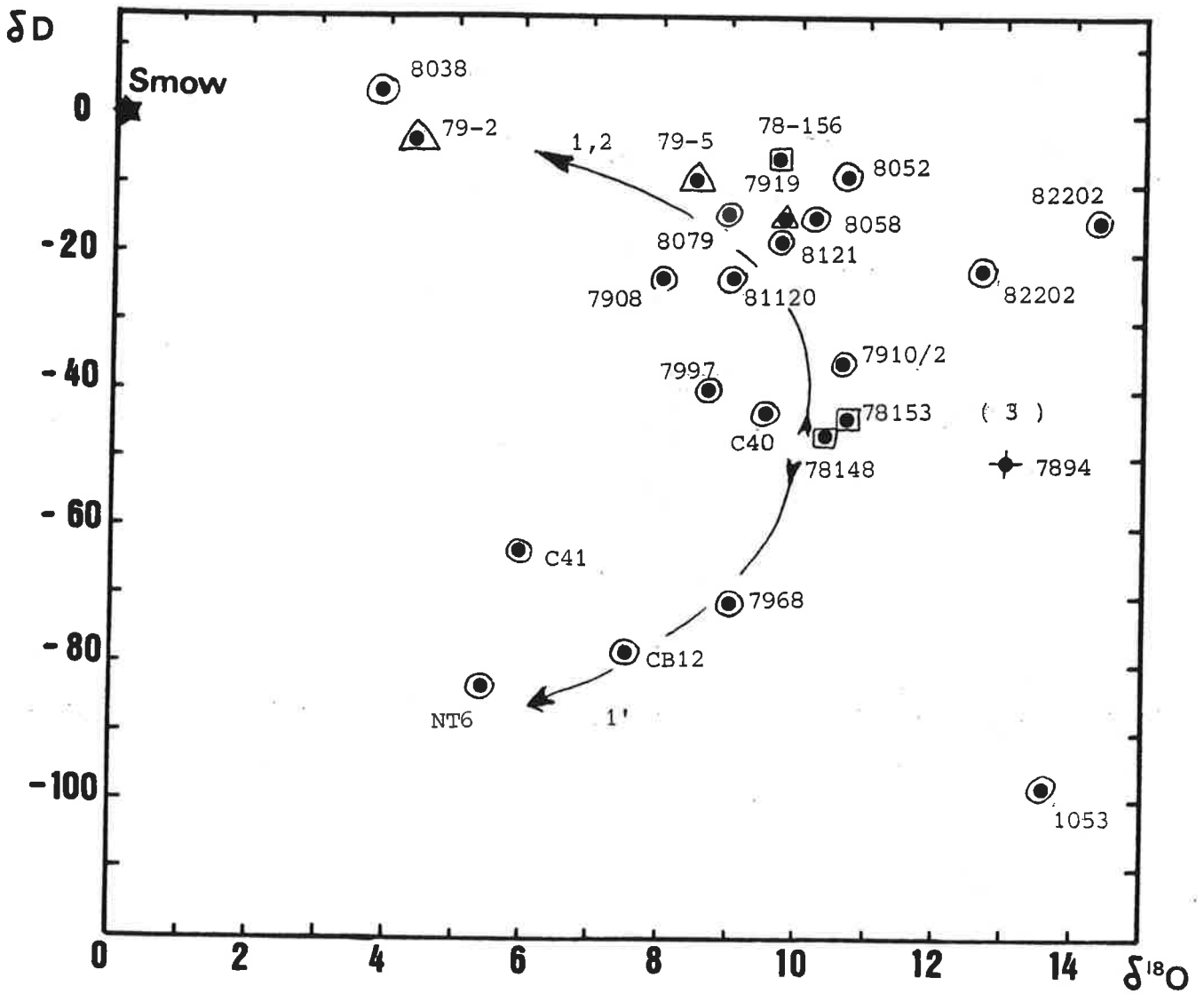


FIGURE 11: LES GRANDES EVOLUTIONS DANS LE PLAN ($\delta^{18}O$, δD)

Les évolutions supposées sont définies dans le texte. On a reporté sur cette figure l'ensemble des couples ($\delta^{18}O$, δD) en notre possession au début 1987.

Les analyses proviennent des divers auteurs cités au début de ce chapitre.

- ⊙ Costabonne
- △ Salau
- ✦ Aspres Roc Jalère
- ◻ Lisse d'Embarre

3.2. Les évolutions 1, 1' et 2

Dans le plan ($\delta^{18}\text{O}$, δD) on retrouve certains des grands groupes définis par l'étude des carbonates (figure 11).

A Salau comme à Costabonne et à Roc Jalère les minéraux des skarns précoces définissent un premier groupe pour le rapport $\delta^{18}\text{O}$ (valeurs dans l'intervalle + 8 + 11); les valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$ de ce groupe sont plus faibles que celles rencontrées dans les schistes et granites encaissants (cf les résultats de Salemink et al., 1986). Le rapport $\delta^{18}\text{O}$ des silicates montre avec les carbonates des roches transformées un fractionnement global cohérent avec un équilibre isotopique (les carbonates correspondants ont un rapport $\delta^{18}\text{O}$ un peu plus élevé, dans l'intervalle + 8.5 +12 comme on l'a vu dans la section 3).

Les valeurs du rapport δD de ce groupe (minéraux des skarns précoces) sont situées autour de - 40.

Ces valeurs des rapports $\delta^{18}\text{O}$ et δD tombent dans le domaine des eaux magmatiques (Taylor, 1974). On a une confirmation des valeurs du rapport δD de ces premières eaux par l'analyse des inclusions fluides de quartz précoces à Salau et à Costabonne ($\delta\text{D} = - 58$ à Salau, éch. A. Zahm 458-10; $\delta\text{D} = - 43$ à Costabonne, éch. CB 450), à opposer aux valeurs de δD pour l'eau de l'ordre de - 20 à Salau comme à Costabonne pour les stades plus tardifs, calculées à partir des valeurs du rapport δD pour divers minéraux d'altération à Salau et Costabonne, ou d'après les valeurs du rapport δD dans les inclusions fluides contenues dans des quartz à Costabonne (voir le tableau 8 de l'Annexe 18).

La possibilité que ces eaux soient d'origine non pas magmatique mais métamorphique n'est pas à écarter et est discutée dans le texte suivant.

L'intervention d'eaux météoriques est suspectée à Salau et Costabonne à partir de l'étude des carbonates (voir plus haut) mais supposée en partie cachée au niveau des valeurs brutes des δ des minéraux par la baisse concomitante de la température (comme on l'a vu, l'augmentation des fractionnements eau - minéral avec la baisse de T et la baisse du rapport $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau assurent aux $\delta^{18}\text{O}$ des minéraux une certaine stabilité): ces eaux météoriques sont ici bien mises en évidence par les valeurs du rapport δD .

A Salau comme à Costabonne (et aussi à la Lisse d'Embarre, dans le secteur où la scheelite a été rencontrée) il apparaît en effet dans les minéraux hydratés d'altération des roches primaires des eaux dont on calcule un δD voisin de zéro ou légèrement négatif: celles-ci sont probablement des eaux

météoriques de climat chaud, en accord avec les résultats des études de Sheppard (1986). L'hypothèse d'une origine marine est écartée.

A Costabonne et à Boutadiol, il se manifeste aussi dans certains minéraux d'altération des skarns, une autre eau de rapport δD beaucoup plus bas situé autour de -100 ; un rapport δD aussi bas ne peut être que celui d'eaux froides chargées en altitude: leur apparition dans le gisement témoigne de la surrection possible du massif et/ou indique la rencontre au même endroit de deux systèmes aquifères. Il semble possible que la surrection des Pyrénées à l'Hercynien ait pu se faire assez vite (1 million d'années entre un moment où l'on pouvait avoir une "plaine" à la surface et celui où il pouvait y avoir de hauts sommets - discussion avec B. Laumonier et M. Demange). Une telle constatation a déjà été faite sur le gisement de Panasqueira au Portugal (Kelly and Rye, 1979; Turpin et al., 1981). Selon ces auteurs la répartition des minéraux montrant l'une ou l'autre valeur des rapports δD ne semble pas suivre de loi.

Sur la figure 11 nous avons indiqué le dessin possible des évolutions 1 et 2 au sens où nous les avons définies plus haut: elles se développent maintenant le long de l'axe δD : la branche 1 se subdivise en deux branches 1 et 1' correspondant aux deux types de fluides météoriques observés à Costabonne (il faut noter au passage le caractère diachrone de ces évolutions).

L'évolution 1 est formée à Costabonne par des minéraux d'altération des granites, des schistes et cornéennes calciques et des minéraux contenus dans des roches développées tardivement dans l'histoire des skarns comme des muscovitites et chloritites; le groupe 1' est formé de minéraux d'altération des skarns sur marbres (en particulier la serpentine); et le groupe 2 est formé à Salau par des minéraux d'altération dans les greisens.

La convergence des évolutions 1 et 1' vers approximativement le même rapport $\delta^{18}O$ (+ 4, + 5) suppose un plus faible rapport W/R (connaissant les limites de l'utilisation d'un tel rapport, comme on l'a vu plus haut), c'est à dire une importance relative plus grande des roches traversées, dans le cas de 1' que dans le cas de 1 et 2, ce qui n'est pas contradictoire avec les observations pétrographiques. On peut en effet souligner, comme cela a déjà été fait à plusieurs reprises (Guy, 1979, Autran et al., 1980) que les altérations (hydratation des silicates primaires) des skarns sur marbre à Costabonne (c'est là qu'on trouve les rapports δD bas) sont moins développées que celles sur les autres types de roches de ce gisement et aussi qu'à Salau où les paragenèses

primaires sont complètement effacées.

De même que ce que nous avons vu dans l'étude des carbonates, on peut remarquer que les rapports $\delta^{18}\text{O}$ peuvent être un peu plus élevés dans l'évolution 2 que dans l'évolution 1. Il faut signaler enfin que les eaux de rapports $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés se manifestent à Costabonne dans les phlogopitites ou les marbres à brucite: dans ces deux derniers cas il faut sans doute assez certainement invoquer des eaux métamorphiques.

5.3. Les eaux métamorphiques (ex-évolution 3)

L'évolution de type 3 que nous avons repérée dans le plan ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) des carbonates n'est pas représentée dans le plan (δD , $\delta^{18}\text{O}$) faute de données du rapport δD sur les roches correspondantes (les δD ne sont connus qu'à Roc Jalère sur des cornéennes). Les roches correspondantes sont enrichies en ^{18}O par rapport aux skarns, ce qui peut s'expliquer par une influence d'eaux plus riches en ^{18}O que l'on peut vraisemblablement relier au milieu métamorphique. Comme cela a été souligné (Guy, 1979, Guy et al., 1982) les skarns présentant ces plus hautes valeurs du rapports $\delta^{18}\text{O}$ ne contiennent pas de scheelite. Nous avons appelé ce groupe de valeurs celui des skarns non minéralisés, par opposition aux skarns à tungstène de rapport $\delta^{18}\text{O}$ en moyenne plus bas. Ces deux groupes ont aussi été trouvés par B. Taylor et O'Neil (1977).

5.4. Les modifications tardives (groupe 5 des carbonates)

Les évolutions tardives de type 5 (cf étude des carbonates) se manifestent peut être sur le diagramme (δD , $\delta^{18}\text{O}$) par les valeurs assez fortes du rapport $\delta^{18}\text{O}$ visibles sur certains échantillons. Les évolutions de type 5 sont peut être en continuité avec les évolutions de type 1 et 2 pour des températures plus basses et des rapports fluide /roche plus bas encore.

6. CONCLUSIONS

Il faut rappeler, comme cela a été mis en avant dans les travaux antérieurs, qu'une distinction entre skarns minéralisés en tungstène et skarns non minéralisés se marque en moyenne par une différence du rapport $\delta^{18}\text{O}$. Il n'est pas impossible que des eaux d'origine magmatique se manifestent ainsi

dans le premier cas des skarns minéralisés au stade précoce ($\delta^{18}\text{O}$ autour de +8, δD autour de - 40).

D'autre part dans le cas des skarns minéralisés, l'incorporation d'eaux météoriques est bien mise en évidence par leur rapport δD et leur rapport $\delta^{18}\text{O}$ plus bas (la baisse concomitante de la température peut entraîner une certaine stabilité des valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$; ceci avait pu me faire conclure à tort dans une première analyse pour une permanence de l'apport magmatique dans les stades tardifs).

Il est possible qu'une baisse plus importante de la température puisse même déplacer les valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$ vers des valeurs plus élevées et tombant dans le domaine métamorphique. Certaines des valeurs brutes du rapport $\delta^{18}\text{O}$ à Salau (skarn minéralisé) sont ainsi les mêmes que celles obtenues sur des skarns stériles comme Soucarat.

En ce qui concerne la prospection du tunstène, on peut avancer que la présence d'eaux météoriques hercyniennes dans les systèmes hydrothermaux liés aux roches magmatiques de cet âge est un élément favorable, en plus de l'évidence d'une participation d'eaux vraisemblablement magmatiques signalée ci-dessus.

Il est possible que des mélanges entre ces divers types d'eaux interviennent et favorisent par là même la précipitation des métaux, comme cela est développé à l'heure actuelle par divers auteurs. Mais cette hypothèse n'est pas indispensable dans le cas des skarns où le piégeage chimique peut paraître suffisant.

GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC (H,C,O,S) STUDIES OF BARREN
AND TUNGSTEN-BEARING SKARNS OF THE FRENCH PYRENEES*

B. GUY¹, S.M.F. SHEPPARD², A.M. FOUILLAC³, R. LE GUYADER¹,
P. TOUHLOAT¹ and M. FONTEILLES¹

1. Departement Géologie UA CNRS N°. 384 "Metallogénie et Pétrologie",
Ecole des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

2. Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, (CNRS) B.P. 20,
54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France

3. BRGM-D.T. MGA Section Isotopes, BP 6009 45060 Orléans Cedex 2,
France

* CRPG Contribution N°. 696

ABSTRACT

Both scheelite-bearing and barren skarns occur in Lower Palaeozoic carbonate formations in contact zones to Hercynian granites in the Pyrenees. Chemical analyses of the mineralized Costabonne skarns which developed in marbles show that W, U, Fe, Mn, Zn, S and less clearly Ta and Nb were introduced and elements such as Ti, Al, Zr, Hf and the REE were typically immobile.

D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analyses of minerals and fluid inclusions from the early Stage I (garnet, pyroxene, \pm scheelite) indicate the dominance of metamorphic waters in barren skarns and either metamorphic or magmatic waters in mineralized skarns. Comparable minerals are typically 1‰ or more enriched in ^{18}O in barren skarns relative to mineralized ones. Fluids responsible for Stage II hydrosilicate-sulphide alteration (amphibole, chlorite, calcite, quartz, sulphides \pm scheelite) were dominantly of meteoric origin whose δD value may have evolved during skarn development. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ systematics of calcite are interpreted in terms of a hydrothermal decarbonation model, although a magmatic carbon contribution cannot be excluded for some calcites. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses of minerals, with $\delta^{34}\text{S}_{\Sigma\text{S}} \sim +2 \pm 1\%$ for the mineralizing fluids, do not discriminate between a magmatic or country rock source for the sulphur. In mineralized skarns, tungsten concentrations increase with increase in the importance of Stage II development.

The difference in O-isotope composition of comparable minerals from mineralized and barren skarns is a potential prospecting tool. More data are required to test this possibility and its applicability to non-Pyrenean skarns.

INTRODUCTION

In the French and Spanish Pyrenees (Fig. 1), skarns occur quite commonly near Hercynian granitoids where the Palaeozoic metasedimentary country rocks include limestones and carbonate-bearing rocks (e.g. AUTRAN, 1980). Many of these skarns contain tungsten as scheelite and some are being exploited (e.g. Anglade mine at Salau). In this paper "mineralized" skarns will refer to those with scheelite and base metal sulphides in addition to the usual calc-silicate assemblages, whilst in "barren" skarns, such minerals do not occur except for minor pyrite or pyrrhotite. In both types of skarns evidence is present for metasomatism and hydrothermal phenomena such as veins, replacement phenomena, etc. Mineralized skarns include Salau, Costabonne, Roc Jalère and Lisse d'Embarre, (Fig. 1). Except for Salau and Costabonne, these are all small skarns with very minor scheelite mineralization. Barren skarns include Lacourt, Soucarat and other Quérigut skarns, except Lisse d'Embarre, such as Counozouls, Escouloubre, etc. The small Boutadiol skarn will be considered here as unmineralized because scheelite has not been observed although base metal sulphides are present. Because criteria are being sought to help to distinguish between mineralized and barren skarns and both mineralized and sterile skarns or calc-silicate hornfelses can be closely associated in space a (M) or (B) will follow the skarn name to indicate the general presence or absence of scheelite at that locality. A (M), however, does not imply that the specific sample analysed contains scheelite.

This paper presents a summary of some of our geochemical results - H, C, O and S isotope, major and trace element data - on a number of these mineralized and barren skarns. The possible consequences of these results

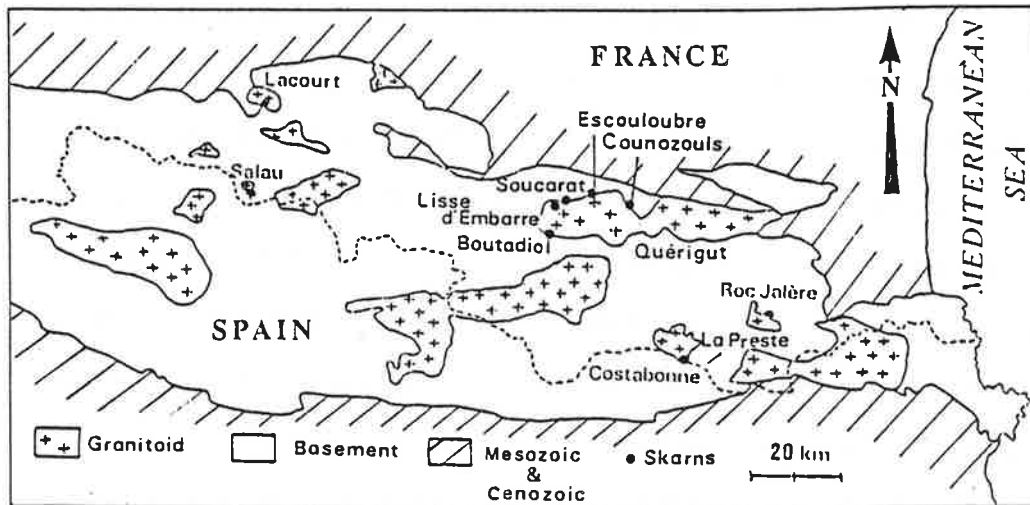


Fig. 1 Simplified geological map of the Central and Eastern Pyrenees showing the location of the principal granitoid massifs and the barren and mineralized skarns discussed in the text.

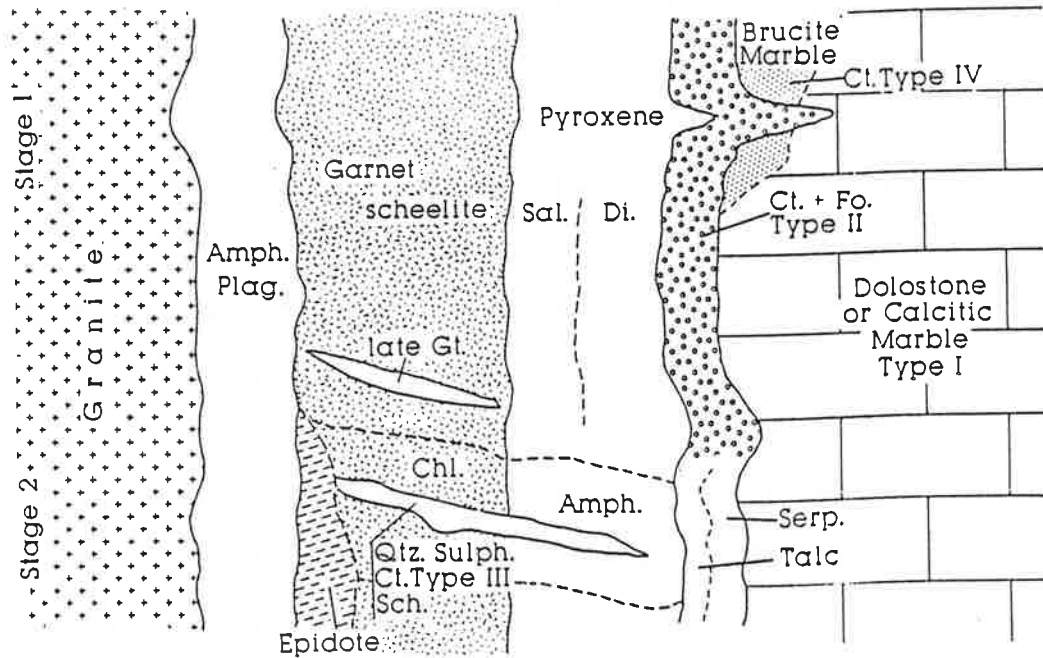


Fig. 2 Schematic summary of zonation and mineral paragenesis of the Costabonne skarn developed between granite (left) and dolomitic marble (right). In the early Stage I (top) a forsterite-calcite (Type II) or magnesian skarn forms in dolomites at possibly $T > 500^{\circ}\text{C}$ for $X_{\text{CO}_2} = 0.05$ and 2kb total pressure. The magnesian skarn is overgrown by early diopside and andraditic garnet, followed by salite, spessartine-grandite and scheelite (the different garnet generations are not distinguished). In the later Stage II (bottom) Mn-rich grossularite develops in the garnet zone, quartz veins with actinolite or chlorite, calcite (Type III), scheelite and sulphides, and retrograde alteration at the magnesian front to serpentine and talc. Abbreviations: Amph : amphibole; Chl = chlorite; Ct = calcite; Di = diopside; Fo = forsterite; Gt = garnet; Plag = plagioclase; Qtz = quartz; Sal = salite; Sch = scheelite; Serp = serpentine; Sulph. = Sulphides. Modified after Guy (1979).

for the prospection of tungsten-bearing skarns is then considered. Although the location and shape of ore bodies is structurally controlled, structural aspects of skarn formation are not considered here.

SAMPLES AND THEIR GEOLOGICAL SETTING

Rock and mineral samples were selected for analysis from the unaltered and altered country rocks and through the different zones of the skarn to the contact zone which is often against granitoid (Fig. 2). Many skarns developed at the expense of relatively pure calcitic or dolomitic marbles. For example, at Costabonne the marbles are dominantly dolomitic, whilst at Salau calcitic marbles, with or without graphite, are abundant. Skarns also form in metamorphosed shales, sandstones, tuffs etc. where these are interlayered with limestones and other carbonate-bearing formations (e.g. Costabonne, Salau,...). This study principally considers skarns which developed at the expense of marbles. Skarns formed in pelitic rocks at Costabonne have been discussed by van Marcke de Lummen and Verkaeren (1986).

Figure 2 presents a schematic summary of the zoning and paragenesis of the Costabonne skarns. Four petrographically different types of carbonate were studied. Carbonates derived from the preexisting limestones were analysed from a few tens of metres within the marbles to the contact zone with the skarns (Type I). Type II calcites are those which form part of a skarn zone (e.g. calcite-forsterite assemblage which formed at the expense of dolostones at Costabonne, Fig. 2). Calcite of Type III was precipitated either during carbonation reactions in the massive garnet or pyroxene skarns during the hydrosilicate stage (formation of amphibole, chlorite, etc.) or as calcite-bearing skarn veinlets in skarn or marble. Type IV calcites occur in

brucite marbles formed during the decarbonation of dolostones followed by hydration reactions, as at Costabonne (Guy, 1979; Dubru, 1986). Some minor alteration calcite, which is post-skarn formation, is not considered here. At Soucarat (B) the skarns occur both in the marbles, with the development of garnet, and in the schists, with development of epidote. Analysed silicates include both the Stage I primary skarn minerals (garnet, pyroxene) and later hydrosilicate alteration minerals (amphibole, serpentine, chlorite) of the earlier anhydrous skarn minerals (Stage II).

The nature of the granitoids in the Pyrenees is quite variable. Skarns are associated with calcalkaline granitoids at Quérigut and Salau (Leterrier, 1972; Soler, 1980). The granite at Costabonne has also been considered to be calcalkaline (Autran, 1980; Soler, 1980), but Stussi and de la Roche (1984) classify it as alumino-potassic. The isotopic evidence for the dominantly crustal origin of such Hercynian granitoids in the Pyrénées has been reviewed by Sheppard (1986b).

MAJOR AND TRACE ELEMENTS

From over 200 chemical analyses on Pyrenean skarns only a small selection can be presented here. The most complete study is on the Costabonne skarn and Table 1 gives a representative set of major and trace element analyses of the principal rock types from the unaltered schist and marbles and different zones of the skarns. Only general trends are discussed here.

Comparing the chemistry of the marbles with that of the associated skarns (compare 1200A, SCF 32 and CF 26 with CF 16), the concentrations of nearly all elements increase during the development of the skarn with the

Table 1. Major and trace element analyses of selected rocks from Costabonne*

	CF5	R20	CF16	CF21	R17	SCF 233b	SCF 232	1200C	1200A	SCF 32	CF26
	sch	banded sk gt	gt sk	gt px sk	px gt sk	salite px sk	diop sk	cc fo sk	dolost sk contact	dolost 100 m	cc marble
SiO ₂	67.5	43.3	38.6	40.7	40.1	50.8	54.2	16.1	0.0	0.1	0.3
TiO ₂	0.81	0.51	-	-	-	-	-	-	0.01	0.01	-
Al ₂ O ₃	14.7	10.1	4.9	5.9	4.9	0.2	0.04	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	5.80	9.67	24.0	17.61	18.02	10.92	4.08	0.56	1.45	0.46	0.11
MnO	0.08	3.32	1.51	1.93	1.87	3.81	1.12	0.13	0.28	0.20	0.08
MgO	2.27	3.53	0.92	2.25	2.19	9.74	16.10	16.70	20.17	19.82	1.50
CaO	2.75	27.23	28.87	28.98	27.24	24.08	23.97	35.54	30.67	32.06	55.00
Na ₂ O	2.11	-	-	-	0.20	0.22	-	-	0.01	-	0.09
K ₂ O	1.93	-	-	0.04	0.05	-	-	-	-	-	0.01
P ₂ O ₅	0.15	0.14	-	0.02	-	0.01	0.05	-	0.03	-	0.01
P.F.	1.26	2.51	0.84	2.06	3.25	0.59	0.72	32.40	47.31	48.07	43.66
Total	100.52	100.27	99.86	99.58	98.00	100.40	100.41	101.47	99.90	100.67	100.74
U	2.5	3.2	17	5.9	5.9	4.9	0.45	0.40	0.07	0.04	0.07
Th	17	4.8	0.22	0.09	0.03	0.15	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
Zr	314	160	46	30	20	25	-	-	-	-	-
Hf	8.2	4.9	0.15	0.15	0.10	0.10	-	-	0.03	-	0.02
Ta	1.6	1.1	0.35	0.6	0.19	0.01	-	-	-	-	0.02
W	11	1.4	68	53	130	46	470	2	0.7	-	0.2
Sb	0.02	0.12	0.5	0.02	0.08	0.1	0.06	0.03	0.04	0.02	0.01
Rb	135	1.8	2	2	5.4	0.5	1	0.4	-	0.2	0.45
Cs	10.9	0.16	0.98	1.55	2.7	0.03	0.01	0.02	0.01	0.04	0.07
Sr	356	-	13	15	24	11	12	164	88	60	164
Ba	218	9	40	30	12	20	-	-	5	2	2
Sc	13	21	0.13	0.1	0.17	0.06	0.01	0.08	0.08	0.02	0.01
Cr	68	120	110	76	110	48	17	0.8	3.5	2	1.5
Co	15	9.6	17	6.5	6.5	27.5	5.5	0.55	0.5	0.2	0.08
Ni	27	27	3.5	8	8.9	18	1	3	2	0.65	0.2
Zn	111	690	78	412	325	1000	280	6	10	10	2
La	42	20	1	0.7	0.66	0.34	0.45	1.5	0.82	0.44	1.94
Ce	77	37	9.5	4.7	5.3	2.1	1	4.4	2.6	0.64	2.7
Sm	6.6	4.26	1.5	1.2	1	0.05	0.08	0.5	0.3	0.06	0.3
Eu	1.72	0.61	0.76	0.75	0.52	0.03	0.01	0.22	0.05	0.02	0.08
Tb	0.92	0.9	0.1	0.04	0.11	0.01	0.01	0.06	0.04	0.08	0.04
Yb	3.75	3.02	0.2	0.07	0.03	0.1	0.05	0.12	0.1	0.02	0.1
Lu	0.4	0.48	0.01	-	0.01	-	-	0.02	0.01	-	0.01

* Major elements in weight % (XRF), trace elements in ppm (neutron activation); Sr by XRF at Univ. de Lyon, Nb by XRF at Ecole des Mines, St Etienne. Data from Le Guyader (1983).

notable exceptions of Ca, Mg, Sr and CO₂. Except for these four elements, the initial relatively pure marbles are strongly depleted in nearly all other elements. In contrast the contents of a much wider range of elements are significant in the schists and granites (Table 1). The garnet zone of the schist-skarn is enriched in Fe, Mn, Mg, Ca, Zn and Sb but depleted in Si, Na, K, Rb, Cs, Ba, Th and Co (compare CF 5 and R 20). The content of a number of other elements such as Ti, Al, Zr, Hf, P, Ta, Sc and sometimes the REE either remain essentially constant or there is not a systematic increase or decrease in their content. However, in the biotite, amphibole and pyroxene zones between the schists and garnet zone, the contents of 23 trace elements are very similar to those of the schist, except for Rb, Ba, Zn and W (van Marcke de Lummen and Verkaeren, 1986). There is ~ 2 ppm W throughout the schist-skarn compared with 11 ppm W in the analysed schist. However, the W content of the schist should probably be interpreted with caution because (1) its value is 6 times that of average shale and sandstone (Turekian and Wedepohl, 1961), and (2) too few analyses exist on schists from Costabonne to know whether such values are typical for the non-mineralized schists.

Taking the data on skarns in both marbles and schists, it has been established that the following elements were transported by a fluid phase into or out of the skarnified rock: Ca, Fe, Mn, Mg, Rb, Cs, Sr, Ba, W and Zn. In particular, W is added during the first stage of skarn development with garnet or pyroxene and during the hydrosilicate-sulphide stage of the metasomatism of marbles, but it is possibly removed (or remains inert?) during the skarnification of schists. During the initial development of the calc-silicate skarn zones from marbles, CO₂ was lost on a massive scale through decarbonation reactions. Later on during the evolution of the skarn, however, carbonation reactions occurred with the formation of calcite as

part of the hydrosilicate alteration stage of the earlier massive skarn (Fig. 2). These data (Table 1) are principally for Stage I samples. Nevertheless, they may not represent only Stage I processes because Stage I is rarely completely devoid of Stage II alteration at Costabonne.

Studies on the barren Soucarat skarn (Toulhoat, 1982) have shown that Fe and Mn were not added to the skarn. In this example, Al and Si were the principal elements added to the marble bands and these elements were probably derived from the adjacent schists. Conversely Ca was lost from the marble to the schists.

Sulphur was not one of the elements analysed for in Table 1. From thin section and field observations S was only systematically added to the mineralized skarns and the Boutadiol skarn which does not contain scheelite. At Salau sulphide first appears in the assemblage calcite-quartz-pyrrhotite-scheelite without accompanying alteration of the Stage I silicates. Sulphur was also added with the later Stage II hydrosilicate-sulphide development of the skarn when primary minerals were altered to hydrous phases.

STABLE ISOTOPE GEOCHEMISTRY

Hydrogen, carbon, oxygen and sulphur isotope analyses have been carried out on a wide range of minerals and/or fluid inclusions from several Pyrenean skarns. The data are presented as δ values defined as follows :

$$\delta = \frac{R_x - R_{std}}{R_{std}} \cdot 1000 \quad \text{in per mil (‰)}$$

where $R = (D/H)$, $(^{13}C/^{12}C)$, $(^{18}O/^{16}O)$ or $(^{34}S/^{32}S)$, x is the sample and std the standard, SMOW for H and O, PDB for C and CDT for S. Well

established analytical techniques were used on all samples. Table 2 lists a selection of these data together with a brief description of the samples.

C and O-Isotope Composition of Carbonates

The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of the four types of carbonate defined above were analysed. These data are plotted in Figure 3 with reference to (1) the "limestone box" which represents the isotopic composition of most diagenetically altered limestones (e.g. Keith and Weber, 1964), and (2) the "primary magmatic carbon box" or PMC which includes the isotopic compositions of most primary igneous carbonates (and diamonds) (Taylor et al., 1967 ; Sheppard and Dawson, 1975 ; Deines, 1980).

The four types of carbonate are only shown for Costabonne because of the large number of data points on the figure. Except principally for Lacourt, the data for other skarns closely follow the Costabonne pattern. Type I carbonates have C-isotope compositions essentially indistinguishable from limestone values except for the ^{13}C -depleted samples which invariably come from the contact zone with skarn. O-isotope compositions may be similar to limestone values or depleted in ^{18}O . The most ^{18}O depleted samples ($\delta^{18}\text{O} < - 14$) often come from the contact zone with skarn. Type II calcites with $- 3 > \delta^{13}\text{C} > - 8$ are markedly depleted in ^{13}C relative to limestone values despite the fact that these carbonates were produced during replacement reactions of limestone. Type III calcites with $- 3 > \delta^{13}\text{C} > - 10$ overlap the Type II field and can be even more ^{13}C -depleted than Type II. Calcites from the brucite marbles (Type IV), although less strongly depleted in ^{18}O relative to limestones, are similarly ^{13}C -depleted to Type II and III skarn calcites.

Table 2. H-, C-, O- and S-isotope analyses of selected samples from Pyrenean skarn deposits

Sample no. and description†	Mineral	δD	δ13C	δ18O	δ34S
A. Costabonne (M)					
CB 12-1	Dolostone		-0.4	23.4	
CB 12-2	Ct-Fo skarn		-6.5	12.3	
DV 5	Dolostone, contact with skarn (DV2)	Serpentine -105		7.5	
DV 2	Skarn	Dolomite	-4.0	12.6	
CB 33-1	Dolostone, contact with skarn (CB 33-2)	Calcite	-6.3	10.8	
CB 33-2	Ct-Fo veinlet	Dolomite	-2.7	13.0	
CB 47	Gt-Px skarn	Calcite	-6.5	9.6	
		Calcite	-8.8	9.1	3.4
		Pyrite			3.6
CB 49	Gt-Px skarn	Sphalerite			2.7
		Calcite	-9.0	8.4	
CB 39	Late Ct vein	Pyrite			5.4
		Calcite	-8.3	9.4	3.6
CB 1	Px skarn	Pyrite			2.6
NT 6	Ct-Fo skarn	Sphalerite			5.3
C 40	Px skarn	Serpentine -109			7.8
1053	Px skarn	Actinolite -93			7.6
C 41	Gt skarn	Phlogopite -113			5.8
2033 SNI	Gt skarn	Chlorite -108			6.6
CB 450	Early quartz with Gt Quartz (FI) -43	Garnet			
Fk GO II	Late quartz in endo Quartz (FI) -25 skarn	Calcite	-7.0	10.4	
NTI	Brucite marble	Calcite			
B. Salau (M)					
SAC 1	Marble far from skarn	Calcite	+2.3	25.4	
SAC 2	Graphitic marble	Calcite	-1.3	11.9	
M 1000	Px skarn	Calcite	-7.0	11.0	

SAC 6	Scheelite-poor Ore	Calcite	-5.1	13.5	1.0
SA 311 PS	Ore	Pyrrhotite			1.4
		Chalcopyrite			1.5
SA 522 PS	Ore	Pyrrhotite			0.8
		Chalcopyrite			
S 1619	Gdr, little alt.	Biotite	-47		
79-6	Gdr, "fresh"	Biotite	-73		
79-19	Greisen	Muscovite	-38		
79-13	Gt skarn, late	Garnet		10.6	
79-2	Qtz-Ct-Chl.Po vein	Chlorite	-48		10.6
79-5	Late vein	Amphibole	-79		4.3
					6.8

C. Lisse d'Embarre (M)

78-148	Endoskam	Pyroxene	7.7		
		Hornblende	8.6		
78-153	Border of granite	Hornblende	-64		9.0
		Calcite	-4.6	12.2	
78-156	Endoskam	Biotite	-47		7.6
78-161	Gt skarn	Garnet			8.6
78-159	Gt-Px skarn	Calcite	-2.1	12.8	

D. Boutadiol (B)

78-168	Magnetite skarn	Fe Pargasite-119	8.5		
U 14	Fe skarn	Pyrrhotite			-1.2

E. Lacourt (B)

LA 1'	Px skarn	Calcite	-14.1	13.9	
LA 5	Qtz-Ct vein	Calcite	-4.7	15.3	
LA 12	Px skarn	Wollastonite		10.2	
		Calcite	-9.4	13.7	
LA 13 A	Gt hornfels	Calcite	-16.0	14.2	-1.7
		Pyrite			11.5
LA 14	Gt skarn	Garnet		14.0	
LA 17	Hornfels	Calcite	-16.1		-6.5
		Pyrite			5.1
	Vein in LA 17	Pyrite			

F. Soucarat (B)

P 3A	Marble	Calcite	-2.2	17.2	
P 3B	Gt skarn	Calcite	-8.1	14.1	
SO1	Gt-Px skarn	Calcite	-11.9	13.0	
78-121	Gt-Px skarn	Wollastonite			9.7
78-164	Px skarn	Pyroxene			10.7
		Calcite	+2.8	15.3	

† Abbreviations : Chl = chlorite; Ct = calcite; Fo = forsterite ; Gdr = granodiorite;

Gt = garnet; Po = pyrrhotite; Px = pyroxene; Qtz = quartz.

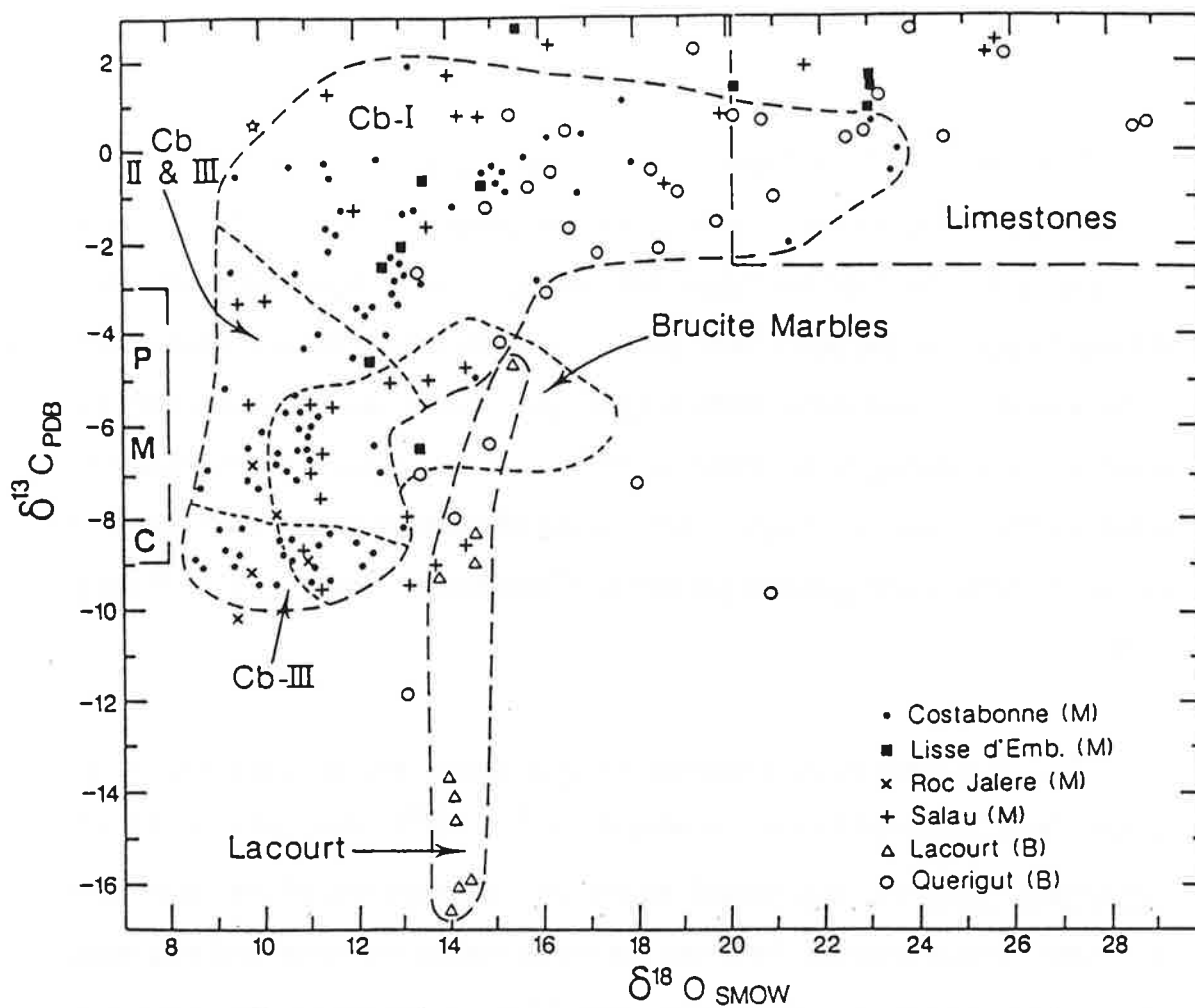


Fig. 3 Plot of $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ for carbonates from Pyrenean skarns and marbles. The boxes for limestones and primary magmatic carbon (PMC) are given for reference. Fields labeled Cb-I, Cb-II and Cb-III are for Type I, Type II and Type III calcites respectively from

Costabonne. The field labeled brucite marbles is based in part on additional data (not plotted) from Dubru (1986 : A.M. Fouillac, analyst). Note that open symbols are for barren skarns.

The inverted L or hyperbolic shaped field for Type I, II and III Costabonne (M) carbonates is followed in general form by all Pyrenean skarns (Fig. 3). The field for Salau (M) calcites is indistinguishable from that of Costabonne. On the other hand calcites from non-mineralized skarns such as Soucarat (B) and other barren Quérigut skarns, and Lacourt (B) are typically less strongly depleted in ^{18}O than those with mineralization. Similarly the C- and O-isotope compositions of most other analysed skarns in the world follow the general pattern of Costabonne (see Fig. 6 in Valley, 1986).

Two fundamentally different interpretations are possible for the L-shaped field displayed by most skarns in the $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ diagram (Fig. 3): (1) a magmatic-hydrothermal model where the compositions of the carbonates represent various mixtures between the initial limestone value and magmatic carbon and oxygen, the PMC pole, and (2) a hydrothermal decarbonation model where the C-isotope composition of the carbonates reflects either directly or indirectly differing degrees of decarbonation of limestone carbonate, and the O-isotope composition is largely controlled by the hydrothermal fluid and the temperature. In both models the variation in $\delta^{18}\text{O}$ of Type I carbonates, where decarbonation reactions were generally unimportant, is most readily explained as due to exchange of the carbonate with an externally derived aqueous-rich hydrothermal fluid. The O-isotope composition of the most ^{18}O depleted carbonates was controlled by that of the fluid phase and the temperature of exchange. For example a calcite with $\delta^{18}\text{O} = +12$ is in equilibrium with H_2O at +6.4 at 300°C and +9.5 at 450°C (O'Neil et al., 1969). The lack of C-isotope variations of Type I carbonates from the limestone values, except for a few of the more ^{18}O -depleted carbonates, which are in contact with skarn, implies that the carbon content

of the fluid phase was very low. It therefore had essentially no buffering capacity on the marble carbonates except within a few centimetres of skarn.

The magmatic-hydrothermal model interprets the C- and O-isotope compositions of Type II and III calcites as largely being controlled by a hydrothermal fluid whose isotopic composition was determined by the contribution of carbon and oxygen derived (1) from and/or equilibrated with magma, and (2) from the marbles. The large range of $\delta^{13}\text{C}$ values thus simply reflects the equally large range of magmatic C to limestone C ratios because CO_2 -carbonate C-isotope fractionation factors are essentially independent of temperature for $T > 300^\circ\text{C}$. This interpretation has been advocated by most workers in the field whether for mineralized or barren skarns (e.g. Taylor and O'Neil, 1977 ; Guy, 1980 ; Bowman et al., 1985a, b ; Brown et al., 1985 ; Valley, 1986). It is largely based on the similarity of C- and O-isotope compositions of the magmatic carbonate field (PMC on Fig. 3) with the skarn carbonates. Such a mixing model will not in general generate calcites whose isotopic compositions plot on a straight line between the PMC and limestone poles. The C/O atomic ratio in the "magmatic" fluid is unlikely to be 1/3 (see fluid inclusion data below).

Bowman et al. (1985b) have also argued that mass-balance calculations indicate that the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of such skarn calcites cannot be derived from simple decarbonation of preexisting limestone or marble. Note, however, that C and O are not necessarily coupled, particularly as the CO_2 content of the aqueous fluid is low (see below); their argument may therefore not be valid. The typically 1 to 5‰ or more enrichment in ^{18}O of skarn calcites relative to PMC is explained by O-isotope exchange with more ^{18}O rich igneous or metasedimentary minerals and/or the submagmatic temperatures of exchange. The magmatic-hydrothermal model, however,

cannot readily account for skarn calcites with $\delta^{13}\text{C} < -10$ (Fig. 3), as is observed at Lacourt (B) and Soucarat (B).

The hydrothermal decarbonation model interpretes the $\delta^{13}\text{C}$ values of Type II and III calcites in terms of a Rayleigh distillation or continuous CO_2 fluid removal process from limestone carbonate and the $\delta^{18}\text{O}$ values by an hydrothermal exchange process with an externally derived fluid (see Valley, 1986 for review). Carbon and oxygen are therefore not coupled because the mass of oxygen in the CO_2 is relatively minor compared to the quantity of H_2O oxygen. Fluid inclusion data and mineralogical arguments indicate that X_{CO_2} is usually < 0.1 (e.g. Taylor and O'Neil, 1977), in support of this argument. The calculations here assume $\delta^{13}\text{C} = 0$ for the initial carbonate and a CO_2 -calcite fractionation of 2.6 which is essentially independent of temperature between 300 and 700°C (Bottinga, 1969).

Application of the Rayleigh model to Type II calcites requires that either they represent the carbonate residues or they are in exchange equilibrium with residues after 65 to 95 % of the original mass of carbon has been distilled off from the system. In situ decarbonation by itself is not sufficient, because only 50% of the carbonate C is liberated as CO_2 during the production of forsterite + calcite from dolomite + quartz. Calcite II C has therefore exchanged with a ^{13}C depleted fluid phase whose C-isotope composition was externally controlled. This fluid must have come from a part of the system which had undergone, more complete decarbonation. Similarly Type III calcites represent the residues after 65 to 98 % decarbonation. Because Type III carbonates were introduced into the mineral assemblage during carbonation reactions or as vein material, this carbon was transported to the site of precipitation from an external source region which had undergone major (65 %) to essentially complete

decarbonation (98 %). The massive garnet and pyroxene zones in another part of the system could be suitable source rocks for such carbon, because they represent completely decarbonated metasomatised marbles. This interpretation combined with the observed range of $\delta^{13}\text{C}$ values requires that the first 65% or so of the limestone C involved in decarbonation reactions is not reused to form Type III calcites. The large range of $\delta^{13}\text{C}$ values for Type III calcites is just what one would expect in a system where the C-isotope composition of the fluid is controlled by a source region that has undergone moderate to complete decarbonation. The rarity of preserved carbonate rocks which have undergone about 70 to 90% decarbonation in the skarn system is not in contradiction with this interpretation.

This Rayleigh model implies that calcites with $\delta^{13}\text{C}$ at - 9 ‰ can only represent a few percent (< ~ 5 %) of the total quantity of initial carbonate involved in the decarbonation processes. Although quantitative data are lacking, at least in a qualitative sense, the abundance of calcite in a given skarn system increases as $\delta^{13}\text{C}$ increases from - 9 towards 0 in support of this model. Thus the density of sample points on Figure 3 does not reflect the relative importance by mass of the different types of carbonate. More precise modal data on the different calcite types are needed to rigorously test this proposition.

If graphite participated in some of these reactions - graphite is consumed during skarn-forming processes at Lacourt (B) - then the necessary degree of decarbonation is diminished by an extent dependant on the graphite to carbonate carbon ratio, or the final $\delta^{13}\text{C}$ values of the calcites are more strongly ^{13}C depleted (e.g. - 16 ‰ at Lacourt). The Lacourt data (Fig. 3) demonstrate that at least in some skarn systems the role of graphite can be clearly recognized.

The brucite marbles (Type IV calcite), which occur locally within the skarn-bearing metasedimentary section, have $\delta^{13}\text{C}$ values similar to Type II and III skarn calcites but have $\delta^{18}\text{O}$ values up to 3 or 4 ‰ higher (Fig. 3). They probably did not form by simple decarbonation of dolomitic marbles (Guy, 1979; Dubru, 1986). O-isotope and possibly also C-isotope exchange with the infiltrating hydrothermal fluid is implied by these data, as for Type II calcites.

The O-isotope composition of the Type II and III carbonates was dominantly controlled by exchange with the H_2O -rich fluid whose $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio was controlled by the source of the fluid, fluid-rock interaction and therefore the fluid to exchangeable mineral ratio, and the temperature of exchange. Taking a temperature of 450°C a calcite with $\delta^{18}\text{O} = +10$ is in equilibrium with water at $+7.5$ ‰ (O'Neil et al., 1969). Although this composition is indistinguishable from primary magmatic water values, formation waters, metamorphic waters or exchanged meteoric waters can also have such values (see Sheppard, 1986a for review). At a lower temperature such as 300°C the water is at $+4.4$ ‰ and is depleted in ^{18}O relative to magmatic water.

Based on the C- and O-isotope data alone, a choice between the magmatic-hydrothermal and hydrothermal decarbonation model is not that evident despite the fact that most such studies of skarns have strongly favoured the magmatic-hydrothermal interpretation. The analysis of the data has shown that the hydrothermal decarbonation model can satisfactorily explain both the general pattern of the $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ data and the relative importance of the $\delta^{13}\text{C}$ values. A combined magmatic hydrothermal

decarbonation model is also possible. These results will be discussed further below after the presentation of the other isotopic results.

H- and O- Isotope Compositions of Minerals

Minerals analysed for both their D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios are plotted on a $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ diagram (Fig. 4) with the primary magmatic water box, metamorphic water field and meteoric water line as references. Other hydrous minerals and fluid inclusions from quartz samples which were only analysed for δD are also included on this figure. Table 2 gives some additional O-isotope data on predominantly Stage I anhydrous skarn minerals such as garnet, pyroxene and wollastonite.

The $\delta^{18}\text{O}$ values of silicate minerals range from about +4 to +12‰. Silicate minerals from barren skarns are possibly slightly more enriched in ^{18}O ($> \sim 1\%$) relative to comparable minerals from mineralized skarns (Fig. 5); a similar observation was made above for calcite. More data on comparable silicate minerals are needed to test this possibility. The δD values on minerals range from -120 to -30‰, a relatively large variation. In particular, essentially the complete range is observed at Costabonne. The five Costabonne samples which are all markedly D-depleted come from mineralized skarns in dolomitic marbles. In contrast, the non-mineralized skarns associated with calcareous schists (van Marcke de Lummen, 1983; van Marcke de Lummen and Verkaeren, 1986) are at the D-rich end of the δD range. Their δD values are however indistinguishable from the mineralized skarns at Salau and Lisse d'Embarre.

H- and O- Isotope Compositions of Fluids

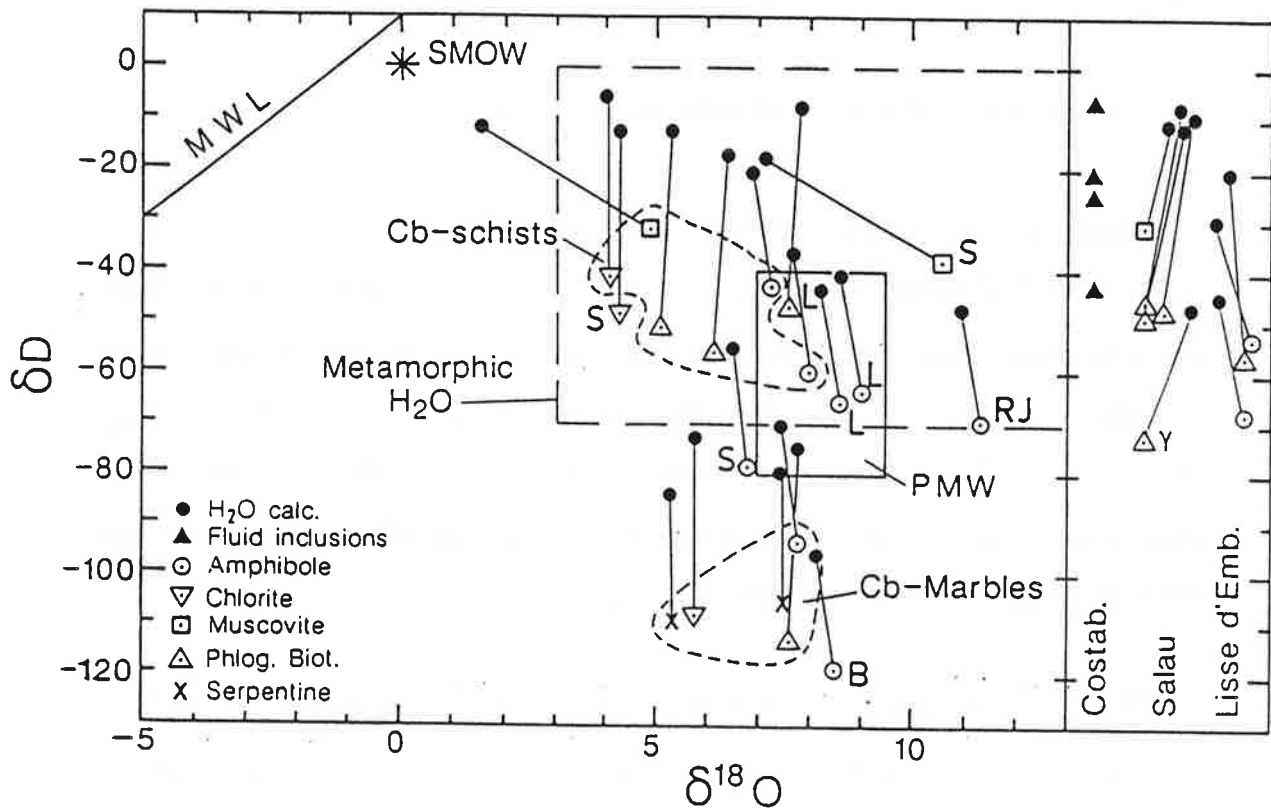


Fig. 4 Plot of δD versus $\delta^{18}O$ for hydrous minerals, fluid inclusions and calculated isotopic composition of waters from Pyrenean skarns. The primary magmatic water field (PMW), metamorphic water field and meteoric water line (MWL) are given for reference. The fields labeled Cb-marbles and Cb-schists are for skarns developed in marbles and schists from Costabonne. The mineral data in the Cb-schists field are from van Marcke de Lummen (1983 ; A.M. Fouillac, analyst). Lines connect calculated isotopic composition of water with mineral data ; see text for discussion. Abbreviations : B = Boutadiol; L = Lacourt; RJ = Roc Jalère; S = Salau; γ = granite.

The isotopic composition of the hydrothermal fluid can be either measured directly on fluid inclusions (Table 2) or calculated from the chemical and isotopic composition of the mineral by applying the relevant mineral-H₂O isotope fractionation factor at the temperature of formation (e.g. Taylor 1974, 1979; Sheppard, 1977a, 1986a). Both approaches are used here. For the mineral data, the H- and O- isotope composition of H₂O in equilibrium with the mineral has been calculated for 300°C using the experimentally determined or estimated fractionation factors from Taylor (1974), Suzuoki and Epstein (1976) Friedman and O'Neil (1977) and Graham et al. (1984, 1987). Although there are a number of uncertainties in these calculations (composition effects, fractionation factor, etc.), the relative isotopic compositions which are calculated will not change very much if the temperature is varied from 250°C to 400°C. For example, at 400°C δD H₂O would be depleted by about 5‰ and $\delta^{18}O$ H₂O would be within about ± 1 ‰ of the 300°C value.

At Costabonne the three fluid inclusion samples with δD between - 6 and - 25‰ are for skarns which developed in the granite. These directly measured values are indistinguishable from the calculated H₂O values for the skarns associated with the schists. The most D-depleted fluid inclusion sample (- 43‰) comes from a quartz-bearing garnet skarn which is considered to be early (Stage I).

Inspection of Figure 4 emphasizes the contrast in δD H₂O values between the schist ($\delta D \sim -10$ ‰) and marble ($\delta D \sim -80$ ‰) skarns at Costabonne. Thus at least two different fluids were involved during the evolution of the Costabonne system. Comparable D-depleted fluids have also been observed at Boutadiol. The hydrothermal fluids at ~ -10 ‰ are also typical of skarns at Lisse d'Embarre and Salau. Such D-rich fluids could be

of meteoric, sea, formation or metamorphic water origin (e.g. Sheppard, 1986a). A significant primary magmatic water component, however, can be excluded from this hydrosilicate stage (Stage II) of the skarn evolution.

Certain samples from Costabonne, Salau, Lisse d'Embarre and Roc Jalère indicate that fluids with $\delta D \sim -35$ to -60‰ were also involved. Some of these samples probably formed early in the skarn development and are consistent with a magmatic or mixed magmatic-meteoric origin (e.g. CB450, 78-148, 79-6, in Table 2). The sample 79-5, however, is an amphibole which comes from a late vein with quartz-calcite-pyrrhotite. This sample implies that either magmatic waters were available during Stage II, but after the main development of the meteoric-hydrothermal system, or that non-magmatic waters, which isotopically were very similar to magmatic water values, were present during the evolution of the system.

Interpretation of the isotopic composition of Hercynian hydrothermal waters in terms of their origin is hampered because of our rudimentary knowledge of the isotopic composition of meteoric waters and how they varied in space and time at this epoch. In this discussion attention is focused on the δD values because these are particularly sensitive indicators of the origin of the fluid unless water to rock ratios are very high (e.g. Sheppard, 1986a).

Similarly D-rich Hercynian hydrothermal fluids at $\sim -10\text{‰}$ are known from Cornwall, England and Bohemia (Sheppard, 1977b; Jackson et al., 1982), Panasqueira and other tungsten deposits of Portugal (Turpin et al., 1981; C.R.P.G. unpublished data) and the Trois Seigneurs massif in the Pyrénées (Wickham and Taylor, 1985). These have been interpreted to be of meteoric or seawater origin. More D-depleted Hercynian waters of inferred

meteoric origin are at $\sim -50\text{‰}$ for the St Sylvestre massif in the Massif Central (Turpin et al., 1983), at ~ -50 to -70‰ in the late Hercynian veins (~ 280 Ma) in the La Lauzière massif, Western Alps (Negga et al., 1986) and at -43 to -55‰ (Kelly and Rye, 1979) or -125‰ (Campbell et al., 1984) for Panasqueira, Portugal.

For the Pyrenean skarns, the D-rich hydrothermal fluids at -10‰ are interpreted here to be of probable meteoric origin although a metamorphic origin cannot be excluded. The $\delta^{18}\text{O}$ values are consistent with this interpretation and imply that water/rock ratios were small to moderate (i.e. the $\delta^{18}\text{O}$ of H_2O was controlled in part by rock oxygen compositions through mineral- H_2O exchange reactions). To-day, such D-rich meteoric waters are characteristic of regions which are not only at low latitude but also at low altitudes where mean annual air temperatures of the meteoric recharge areas are relatively high (see Sheppard, 1986a for review). By analogy, it is inferred that altitudes were around sea level in the Pyrénées, at least during this part of the Hercynian. These meteoric-hydrothermal fluids were therefore associated with the main hydrosilicate-sulphide development and mineralization stage at Salau (Stage II), Lisse d'Embarre and part of the Costabonne system.

The more D-depleted hydrothermal fluids at -40‰ to -55‰ or even those at -80‰ could contain a more or less important magmatic or metamorphic water component. It is assumed that the primary magmatic water box satisfactorily represents the isotopic composition of magmatic waters associated with Pyrenean magmatism. Although none of our samples can be used to unambiguously characterize the isotopic composition of magmatic waters in these skarn deposits, data on fresh granodiorites and monzogranites from Quérigut (Javoy and Fourcade, 1980) indicate that

waters in equilibrium with these magmas would plot within the primary magmatic water box. However, the even more D-depleted water associated with the pargasite from Boutadiol, the nature and late appearance of some of the minerals (e.g. serpentine and chlorite at Costabonne), and the evidence for D-depleted fluids at Panasqueira (~ -125‰) suggest that a non-magmatic source is probable at least for some of these samples. Possibilities include a meteoric origin, or perhaps an organic water contribution as was proposed by Sheppard (1986a) for the D-depleted waters at Panasqueira. Methane and nitrogen of probable organic origin are major constituents of the fluids associated with the early sulphides at Salau (J. Dubessy, pers. comm., 1987).

A meteoric origin at Costabonne implies that the isotopic composition of local meteoric waters evolved rapidly (?) during the development of the skarn assemblages and that the more D-depleted waters developed later after uplift either of the Costabonne region or along the principal trajectory of the precipitating air masses. A change of δD of meteoric waters from -10 to -80‰ to-day implies a decrease in the mean annual air temperature from about 16° to 3°C (Dansgaard, 1964); this would be equivalent to about 1400 m of uplift. Isotopic exchange between the hydrous minerals of the skarns developed in the marbles and recent relatively D-depleted meteoric waters is not considered to be probable because four different types of minerals are involved with different kinetic properties and grain sizes. It would also have to be a local phenomenon that did not affect the majority of the samples.

For Stage I, reconnaissance fluid inclusion data show that the associated fluids were dominantly saline and aqueous (Toulhoat, 1982). The D/H ratio of these solutions, however, has not yet been well characterized because of sampling problems - low abundance of early fluid inclusions and

sometimes the presence of secondary inclusions. The δD values of these earlier fluids could be in the range - 40 to - 55 ‰.

Although the $\delta^{18}O$ data on Stage I minerals are rather limited except for Type II calcites, they are used to calculate $\delta^{18}O$ values of waters in equilibrium with them at temperatures of 400 to 600°C (Friedman and O'Neil, 1977; Matthews et al., 1983). For the barren Boutadiol, Lacourt and Soucarat skarns, $\delta^{18}O$ H₂O are in the range +11 to +16‰, whilst for the mineralized Lisse d'Embarre and Roc Jalène skarns, $\delta^{18}O$ H₂O are between +7.5 and 10.5‰. More ¹⁸O enriched waters at about +12‰ are associated with the late garnet from Salau. Water values that are higher than about +10‰ are typical of metamorphic waters and not primary magmatic waters (Sheppard, 1986a). Values between 10 and 7‰ could be dominantly of magmatic or metamorphic origin, or even highly evolved meteoric waters. These data therefore imply that barren skarns were characterized by relatively high ¹⁸O metamorphic waters. The data on the mineralized skarns by themselves cannot unfortunately be used to define their origin. If they are also of metamorphic origin then their lower ¹⁸O values imply that these waters have been influenced more strongly by exchange with silicate-rich rocks such as schists, metavolcanics and granitoids that are less ¹⁸O-rich than limestones.

The O-isotope composition of Stage II fluids are also often more ¹⁸O depleted in mineralized skarns than in barren skarns, assuming comparable temperatures. This is most clearly seen for Type III calcites (Fig. 5), but it also applies to many of the hydrous silicates too. This difference could be a result of higher water to rock ratios in the mineralized skarns and/or exchange with limestone oxygen was less dominant in the mineralized skarns than in the barren ones. Thus for mineralized skarns silicate rocks may have

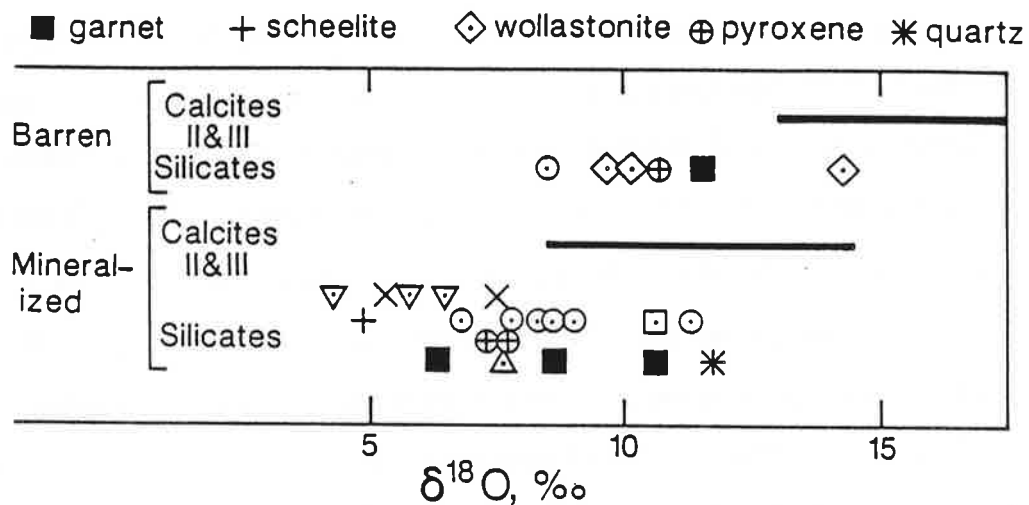


Fig. 5 Comparison of $\delta^{18}\text{O}$ values of minerals from barren and mineralized skarns. The garnets are all from Stage I except the one at $\delta^{18}\text{O} = +10.6$ which is from a late garnet vein at Salau (M). Type II and III calcites are not separated on the figure because the $\delta^{18}\text{O}$ values are comparable; Type II calcites formed during Stage I but some of them may have reequilibrated with Stage II fluids. For other symbols, see Fig. 4.

played a more dominating role in determining the isotopic geochemistry of the fluids during both Stage I and II relative to barren skarns.

S-Isotope Compositions of Sulphides

The principal sulphide minerals, which were introduced after Stage I and during the hydrosilicate alteration stage of the skarns, are pyrite (e.g. Costabonne) or pyrrhotite (e.g. Salau) and these may be associated with sphalerite and more minor chalcopyrite, molybdenite, bismuthinite, arsenopyrite, etc. The $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios of the principal sulphides are presented in Figure 6. The total range of $\delta^{34}\text{S}$ values is quite small for the mineralized skarns of Costabonne, Roc Jalère and Salau (0 to +6‰) and even smaller for a given mineral. For the barren skarns of Lacourt and those about the Quérigut granitoids (Boutadiol, Balbonne, Puyvalador and COUNOZOULS), the $\delta^{34}\text{S}$ values are however more variable with $-13 < \delta^{34}\text{S} < +6$. A pyrrhotite sample from the relatively sulphide-rich but scheelite-absent Boutadiol skarn has $\delta^{34}\text{S}$ of -1.2‰. Although the data on barren skarns are still quite limited, the $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios can apparently be used to distinguish mineralized from barren skarns.

For sulphide minerals which are in equilibrium with each other, the sequence of concentrating ^{34}S is chalcopyrite < pyrrhotite ~ sphalerite < pyrite (e.g. Ohmoto and Rye, 1979). About half of the coexisting pyrite-sphalerite pairs from Costabonne could be in isotope equilibrium at temperatures of about 300°C; the others are in disequilibrium. At Salau the pyrrhotite-chalcopyrite pairs are in disequilibrium.

At Costabonne there are two distinct groups of $\delta^{34}\text{S}$ values for pyrite. The group at ~ +5.7‰ is for clear skarns where diopside + forsterite was

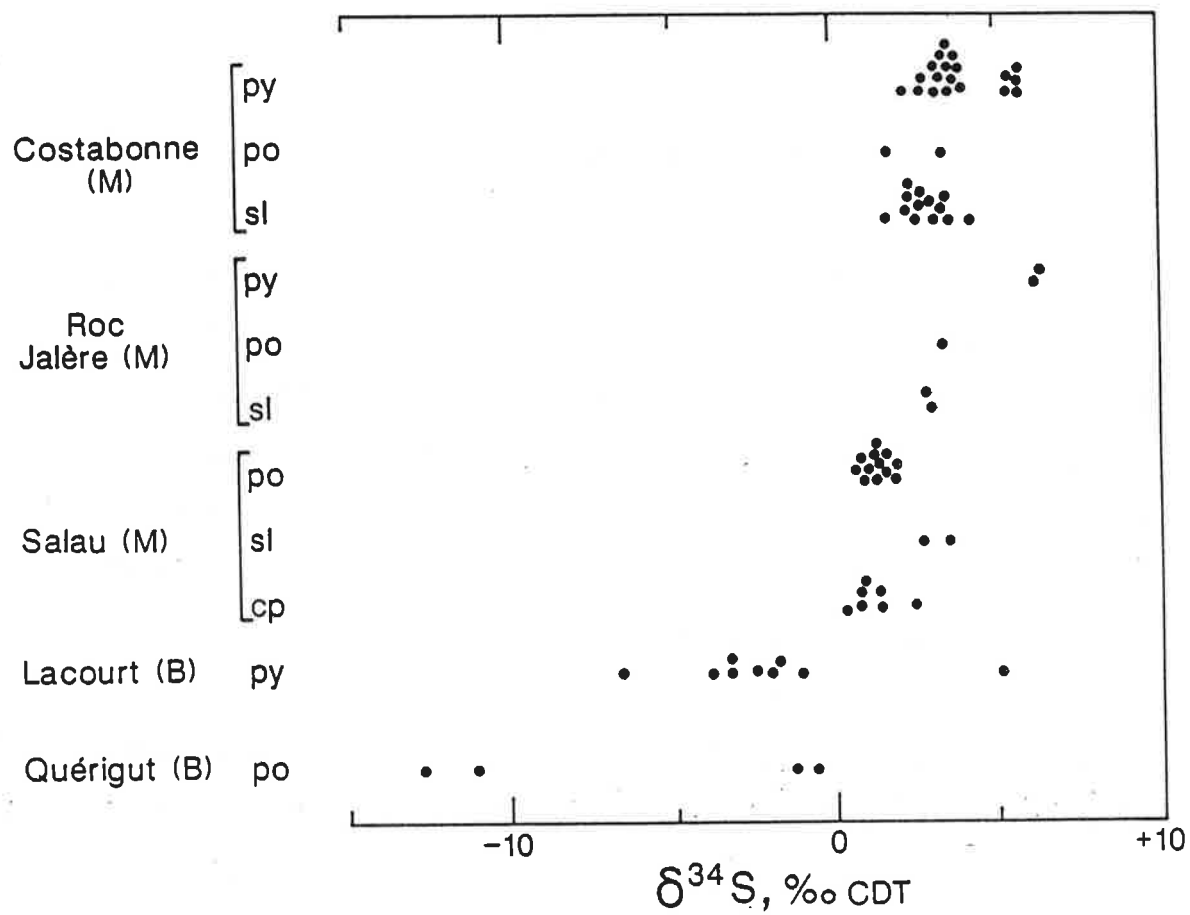


Fig. 6 Compilation of $\delta^{34}\text{S}$ values of sulphides from Pyrenean skarns. The Quérigut data are for four small barren skarns: Counozouls, Puyvalador, Boutadiol and Balbonne (in sequence of increasing $\delta^{34}\text{S}$).

Abbreviations : py = pyrite; po = pyrrhotite; sl = sphalerite; cp = chalcopyrite.

altered to tremolite + talc + calcite + pyrite; the group at $\sim + 3.7\text{‰}$ is for dark skarns where pyroxene + garnet was altered to amphibole + calcite + quartz \pm scheelite \pm pyrite \pm sphalerite.

S-Isotope Composition of Fluids

The $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratio of the fluid can be estimated from the mineral analysis and knowledge of the temperature, pH, $f\text{O}_2$ and composition of the fluid (e.g. Ohmoto, 1986). The $f\text{O}_2$ conditions for the skarns are low, being close to the pyrite-pyrrhotite boundary. The value of the pH is probably variable from near neutral to slightly basic because of the stability of muscovite, in the endoskarns, and calcite. Reduced sulphur species are therefore overwhelmingly dominant in the fluid. At 300°C , aqueous H_2S is the principal species under the estimated $f\text{O}_2$ -pH conditions and the $\delta^{34}\text{S}$ value of the total sulphur in solution is about $+2 \pm 1\text{‰}$ for the mineralized skarns. Under the proposed $f\text{O}_2$ - pH conditions, a small increase in pH will cause an increase in the $\delta^{34}\text{S}$ value of precipitating pyrite, all other things being equal; the observed variations in $\delta^{34}\text{S}$ pyrite at Costabonne (Fig. 6) can be explained if the pH is a function of the host rock mineralogy.

A $\delta^{34}\text{S}$ value of the fluid which is close to zero is often interpreted to be of magmatic or deep-seated origin (e.g. Ohmoto, 1986; Guy, 1980; Kelly and Rye, 1979; Taylor and O'Neil, 1977). However, such an interpretation merits closer attention. Ohmoto (1986) has emphasized that both mantle-derived and crustal-derived magmas may assimilate crustal sulphur during their emplacement. "Magmatic" sulphur, therefore, does not necessarily have $\delta^{34}\text{S} \sim 0$. In addition, isotopic studies have shown that Hercynian dioritic to granitic magmatism was formed during crustal melting processes (e.g. Sheppard, 1986b), implying equally the role of crustal sulphur in any

accompanying magmatic-hydrothermal system. Preliminary S-isotope analyses on Pyrenean granitic rocks range from -12 to +7‰ (A. Autran, pers. comm.). "Magmatic" sulphur might thus be the source of the sulphur in the skarns.

Alternatively, could the principal sources of sulphur have been hydrothermally leached sulphur from the sedimentary rocks? This hypothesis requires that the average isotopic composition of leachable sulphur was about + 2‰ and that either the sedimentary sulphur, most probably as sulphide, was relatively homogeneous or the hydrothermal processes were quite efficient at homogenizing this sulphur. The range of $\delta^{34}\text{S}$ values observed for barren skarns (Fig.6) would suggest that the $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios of the sediments are not particularly homogeneous. These skarns, however, are small and their S-isotope compositions may be very locally controlled because the hydrosilicate-sulphide stage is of minor importance.

The isotopic composition of sedimentary sulphides are typically $35 \pm 12\%$ depleted in ^{34}S relative to sea water sulphate whose composition has changed with time (e.g. Schidlowski et al., 1983). The country rocks of the skarns are Palaeozoic and in particular Ordovician at Salau and Cambrian at Costabonne. Early Palaeozoic sea waters were very enriched in ^{34}S (+28 to +35‰) and therefore the sedimentary sulphides typically had $\delta^{34}\text{S} = \sim -4 \pm 12\%$. Because of the similarities of the $\delta^{34}\text{S}$ values of such sedimentary sulphide and the probable magmatic sulphide values, the existing S-isotope data cannot be used to distinguish between these two sulphur sources.

DISCUSSION

Tungsten-bearing skarns result from a complex sequence of reactions in impure carbonate sediments which occur adjacent to or near granodioritic or quartz monzonitic plutonic intrusions. To improve our powers of prospecting for mineralized skarns, it is crucial to clearly define the relative roles of the intrusion and its country rocks. However, an understanding of what are the key elements that are required to be associated in the right sequence to form a mineralized skarn has been elusive for two principal reasons. Firstly, some of the later skarn events are superimposed upon earlier phases of the skarn forming processes partially or completely modifying the geochemical signatures of preceding stages. Secondly, many of the geochemical techniques which potentially can yield information on whether the source of elements such as hydrogen, carbon, sulphur and the metals is from the magma (or igneous rock) or its country rocks require a major data base for their interpretation. This is usually too incomplete in the area of study to enable one to arrive at conclusions with some confidence.

Skarn formation in the Pyrenees is preceded by the emplacement of the pluton and the development of contact metamorphism. In calcareous sediments calc-silicate hornfels form as a result of mineral reactions on a local scale. There is little evidence at this stage that there was any significant introduction of elements. The granitoid rocks near the Quérigut skarns of Boutadiol (B), Counozouls (B), Escouloubre (B), Lisse d'Embarre (M) and Soucarat (B) and at Salau are of calcalkaline association whilst the Costabonne granite is aluminopotassic.

The skarns developed at or near the plutonic contacts with initially the formation of anhydrous calc-silicate assemblages in calcitic metasediments (e.g. Salau) and magnesian silicates in dolomitic formations (e.g. Costabonne, Fig. 2). In the barren skarns, evidence for a metamorphic water

source is quite convincing for some Stage I assemblages. For the mineralized skarns, the isotopic data cannot discriminate between the relative importance of metamorphic versus magmatic waters. Primary scheelite was introduced during the development of Stage I. At Costabonne, it is preferentially associated with the second generation of grossularitic garnet rather than with the earlier andraditic garnet or ferrosalite, whilst at Salau, it is associated with hedenbergite; primary grade in both deposits is similar at 0.1 to 0.4% W_3 (Guy, 1979).

Is the role of magmatic waters in mineralized skarns one of the key differences between mineralized and barren skarns? Alternatively, are metamorphic waters involved in both skarn types but in mineralized skarns schists or igneous rocks, which are more ^{18}O -depleted than limestones, have played a more dominant role in controlling the isotopic composition of the fluid? Although a choice does not seem possible at present, the metamorphic water model merits further study. The latter model, for example, can explain the possibly rather passive role of the granite because (1) contact hornfelses involving little or no introduction of elements were developed before Stage I skarn formation, and (2) evidence for either a magma with a high $H_2O + CO_2$ content or unmixing and liberation of a magmatic-hydrothermal fluid is rarely very evident in the Pyrenees; this is in sharp contrast with porphyry copper systems. The magmatic-hydrothermal interpretation of skarns implies that the granitoid magma which was the source of these fluids released them at a level beneath that of skarn formation; the responsible granitoid, therefore, cannot in general be observed.

The Stage II fluids with $\delta D \sim -10\text{‰}$ as at Salau, Lisse d'Embarre and the Costabonne schist skarns have a well-defined meteoric signature. The

Boutadiol and Costabonne marble skarns are also considered to be formed from meteoric-hydrothermal fluids but with $\delta D \sim -80$ ‰. This interpretation implies that at Costabonne there were two major periods of hydrosilicate-sulphide alteration. The marble skarns are probably later and may have formed after considerable uplift of the region. Based on the H- and O-isotope data, and in particular the δD values at -80 ‰, a magmatic or even possibly metamorphic origin for these fluids cannot be discounted.

The $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values of the Type II and III calcites associated with the hydrothermal waters at $\delta D \sim -10$ and ~ -80 ‰ are indistinguishable. It was argued above that the $\delta^{13}C$ values of all of these calcites, whether from mineralized or barren skarns, can be explained by a decarbonation model. A magmatic carbon source cannot so readily explain the large variations of $\delta^{13}C$ from -16 to -3 in all of the calcites.

Similarly it has been shown above that the S-isotope data cannot discriminate between a magmatic and sedimentary metamorphic source. Although the different elements are not necessarily coupled, the combined isotopic data for mineralized and barren Stage II skarns can be accounted for by a meteoric-hydrothermal model. The deep circulating fluids which may be restricted essentially to the country rocks as at Costabonne or involve both the country rocks and intrusion as at Salau could leach both their sulphide sulphur and carbonate carbon from deeper levels of the metasedimentary pile. This interpretation also implies that the source of many of the metals for Stage II could be in the metasediments rather than in the associated granitoids. The granitoids nevertheless play the crucial role of providing the necessary energy to drive the meteoric-hydrothermal convection system.

In Stage II, scheelite is associated with quartz + calcite + sulphides \pm amphibole with typical grades of about 1 to 2% WO_3 at both Costabonne and Salau (Guy, 1979). Tungsten may therefore be strongly enriched during Stage II processes. If this W is dominantly derived from the reworking of Stage I W, then the volume of Stage I scheelite-bearing assemblages involved must be substantially larger than the volume of Stage II. Alternatively W must be added to the system. At Salau, for example, the volume of Stage I is very much larger than that of Stage II; also Stage II is only locally well developed. At Costabonne, Stage II is more pervasive and less intensely developed. Stage I grossular and its scheelite were not altered during the hydrosilicate-sulphide alteration stage. The source or sources of W are therefore still unresolved.

CONCLUSIONS

This study of barren and tungsten-bearing skarns in the Pyrenees has developed a metamorphic and/or magmatic water source for Stage I and meteoric water source for Stage II interpretation of the combined isotopic data. In the barren skarns, metamorphic waters were dominant during Stage I. Although the isotopic data on Stage I mineralized skarns cannot discriminate between a dominantly magmatic or metamorphic source of the fluids, the O-isotope composition of these fluids were typically 1‰ or more depleted in ^{18}O relative to the fluids in barren skarns, assuming comparable temperatures of formation. The possible role of magmatic waters in skarns may be one of the key necessities for it to be mineralized. Alternatively, the metamorphic water interpretation for mineralized skarns implies that carbonate rocks have probably played a less influential role relative to some lower ^{18}O metasilicate assemblages in controlling the isotopic composition of Stage I fluids than in barren skarns. These metasilicate rocks may also have

been a source of W because such rocks typically have higher W contents than limestones (Turekian and Wedepohl, 1961).

Stage II hydrothermal fluids are dominantly of meteoric origin. The C- and O- isotope systematics of Type II and III calcites can most readily be explained by an hydrothermal decarbonation process followed by precipitation to give Type III calcite and exchange to give Type II calcite. Leaching of sulphur from the dominantly sedimentary section permeated by the meteoric-hydrothermal system can account for the S-isotope systematics. A significant magmatic contribution of carbon and sulphur is possible in some samples, but it is not demanded by the data.

The following elements were added or subtracted to the system during skarnification: Ca, Fe, Mn, Mg, Rb, Cs, Sr, Zn and S. In the mineralized skarns W, and U were also added. Other elements and notably Ti, Al, Zr, Hf and the REE were typically immobile.

The importance of Stage II mineralization is related to the degree of development of the hydrosilicate-sulphide alteration processes. These are very well but locally developed at Salau where there is an important operating mine. At Costabonne, Stage II is widely developed but its intensity is quite variable; there is no working mine. In the barren skarns Stage II is never more than weakly developed.

It is possible that Stage I and Stage II were formed under different pressure regimes. Fluid pressures during Stage I could have been close to lithostatic, consistent with a metamorphic or magmatic aqueous fluid source, whilst Stage II pressures were close to hydrostatic to enable meteoric waters to enter the system. This implies that magma emplacement, uplift and

erosional history could have played a key role in the development of fracture permeability.

Most of the isotopic data summarized here are directly comparable with those presented, for example, by Taylor and O'Neil (1977) on the Osgood Mountains, Nevada mineralized skarns. They interpreted their data in terms of a magmatic source for Stage I and a mixed magmatic - meteoric source for Stage II. However, it has been shown that a single interpretation of much of the data is not evident and that the isotopic composition of meteoric waters may not be constant during the evolution of the total skarn system. This latter point is reasonable although rarely emphasized in the literature; the skarn deposits did not form initially in a near-surface environment and important erosion and uplift may have occurred during their evolution.

Despite the overwhelming dominance of the magmatic-hydrothermal model for tungsten-bearing skarns in the literature (Einaudi et al., 1981 and references therein; Bowman et al., 1985a, b, Brown et al., 1985) it is hoped that this study has shown that (1) the interpretation of some of the geochemical data on these deposits is not unequivocal, (2) the metamorphic-hydrothermal followed by meteoric-hydrothermal model of mineralized skarns merits further examination, and (3) there is a necessity to examine as much of the system as possible - igneous rocks and country rocks and how they may vary with depth. Additionally, the magmatic water proponents must present more forceful arguments and facts in support of their interpretation.

Additional O-isotope data on silicate minerals are needed to verify the proposition that the $\delta^{18}\text{O}$ values of minerals from mineralized skarns are typically lower than those from barren skarns. This could be developed into

and aid for the prospection of tungsten-bearing skarns. Data should also be sought on non-Pyrenean skarns to determine whether the proposition can be applied to mineralized skarns in general.

ACKNOWLEDGEMENTS

The major part of this study was supported by the Commission of European Communities (Contract N° 080-79-7 MP PF and MSM 040) to whom we are grateful. The authors have benefited from discussions with members of the Geology Department of the Ecole des Mines de Saint-Etienne, the Applied Geology Department of the Université Catholique de Louvain and the C.R.P.G., and in particular with M. Dubru, D. Garcia, L. Raimbault, G. van Marcke and J. Verkaeren. L. Nansot is thanked specially for welcoming us to the Salau Mine. Trace element analyses by neutron activation were performed in the Laboratory P. Sue by M. Treuil. The technical assistance of P. Coget, Ch. Lehmann, A. Legros, L. Monnier and L. Santangelo are appreciated.

REFERENCES

- Autran, A. (1980) Le cadre paléozoïque et orogénique hercynien de la formation des gîtes de skarns à tungstène des Pyrénées. Mémoire BRGM n° 99, 193-204.
- Bottinga, Y. (1968) Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite - carbon dioxide - water. *J. Phys. Chem.* 72, 800-808.
- Bowman, J. R., Covert, J. J., Clark, A.H. and Mathieson, G. A. (1985a) The Cantung E zone scheelite orebody, Tungsten, NW Territories : O, H, and C isotope studies. *Econ. Geol.* 80, 1872-1985.
- Bowman, J. R., O'Neil, J. R. and Essene, E. J. (1985b) Contact skarn formation at Elkhorn, Montana. II : Origin and evolution of C-O-H skarn fluids. *Am. J. Sci.* 285, 621-660.
- Brown, P. E., Bowman, J. R. and Kelly, W.C. (1985) Petrologic and stable isotope constraints on the source and evolution of skarn-forming fluids at Pine Creek, California. *Econ. Geol.* 80, 72-95.
- Campbell, A., Rye, D. and Petersen, U. (1984) A hydrogen and oxygen isotope study of the San Cristobal mine, Peru : implications of the role of water to rock ratio for the genesis of wolframite deposits. *Econ. Geol.* 79, 1818-1832.
- Dansgaard, W. (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16, 436-468.
- Deines, P. (1980) The carbon isotopic composition of diamonds : relationship to diamond shape, color, occurrence and vapor composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 943-962.
- Dubru, M. (1986) Pétrologie et géochimie des marbres à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France). Thèse Doctorat Université Catholique de Louvain, 443 p.
- Einaudi, M. T., Meinert, L. D. and Newberry, R. J. (1981) Skarn deposits. *Econ. Geol.* 75th Anniv. Vol., 317-391.

- Friedman, I. and O'Neil, J. R. (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In : Data of Geochemistry, 6th Ed. M. Fleischer, ed., U. S. Gov. Printing Office, Washington, D. C.
- Graham, C. M., Harmon, R. S. and Sheppard, S.M.F. (1984) Experimental hydrogen isotope studies - I. Systematics of hydrogen isotope exchange between amphibole and water. *Am. Mineral.* 69, 128-138.
- Graham, C. M., Viglino, J. A. and Harmon, R. S. (1987) An experimental study of hydrogen isotope exchange between aluminous chlorite and water. *Am. Mineral.*, in press.
- Guy, B. (1979) *Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France)*. Thèse Ing. Doct. Ecole des Mines, Paris, 270 p.
- Guy, B. (1980) *Géochimie isotopique du soufre, du carbone et de l'oxygène des skarns des Pyrénées*. Mémoire BRGM n° 99, 282-292.
- Jackson, N. J., Halliday, A. N., Sheppard, S.M.F. and Mitchell, J. G. (1982) Hydrothermal activity in the St Just mining district, Cornwall, England. In : *Metallization Association With Acid Magmatism*, A.M. Evans, ed., John Wiley & Sons, Ltd., 137-179.
- Javoy, M. and Fourcade, S. (1980) *La géochimie des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène dans le complexe éruptif du Quérigut (Ariège)*. 8e Réunion Annuelle des Sciences de la Terre, Marseille, 196.
- Keith, M.L. and Weber, J.N. (1964) Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28, 1787-1816.
- Kelly, W.C. and Rye, R.O. (1979) Geologic, fluid inclusion, and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Econ. Geol.* 74 1721-1822.
- Leterrier, J. (1972) *Etude pétrographique et géochimique du massif granitique de Quérigut (Ariège)*. *Sci. de la Terre, Nancy, Mém.* 23, 320 p.

- Matthews, A., Goldsmith, J.R. and Clayton, R.N. (1983) Oxygen isotope fractionations involving pyroxenes: the calibration of mineral-pair geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 631-644.
- Negga, H.S., Sheppard, S.M.F., Rosenbaum, J.M. and Cuney, M. (1986) Late Hercynian U-vein mineralization in the Alps : fluid inclusion and C, O, H isotope evidence for mixing between two externally derived fluids. *Contrib. Mineral. Petrol.* 93, 179-186.
- Ohmoto, H. (1986) Stable isotope geochemistry of ore deposits. In : *Reviews in Mineralogy* vol. 16, *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr., and J.R. O'Neil eds, Mineral. Soc. Am., Washington, D.C., p. 491-559.
- Ohmoto, H. and Rye R.O. (1979) Isotopes of sulfur and carbon. In : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition. H.L. Barnes, ed.. J. Wiley and Sons, New York, 509-567.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N. and Mayeda, T. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M. and Kaplan, I.R. (1983) Isotopic inferences of ancient biochemistries : carbon, sulfur, hydrogen, and nitrogen. In : *Earth's Earliest Biosphere, Its Origin and Evolution*. J.W. Schopf, ed.. Princeton University Press, Princeton, N.J., 149-186.
- Sheppard, S.M.F. (1977) The identification of the origin of ore-forming solutions by the use of stable isotopes. In : *Volcanic Processes in ore Genesis*, Inst. of Mining and Metallurgy and Geological Society of London, 25-41.
- Sheppard, S.M.F. (1986a) Characterization and isotopic variations in natural waters. In : *Reviews in Mineralogy* vol. 16, *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr., and J.R. O'Neil eds, Mineral., Soc. Am., Washington, D.C. p 165-183.
- Sheppard, S.M.F. (1986b) Igneous rocks III : Isotopic case studies of magmatism in Africa, Eurasia and Oceanic Islands. In : *Reviews in Mineralogy* vol. 16, *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr., and J.R. O'Neil eds, Mineral. Soc. Am. Washington, D.C. p. 319-371.

- Sheppard, S.M.F. and Dawson, J.B. (1975) Hydrogen, carbon and oxygen isotope studies of megacryst and matrix minerals from Lesothan and South African kimberlites. In : *Physics and Chemistry of the Earth*, vol. 9, L.H. Ahrens et al., eds., Pergamon Press, N.Y. 747-763.
- Soler, E. (1980) Etude pétrologique du gisement de Salau et de son enveloppe immédiate. Mémoire BRGM N° 99, 217-229.
- Stussi, J.M. and La Roche, H. (de) (1984) Le magmatisme orogénique granitique de la chaîne varisque française. Typologie chimique et répartition spatiale. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 298, série II, 43-48.
- Suzuoki, T. and Epstein, S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1229-1240.
- 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. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 63, 1-49
- Taylor, H.P., Jr. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.* 69. 843-883.
- Taylor, H.P., Jr. (1979) Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits. In : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd edition, H.L. Barnes (ed), John Wiley & Sons, New York, 236-277.
- Taylor, H.P., Jr., Frechen, J. and Degens, E.T. (1967) Oxygen and carbon isotope studies of carbonatites from the Laacher See District, West Germany and the Alno District, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 407-430.
- Toulhoat, P. (1982) Pétrographie et géochimie des isotopes stables (H, O, C, S) des skarns du Quérigut (Pyrénées). Thèse 3e Cycle, Univ. Paris VI, 268 p.
- Turekian K.K. and Wederpohl K.H. (1961) Distribution of the elements in some major units of the earth's crust, *Bull. Geol. Soc. Am.* 72, 175-192.

- Turpin, L., Ramboz, C. and Sheppard, S.M.F. (1981) Chemical and isotopic evolution of the fluids in the Sn-W deposit, Panasqueira, Portugal. *Terra Cognita*, Special Issue, 42.
- Turpin, L., and Sheppard, S.M.F. (1983) Stable isotope studies on Saint Sylvestre granitic complex and associated uranium mineralizations (Limousin, Massif Central, France). *Terra Cognita* 3, 176.
- Valley, J.W. (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In : *Reviews in Mineralogy* vol. 16, *Stable Isotopes in High Temperature Geological Processes*. J.W. Valley, H.P. Taylor Jr., and J.R. O'Neil eds. Mineral., Soc. Am. Washington, D.C. p. 445-489.
- Van Marcke de Lummen, G. (1983) *Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales)*. Thèse Doc. Univ. Cath., Louvain, 293 p., annexes 150 p.
- Van Marcke de Lummen, G. and Verkaeren, J. (1986) Physicochemical study of skarn formation in pelitic rock, Costabonne peak area, eastern Pyrenees, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* 93, 77-88.
- Wickham, S.M. and Taylor, H.P., Jr., (1985) Stable isotopic evidence for large-scale seawater infiltration in a regional metamorphic terrane: the Trois Seigneurs Massif, Pyrenees, France. *Contrib. Mineral. Petrol.* 91, 122-137.

ANNEXE 6

ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES

1. INTRODUCTION

Je présente ici deux textes en cours de mise au point et qui résultent de collaborations avec divers élèves de l'Ecole des Mines. Le premier concerne la thermométrie des inclusions fluides; le second la chimie et l'étude des minéraux fils (travail effectué en relation avec D. Alderton, Chelsea College, Londres). Chacun de ces textes est précédé d'un résumé.

ETUDE MICROTHERMOMETRIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES
DES SKARNS A TUNGSTENE DE COSTABONNE (PYRENEES, FRANCE);
QUELQUES RESULTATS.

Nicole Fauré, Bernard Guy, Gaëlle Le Loc'h et Jean-Luc Varenne

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié par voie microthermométrie les inclusions fluides contenues dans les grenats, les pyroxènes et les quartz, les scheelites et les apatites de diverses générations rencontrées dans les skarns de Costabonne.

Les températures d'homogénéisation vont de 150 °C à 500 °C suggérant toute une gamme de température pour la formation des skarns, depuis environ 680°C pour les stades précoces jusque 200° C pour les stades tardifs, à une pression de l'ordre de 1.7 kb. La salinité des fluides (dans le système comprenant NaCl, CaCl₂ et H₂O) est variable: de 5 à 25 % eq. NaCl ou plus; elle semble augmenter avec la baisse de la température. Le CO₂ n'est pas détecté.

Des confrontations des données thermométriques avec les observations pétrographiques et avec les indications issues de la littérature sont proposées.

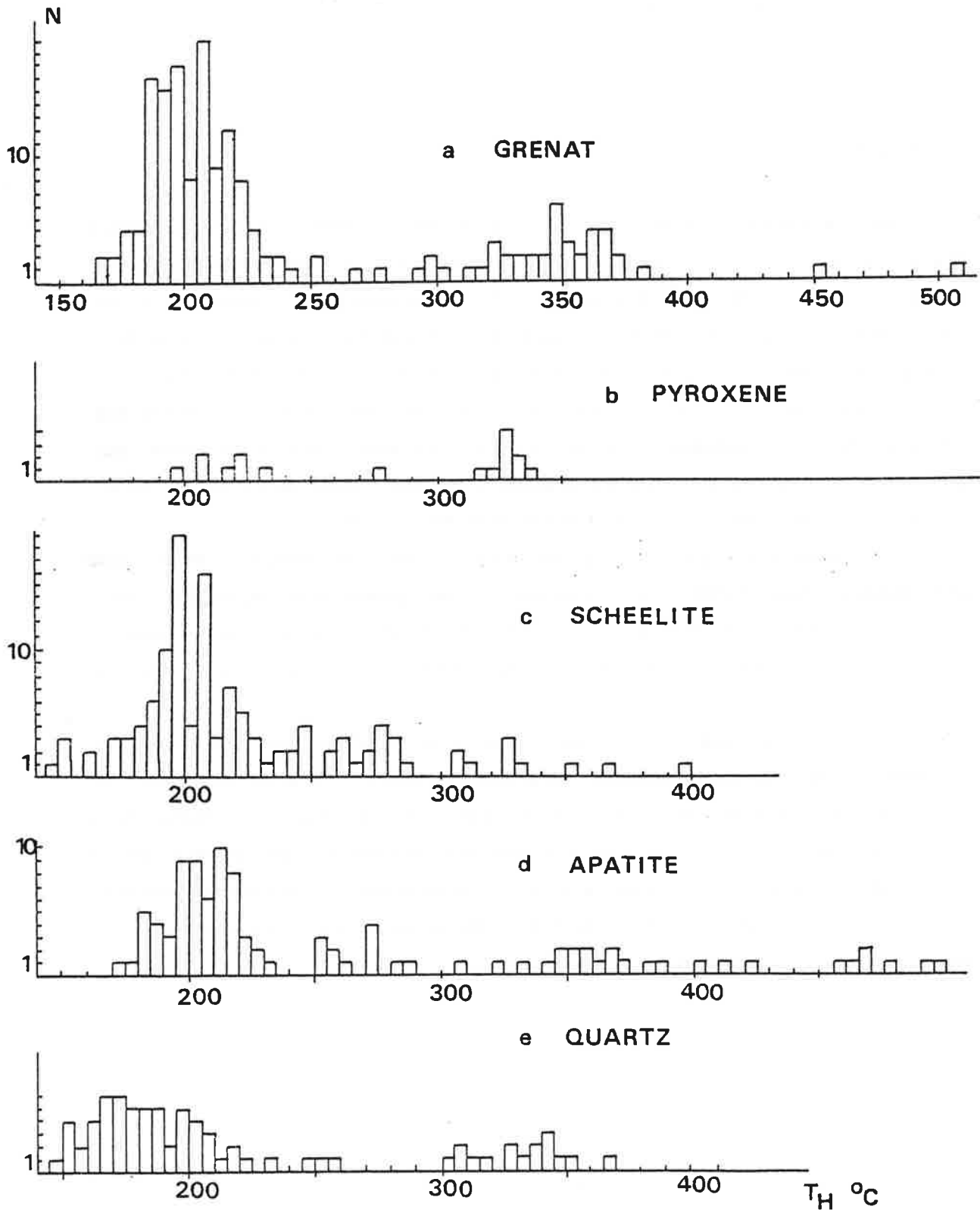
1. INTRODUCTION

Les skarns de Costabonne se développent dans les niveaux de base de la série cambrienne de Canaveilles au contact du granite de Costabonne (1) (12). Les transformations métasomatiques ont affecté aussi bien le granite (formation d'endoskarns) que les divers faciès de la série exposés dans ce secteur: marbres dolomitiques et calcaires, micaschistes et cornéennes calciques silico-alumineuses; elles ont conduit à la formation de roches à grenat, pyroxène, scheelite, apatite et quartz, rétrotransformées localement en assemblages de quartz, silicates hydroxylés, sulfures ± scheelite ± apatite et calcite (2 à 6).

Nous avons étudié par voie microthermométrie les inclusions fluides contenues dans les grenats, les pyroxènes et les quartz, les scheelites et les apatites de diverses générations (2, 9, 10, 14).

FIGURE 1.

Histogramme des températures d'homogénéisation des inclusions fluides contenues dans a) les grenats, b) les pyroxènes, c) la scheelite, d) les apatites et e) les quartz.



2. METHODE

Les morceaux de lames minces polies double face préparées à partir des échantillons ont été étudiés à la platine chauffante et réfrigérante Chaixméca (13). Des essais de recherche de CO_2 ont été faits dans la glycérine à la platine à écrasement. Dans plusieurs cas, les mesures thermométriques ont été répétées.

3. RESULTATS

Dans l'ensemble des échantillons, les inclusions observées sont biphasées (phase liquide + phase vapeur) avec un coefficient de remplissage $L / L + V$ estimé à une valeur de l'ordre de 0.8 - 0.9; ce rapport est constant et il ne semble pas y avoir évidence d'ébullition; la taille des inclusions varie de quelques microns à quelques dizaines de microns; on ne voit pas de CO_2 et il n'a pas été détecté, ce qui est confirmé par les résultats obtenus par l'analyse des gaz contenus dans les inclusions au spectrographe de masse (11); des inclusions solides sont parfois présentes (en particulier de façon certaine NaCl et CaCl_2) et font l'objet d'une étude séparée (7, 8).

Les homogénéisations se font en phase liquide; les résultats des mesures sont donnés sous forme d'histogrammes, toutes générations regroupées, sur la figure 1. a: grenats; b: pyroxènes; c: scheelite; d: apatite et e: quartz. Dans 1 cas, une homogénéisation par simple disparition de l'interface a été observée (à $T = 465^\circ\text{C}$).

Etude cryométrique: les débuts de fusion n'ont pas été observés facilement: les quelques mesures obtenues se situent dans un intervalle -50 -20°C (mesures autour de -50 , -30 et -20°C respectivement). La fusion de la glace n'a pas toujours non plus été observée facilement. Les températures de fusion de la glace et les températures d'homogénéisation correspondantes sont données sur la figure 2. Enfin la fusion de cubes de sel a été observée pour des températures appartenant à l'intervalle $335 - 500^\circ\text{C}$.

4. DISCUSSION

4. a Salinité des fluides

Les températures de début de fusion autour de -50 à de -20°C indiquent la présence vraisemblable de CaCl_2 et de NaCl dans les solutions (15), ce qui est confirmé par l'étude des minéraux fils (8) (cette étude indique aussi la

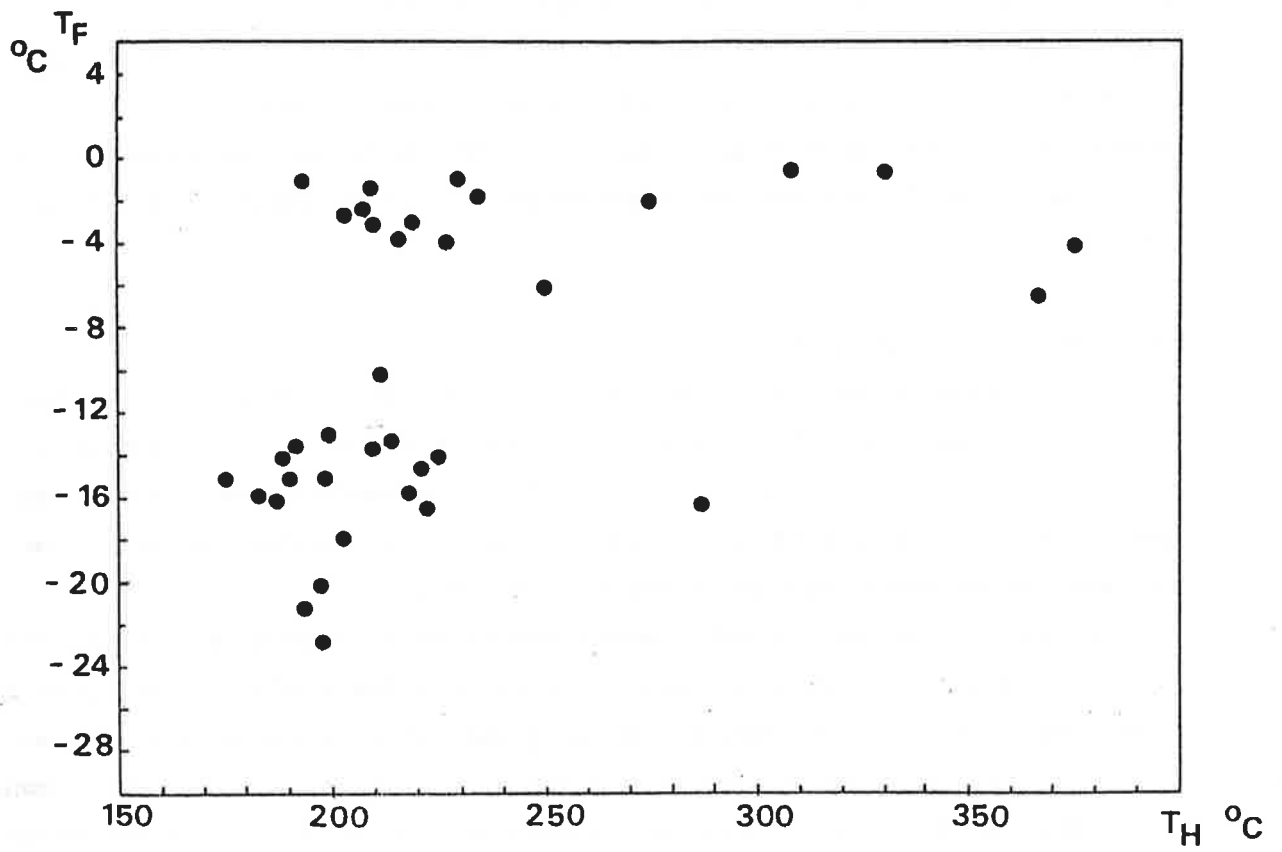


FIGURE 2.

Températures de fusion de la glace (T_f) et températures d'homogénéisation (T_H) correspondantes pour quelques inclusions.

présence probable de KCl et des éléments S et Mg: la présence de $MgCl_2$ pourrait expliquer certaines fusions observées autour de $-30^\circ C$. Les températures de fin de fusion se situent dans l'intervalle -20 à $0^\circ C$ (figure 2) et les fluides présentent ainsi des salinités allant de 0 % eq. NaCl à plus de 26 % eq. NaCl: les fusions de cubes de NaCl à des températures supérieures à $400^\circ C$ indiquent des salinités pouvant dépasser 50% poids NaCl (15). La population moyenne montre deux regroupements: des fluides plus chauds et peu salés (pour T_f de -3 à $-5^\circ C$, salinité de l'ordre de 5% eq. NaCl, T_h de 200 à $350^\circ C$), des fluides plus froids et plus salés (pour T_f autour de $-15^\circ C$, salinité de l'ordre de 25 % eq. NaCl, $T_h = 200^\circ C$ et moins). La disparition de l'interface à $465^\circ C$ suggère un remplissage critique correspondant à 8 % eq. NaCl.

4.b. Conditions de formation

Les températures d'homogénéisation mesurées s'étalent sur tout l'intervalle allant de $150^\circ C$ à $450^\circ C$ avec deux regroupements, l'un autour de $180 - 220^\circ C$ et l'autre autour de $320-350^\circ C$, et des mesures pouvant aller jusqu'à $500^\circ C$ dans apatite et grenat; scheelite et apatite montrent un troisième groupe moins important entre $230^\circ C$ et $290^\circ C$.

Le pic autour de $T = 200^\circ C$ semble correspondre, d'après les observations pétrographiques à la phase majeure d'hydroxylation des skarns, accompagnée du dépôt des sulfures. Les températures isotopiques et l'analyse des paragenèses (2, 3, 4, 6, 16) suggèrent que cette phase a pu se produire à une température de l'ordre de $350 - 400^\circ C$. Pour une salinité de 25 % eq. NaCl, une correction de température de 150 à $200^\circ C$ exige une pression de formation de 1.75 à 2 kb ou un peu plus (ceci ne présente pas d'in vraisemblance par rapport aux estimations que l'on peut faire du recouvrement sédimentaire (2)).

Pour les températures d'homogénéisation les plus élevées, (on a mesuré de façon certaine des températures allant jusqu'à 505°), on peut calculer les températures de formation correspondantes en choisissant une salinité de 5% eq. NaCl: elles dépassent alors probablement $800^\circ C$ à $P = 1.75$ kb (et pour $P = 2$ kb, on peut s'attendre à des valeurs encore plus élevées). Pour des salinités plus élevées, les températures de formation correspondantes sont moins élevées (pour 25% eq. NaCl, il faut rajouter environ 200° pour $P = 1.75$ kb, et $250^\circ C$ pour 2 kb, ce qui nous amène alors à une température de formation de 700 à $750^\circ C$).

On peut penser que les skarns se sont formés après la solidification du granite (qui est lui-même transformé): la température du solidus serait de l'ordre de $700^\circ C$ à 1.5 kb et descend à $690^\circ C$ à 1.7 kb (17). En bref l'adéquation aux résultats ci-dessus fixe ainsi un couple (P, T) de l'ordre de

(1.7 kb, 680°C), pour le début de la formation des skarns, coïncidant avec la fin de solidification du granite, et avec un choix d'une salinité moyenne de 10-15% eq. NaCl. La formation des skarns se fait ainsi sur toute une gamme de température depuis près de 700°C pour les stades les plus précoces, jusqu'à moins de 200°C (Th < 150°C) pour les stades les plus tardifs.

4.c. Successions pétrographiques et températures d'homogénéisation

Les températures d'homogénéisation les plus élevées sont rencontrées d'abord dans les grenats andraditiques et certaines apatites (Th jusqu'à 500°C) puis (température moindre) dans des grenats andraditique ou grossularitique, et apatite et scheelite (Th > 350°C). Ceci confirme bien l'analyse pétrographique qui montre que les grenats andraditiques sont les minéraux les plus précoces, avec les apatites, à un stade où la scheelite n'est pas encore présente. Les apatites sont abondantes dans les skarns développés sur les roches à magnétite et apatite (24) -une partie de ce minéral peut être magmatique- ainsi que dans les zones internes des skarns au contact des endoskarns. Le grenat riche en grossulaire peut être contemporain du grenat andraditique dans une autre zone, ou légèrement postérieur (il se développe autour de ce dernier- voir (2)) et est quant à lui accompagné de scheelite.

Les quartz les plus chauds (Th = 300-350°, ce qui correspond à une formation autour de 500°; des inclusions de plus haute température (entre 400 et 450°C) y ont aussi été observées mais non mesurées du fait de leur éclatement-) sont uniquement ceux qui sont contenus dans des grenatites ou pyroxénites peu altérées; leur caractère précoce, non évident a priori, est suspecté par le fait qu'il peuvent englober complètement de nombreux grenats et pyroxènes automorphes qu'ils protègent de l'altération ultérieure. Les résultats thermométriques viennent confirmer ce caractère et indiquent que le quartz peut suivre de très près grenat et pyroxène dans certains skarns à un stade où ceux-ci ne peuvent encore s'altérer; ceci vient donner une justification à la limite pour la considération d'assemblages tels que Gr + Qtz ou Px + Qtz de variance plus basse que le seul grenat ou pyroxène (cf. (18)). Les quartz ne montrant pas les températures les plus élevées sont rencontrés avec les silicates hydroxylés (amphiboles, épidote, chlorite) se développant sur les silicates primaires, accompagnés de sulfures et de scheelite, ce dernier minéral continuant de précipiter jusqu'à des stades assez tardifs. Dans tous les minéraux les températures les plus basses sont rencontrées et révèlent le passage des fluides les plus froids. Les quartz les plus froids (Th < 150°) sont rencontrés dans certains filons tardifs constitués de quartz seul, avec parfois de la calcite.

4.d. Confrontation avec les données de la littérature

A Costabonne, les skarns montrent à la fois de hautes températures de formation dans les stades les plus précoces et une large évolution en température pour atteindre les stades terminaux. On retrouve ces caractères dans d'autres cas cités dans la littérature (21, 22, 23, 28 à 31). Les skarns précoces à apatite se développant sur la roche magmatique à apatite avec laquelle ils sont intriqués (24) suggèrent encore à Costabonne le peu de temps et d'espace qui sépare certains phénomènes magmatiques et les phénomènes hydrothermaux (voir aussi 25, 26, 27).

Par opposition les autres gisements de tungstène (e.g. 19, 20) montrent des températures de formation à la fois plus homogènes et plus basses.

L'absence de CO_2 dans les skarns est généralement constatée, ce qui, malgré la décarbonatation des marbres qui en produit des quantités considérables, indique la bonne ouverture du système. Pour ce qui est de la salinité enfin, Meinert (23) et Kwak (28) observent tous deux pour des skarns des évolutions comparables à celle observée ici, à savoir une augmentation de sa valeur (en eq. NaCl) avec la baisse des températures d'homogénéisation. Les salinités reportés dans la littérature sont comparables.

Les auteurs ont eu des échanges de vues fructueux avec M. Dubru et G. Van Marcke de Lummen (Université de Louvain).

- (1) Guitard G. et Laffitte P. (1958) Sc. Terre Nancy, VI, 1-2, 57-137.
- (2) Guy B. (1979) thèse Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris, 270 p.
- (3) Guy B. (1980) Mémoire du BRGM n° 99, ch. 5, 236-250.
- (4) Van Marcke G. (1983) thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293 p.
- (5) Kalaydjian F. (1983) Trav. Pers. Ecole des Mines de Saint-Etienne, 125 p.
- (6) Dubru M. (1986) thèse Doctorat Université Catholique de Louvain, 443 p.
- (7) Santarelli F. (1984) Trav. Pers. d'Opt., Dépt. Géologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 91 p.
- (8) Santarelli F., Alderton D. et Guy B. (1986) soumis à C. R. Acad. Sc.
- (9) Varenne J.L. (1983) Trav. Pers. Ecole des Mines de Saint-Etienne, 78 p.
- (10) Fauré N. (1982), Trav. Pers. d'Opt., Ecole des Mines de Saint-Etienne, 40 p.
- (11) Shepherd T.J. and Miller M. Mesures au spectrographe de masse sur décrépits, comm. pers.
- (12) Perrin M. et Guy B. (1985) C. R. Acad. Sc. Paris, 301, II, 2, 109-114.
- (13) Poty B., Leroy J. et Jachimowicz M. (1976) Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 99, 182-186.
- (14) Le Loc'h G. (1982) Trav. Pers. Ecole des Mines de Saint-Etienne, 68 p.
- (15) Hollister L.S. and Crawford M.L. ed. (1981) Miner. Ass. of Canada, Short Course Handbook, vol. 6, 304 p.
- (16) Guy B. thèse Doct. d'Etat en cours.
- (17) Merril R.B., Robertson J.K. and Willie P.J. (1970) J. Geol. 78, 558-569.
- (18) Fonteilles M., Guy B. et Soler P. (1980) Mémoire BRGM n° 99, ch. 7, 259-282.
- (19) Noronha F. (1984) Bull. Mineral., 107, 273-284.
- (20) Ramboz C. (1980), thèse Doct. 3° cycle, INPL, 278 p.
- (21) Surles T.L. (1978) Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 10, 3, p. 149.
- (22) Saleminck J. (1985) Geologica Ultraiectina n°40, 232 p.
- (23) Meinert L.D. (1984) Econ. Geol., 79, 5, 869-882.
- (24) Van Marcke (1985) Bull. Minéral., 108, 353-365.
- (25) Fonteilles M. et Garcia D. (1985) C.R. Acad. Sc. Paris, 300, II, 16, 807-810.
- (26) Fonteilles M. et Pascal M.L. (1985.a) C. R. Acad. Sc. Paris, 300, II, 15, 755-758.
- (27) Fonteilles M. et Pascal M.L. (1985.b) C. R. Acad. Sc. Paris, 300, II, 20, 1003-1006.
- (28) Kwak T.A.P. (1978) Am. J. Sc., 278, 669-699.
- (29) Kerrick D.M. (1977) J. Petrol., 18, 1, 144-181.
- (30) Govaerts A. (1985) Mémoire Ing. Civil des Mines. Univ. Cath. de Louvain, 155 p.
- (31) Schaefflen A. D. (1985) Séminaire Métallogénie Sainte-Sigolène.

ETUDE DES FLUIDES DES SKARNS A TUNGSTENE DE COSTABONNE (PYRENEES);
ANALYSES CHIMIQUES. MINERAUX FILS: QUELQUES RESULTATS.

Frédéric Santarelli , David Alderton et Bernard Guy

RESUME

Les fluides contenus dans les quartz provenant de diverses roches métasomatiques (skarns et endoskarns) de l'indice de tungstène de Costabonne ont été analysés de façon globale par spectrométrie de flamme après écrasement. Les minéraux fils contenus dans les inclusions ont été étudiés au microscope électronique à balayage (MEB).

Les fluides des skarns se caractérisent par de hautes teneurs en Ca tandis que Mn, Mg et Zn sont modérés à faibles. Les fluides des granites transformés voient des augmentations corrélées de Ca/Na et Mn/Na et une diminution de K/Na en bonne correspondance avec la chimie des roches hôtes et traduisant bien l'ouverture du système.

Les éléments détectés dans les minéraux fils sont Na, K, Ca, Mn, Cl, Si; on note la présence remarquable de Al. Ces éléments s'expriment sous forme de chlorures (NaCl , CaCl_2), carbonates (calcite) et silicates (en particulier micas).

1. INTRODUCTION

Les skarns de Costabonne se développent dans les niveaux de base de la série réputée cambrienne de Canaveilles au contact du granite de Costabonne (1), (9). Les transformations métasomatiques ont affecté aussi bien le granite (formation d'endoskarns) que les divers faciès de la série exposés dans ce secteur: marbres dolomitiques et calcaires, micaschistes et cornéennes calcaïques silico-alumineuses; elles ont conduit à la formation de roches à grenat, pyroxène, scheelite, quartz, rétrotransformées localement en assemblages de quartz et autres silicates, sulfures et calcite (2) à (6).

Nous avons étudié par voie chimique les inclusions fluides contenues dans les quartz de diverses générations ainsi que les minéraux fils qu'elles contiennent. Le quartz n'est pas abondant dans toutes les zones de skarns; nous nous sommes intéressés aux roches qui en contiennent le plus, à savoir les

grenatites des skarns (quartz géodiques) ainsi qu'aux différentes zones résultant de la transformation des granites (endoskarns).

2. METHODE

a. analyses chimiques

Les mesures sont faites sur l'ensemble des inclusions contenues dans quelques grammes du minéral suivant un mode opératoire classique décrit dans (7) (8) et (10) par exemple. L'échantillon brut de la roche polyminérale est concassé et broyé; on récupère la fraction granulométrique comprise entre 0.5 et 1.5 mm; on trie ensuite par des méthodes physiques et à la loupe binoculaire en vue de récupérer 2 à 3 grammes du minéral pur, quartz ou éventuellement ici grenat, pyroxène ou scheelite (pour ces derniers minéraux qui ne sont pas du quartz, on ne dose que Na et K). Le minéral est lavé dans HNO_3 puis broyé dans de l'eau distillée (30 cm³ d'eau sont ajoutés); cette eau est analysée ensuite par spectroscopie pour Na, K, Ca, Mg, Mn; on a parfois mesuré par cette méthode Zn et par des méthodes potentiométriques Cl^- et F^- . Quelques blancs (quartz industriel dépourvu d'inclusions) sont passés pour comparaison.

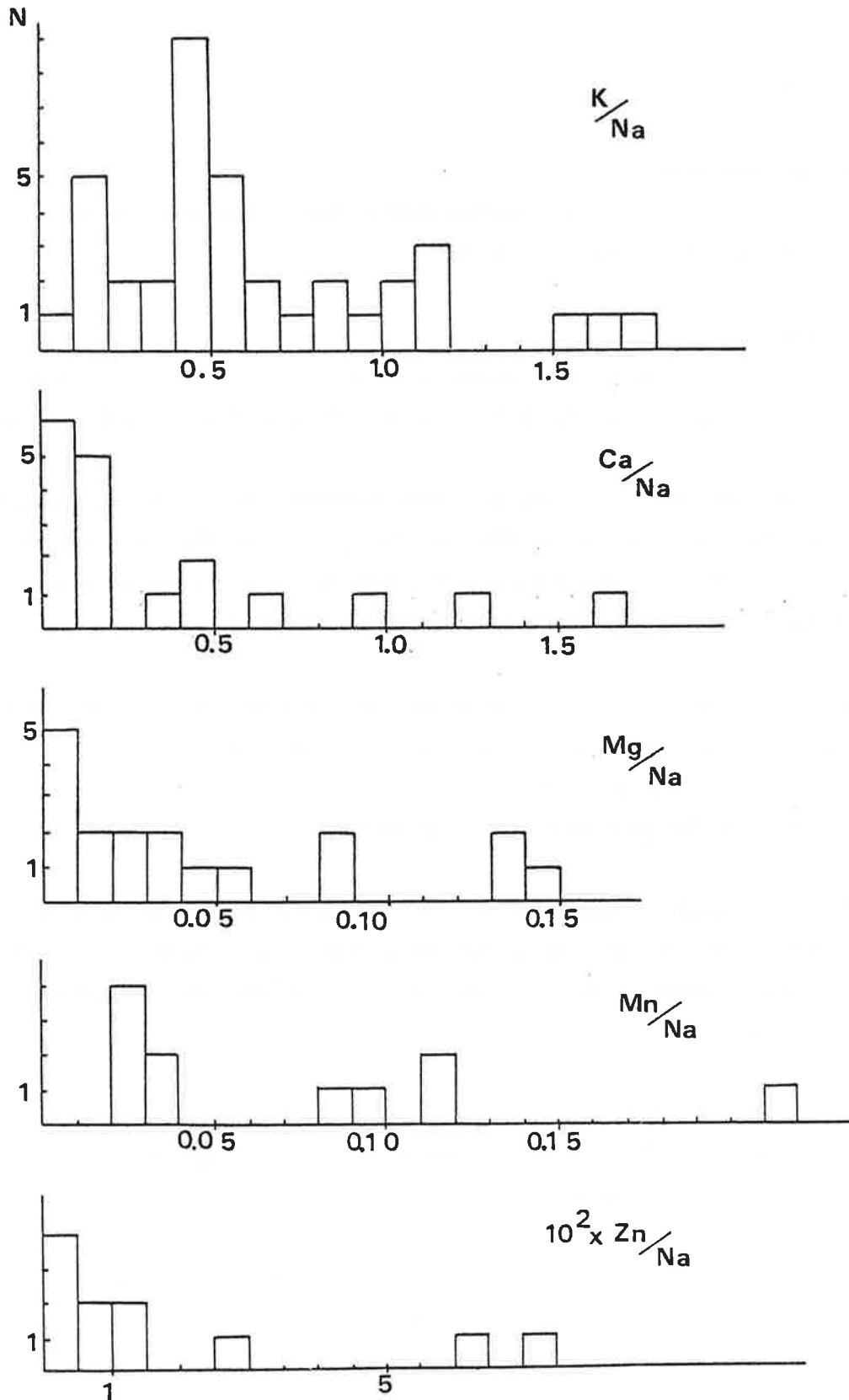
Une étude de la reproductibilité des mesures a été faite. Elle a concerné une série de douze échantillons et a fait apparaître une dispersion relative autour de la valeur moyenne de 0.03 pour K/Na, de 0.07 pour Mn/Na, de 0.08 pour Ca/Na, de 0.23 pour Mg/Na et de 0.44 pour Zn/Na. Dans le cas des inclusions contenues dans du quartz, la pollution par d'autres minéraux (grenats, pyroxènes) semble avoir eu un rôle négligeable.

L'étude morphoscopique et thermométrique des inclusions (voir en particulier le texte précédent) indique que plusieurs générations de fluides sont présentes. Les échantillons analysés contiennent ces diverses familles sauf en général les inclusions de plus haute température ($T_H > 400^\circ\text{C}$); les études rapportées ici concernent donc des fluides moyens; comme on le verra, et comme diverses études (7, 8, 12 par exemple), l'attestent des résultats significatifs peuvent toutefois en être obtenus.

b. minéraux fils

La méthode employée consiste à analyser à la microsonde les phases solides contenues dans les inclusions se trouvant sur la tranche d'une lame polie double face fraîchement cassée. Les limitations de la technique d'analyse choisie font que l'étude réalisée ne peut être que qualitative et qu'il est

FIGURE 1
 Histogrammes des rapports molaires K/Na (1.a), Ca/Na (1.b), Mg/Na (1.c), Mn/Na (1.d) et Zn/Na (1.e) dans les échantillons étudiés; abscisse: valeur du rapport; ordonnée: nombre de mesures.



d'autre part impossible d'obtenir la moindre information, pour les minéraux fils, sur des éléments contenus dans le minéral hôte. Il n'est pas non plus possible de déterminer les éléments plus légers que F (et donc en particulier C). L'étude a porté sur des inclusions contenues dans des quartz de trois échantillons de grenatite et de deux échantillons de granite.

3. RESULTATS

a. analyses chimiques.

On donne figure 1 les histogrammes des rapports molaires a) K/Na, b) Ca/Na, c) Mg/Na, d) Mn/Na et e) Zn/Na.

b. Minéraux fils.

Une grande variété de phases solides a été repérée mais nombre d'entre elles n'ont été vues qu'une seule fois. On distingue quatre groupes principaux:

1. Des chlorures, sous la forme de cubes isotropes, en particulier de Na et Ca, mais aussi des chlorures mixtes (Na, K, Ca \pm Al, Fe, Mg, Mn). Le groupe Na Cl est probablement de la halite mais le chlorure de Ca est sans doute un chlorure hydraté ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La présence de MgCl_2 est possible.

2. Des micas sous forme de tablettes souvent hexagonales fortement anisotropes qui apparaissent en baguettes vues sur leur tranche (voir aussi (6)):

K - Al - (Si): muscovite (?)

K - Al - Fe (Mg plus rare) - (Si): biotite (?)

3. Des carbonates (rappelons que C ne peut pas être détecté) sous la forme de rhomboédres (qui ne se dissolvent pas à haute température): Ca \pm Mn. C'est très vraisemblablement de la calcite, ce qui s'accorde avec les considérations paragénétiques.

4. Des silicates de Ca et Al:

Ca - Al - Si : l'interprétation est plus problématique: on peut proposer: grossulaire, zoisite, anorthite.

Dans les cas 2 et 4 il ne s'agit probablement pas de vrais minéraux fils mais de phases solides capturées, car celles-ci ne sont pas rencontrées dans toutes les inclusions. On peut dire malgré tout que les fluides ont approché l'équilibre avec ces minéraux.

4. DISCUSSION

a. quelques caractéristiques chimiques des fluides

Sur la base de l'analyse des minéraux fils, les fluides étaient donc porteurs de Na, K, Ca, Al, Cl et Si. L'abondance de Mn, la présence de Al sont aussi remarquables, de même que l'absence de phases contenant beaucoup de Mg, Fe, F et S. Les concentrations en NaCl et CaCl₂ sont élevées (> 25% environ).

A partir des analyses chimiques, il apparaît comme fait marquant la richesse en Ca des fluides par rapport à des fluides hydrothermaux analysés dans divers contextes granitiques (12), tandis que Mn, Mg, Zn et K sont modérés à faibles (ceci est confirmé par l'analyse par I.C.P., (11)).

Parmi les éléments pouvant donner des anions, Cl est détecté par les deux méthodes, de même que F (en potentiométrie). F est nettement plus faible que Cl. Les bilans des charges sont rarement équilibrés et font apparaître des déficits soit en anions, soit en cations. Les éléments détectés dans les minéraux fils suggèrent que Al (et Fe) peuvent sans doute intervenir pour augmenter la quantité de cations, tandis que le nombre des anions peut être augmenté par S (sous forme S²⁻ ou SO₄²⁻; S a été repéré parfois) et sans doute C (sous forme de CO₃²⁻).

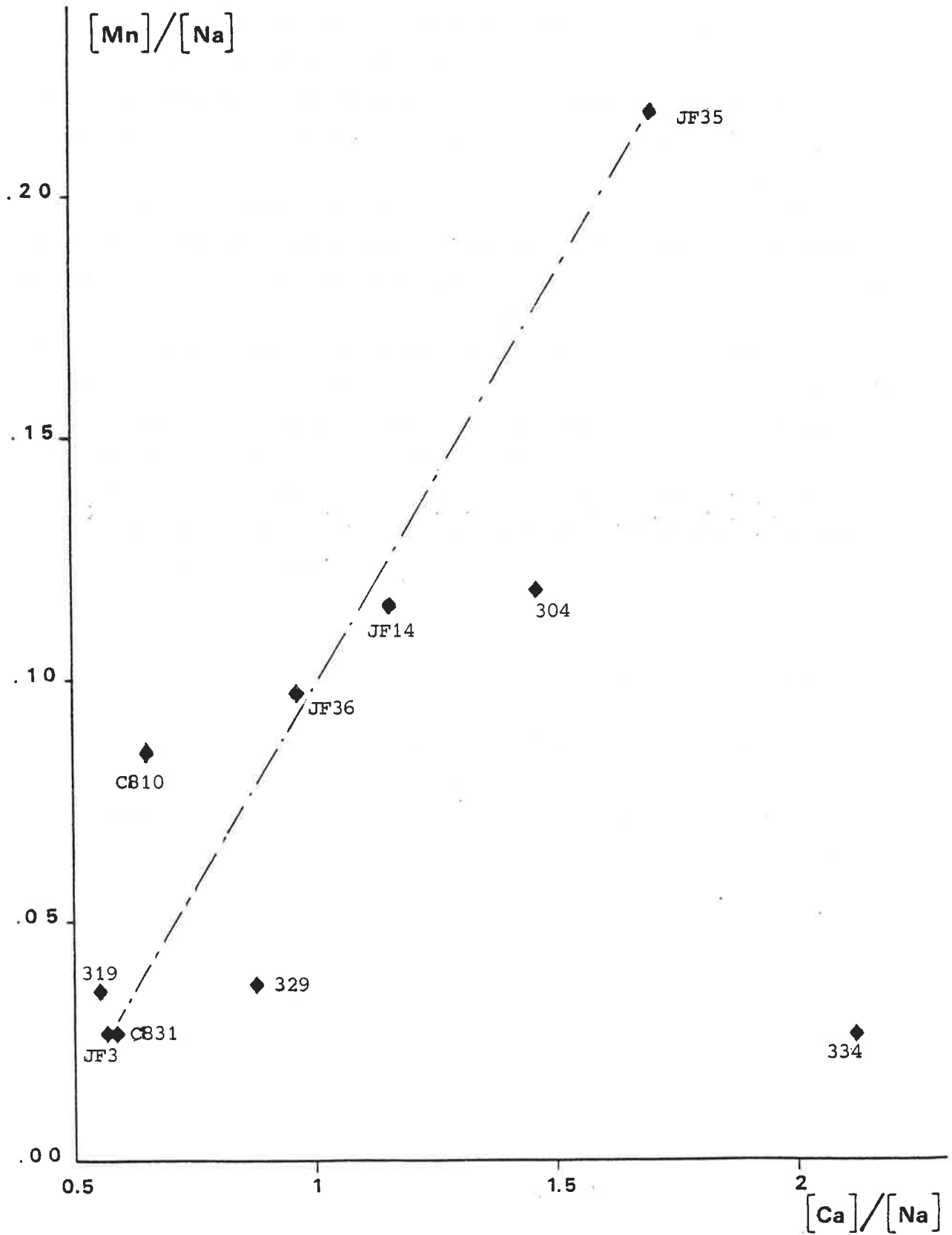
b. Les fluides dans les skarns et dans les granites transformés.

Le dosage des fluides contenus dans les quartz à différents endroits de la zonation de transformation du granite fait apparaître d'intéressantes corrélations entre éléments. En particulier il apparaît des augmentations simultanées des rapports Ca/Na et Mn/Na et une diminution de K/Na avec l'augmentation de la transformation du granite (figure 2).

Le nombre de mesures est insuffisant pour assurer l'entière conviction: on peut remarquer cependant que ceci va de pair avec la variation du chimisme global de la roche: la formation d'un endoskarn aux dépens d'un granite se traduit en effet par un apport de Ca et de Mn et une diminution de K (6), (13). Les apports de Ca et Mn et le lessivage de K correspondent à la transformation de la biotite et des feldspaths du granite de départ en amphibole et pyroxène d'une part et épidote et grenat d'autre part. Les endoskarns à pyroxène et grenat ont ainsi une minéralogie assez voisine de celle des skarns jointifs formés sur roches carbonatées.

FIGURE 2

Diagramme Mn/Na en fonction de Ca/Na. Signification des échantillons: JF3: skarn à grenat + quartz; JF14: granite à biotite au contact du skarn; JF35: endoskarn; JF36: granite à biotite; CB10 et CB31: skarn à grenat + quartz; 304: quartz; 319: granite à muscovite; 329: skarn à quartz + pyroxène et amphibole; 334: quartz.



Le Mn a sans doute une origine externe aux roches préexistantes et est une caractéristique du fluide métasomatique. Pour le Ca, ce peut être aussi le cas, mais on peut invoquer l'influence des roches carbonatées.

Ce résultat est cohérent avec l'ouverture du système et un équilibre local fluide - roche. Il suggère aussi que, si la zonation géochimique n'a pas été effacée dans la roche par les altérations postérieures pourtant visibles minéralogiquement (rétromorphose des minéraux des endoskarns en assemblages de chlorite \pm calcite \pm quartz \pm sulfures), elle ne l'a pas non plus été pour les fluides: ceci provient sans doute du caractère limité effectivement observé des altérations: les fluides les plus tardifs ont ainsi pu seulement diluer les fluides qui correspondaient à la zonation primaire sans modifier chimiquement de façon importante l'ensemble des fluides récupérés; ces résultats doivent être étayés par davantage d'analyses.

Nous n'avons pas pu suivre la composition des fluides dans la zonation des skarns sur marbres faute d'avoir des quartz dans diverses situations. Par opposition aux résultats obtenus sur le granite, les compositions dans les skarns en Ca, Mn et Mg sont constantes. On peut noter que le niveau en Ca/Na dans les skarns est plus bas que dans le granite.

4. ELEMENTS DE COMPARAISON AVEC LES DONNEES DE LA BIBLIOGRAPHIE

La confrontation des résultats chimiques obtenus avec quelques travaux expérimentaux trouvés dans la littérature fait apparaître que les hypothèses suivantes sont plausibles pour une bonne part des échantillons: proximité de l'équilibre des fluides des skarns avec la calcite (cf. (14)); saturation simultanée en CaCl_2 et NaCl (le rapport Ca/Na des saturations est 0.55, cf. (15)); non équilibre des fluides avec deux feldspaths pour l'ensemble des échantillons, d'après le rapport Na/K (16).

L'association de Al avec Na et K peut être rapprochée des travaux expérimentaux sur la solubilité de l'alumine (17). Dans d'autres gisements de type skarn, des caractères semblables ont été trouvés, en particulier la présence de CaCl_2 (18).

Ce travail a pu se faire grâce à la collaboration de Mme Gibert et M. Di Benedetto (Laboratoire de Chimie Physique, Ecole des Mines) et a bénéficié d'un financement de la Commission des Communautés Européennes (Matières Premières).

(1) Guitard G. et Laffitte P. (1958) Sc. Terre Nancy, VI, 1-2, 57-137.

(2) Guy B. (1979) thèse Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris, 270 p.

(3) Guy B. (1980) Mémoire du BRGM n° 99, ch. 5, 236-250.

(4) Van Marcke G. (1983) thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293 p.

(5) Dubru M. (1986) thèse Doctorat Université Catholique de Louvain, 443 p.

- (6) Fauré N., Kalaydjian F., Le Loc'h G., Quénet J.F., Santarelli F., Varenne J.L., trav. pers. Ecole des Mines de Saint-Etienne (1980-1984).
- (7) Roedder E. (1972) U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 440 JJ, 164 p.
- (8) Alderton D. and Rankin D. (1982) contract EEC n° 07026, Summary final report, Imperial College, London, 7 p.
- (9) Perrin M. et Guy B. (1985) C. R. Acad. Sc. Paris, 301, II, 2, 109-114.
- (10) Delouie E. (1982) Econ. Geol., 77, 1867-1874.
- (11) Rankin A. (1985) Séminaire Métallogénie Ecole des Mines de Saint-Etienne Université de Louvain, 55-62.
- (12) Rankin A. et Alderton D. (1982) contract EEC n° 07026, Final Report, Imperial College, London, 168 p.
- (13) Le Guyader R. (1982) thèse Doct. 3° cycle, Univ. P. et M. Curie Paris VI, 185 p.
- (14) Hsu K.J. (1967) in: Developments in Sedimentology, 9B, Elsevier.
- (15) Hollister L.S. and Crawford M.L. ed. (1981) Miner. Ass. of Canada, Short Course Handbook, vol. 6, 304 p.
- (16) Lagache M. et Weisbrod A. (1977) Contrib. Miner. Petr., 62, 77-101.
- (17) Pascal M.L. (1984) thèse Doct. Etat, Univ. P. et M. Curie, 150 p.
- (18) Kwak T.A.P. (1978) Am. J. Sc., 278, 669-699.

ANNEXE 7

QUELQUES ELEMENTS SUR LES
CONDITIONS DE FORMATION
DES SKARNS
APPROCHES EXPERIMENTALES

Résumé

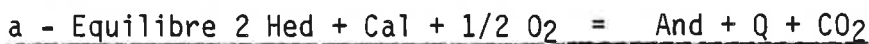
Dans une première partie est examinée la différence des niveaux d'oxydation des skarns précoces de Salau et Costabonne; nous faisons intervenir dans la discussion: la composition des grenats et pyroxènes, les gradients de fCO_2 (on ne peut en effet fixer une seule valeur pour ce paramètre dans l'ensemble de la zonation) et l'évolution en température. Au total le niveau d'oxydation de Costabonne est dans une gamme plus élevée que celui de Salau, sans qu'on puisse indiquer pour une température donnée une valeur précise. Sur la base de la nature des sulfures présents, il est conclu que le niveau de fS_2 est aussi plus élevé à Costabonne qu'à Salau.

Dans une deuxième partie sont rapportés des travaux expérimentaux portant sur des synthèses associées de scheelite et d'autres minéraux: ferbérîte ou hubnérite, fluorite, magnétite, sidérite, calcite, apatite, anhydrite. Ces expériences rendent compte de façon semiquantitative des paramètres chimiques régissant l'apparition d'associations complexes.

1. ETATS D'OXYDATION DES SKARNS DE COSTABONNE ET DE SALAU: ETUDE DE L'INFLUENCE DE MG ET AL SUR L'EQUILIBRE PYROXENE - GRANDITE.

Nous étudierons successivement plusieurs des équilibres mettant en jeu pyroxène et grenat calculés par P. Soler (1977, 1980); cet auteur n'a considéré que les pôles purs hédénbergite et andradite; nous tiendrons compte quant à nous de l'influence de l'ajout du magnésium et de l'aluminium.

Dans les skarns, pyroxène et grenat ne sont pas à l'équilibre, le grenat se développant en zone sur le pyroxène. Au passage de la zone de pyroxène à la zone de grenat, on franchit la courbe d'équilibre entre ces deux minéraux: le franchissement est en général brutal et les conditions tirées de l'étude de l'équilibre ne nous renseignent pas directement sur les conditions de formation des roches correspondantes. Il faut bien avoir ce point à l'esprit (c'est relatif à une caractéristique essentielle des skarns) et voir que les courbes calculées ne peuvent nous servir que de repères; dans la discussion qui suit, nous comparerons entre eux ces repères.



Intitulé (14) dans la thèse de P.SOLER (1977) p. 133, tableau p. 137

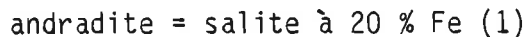
Intitulé (10) dans le Mémoire du BRGM (Soler, 1980)

Déterminons de combien il faut translater les courbes données pour différentes valeurs de $f\text{CO}_2$, lorsqu'on rajoute de l'aluminium dans le grenat et du magnésium dans le pyroxène.

Au lieu de l'équilibre:



étudions les équilibres:



les équilibres (1) et (2) se rapportant à Costabonne (stade précoce) et à Salau respectivement. A Costabonne les premiers grenats andraditiques sont associés à des pyroxènes magnésiens, très proches du pôle diopside (99% Di). Il y a ensuite une évolution avec augmentation de la teneur en fer dans le pyroxène et d'aluminium dans le grenat. Le choix du couple (1) est fait pour avoir un ordre de grandeur d'une moyenne sur cette évolution.

Nous considérerons les solutions grenats et pyroxènes comme idéales en première approximation; on a les relations suivantes entre activité et concentration :

$$\text{et } \left. \begin{aligned} a_{\text{Hed}} &= x_{\text{Hed}}^{P_x} \\ a_{\text{And}} &= (x_{\text{GR}}^{GR})^2 \end{aligned} \right\} (*)$$

Toutes choses égales par ailleurs et sachant que $(fO_2)_0$ pour l'équilibre (0) andradite = hédenbergite correspond à :

$$a_{hed} = a_{and} = 1$$

la réaction écrite plus haut permet de calculer $(fO_2)_1$ et $(fO_2)_2$ correspondant aux équilibres (1) et (2) par rapport à $(fO_2)_0$ lorsque a_{hed} et a_{and} sont variables. On a :

$$(fO_2)^{1/2} = A \frac{a_{And}}{(a_{Hed})^2}$$

où A fait intervenir les autres constituants dont nous ne regardons pas les variations d'activité.

$$fO_2 = A' \frac{(a_{And})^2}{(a_{Hed})^4} = A' \left(\frac{X_{And}}{X_{Hed}} \right)^4 \quad \text{d'après (*)}$$

d'où

$$(fO_2)_1 = (fO_2)_0 / (0.2)^4$$

$$(fO_2)_2 = (fO_2)_0 \cdot (0.2)^4$$

et plus généralement :

$$fO_2 \begin{matrix} x \% \text{ And} \\ y \% \text{ Hed} \end{matrix} = (fO_2)_0 \left(\frac{X_{And}}{Y_{Hed}} \right)^4$$

ce qui en \log_{10} va introduire les translations suivantes :

$$\log (fO_2)_1 = \log (fO_2)_0 - 4 \log 0.2 = \log (fO_2)_0 + 2.80 \quad \text{et}$$

$$\log (fO_2)_2 = \log (fO_2)_0 + 4 \log 0.2 = \log (fO_2)_0 - 2.80$$

Nous allons donc reprendre les courbes de Soler (1977) p. 137 en prenant trois choix de valeurs de fCO_2 (10, 100 et 1000 bars numérotées 0, 1 et 2; la valeur réelle est sans doute de l'ordre de quelques centaines de bars au maximum, comme la discussion suivante le montrera aussi) et à $P_s = 2000$ bars. Ceci est représenté sur la figure 1.

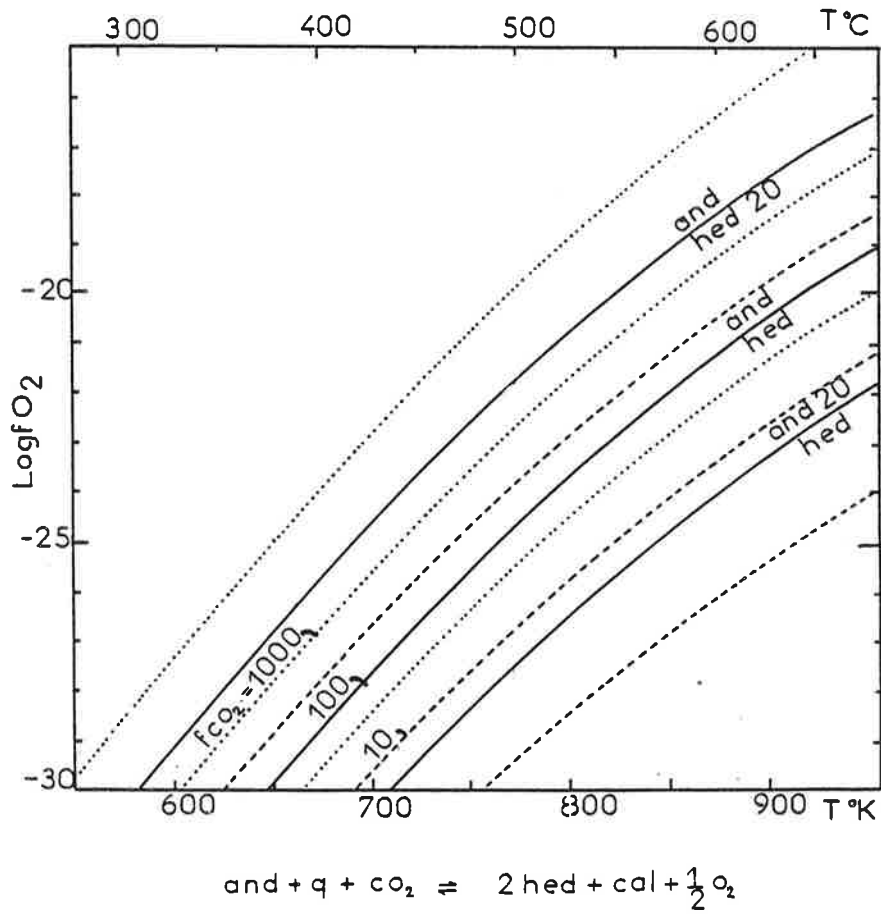
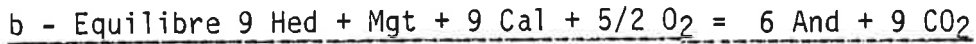


FIGURE 1

Equilibre $2 \text{ Hed} + \text{Cal} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{And} + \text{Q} + \text{CO}_2$
 Courbes $(f\text{O}_2, T)$ à différentes valeurs de $f\text{CO}_2$ (10, 100 et 1000 bars) et
 pour trois couples de compositions des silicates: and - héd 20, and - héd et
 and 20 - héd.



Intitulé (18) dans SOLER (1977, p. 136)

Intitulé (14) dans Soler, 1980.

J'utilise directement la valeur $\log f_{O_2} - 18/5 \log f_{CO_2}$ donnée par lui dans sa thèse p. 136. Le tableau suivant donne les valeurs de $\log f_{O_2}$ pour diverses valeurs de f_{CO_2} :

T°K	700	750	800	850	900	950
$f_{CO_2} = 10$	-32.2	-30.6	-29.2	-27.9	-26.6	-25.3
$f_{CO_2} = 100$	-28.6	-27.0	-25.6	-24.3	-23.0	-21.7
$f_{CO_2} = 1000$	-25.0	-23.4	-22.0	-20.7	-19.4	-18.1

Intervention de l'aluminium et du magnésium.

En utilisant les mêmes notations que précédemment, la réaction écrite plus haut montre que

$$f_{O_2} = A \frac{(X_{And})^{12 \times \frac{2}{5}}}{(X_{Hed})^{9 \times \frac{2}{5}}}$$

où A est une fonction des autres constituants et

$$\log f_{O_{21}} = \log f_{O_{20}} - 18/5 \log 0.2 = \log f_{O_{20}} + 2.52$$

$$\log f_{O_{22}} = \log f_{O_{20}} + 24/5 \log 0.2 = \log f_{O_{20}} - 3.36$$

ce qui donne les vecteurs translation à effectuer sur les courbes. Ceci est représenté sur la figure 2.

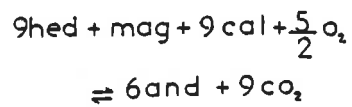
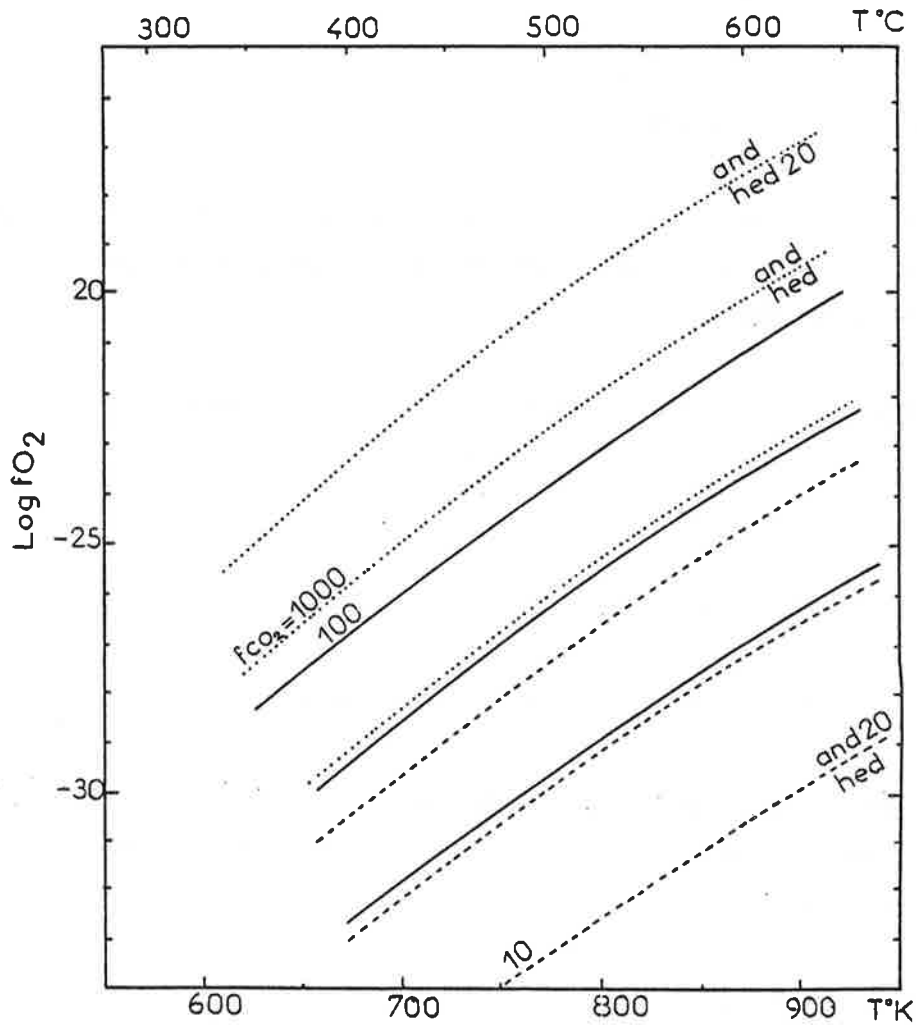


FIGURE 2

Equilibre $9\text{ Hed} + \text{Mag} + 9\text{ Cal} + \frac{5}{2}\text{ O}_2 = 6\text{ And} + 9\text{ CO}_2$
 Courbes ($f\text{O}_2$, T) à différentes valeurs de $f\text{CO}_2$ (10, 100 et 1000 bars) et
 pour trois couples de compositions des silicates: and - héd 20, and - héd et
 and 20 - héd.

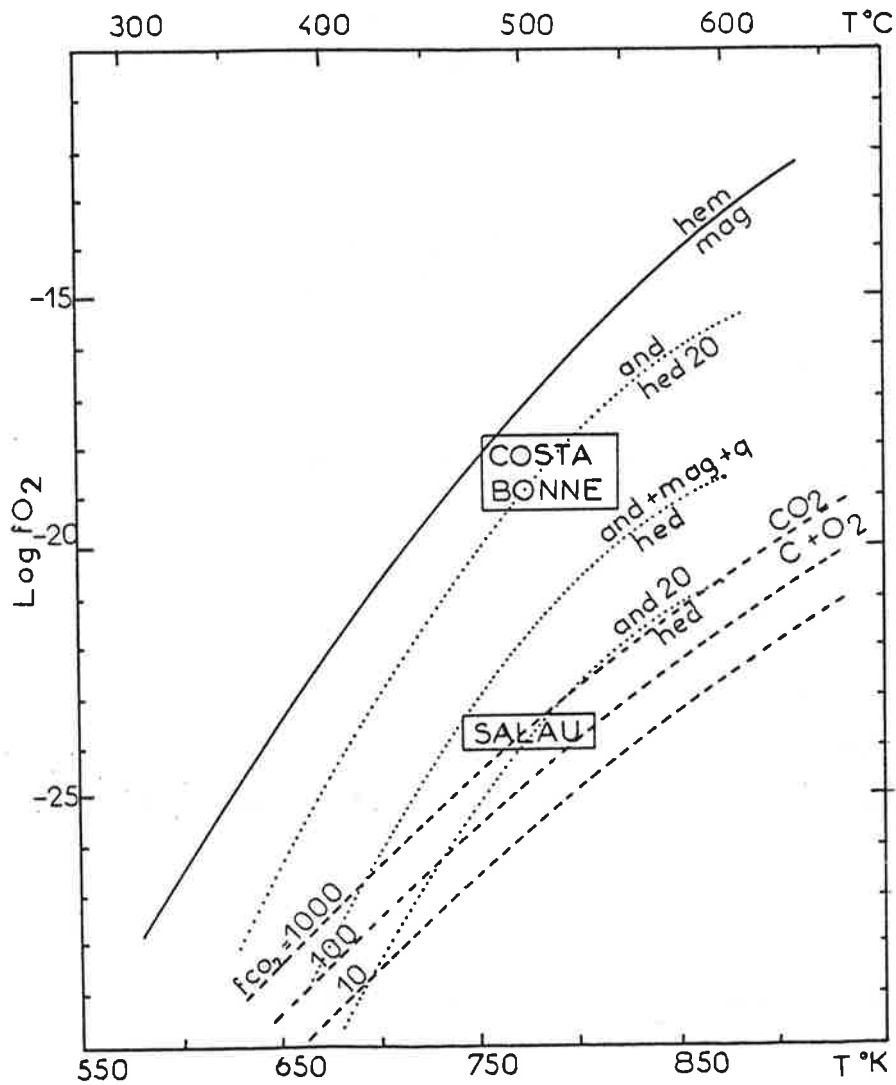
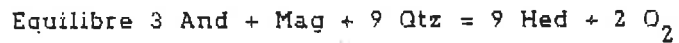


FIGURE 3



Courbes ($f\text{O}_2$, T) pour différentes valeurs des compositions des silicates: And

20 - Hed, And - Hed et And 20 - Hed.

On a aussi reporté les courbes du tampon $\text{CO}_2 = \text{C} + 1/2$

O_2 à différentes valeurs de $f\text{CO}_2$.

c - Equilibre 3 And + Mgt + 9 Q = 9 Hed + 2O₂

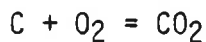
Il correspond à l'équation (13) dans Soler (1977) p. 128 et 133 ou l'équation (9) dans Soler (1980) p. 269 (cf. aussi Gustafson, 1974, p. 478). On a une relation du type:

$$f_{O_2} = A \frac{(a_{\text{And}})^{3/2}}{(a_{\text{Hed}})^{9/2}} = - A \frac{(x_{\text{And}})^3}{(x_{\text{Hed}})^{9/2}}$$

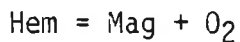
$$\log (f_{O_2})_1 = \log (f_{O_2})_0 - 9/2 \log 0.2 = \log (f_{O_2})_0 + 3.15$$

$$\log (f_{O_2})_2 = \log (f_{O_2})_0 + 3 \log 0.2 = \log (f_{O_2})_0 - 2.10$$

Enfin, on reporte les équilibres



(in Soler, 1977 p. 137) et



(recalculé à partir des données de Robbie et Waldbaum). Ceci est reporté sur la figure 3 (choix de P: 2000 bars).

d - Remarque sur la façon d'écrire la réaction and = hed.

Il y a une infinité d'écrire une telle réaction.

Si l'on pense que l'on est dans une situation où la variation de volume est nulle, il n'y a qu'une seule façon lorsque l'andradite et l'hédenbergite sont les deux phases solides à intervenir.

Sachant que le volume molaire de l'andradite est en gros deux fois celui de l'hédenbergite on peut écrire en effet:



et, avec le même raisonnement que précédemment, on trouve

$$f_{O_2} = A \left(\frac{x_{\text{And}}}{x_{\text{Hed}}} \right)^4$$

et

$$\log f_{O_21} = \log f_{O_20} + 2.8$$

$$\log f_{O_22} = \log f_{O_20} - 2.8$$

Cet équilibre se déduit de celui de la section a.

e - Commentaires

A f_{CO_2} donnée, la différence de f_{O_2} entre l'association Hed 20 - And et Hed - And 20 est de l'ordre de 5 unités en log, (10^5), ce qui n'est pas négligeable. Cela nous donne une première idée des situations respectives de Costabonne et de Salau (figure 3). On peut aussi à partir de ces courbes mener un début de discussion sur les jeux associés de f_{O_2} et f_{CO_2} .

Sur la figure 3 on voit par exemple que si l'on veut que la courbe And 20 - Hed soit au dessus en f_{O_2} de la courbe du graphite, il ne faut pas, pour $T = 500^\circ C$, une f_{CO_2} supérieure à quelques centaines de bars.

En associant les figures 1 et 3, on peut chercher une courbe de la fig. 1 (And 20 - Hed) qui est au-dessus d'une courbe de la fig. 3 (pour le graphite) à la même f_{CO_2} . On voit que ce n'est possible que pour f_{CO_2} de quelques dizaines de bars, ce qui permet de préciser en retour nos estimations : P_f inférieur à 2000 bars et x_{CO_2} inférieur à 0.1 ce qui va dans le sens de ce que nous avons dit par ailleurs.

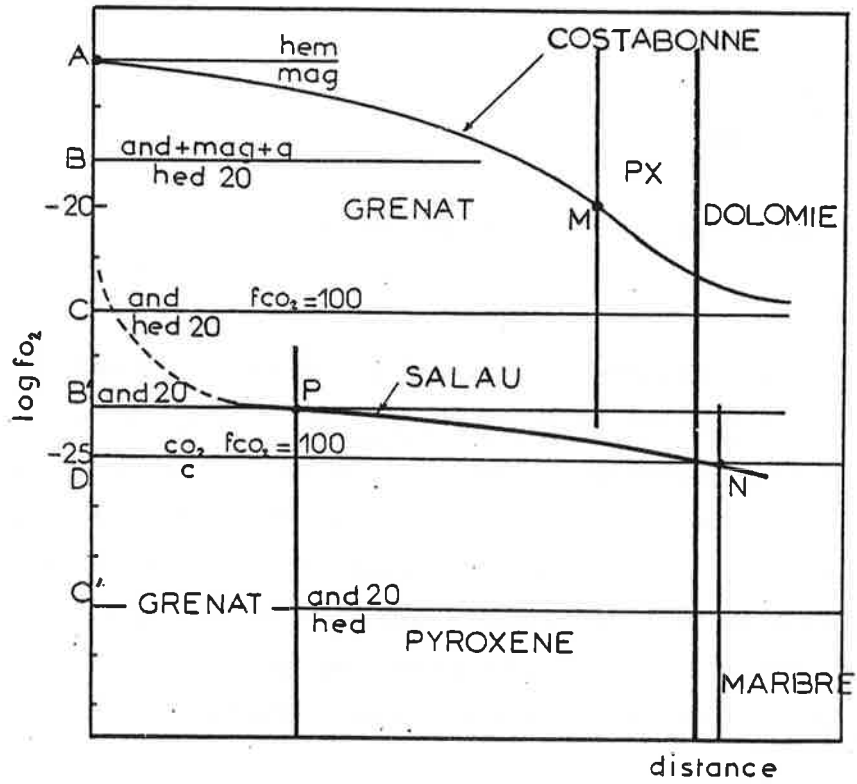


FIGURE 4

Niveaux et gradients de f_{O_2} hypothétiques dans les gisements de Salau et Costabonne.

Remarquons qu'aucune des courbes ne correspond à une réaction simple Hed = And (sans autre phase solide).

Remarquons que pour $\text{And} + \text{Q} + \text{CO}_2 = 2\text{Hed} + \text{Ca1} + 1/2 \text{O}_2$, on peut dire que

$$a_{\text{CaO}} < a_{\text{calcite}} / a_{\text{CaO}}$$

ce qui est probable (tandis que pour a_{SiO_2} on est sans doute plus près de a_{quartz} car le quartz peut apparaître en association avec grenat et pyroxène de façon précoce, suggérant que les fluides étaient au voisinage de sa saturation au moment du dépôt des premiers minéraux).

On voit que cela fait augmenter f_{O_2} (ceci peut aider à résoudre le problème du fait que la courbe du graphite en f_{O_2} est au-dessus de la courbe And20 - Hed...).

Au total on voit sur cet exemple qu'il est délicat de fixer une valeur de f_{CO_2} pour les calculs et qu'il faut au contraire imaginer des gradients associés des paramètres, ce qui est sans doute logique pour une zonation métasomatique. La non idéalité des pyroxènes et grenats calciques est faible (B.Wood, comm. pers.): sa prise en compte serait requise pour savoir si nos conclusions peuvent être maintenues.

f. Gradients de f_{O_2} .

Envisageons les variations possibles de f_{O_2} (donné par $\log f_{\text{O}_2}$) en fonction de la distance, pour les deux colonnes métasomatiques de Salau et Costabonne.

On a dessiné sur la figure 4 des segments de droite verticaux limitant les différentes zones et espaces en fonction de leurs épaisseurs respectives, la zone source étant quelquepart du côté de l'axe des ordonnées et l'encaissant de l'autre côté (entre le pyroxène et le marbre à Salau est la zone de marbre blanchi sans graphite).

On a dessiné différentes droites horizontales correspondant aux divers niveaux en f_{O_2} , la température choisie étant 500°C :

A : tampon hématite = magnétite

B et B' : tampon $3\text{And} + \text{mag} + 9\text{q} = 9\text{hed} + 2\text{O}_2$,

B pour and = hed20 et B' pour and20 = hed.

C et C' : tampon $\text{And} + \text{Q} + \text{CO}_2 = 2\text{Hed} + \text{Ca1} + 1/2 \text{O}_2$

pour $f_{\text{CO}_2} = 100b$, avec C pour And = hed20 et C' pour And 20 = Héd.

enfin,

D tampon $\text{C} + \text{CO}_2 = \text{CO}_2$ pour $f_{\text{CO}_2} = 100b$.

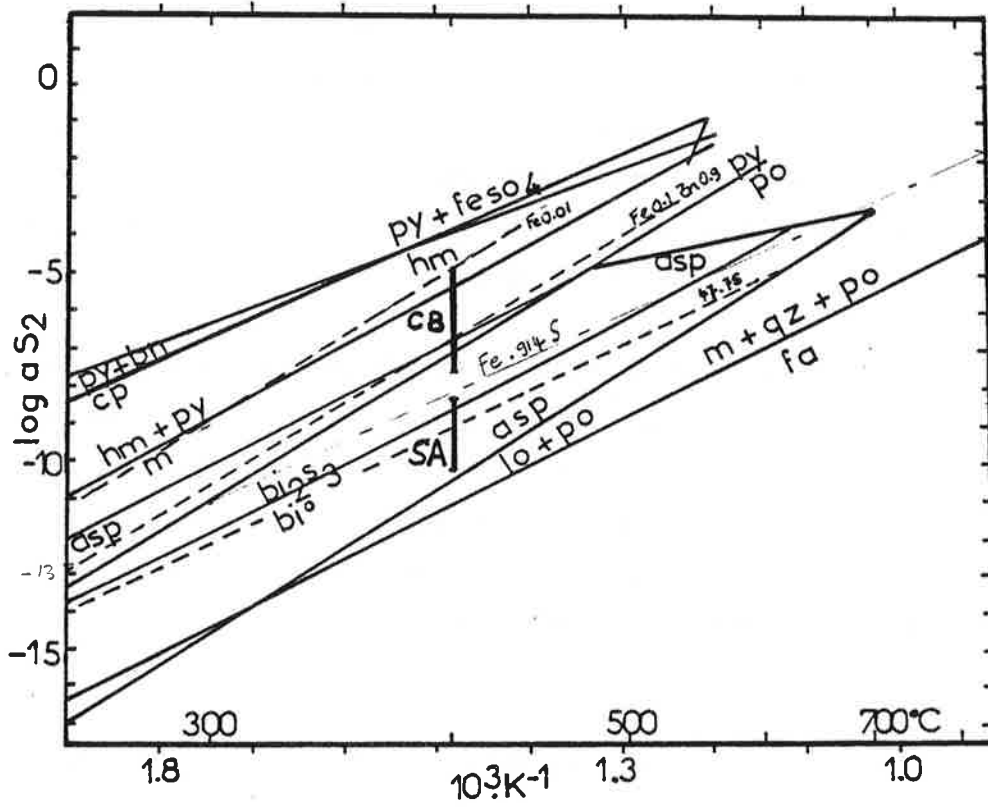


FIGURE 5

Fugacité de soufre dans les skarns de Salau et Costabonne.

Ceci étant posé on peut tracer très approximativement les courbes cherchées.

A Costabonne la courbe passe à proximité du point A à la source (présence occasionnelle dans les grenatites de magnétite, et, plus rarement d'hématite) et au point M à la limite grenat - pyroxène : ce point M a une ordonnée à l'intérieur du domaine limité par les horizontales issues de B et C.

A Salau la courbe passe à proximité du point N à la frontière du marbre et par le point P à la limite grenat - pyroxène : ce point a en principe une ordonnée à l'intérieur du domaine B' C'. On l'a ici mis en B' mais ce n'est pas exact car il n'y a pas de magnétite à Salau associée au grenat (la discussion complète des ordonnées des points P et N par rapport à B' C' et D n'a pas été menée: elle devra associer tous les paramètres).

Au delà de P la situation est peut-être plus oxydante vers la source si l'on suppose par exemple une similitude entre les fluides à la source à Salau et Costabonne (courbe en pointillé).

Au total on voit surtout la différence des niveaux de fO_2 , l'aspect gradient n'étant pas nettement différencié.

2 - ETATS DE FUGACITE EN SOUFRE DES SKARNS DE COSTABONNE ET SALAU

Les situations des deux gisements peuvent être déterminées dans un diagramme T - fS_2 en tenant compte de l'ensemble des minéraux opaques (fig. 5). Les paragénèses sont décrites dans Soler (1977) et Guy (1979).

a) A Salau, l'on a noté, lors de la phase d'altération, la présence de pyrrhotite. Le bismuth natif et la bismuthinite ont été rencontrés. L'arséno-pyrite s'observe dans certains cas particuliers. Ces divers minéraux ne sont pas contemporains: on utilise ici simplement leur existence pour fixer diverses limites sur le diagramme.

Ainsi l'on est limité du côté des hautes valeurs de fS_2 par la réaction pyrrhotite + S_2 = pyrite, et du côté des basses valeurs de fS_2 par la réaction arsenopyrite = loellingite + pyrrhotite + S_2 .

La composition de la pyrrhotite de Salau a été trouvée uniforme et égale à Fe 0.914 S. Ceci signifie soit que le trajet de refroidissement est resté sur la droite $fS_2 - T$ correspondante (voir Barnes) soit que cette valeur corresponde à un rééquilibrage de la pyrrhotite avec de la pyrite à $T = 250 - 300^\circ\text{C}$ (de la pyrite est trouvée tardivement, et les températures isotopiques sont d'ailleurs plutôt basses; cependant cette pyrite est rare).

b) A Costabonne on est franchement dans le domaine de la pyrite avec présence locale de chalcopyrite, pyrrhotite, magnétite (et hématite avec ou non magnétite à un stade antérieur). On est limité du côté des hautes valeurs de fS_2 par les réactions:



et $\text{chalcopyrite} + S_2 = \text{pyrite} + \text{bornite}$

et du côté des basses valeurs par la réaction $\text{bismuthinite} = \text{bismuth} + S_2$.

La composition de la sphalérite Fe 0.1 Zn 0.9 S définit une courbe $fS_2 - T$ à la bordure Py - Po. Certaines compositions plus pauvres en fer correspondent peut-être à une augmentation de fS_2 .

Tout ceci permet d'être assez sûr en termes de contrastes d'états de fugacité en soufre entre les deux gisements : celui-ci est plus haut à Costabonne qu'à Salau (intermédiaire à haut à Costabonne, bas à Salau, bien dans le domaine de la pyrrhotite). Il faut aussi replacer tout cela dans un contexte de fluides à température décroissante. D'après les figures précédentes, on peut aussi conclure que Salau et Costabonne montrent des différences significatives de degrés d'oxydation à Costabonne : on voit au total qu'un niveau d'oxydation relativement élevé et un niveau de sulfuration relativement élevé sont liés à Costabonne, et le contraire à Salau, en accord avec la généralisation proposée par MEYER et HEMLEY (1967).

Les parties 1 et 2 ont bénéficié des remarques de M.T. Einaudi (Stanford).

3. APPROCHES EXPERIMENTALES

Pendant quelques années, j'ai travaillé en collaboration avec Alain Baumer et Raoul Caruba du Département Géologie - Géochimie de l'Université de Nice (directeur Y. Bottinga).

On trouvera ici deux textes: le premier, intitulé "Etude expérimentale des transformations hydrothermales scheelite = ferberite: premiers résultats" a été publié au Bulletin de Minéralogie (A. Baumer, R. Caruba et B. Guy).

Le second, intitulé "Apatite et minéraux de tungstène (scheelite et ferberite): une étude préliminaire de leur association par synthèse hydrothermale" a été publié dans Neues Jahrbuch für Mineralogie Mitteilungen (A. Baumer, R. Caruba et B. Guy).

Ces travaux ont été financés par le CNRS (ATP Géochimie).

3.1. ETUDE EXPERIMENTALE DES TRANSFORMATIONS HYDROTHERMALES
SCHEELITE = FERBERITE: PREMIERS RESULTATS

Bull. Minéral.
(1985), 108, 15-20

**Experimental study of hydrothermal transformations
scheelite \rightleftharpoons ferberite : preliminary results**

by ALAIN BAUMER*, RAOUL CARUBA* and BERNARD GUY**

* Laboratoire de Géologie-Géochimie, E.R.A. C.N.R.S. 888,
Faculté des Sciences et Techniques, Parc Valrose, 06034 Nice Cedex, France.

** Département Géologie, U.A. C.N.R.S. "Métallogénie et Pétrologie",
Ecole des Mines, 158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex, France.

Abstract. — Tungsten minerals scheelite CaWO_4 and ferberite FeWO_4 (or wolframite $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) are met in nature in different contexts. They may also form by the alteration of each other. We have studied this type of reaction experimentally, by reacting a solution containing iron or calcium (and the components which are likely to be present in hydrothermal solutions) with scheelite or ferberite crystals. The conditions are 600°C , 10^8 Pa and the duration of experiments is 72 h. We have reached the following semi-quantitative conclusions: the stability of scheelite is increased by the increase of the Ca/Fe ratio, the amount of CO_3^{2-} or Na^+ ions (basicity of pH), whereas F^- , SO_4^{2-} (acidity of pH) have an opposite effect. The dissociation constants of the three minerals scheelite, ferberite and huebnerite are of the same order of magnitude in Cl systems and the Ca/Fe ratio for the equilibrium scheelite \rightleftharpoons ferberite in these conditions may be estimated to be around 1/2.

Key words: scheelite, ferberite, transformations, experimental studies, hydrothermal conditions.

Étude expérimentale des transformations hydrothermales scheelite \rightleftharpoons ferberite : premiers résultats.

Résumé. — Les minéraux de tungstène scheelite CaWO_4 et ferberite FeWO_4 (ou wolframite $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$) se rencontrent dans la nature dans des contextes différents. Ils peuvent aussi se former par altération mutuelle l'un de l'autre. Nous avons étudié expérimentalement ce type de réaction en faisant agir (à 600°C , 10^8 Pa et pendant 72 h) sur de la scheelite ou de la ferberite des solutions riches en fer ou calcium et contenant divers constituants que l'on rencontre habituellement dans les solutions hydrothermales. Nous avons mis en évidence, de façon semi-quantitative, que l'augmentation du rapport Ca/Fe, de la quantité d'ions CO_3^{2-} ou Na^+ (basicité du pH) étendent le champ de stabilité de la scheelite, tandis que la présence de F^- , SO_4^{2-} (acidité du pH) avaient l'effet contraire. Les constantes de dissociation des trois minéraux scheelite, ferberite et huebnerite sont du même ordre de grandeur en milieu contenant uniquement Cl et le rapport Ca/Fe de l'équilibre scheelite \rightleftharpoons ferberite dans ces conditions peut être estimé de l'ordre de 1/2.

Mots-clés: scheelite, ferberite, transformations, expérience, condition hydrothermale.

1. - INTRODUCTION

Most tungsten deposits have a hydrothermal origin (Burnol *et al.*, 1978) and show a multi-stage evolution: tungsten minerals scheelite CaWO_4 or wolframite $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ may form initially and be converted to wolframite or scheelite respectively later in the development of the deposit (*e.g.* Krauskopf, 1977; Kelly and Rye, 1979; Ramboz, 1980; Burnol *et al.*, 1980). We have met numerous examples and undertook an experimental study in order to estimate the chemical parameters which are responsible for the observed reactions. The paragenesis with scheelite and those with wolframite are met in nature in different contexts — namely skarns, and veins and greisens — (*e.g.* Burnol

et al., 1978; Guy, 1980; Einaudi *et al.*, 1981) and the experimental results may also help to understand the different occurrences.

2. - EXPERIMENTAL METHOD

The starting materials were scheelite (CaWO_4) or ferberite (FeWO_4) prepared by hydrothermal synthesis according to the method of Caruba and Baumer (1980), Caruba *et al.* (1982a, 1982b, 1983). The crystals are euhedral and have a maximum size of $30\ \mu\text{m}$ for scheelite and $500\ \mu\text{m}$ for ferberite. In order to achieve the reactions that have been mentioned above, scheelite or ferberite crystals are mixed with iron or calcium bearing compounds: the mixture is then crushed and 40 mg are put in a gold capsule with $40\ \mu\text{l}$

A. BAUMER, R. CARUBA, B. GUY

water. The capsule is then welded shut and put in an autoclave. The pressure (10^6 Pa) is established before the temperature is increased up to 600°C , a value chosen for convenience (the equilibrium is then reached more rapidly: the duration of experiment is 72 hours). This temperature lies on the higher side of the interval that may be inferred from natural data (300 - 600°C); our study is only semi-quantitative at the moment (for the conditions of formation one may refer to the already mentioned papers and also to Barnes, 1979). At the end of the experiment the autoclave is quenched, the capsule opened (pH is measured with indicator paper) and the solid phases identified by X-ray diffraction (Seeman Boling Camera); in some of the experiments the phases were studied by scanning electron microscope.

3. - CHOICE OF COMPOUNDS

The compounds carrying calcium and iron or manganese are chosen so that the elements involved are those encountered in normal natural hydrothermal solutions. Several studies, particularly fluid inclusion studies (see above) show that these brines are chloride solutions (presence of NaCl) and, depending on the situation, carbon dioxide, sulfur or fluorine may also be present. Thus the starting compounds were: FeCO_3 , $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for iron, CaCO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaF_2 for calcium, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and MnF_2 for manganese. After addition of water and increase of temperature and pressure, a hydrothermal solution containing Ca, Fe, Cl, CO_2 , F is thus produced and reacts with scheelite or ferberite.

4. - RESULTS

In order to better determine the parameters controlling the equilibrium scheelite-ferberite and to avoid problems of metastability, the equilibrium has been reversed *i.e.* the scheelite \rightarrow ferberite and ferberite \rightarrow scheelite reactions have been performed. Some experiments of simultaneous synthesis of both minerals are presented later.

The nature and the proportions of the starting compounds were modified so as to qualitatively explore their role upon the transformations. The

results of the experiments are listed in tables I, II and III with the indication of the solid compounds before and after the reaction, and the pH, between brackets: acid (A), basic (B) or neutral (N). The proportions of the starting compounds are known, but proportions of products were not determined after quenching. The composition of the solid phases has not been determined at this stage of the study: very little iron or manganese is known to enter scheelite, so as for calcium in wolframite (Hsu, 1981); and as ferberite-huebnerite solid solution is concerned, we have always introduced iron and manganese separately.

a) Transformations scheelite-ferberite, or huebnerite

In pure chloride system (with $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, without Na), the transformation of scheelite into ferberite may occur with sufficient iron in the capsule. In all cases the pH at the end of the experiment is acid. The results are given in table I (exp. a.1 to a.8).

With manganese ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), the transformation into huebnerite may be observed (exp. a.9 to a.11, table I); pH is neutral (scheelite + huebnerite) or acid (huebnerite). In a system containing only sulfates, the appearance of ferberite or huebnerite is observed and also of anhydrite which is then a new phase of the paragenesis. With enough $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MnSO_4 may also appear (exp. b.1 to b.3, table I); pH is acid.

In a system containing fluorine (with MnF_2), experiments c.1 and c.2 (Table I) have been done: huebnerite may appear. Lastly, in a system containing only carbonates (addition of FeCO_3) scheelite is stable, in contrast with the foregoing experiments and magnetite appears according to reactions d.1 and d.2; pH is neutral.

b) Transformations ferberite-scheelite

In chloride bearing system ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ferberite may transform to scheelite by addition of calcium (experiments a'.1 to a'.4, table II); pH is acid. In carbonate bearing system (CaCO_3), as with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, destabilisation of ferberite is

EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROTHERMAL TRANSFORMATIONS SCHEELITE = FERBERITE

Reactants				Products
	CaWO ₄	CaCl ₂ · 2H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	
a-1.	1	1	1	scheelite (A)
a-2.	1	1	1.5	scheelite (A)
a-3.	1	1	1.8	scheelite (A)
a-4.	1	1	2	scheelite + ferberite (A)
a-5.	1	1	7	ferberite (A)
a-6.	1	0	1	scheelite + ferberite (A)
a-7.	1	0	2	scheelite + ferberite (A)
a-8.	1	0	3	ferberite (A)
	CaWO ₄	MnCl ₂ · 4H ₂ O		
a-9.	1	1		scheelite + huebnerite (N)
a-10.	1	2		scheelite + huebnerite (N)
a-11.	1	3		huebnerite (A)
	CaWO ₄	FeSO ₄ · 4H ₂ O	MnSO ₄ · H ₂ O	
b-1.	1	1	0	ferberite + anhydrite (A)
b-2.	1	0	1	scheelite + huebnerite + anhydrite (A)
b-3.	1	0	2	huebnerite + anhydrite + MnSO ₄ (A)
	CaWO ₄	MnF ₂		
c-1.	1	1		scheelite + huebnerite + MnF ₂ (N)
c-2.	1	2		huebnerite + fluorite + MnF ₂ (N)
	CaWO ₄	FeCO ₃		
d-1.	1	1		scheelite + magnetite (N)
d-2.	1	2		scheelite + magnetite + siderite (N)

TABLE I. — *Experimental transformations scheelite-ferberite.*
Transformations expérimentales scheelite-ferberite.

also possible and magnetite is formed in addition to scheelite (exp. d'.1 to d'.4, table II). In this case pH is neutral to basic. In fluorine bearing system (with CaF₂), ferberite does not destabilise and an association with fluorite is obtained (experiments c'.1 to c'.4, table II); pH is neutral.

c) Synthesis of scheelite and ferberite

These have been completed by the addition of iron and calcium chlorides and Na₂WO₄ · 2H₂O or H₂WO₄ to the capsule; the results are given in table III (exp. a''.1 to a''.8); pH is acid except for exp. a''.2. In experiments a''.1 to 4,

Reactants				Products
	FeWO ₄	CaCl ₂ · 2H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	
a'.1.	1	1	0	scheelite + ferberite (A)
a'.2.	1	2	0	scheelite + ferberite (A)
a'.3.	1	2.5	1	scheelite (A)
a'.4.	1	3	0	scheelite (A)
	FeWO ₄	CaF ₂		
c'.1.	1	1		ferberite + fluorite (N)
c'.2.	1	2		ferberite + fluorite (N)
c'.3.	1	1 + NaCl		ferberite + fluorite (N)
c'.4.	1	1 + (HCl, NaCl) 1N		ferberite + fluorite (A)
	FeWO ₄	CaCO ₃		
d'.1.	1	0.5		scheelite + ferberite + magnetite (N)
d'.2.	1	1		scheelite + magnetite (N)
d'.3.	1	2		scheelite + magnetite + calcite (N)
d'.4.	FeWO ₄	Ca(OH) ₂		scheelite + magnetite (B)

TABLE II. — *Experimental transformations ferberite-scheelite.*
Transformations expérimentales ferberite-scheelite.

A. BAUMER, R. CARUBA, B. GUY

	Reactants				Products
	CaCl ₂ ·2H ₂ O	FeCl ₂ ·4H ₂ O	H ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	
a ^h .1.	1	1	2	0	WO ₃ (A)
a ^h .2.	1	1	0	2	scheelite + ferberite (N)
a ^h .3.	1	3	0	2	scheelite + ferberite (A)
a ^h .4.	1	7	0	2	scheelite + ferberite (A)
a ^h .5.	2	1	0	2	scheelite + ferberite (A)
a ^h .6.	2.25	1	0	2	scheelite + ferberite (A)
a ^h .7.	2.50	1	0	2	scheelite (A)
a ^h .8.	3	1	0	2	scheelite (A)
	CaCO ₃	FeCO ₃	H ₂ WO ₄	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	
d ^h .1.	1	1	2	0	scheelite + ferberite (N)
d ^h .2.	2	1	2	0	scheelite + magnetite + siderite (N)
d ^h .3.	1	1	0	1	scheelite + magnetite (B)
d ^h .4.	1	1	0	2	scheelite + magnetite (B)

TABLE III. — *Synthesis of scheelite and ferberite.*
Synthèses de scheelite et ferberite.

iron and calcium carbonates were used. An assemblage of scheelite and magnetite is again obtained (cf. exp. d.1, d.2, d'.1 to 3); pH is neutral to basic.

5. - DISCUSSION

a) Semi-quantitative indications of the concentrations in solutions

Simple calculations on the quantities of the compounds which are involved in the experiments allow us to estimate the orders of magnitude of the concentrations: for instance XCO₂ (exp. d.1) of about 4.5 · 10⁻²; Cl⁻ (exp. a.1): 2.7 moles per liter; salinity (exp. c'.3): 13 % weight NaCl; Ca concentration: from a few tens of ppm (exp. c'.1) to a few tens of thousands of ppm (exp. a'.4) — for estimating Ca concentrations, use has been made of fluorite solubility data (Richardson and Holland, 1979) —, giving values in accordance with measurements obtained on natural data.

b) Destabilization of scheelite or wolframite: generalities

The association of scheelite and wolframite buffers the ratio of activities of calcium and iron in the solution: CaWO₄ + Fe (in solution) = FeWO₄ + Ca (in solution) which leads to:

$$a_{\text{Ca in sol.}} / a_{\text{Fe in sol.}} = \text{constant for given T and P.}$$

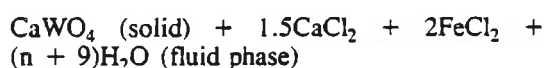
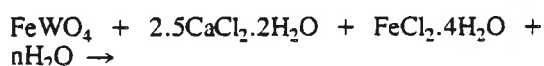
Several authors (Kolonin *et al.*, 1975; Horner, 1979) have proposed that Ca/Fe concentration ratio was responsible for the stability boundaries of these minerals, but one must notice that the ratio of activities is not merely equal to that ratio, because of the possible multiplicity of species as well as of a non ideal behaviour. Ionic strength and pH especially play an important role: these two parameters are controlled by anions and cations present in the solution. On the whole the stability of scheelite and wolframite is governed by the association of several parameters (Ca/Fe ratio of the system, pH and so on). We will not discuss here the thermochemistry of the relevant equilibria in detail. However our semi-quantitative experiments for a great variety of chemical environments allow us to consider the importance of several factors.

c) Study of the Ca/Fe ratio for the equilibrium scheelite-ferberite in chloride system (exp. a.1 to 8 and a'.1 to 4)

The association of scheelite and ferberite in these experiments for several proportions of calcium and iron in the system makes us suspect metastability phenomena (the ratio should remain constant on the two phase scheelite ferberite boundary for given chemical conditions). However, by increasing by steps the added amounts of calcium and iron, we could estimate with some accuracy the ratio Ca/Fe (total concentrations) corresponding to the scheelite-wolframite equilibrium. The solubilities of these minerals in similar chloride solutions are indeed very small

EXPERIMENTAL STUDY OF HYDROTHERMAL TRANSFORMATIONS SCHEELITE \rightleftharpoons FERBERITE

(Foster, 1977 ; Horner, 1979), and we can calculate the Ca/Fe ratio in the case where only one tungsten mineral is present : we assume that all tungsten is within the product mineral ; by subtracting the quantities of Ca and Fe needed for mineral stoichiometry from the input amounts, the Ca/Fe ratio in the solution may be approximated. For example a'.3 experiment may be understood as follows :



which leads to Ca / Fe (fluid phase) = 0.75.

On the basis of experiments a and a', we can estimate that the Ca/Fe ratio needed to equilibrate scheelite and ferberite lies around 1/2 (between 0.5 and 0.56).

In the same kind of experiments for manganese (exp. a.9 to 11), one can see that manganese shows roughly the same behaviour as iron and the ratio Ca/Mn for the equilibrium scheelite = huebnerite must also be around 0.5.

This relationship shows that the dissociation constants for scheelite, ferberite and huebnerite K have the same magnitude in these Cl systems, and it can even roughly be concluded that $K_{\text{Ferb}} \approx 2K_{\text{Sch}}$ and $K_{\text{Hueb}} \approx 2K_{\text{Sch}}$. Krauskopf (1977) recalls the works by Khodakovskii and Mishin (1968) and Chernyshev and Ivanova (1969) : up to 350°C these constants are different to one another by several orders of magnitude, contrary to what may be inferred from our experiments.

d) Roles of CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} anions, of Na^+ cation and of pH

With identical amounts of iron or calcium in the capsule, the results differ according to the other associated elements, and the role of anions and other cations is thus indicated.

In experiments with carbonates (exp. d.1 and d.2 and d'.1 to 3) scheelite destabilises less easily and ferberite more easily (compare for instance exp. a'.1, a'.2 and d'.1, d'.2). We cannot calculate here the ratio Ca/Fe for the equilibrium but we can see that, on the whole, the stability field of scheelite is increased. With

Na^+ the stability field of scheelite is also increased, a fact which is clearly shown by experiments d''.1 and d''.4. The Ca/Fe ratio for the equilibrium scheelite - ferberite is about 0.2 (compared to 0.5 in the first experiments without Na, cf. above). In contrast, in fluorine-rich systems (compare c'.1-c'.2 and a'.1-a'.2), as in sulfate bearing system (compare a.6 to b.1 and b.2), the stability fields of ferberite and huebnerite are increased with respect to scheelite. This may in part be explained by the possible existence of Ca-F and Ca-SO₄ complexes (Richardson and Holland, 1979 ; Usdowski, 1975).

These experiments may also be simply expressed by the effect of pH. We find here the same results as obtained by other authors (Gundlach and Thormann, 1960 ; Kolonin and Shironosova, 1963) according to whom scheelite is stable for more basic pH than ferberite (for instance compare the pH in experiments with carbonates and those with fluorine).

6. - RELATIONS WITH OBSERVATIONAL DATA, CONCLUSIONS

Natural solutions would contain mixtures of the different components Cl, Na, CO₂, S, F, which have been somewhat arbitrarily studied independently here. So far as these components have independent behaviour in the solution, our experiments allow us to trace their respective roles. We have established an increase of the scheelite stability field with an increase in the Ca/Fe ratio and the concentration of CO_3^{--} or Na^+ ions (basicity of pH), whereas F^- , SO_4^{--} (acidity of pH) have an opposite effect.

Scheelite and wolframite are met in two different types of environments : rather carbonate and calcium rich, basic, F poor (skarns), or rather carbonate poor, more acidic and F rich (veins and greisens). Burt (1978a) has already made a comment about this duality, and stressed the exchange reaction $\text{FeWO}_4 + \text{CaCO}_3 = \text{FeCO}_3 + \text{CaWO}_4$: this is responsible for the incompatibility wolframite- calcite. In the presence of a high chemical potential of fluorine, scheelite (and an iron rich mineral) break down into fluorite + ferberite (Burt, 1978b, 1981). In our experiments we find the associations scheelite - fluorite which also occur in nature and are characteristic of different chemical contexts (with no bearing on calcium and iron availabilities : in

A. BAUMER, R. CARUBA, B. GUY

iron poor skarns scheelite and fluorite may be associated).

Scheelite \rightarrow ferberite and ferberite \rightarrow scheelite transformations may also be induced by such chemical evolutions as indicated above, in addition to likely P and T influences not considered here.

On the basis of this preliminary work, we intend to pursue by measuring fluid compositions and computing mineral-fluid equilibria.

This work has received financial support from CNRS (ATP Géochimie Métallogénie). We have had fruitful discussions with MM. Baronnat, Garcia and Raimbault that we thank here, so as M. Morin for his technical assistance.

Reçu le 23 février 1984

Accepté le 10 octobre 1984

REFERENCES

- BARNES, H.L. (1979). — Geochemistry of hydrothermal ore deposits, J. Wiley & sons, 798 p.
- BURNOL, L., GEFFROY, J. et SOLER, P. (1978). — Le tungstène, ses principaux types de gisement. *Chron. Rech. Min.*, n° 441 et 443, 27-43 et 27-44.
- BURNOL, L., PERONNE, Y. et DE VAUCORBEIL, H. (1980). — La coupole cachée de leucogranite de Neuf-Jours (Corrèze) et les minéralisations en tungstène associées. *Chron. Rech. Min.*, 455, 93-116.
- BURT, D. (1978a). — Mineral stabilities in the system Ca-Fe-W-O-C-F in skarns, veins and greisens. *Econ. Geol.*, 66, (6), 978.
- BURT, D. (1978b). — Wolframite-scheelite equilibria involving fluorine, phosphorus and sulfur. *Geol. Soc. Amer.*, Abstracts with Programs, 10, (7), 375.
- BURT, D. (1981). — Acidity-salinity diagrams, application to Greisen and Porphyry deposits. *Econ. Geol.*, 76, 832-843.
- CARUBA, R. et BAUMER, A. (1980). — Méthode d'obtention de minéraux de tungstène (huebnérite, ferberite et scheelite). 8^e R.A.S.T.*, p. 83.
- CARUBA, R., BAUMER, A., GUILLEN, R. et REGNARD, J.R. (1982a). — Synthèse hydrothermale, morphologie et caractérisation par spectroscopie Mössbauer de cristaux de ferberite et huebnérite. *Bull. Minéral.*, 105, 246-252.
- CARUBA, R., CALAS, G., COTTRANT, J.F. et IACCONI, P. (1982b). — Fluorescence thermoluminescence and E.P.R. characterisation of hydrothermal R.E.E. doped scheelites. Intern. Mineral. Assoc., 13th General Meeting, Varna (Bulgaria).
- CARUBA, R., IACCONI, P., COTTRANT, J.F. et CALAS, G. (1983). — Rare earth cristallography of hydrothermal synthetic scheelite. *Phys. Chem. Miner.*, 10, 1-19.
- CHERNYSHEV, and IVANOVA (1969). — Solubility products of solid phases with varying compositions and their geochemical importance. *Geokhimiya*, 565-570.
- EINAUDI, M.T., MEINERT, L.D. and NEWBERRY, R.J. (1981). — Skarn deposits. *Econ. Geol.*, 75th Anniversary Volume, 317-391.
- FOSTER, R.P. (1977). — Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions. *Chem. Geol.*, 20, 27-43.
- GUNDLACH, H. & THORMANN, W. (1960). — Versuch einer Deutung der Entstehung von Wolfram und Zinnlagerstätten. *Zeit. Deut. Geol. Gesel.*, 112-1, 1-35.
- GUY, B. (1980). — Etude géologique et pétrologique du gisement de Costabonne. Mémoire du BRGM n° 99, ch. 5, 236-250 ; Conditions d'apparition de la scheelite dans les skarns de Costabonne. *Mémoire du BRGM n° 99*, ch. 11, 303-306.
- HORNER, C. (1979). — Solubility and hydrolysis of FeWO_4 and MnWO_4 in the 25-300°C range the zonation of wolframite. *Chem. Geol.*, 27, 85-97.
- HSU, L.C. (1981). — Phase relations of some tungstate minerals under hydrothermal conditions. *Amer. Miner.*, 66, 298-308.
- KELLY, W.C. and RYE, O.R. (1979). — Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. *Econ. Geol.*, 74, 8, 1721-1822.
- KHODAKOVSKII, I.L. and MISHIN, I.V. (1968). — On the solubility products of calcium molybdate and calcium tungstate. *Geol. Rudn. Mestoroshd.*, 10, 5, 51-62.
- KOLONIN, G.R. and SHIRONOSOVA, G.P. (1963). — Mode of origin of ferberite, tungstenite and iron minerals according to thermodynamic data. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 193, 4, 146-149.
- KOLONIN, G.R., SHIRONOSOVA, G.P. and LAPTEV, Yu. V. (1975). — Experimental checking of thermodynamic diagrams of the stability of W, Mo, and Bi minerals under hydrothermal conditions. *Fortschrit. Miner.*, 52, 161-167.
- KRAUSKOPF, K.B. (1977). — Tungsten (Wolfram), Handbook of Geochemistry, K.H. Wedepohl executive ed., Springer Verlag, p. 74-B-1 to 74-O-3.
- RAMBOZ, C. (1980). — Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du Massif-Central (France). Thèse Doct. 3^e cycle, INPL, 278 p.
- RICHARDSON, C.K. and HOLLAND, H.D. (1979). — The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study. *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43, 1313-1325.
- USDOWSKI, H.E. (1975). — Calcium, in Handbook of Geochemistry, K.H. Wedepohl editor, Springer Verlag, pp. 20-H-1 - 20-H-7.

3.2. APATITE ET MINERAUX DE TUNGSTENE (SCHEELITE ET FERBERITE):
UNE ETUDE PRELIMINAIRE DE LEUR ASSOCIATION PAR SYNTHÈSE HYDROTHERMALE

Apatite and tungsten minerals (scheelite and ferberite):
A preliminary study of their association by hydrothermal
synthesis

By Alain Baumer, Raoul Caruba, Nice, and Bernard Guy, Saint Etienne

With 2 tables in the text

BAUMER, A., CARUBA, R. & GUY, B.: Apatite and tungsten minerals (scheelite and ferberite): A preliminary study of their association by hydrothermal synthesis. - N. Jb. Miner. Mh., 1985, H. 4, 171-178, Stuttgart 1985.

Abstract: Apatite is a common mineral in tungsten deposits. It is found with scheelite in skarns and stratabound - calc-silicate gneiss hosted - deposits, and with ferberite (\pm scheelite) in quartz veins and greisens. A hydrothermal study was undertaken at 600 °C, 10^8 Pa to appreciate qualitatively the role of chemical parameters upon the association of apatite with tungsten minerals: In the compositions studied in the general system $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{FeO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{Cl}_2-\text{F}_2$ only apatite was encountered for the most acidic pH; at acidic to neutral pH apatite is found together with ferberite, and at neutral to basic pH with scheelite; at most basic pH, scheelite remains alone. Acidity is enhanced by F^- , WO_3 , basicity by OH^- , CO_3^{--} , Na^+ . The equilibrium ratio W/P for the association scheelite-apatite is lower than one, expressing that scheelite is less soluble than apatite: If calcium is inert, it is taken more readily by the first of these minerals.

In parallel, the composition of apatite is dependent upon pH and the nature of the ions present: In a chlorine medium OH-apatite is stable for basic to neutral pH, Cl-apatite for acidic to neutral pH. In chlorine and fluorine rich medium the apatite is preferentially a F-apatite. These results show agreement with observational data.

Key words: Scheelite, ferberite, apatite, co-precipitation, pH, hydrothermal synthesis, stability, tungsten deposit.

Introduction

Apatite is a common mineral in tungsten deposits, quartz wolframite veins, skarns, and scheelite deposits in calc-silicate gneisses (BURNOL et al., 1978), although it is not always noted. In quartz wolframite deposits, KELLY & RYE (1979) and RAMBOZ (1980) for instance describe some wolframite and apatite associations with other minerals such as quartz, sulfides, other silicates (particularly muscovite) and even scheelite. In scheelite skarns apatite is present (PHAN, 1969; EINAUDI et al., 1981); it is met with early silicates (garnets, pyroxenes)

and also in alteration of primary parageneses, associated with quartz, scheelite and sulfides, in geodes or interstices (e. g. GUITARD & LAFFITTE, 1960). In strata-bound calc-silicate gneisses apatite is also encountered with scheelite, quartz, diopside and sulfides (SONNET & VERKAEREN, 1982).

This widespread association of apatite with tungsten minerals induced some authors (BRIL & RAMBOZ, 1982) to suggest that tungsten is transported as phosphotungstic complexes.

This experimental study has been performed in order to estimate the chemical parameters responsible of the observed reactions.

Experimental method

The starting materials were various compounds of iron, calcium, tungsten and phosphorous: The mixture was crushed and 40 mg were welded into a gold capsule with 40 μ l water and heated in an autoclave (alloy PER 41). The water pressure (10^8 Pa) was established before raising the temperature up to 600 °C to reach the equilibrium more readily. The duration of the experiment was generally 72 hours; for a few experiments it has been 150 hours. The absence of any change in the observed paragenesis suggests attainment of equilibrium for the ordinary experiments. The chosen temperature (600 °C) lies on the high side of the interval that may be inferred from natural data (300–600 °C). This study is only semi-quantitative at the moment (for the condition of formation one may refer to the already mentioned papers and also to BARNES, 1979) and we did not either control the oxygen nor the anion activities. At the end of the experiment, the autoclave is cooled down by quenching, then the capsule is opened (pH is measured with indicator paper) and the solid phases are carefully rinsed with water. This explains the disappearance of some phases such as NaCl or Na₂CO₃ in the results. The insoluble product was then identified by X-ray diffraction [CoK α_1 anticathode; use was also made of a Seeman-Bohlin camera to measure accurately the (a) parameters in order to check the purity of the apatites]; in some of the experiments an I. R. spectroscopy study was made with a Beckmann 4250; this method allows a better detection of OH and CO₃ absorption in the apatites.

Choice of compounds

The compounds carrying calcium, tungsten and phosphorus are chosen so that the elements involved are those encountered in usual hydrothermal solutions which formed tungsten and hydrothermal deposits. Several studies, particularly fluid inclusions studies (cf. supra) show that these brines are chloride solutions (presence of NaCl) with more or less fluorine, and, depending on the cases, carbon dioxide is more or less important. So the chosen starting compounds were: FeCO₃, FeCl₂ · 4H₂O for iron, CaCO₃, CaCl₂ · 2H₂O, Ca(OH)₂,

Table 1. Experimental co-precipitations of scheelite and apatite crystals in several chemical situations. Numbers give molar proportions of starting compounds. For pH: acid (A): $2 \leq \text{pH} \leq 5$; basic (B): $8 \leq \text{pH} \leq 9$. In the experiments where Cl-apatite + WO_3 have been obtained, pH is ≤ 1 .

Reactants					Products
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	Ca(OH) ₂	H ₂ WO ₄		
1. 3	1	0	0		OH-apatite + scheelite (N)
2. 3	1	2	0		OH-apatite + scheelite (B)
3. 3	3	0	0		Na ₂ WO ₄ + scheelite (B)
4. 3	0	3	0		OH-apatite + scheelite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	Ca(OH) ₂		
5. 3	2	1	0		OH-apatite + scheelite (N)
6. 3	2	5	0		Na ₂ WO ₄ + scheelite (B)
7. 3	2	1	1		OH-apatite + scheelite (B)
8. 3	3	1	0		OH-apatite + scheelite (B)
9. 3	3	1.5	0		OH-apatite + scheelite (B)
10. 3	3	2	0		OH-apatite + scheelite (B)
11. 3	3	2.5	0		Na ₂ WO ₄ + scheelite (B)
12. 3	3	3	0		Na ₂ WO ₄ + scheelite (B)
13. 3	5	1	0		OH-apatite + scheelite + calcite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	H ₂ WO ₄			
14. 3	3	1			OH-apatite + scheelite (N)
15. 3	3	1.5			OH-apatite + scheelite (N)
16. 3	3	2			scheelite (N)
17. 3	3	2.5			scheelite (N)
18. 3	3	3			WO ₃ + scheelite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	Ca(OH) ₂	WO ₃		
19. 3	2	1	1		OH-apatite + scheelite (N)
20. 3	5	0	1		OH-apatite + scheelite + calcite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCl ₂ · H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	H ₂ WO ₄		
21. 1	3	1	0		Cl-apatite + WO ₃ (A)
22. 3	3	0	1		Cl-apatite + WO ₃ (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaCl ₂ · H ₂ O	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	H ₂ WO ₄	
23. 3	1	2	1	0	Cl-apatite + scheelite + WO ₃ (A)
24. 3	2	1	1	0	OH-apatite + scheelite (B)
25. 3	1	2	0	0	Cl-apatite + scheelite + WO ₃ (A)
26. 3	2	1	0	1	Cl-apatite + scheelite (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaF ₂	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	H ₂ WO ₄	
27. 3	2	1	1	0	F-apatite + scheelite (N)
28. 3	2	1	0	1	F-apatite + scheelite + WO ₃ (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaCl ₂ · H ₂ O	CaF ₂	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	WO ₃
29. 3	2	0.5	0.5	1	F-apatite + scheelite (N)
30. 3	2	0.5	0.5	0	F-apatite + scheelite (A)

CaF₂ for calcium, H₂WO₄, Na₂WO₄ · 2H₂O, WO₃ for tungsten and only CaHPO₄ · 2H₂O (brushite) for phosphorus. The bottles containing CaCl₂ · 2H₂O and FeCl₂ · 4H₂O are kept in a Silicagel desiccator; weighing is done the most rapidly as possible and chlorides are prepared the last in order to avoid uncertainties. Some experiments have been done several times and we did not observe any change in the identified phases.

The influence of manganese on the assemblages has not been studied.

After the addition of water and an increase of temperature and pressure a hydrothermal solution containing Ca, Fe, W, F, Cl, CO₂, F and so on was thus prepared.

Results

The nature and proportions of the starting compounds have been modified so that their role upon the transformation could be explored qualitatively. The results of the experiments are listed in Tables 1 and 2 with the indication of the solid compounds before and after the reaction, and the pH, between brackets: acid, i. e. $2 < \text{pH} < 5$ (A), basic i. e. $8 < \text{pH} < 9$ (B) or neutral (N). In nature, scheelite and ferberite are found in two kinds of environments, skarns and quartz veins, respectively, so we have done two kinds of syntheses: a) scheelite + apatite; b) ferberite + apatite (\pm scheelite) (see also BAUMER et al., 1983 a and b, 1984).

a) Apatite-scheelite associations (Table 1)

The co-precipitations of scheelite and apatite have been obtained in the following environments classed according to the compounds associated to calcium: only phosphorus (exp. 1 to 4), carbonate (exp. 5 to 20), chlorine (exp. 21 and 22), carbonate and chlorine (exp. 23 to 26), carbonate and fluorine (exp. 27 and 28), then carbonate, chlorine and fluorine (exp. 29 and 30). In each type of experiment the tungsten has been added in various forms: Na₂WO₄ · 2H₂O, H₂WO₄ or WO₃, which produces different conditions of pH, and, in the case of Na₂WO₄, introduces some Na into the medium. We also tried various proportions of the starting materials in order to have different ratios W/P/Ca within a specific type of experiment.

In our experimental conditions, the co-precipitation apatite-scheelite is easy to obtain whatever the pH (acid, neutral or basic). Only in some experiments the simultaneous crystallization of these two phases has not been obtained: In basic medium (exp. 3, 6, 11, 12; Na or carbonate rich medium) the apatite may be absent just as in the experiments 16, 17 and 18. In acid and chlorinated medium, the scheelite may be missing (exp. 21 and 22) and we obtain the Cl-apatite + WO₃ association; for this experiment pH was lower than 1.

Table 2. Experimental co-precipitations of apatite, ferberite and scheelite crystals in several chemical situations. Numbers give molar proportions of starting compounds. For pH: acid (A): $2 \leq \text{pH} \leq 5$; basic (B): $8 \leq \text{pH} \leq 9$. In the experiments where Cl-apatite + WO_3 have been obtained pH is ≤ 1 .

Reactants							Products
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	FeCO ₃	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	H ₂ WO ₄		
1. 3	2	1	1	0	0		OH-apatite + ferberite + scheelite (B)
2. 3	2	1	0	1	0		OH-apatite + ferberite + scheelite (B)
3. 3	3	1	2	0	0		OH-apatite + ferberite + scheelite (N)
4. 3	3	1	0	2	0		OH-apatite + magnetite + scheelite (B)
5. 3	4	1	2	0	0		OH-apatite + magnetite + scheelite (N)
6. 3	4	1	0	0	2		OH-apatite + magnetite + scheelite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	Ca(OH) ₂	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	H ₂ WO ₄		
7. 3	2	1	1	0	0		Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
8. 3	2	1	0	1	0		OH, Cl-apatite + ferberite + scheelite (N)
9. 3	4	1	0	0	2		Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCl ₂ · 2H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O			
10. 3	1	1	1	0			Cl-apatite + WO ₃ (A)
11. 3	2	1	0	1			Cl-apatite + WO ₃ (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O			
12. 3	2	1	1	0			Cl-apatite + ferberite (A)
13. 3	2	1	0	1			OH-apatite + ferberite + scheelite (A)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaCl ₂ · 2H ₂ O	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O		
14. 3	2.5	0.5	1	1	0		Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
15. 3	2.5	0.5	1	2	0		Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
16. 3	2.5	0.5	1	0	1		Cl-apatite + ferberite + scheelite (N)
17. 3	2.5	0.5	1	0	2		OH-apatite + magnetite + scheelite (B)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaCl ₂ · 2H ₂ O	FeCO ₃	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	
18. 3	3	0	0	1	2	0	Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
19. 3	3	0	0	1	0	2	OH-apatite + magnetite + scheelite (B)
20. 3	3.5	0.5	1	1		H ₂ WO ₄	Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
21. 3	4	0	0	1		2H ₂ WO ₄	Cl-apatite + ferberite + scheelite (A)
22. 3	5	0	0	1		2H ₂ WO ₄	Cl-apatite + scheelite + magnetite (B)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaF ₂	FeCO ₃	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	WO ₃	H ₂ WO ₄	
23. 3	2.5	0.5	1	2	0	0	F-apatite + Na ₂ WO ₄ + scheelite (B)
24. 3	2.5	0.5	1	0	2	0	F-apatite + ferberite + scheelite (N)
25. 3	3.5	0.5	1	0	0	2	F-apatite + magnetite + scheelite (N)
CaHPO ₄ · 2H ₂ O	CaCO ₃	CaF ₂	FeCl ₂ · 4H ₂ O	WO ₃	2Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O		
26. 3	2.5	0.5	1	2	0		F-apatite + ferberite + scheelite (A)
27. 3	2.5	0.5	1	0	2		F-apatite + ferberite + scheelite (N)

When calcium introduced as calcite is in excess compared to the equimolar mixture of apatite and scheelite, the scheelite + apatite + calcite paragenesis is obtained (exp. 13 and 20).

b) Apatite-ferberite-scheelite association (Table 2)

Some co-precipitations of ferberite (\pm scheelite) and apatite have been obtained in various environments indicated in the previous paragraph, by introducing tungsten in various forms and by changing the ratios W/P/Ca: carbonated medium (exp. 1 to 6), chlorinated medium (exp. 7 to 11), carbonated and chlorinated (exp. 12 to 22), carbonated and fluorinated (exp. 23 to 25) and then carbonated, chlorinated and fluorinated medium (exp. 26 and 27).

In some experiments with neutral to basic pH (exp. 4, 5, 6, 17, 19, 22, 23 and 27) ferberite is not obtained, but magnetite associated with scheelite and apatite (cf. BAUMER et al., 1984). In experiment 12, with acid pH, there is no scheelite. At last in experiments 10 and 11 with acid pH apatite crystallizes as the only phase without scheelite or ferberite.

Chemical composition of apatite

Depending on the medium, apatite is an OH, F or Cl apatite. When there is no chlorine nor fluorine, an OH apatite is obtained. In a chlorine rich medium, Cl apatite is stable for acid to neutral pH (exp. I.21 to 23, I.25 and 26, II.7 and so on), OH apatite is stable for basic to neutral pH (I.24, II.13, 17 and 19) and we obtained an OH-Cl apatite for neutral pH (exp. II.8). In a fluorine rich medium, we get an F apatite for all pH (exp. I.23, 27 and 28) and this even if there is also Cl in the same atomic proportions (exp. II.24 to 27). In these cases Cl remains mainly in the fluid phase (cf. KORZHINSKII, 1981).

Discussion

Simple calculations on the quantities of the compounds which are involved in the experiments allow us to estimate the order of magnitude of the concentrations: for instance XCO_2 of about $4.5 \cdot 10^{-2}$; Cl^- : 2.7 moles per liter; salinity 13 % weight NaCl; Ca concentration: from a few tens of ppm to a few tens of thousands of ppm, values in accordance with measurements obtained on natural data.

pH is the main parameter which rules the stability fields of the minerals scheelite, ferberite and apatite; pH becomes acid with F^- , WO_3 and becomes basic with carbonates, Na^+ (addition of Na_2WO_4), OH^- . We notice that only apatite is present for the most acidic pH (exp. I.21 and 22, II.10 and 11). Scheelite and ferberite are stable with apatite for a basic to neutral pH for scheelite (with magnetite in an iron-rich environment, exp. II.4 to 6, 17 and 19).

and in an acid to neutral environment for ferberite (scheelite missing in experiment II.12). We find again the duality scheelite-ferberite as far as pH is concerned (BAUMER et al., 1984; GUNDLACH & THORMANN, 1960; KOLONIN & SHIRONOSOVA, 1963) which does not seem to be overturned by adding P in the system. When pH is basic, apatite may not be stable (exp. I.3, 6, 11 and 12).

The value of a parameter such as pH is not enough to explain the results of some experiments (I.2, I.3, I.10, I.11, I.15 to 18). In all these cases, we notice the disappearance of apatite when we add more W in the system, without modifying either Ca or P contents. This can be explained by the fact that the scheelite solubility is lower than that of apatite; scheelite thus tends to collect all the calcium which is inert in preference to apatite. For the experiment I.3 we confirm that the ratio W/P is lower than 0.8.

Relations with observational data from natural assemblages, conclusions

Generally in skarns, according to our observations, apatite appears to be more related to the inner zones of rocks developed on carbonated materials – garnetites for instance – and to endoskarns and “skarnoids” (these rocks result from the transformation of granites and schists, respectively). Scheelite is less restricted and we find it as far as in the more external zones, on the edge of the carbonated rocks. SOLER (1977) describes in the Salau tungsten mine a zonation developed on a marble at the contact with an intrusive rock (sequence epidote – garnet – pyroxene – marble): Apatite is restricted to the internal zone of garnet, whereas scheelite is met in the pyroxene zone except for its outer parts.

This statement may be explained both by the role of pH which is known (GUY, 1979) to increase from the internal zones of skarns (apatite + scheelite) to the edge of the marbles (scheelite), and by the calcium inertia also noticed in natural rocks (GUY, 1979).

In a calcium rich medium, the possible presence of apatite and the absence of scheelite should thus indicate the low W content of the fluids and phosphorus should thus be transported alone.

On the basis of this preliminary work, we intend to pursue the problem by measuring fluid compositions and by computing mineral-fluid equilibria.

Acknowledgements

This work has received financial support from CNRS (ATP Géochimie). The authors are particularly grateful to R. MORIN for his technical assistance and to Professor KLEE (Institute of Crystallography, Karlsruhe) for the interpretations of I. R. spectra.

References

- BARNES, H. L. (1979): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. – J. Wiley, 798 pp.
 BAUMER, A., CARUBA, R. & GUY, B. (1983 a): Apatite et minéraux de tungstène (scheelite

Alain Baumer, Raoul Caruba and Bernard Guy

- et ferberite): étude de leurs associations par synthèse hydrothermale. - *Terra Cognita* 3 (2-3) 159-160. Europ. Union of Geosciences, Strasbourg.
- BAUMER, A., CARUBA, R. & GUY, B. (1983 b): Experimental study of hydrothermal transformations scheelite = ferberite at 600°C and 10⁸ Pa. - *Fortschr. Miner.*, 61, Beih. 1, 14-15.
- - - (1985): Experimental study of hydrothermal transformations scheelite-ferberite: preliminary results. - *Bull. Minér.*, 108, 15-20.
- BRIL, H. & RAMBOZ, C. (1982): Les concentrations stannio-wolframifères du district de Brioude-Massiac (Cantal): analyse comparée de la minéralogie et des phases fluides associées. - *C. R. Acad. Sc.*, II, 387-390.
- BURNOL, L., GEFFROY, J. & SOLER, P. (1978): Le tungstène, ses principaux types de gisement. - *Chron. Rech. Min.*, n° 441 et 443, 27-43 et 27-44.
- CARUBA, R. & BAUMER, A. (1980): Méthode d'obtention de minéraux de tungstène (huebnerite, ferberite et scheelite). - 8° RAST, Soc. Géol. Fr., p. 83.
- EINAUDI, M. T., MEINERT, L. D. & NEWBERRY, R. J. (1981): Skarn deposits. - *Econ. Geol.*, 75th anniversary vol., 317-391.
- GUITARD, G. & LAFFITTE, P. (1960): Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales). - *Sc. Terre Nancy*, VI (1-2), 57-137.
- GUNDLACH, H. & THORMANN, W. (1960): Versuch einer Deutung der Entstehung von Wolfram- und Zinnlagerstätten. - *Z. Deut. Geol. Ges.*, 112 (1), 1-35.
- GUY, B. (1979): Pétrologie et Géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France). - Thèse Ing. Doct., Ecole des Mines, Paris, 270 pp.
- KELLY, W. C. & RYE, O. R. (1979): Geologic, fluid inclusion and stable isotope studies of the tin-tungsten deposits of Panasqueira, Portugal. - *Econ. Geol.*, 74 (8), 1721-1822.
- KOLONIN, G. R. & SHIRONOSOVA, G. P. (1963): Mode of origin of ferberite, tungstenite and iron minerals according to thermodynamic data. - *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 193 (4), 146-149.
- KORZHINSKII, M. A. (1981): Apatite solid solution as an indicator of fugacity of hydrogen chloride and hydrogen fluoride in hydrothermal fluids. - *Geokhimiya*, 5, 689-706.
- PHAN, K. D. (1969): Skarns et minéralisations associées. - *Chron. Rech. Min.*, 387-388.
- RAMBOZ, C. (1980): Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du Massif-Central (France). - Thèse Doct. 3° cycle, INPL, 278 pp.
- SOLER, P. (1977): Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France). - Thèse Ing. Doct., Ecole des Mines, Paris, 220 pp.
- SONNET, P. & VERKAEREN, J. (1982): Les gneiss à silicates calciques minéralisés en scheelite de la Favière (Tanneron, France). - Rapport inédit, Univ. de Louvain.
- TSUSUE, A. (1980): On behaviour of fluorine and chlorine in granitic magmas. - *J. of Rocks Minerals and Deposits*, 335-342.

Manuscript received by the editor September 12, 1984; ready for print December 12, 1984.

Authors' addresses:

ALAIN BAUMER and RAOUL CARUBA, Laboratoire de Géologie et Géochimie, E. R. A., C. N. R. S. no. 888, Faculté des Sciences et Techniques, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex, France.

BERNARD GUY, Département Géologie, U. A., C. N. R. S. "Métallogénie et Pétrologie", Ecole des Mines, 158 Cours Fauriel, F-42023 Saint-Etienne Cedex, France.

ANNEXE 8

SKARNS ET ROCHES METASOMATIQUES
UN ATLAS PHOTOGRAPHIQUE

**SKARNS ET ROCHES METASOMATIQUES :
UN ATLAS PHOTOGRAPHIQUE**

PRESENTATION - RESUME

Les photographies que nous avons rassemblées ici voudraient illustrer divers aspects de la formation des skarns :

- variété des produits formés et des zonations en fonction de la nature du substrat : skarns sur marbres calcaires, sur marbres dolomitiques, sur schistes, sur cornéennes à silicates calciques, sur roches intrusives ;
- possible netteté, à l'échelle de l'affleurement et de l'échantillon des fronts métasomatiques et des "colonnes métasomatiques".
- superposition éventuelle de divers stades qui se reprennent les uns les autres en produisant des textures complexes (la zonation produite sur un substrat donné pouvant évoluer au cours de la formation du skarn).
- originalité de certaines textures : alternances récurrentes, fronts concernant la taille des minéraux formés ou la longueur d'onde d'un litage etc..

J'ai rajouté quelques photographies relatives à d'autres types de phénomènes métasomatiques : feldspathisation et greisenisation, dolomitisation, altération superficielle (formation de rubans d'oxydes).

Quelques photos sont prises au microscope, l'essentiel étant relatif à l'échelle de l'affleurement ou de l'échantillon. Les photographies proviennent surtout des skarns de Costabonne et de Salau (Pyrénées) mais aussi de divers sites que j'ai eu l'occasion de visiter.

Certaines des photographies présentées sont dues à A.ZAHM (en particulier celles concernant la transformation des alternances schistes - marbres à Salau), R. LE GUYADER et F. KALAYDJIAN.

Il est possible de se procurer une version en couleur de cet atlas sur demande (tirage par photocopie couleur).

Annexe 8 - Liste des Planches

I - Observations macroscopiques

1 - Skarns sur marbres calcitiques

- Planche 1 Skarns sur marbres calcaires, Salau
- Planche 2 Skarns précoces sur marbres calcaires, Costabonne
- Planche 3 Skarns sur marbres calcaires, Costabonne
- Planche 4 Skarns sur marbres calcaires, divers (USA)
- Planche 5 Skarns sur marbres calcaires, Salau

2 - Skarns sur marbres dolomitiques

- Planche 6 Skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes :
Zonations précoces à forstérite-diopside (andradite)
- Planche 7 Skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes :
Zonations précoces à forstérite-diopside.
- Planche 8 Skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes :
Zonations plus tardives à talc - trémolite.
- Planche 9 Skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes :
Zonations tardives à trémolite.
- Planche 10 Skarns sur dolomies, zones externes, à Costabonne.
- Planche 11 Marbres à brucite etc., Costabonne.
- Planche 12 Skarns sur dolomie et marbres à brucite, Costabonne.

3 - Grenato - pyroxénites

- Planche 13 Skarns sur marbres et dolomies à Costabonne : relations grenats - grenats.
- Planche 14 Skarns sur marbres et dolomies à Costabonne : relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats.
- Planche 15 Skarns sur marbres calcaires et dolomitiques à Costabonne : relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats.

4 - Skarns sur roches pélitiques et cornéennes calciques

- Planche 16 Cornéennes calciques rubanées
- Planche 17 Cornéennes calciques rubanées, Soucarat, Massif du Quérigut (Pyrénées Orientales).
- Planche 18 Skarns développés sur schistes et cornéennes calciques silico-alumineuses, Costabonne.
- Planche 19 Développement de skarn sur cornéennes calciques rubanées (ex "barrégiennes") à Salau.
- Planche 20 Skarns développés sur roches pélitiques et cornéennes calciques à Costabonne.
- Planche 21 Skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau.
- Planche 22 Skarns sur cornéennes calciques rubannées à Salau (A. Z.)
- Planche 23 Skarns développés sur roches pélitiques, Ile d'Elbe, Italie.

5 - Skarns sur roches intrusives

- Planche 24 Skarns sur roches intrusives à Salau et Costabonne.
- Planche 25 Skarns sur roches granitiques à Salau et Costabonne.
- Planche 26 Skarns sur roches intrusives, Salau.

6.7 - Feldspathisations, greisenisations, dolomitisations

Planche 27 Feldspathisations, greisenisations.

Planche 28 Dolomitisations.

8 - Roches métasomatiques à alternances récurrentes

Planche 29 Skarns à alternances récurrentes.

Planche 30 Alternances ilvaïte - hédénbergite à Rio Marina, Ile d'Elbe
Italie.

Planche 31 Skarns à alternances récurrentes.

Planche 32 Alternances d'oxydes (altération superficielle).

II - Observations microscopiques

Planche 33 Les skarns de Costabonne : observations microscopiques.

Planche 34 Observations microscopiques (skarns de Salau et Costabonne).

I - OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES
1 - Skarns sur marbres calcitiques

Planche 1

Skarns sur marbres calcaires, Salau.

1 - Veine de skarn plus ou moins boudinée à Salau (Ariège, France) ; 1 : marbre, 2 : zone à hédénbergite, 3 : zone à grenat (grandite). Dans la partie droite on voit du grenat pousser quasiment dans le marbre. Voir par exemple Soler, 1977.

2 - Boudin de skarn à grenat et pyroxène (1) dans les marbres graphiteux de Salau (2). Le grenat pousse au centre du boudin, dans une géométrie cohérente avec celle de la veine de la photo précédente (voir aussi le raccord, via un fin fil de pyroxène entouré de marbre blanchi, à un petit skarn zoné mal visible à gauche de la photo) ; le grenat pousse aussi, de façon plus tardive (?) en périphérie du boudin, au contact du marbre.

3 - Boudin de skarn à grenat et pyroxène (1) dans les marbres graphiteux de Salau (2). Autour, les skarns sont largement transformés en pyrrhotite + quartz + scheelite (3).

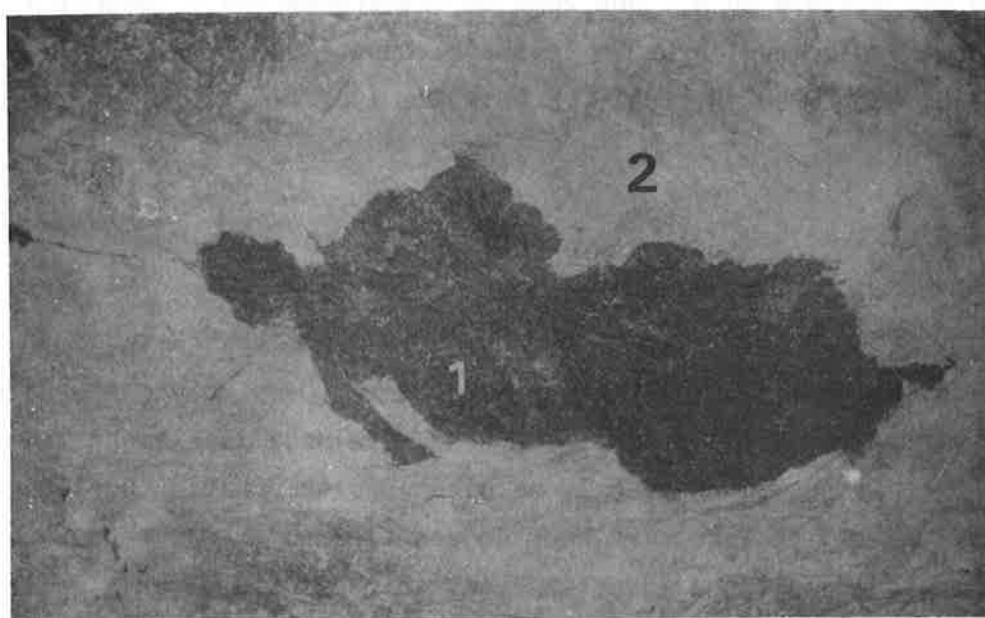
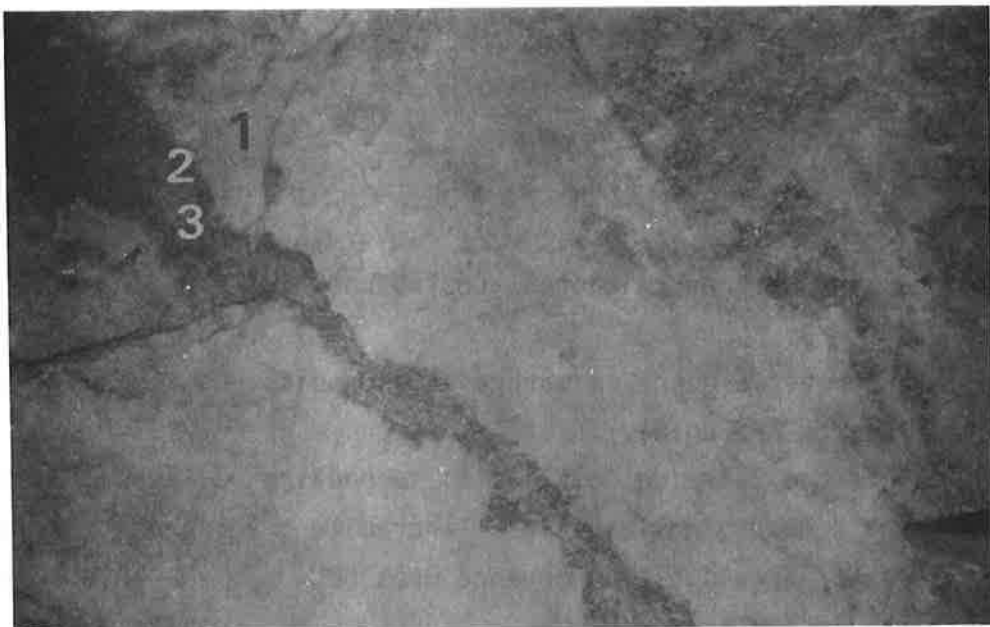


Planche 2

Skarns précoces sur marbres calcaires, Costabonne.

1 - Skarn interstratifié entre un marbre et un gneiss (Costabonne, vallon à l'ouest du refuge de Fra Joan).

1 : marbre calcitique (avec dolomitisation secondaire -au dessus du chiffre 2) ; 2 : bordure sombre : wollastonite + andradite ; 3 : grenat andraditique ; 4 : grenat de composition moyenne Gros 50 - And 40 - Alm + Sp 10, formant la masse du skarn.

Le gneiss est visible en 6 : une zone de transformation 5 (quartz + Amphibole + Plagioclase) précède le skarn grenatique.

GUY, 1979, 1988; LE LOC'H, 1982; LE GUYADER, 1982.

2 - Echantillon provenant des skarns précédents (près refuge Fra Joan). Entre le marbre (au sommet) et le skarn se développe localement ici une zone de quartz (sous le chiffre 1, en blanc) (précipitation postérieure ?). L'échantillon est spectaculaire pour la zonation qu'il montre sur les grenats : grenat andraditique jaune en avant (2), associé à de la wollastonite rétrotransformée en quartz + calcite (avec un peu de diopside), grenat de type grandite en arrière (3), avec un brutal saut de composition chimique. La taille des grenats jaunes est centimétrique.

3 - Skarn à wollastonite (en brun : 3) développé aux dépens d'un marbre calcitique (1) à Costabonne. Du grenat andraditique est rencontré dans le skarn et il peut pousser parfois juste en bordure du marbre (3). (Autres minéraux présents dans le skarn : diopside - visible dans le coin bas droit de la photographie -idocrase, galène) LE GUYADER 1982.

Taille du grenat : centimétrique.

La wollastonite se développe de façon plus abondante que dans le skarn de la photo 2. Les rapports chronologiques entre les deux variétés (photo 2 et photo 3) ne sont pas connus.

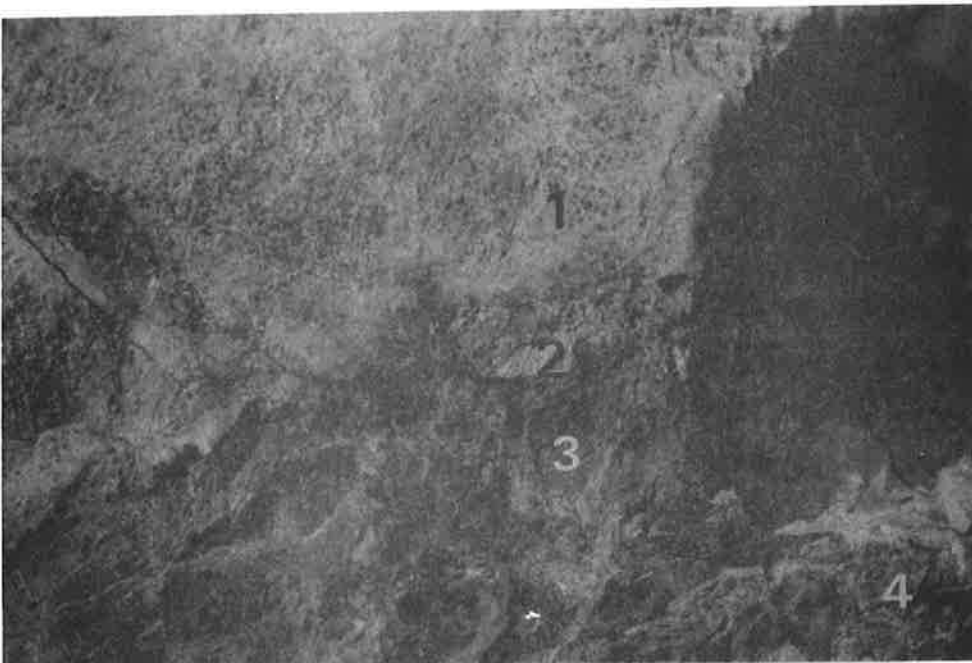
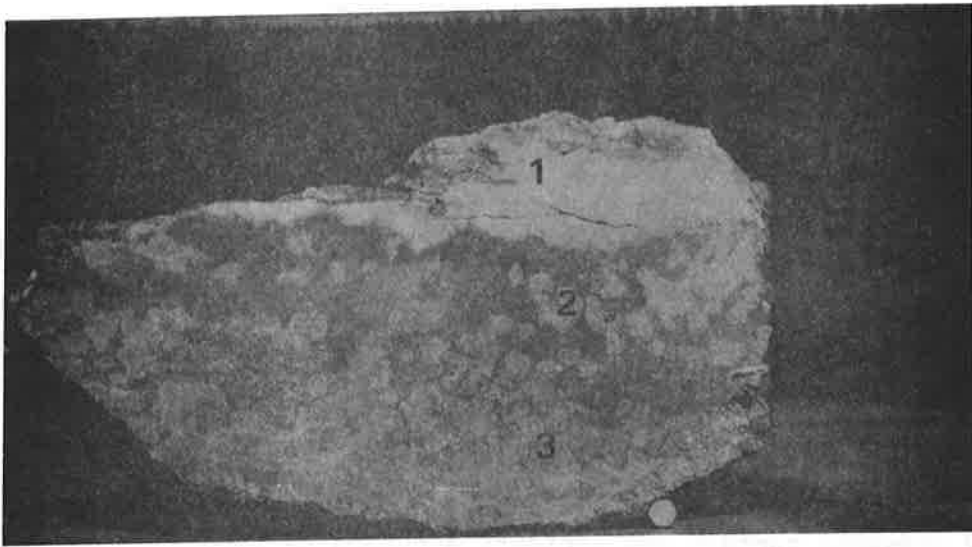
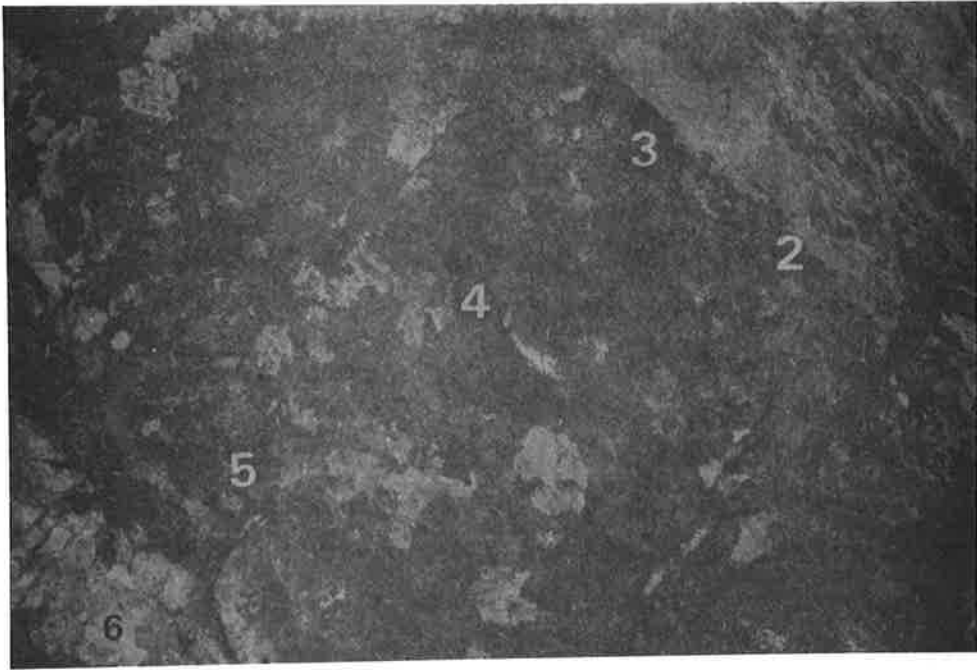


Planche 3

Skarns sur marbres calcaires, Costabonne.

1 - Développement de pyroxène salitique (2) sur marbre calcitique (1) à Costabonne (FABRE 1980 ; GUY 1986). Le front est irrégulier et il subsiste des restes de marbre (en blanc) dans le skarn au voisinage du front. La patine très noire du skarn est due à des oxydes de Mn d'altération d'un pyroxène manganésifère (proche de Johannsenite) développé en altération de la salite.

A Costabonne, le skarn à Pyroxène (salite) / Grenat est postérieur au skarn à Wollastonite / Andradite + Diopside / Grandite.

2 - Vue d'ensemble du skarn développé sur marbre calcitique à la cote 2300 m env. (skarn sud) à Costabonne :

1 : marbre; 2 : zone pyroxénique (salite) ; 3 : zone grenatique (Gro 60% And 20% Alm + Sp 20%).

La zone 2 présente parfois des secteurs à rubans de pyroxène (de même composition que ceux du skarn) au sein d'une calcite recristallisée (4), dans une texture peut-être due à des raisons tectoniques mais non comprise dans le détail. (FABRE 1980 ; GUY 1986).

3 - Skarn sur marbre (1) à Costabonne ; galerie 2185.

zone 2 : enrichie en Mn, (présence de Cpx proche de Jo) ; 3 : skarn pyroxénitique.

De la blende peut précipiter de façon plus ou moins abondante dans la zone 2 (associée à la johannsenite).

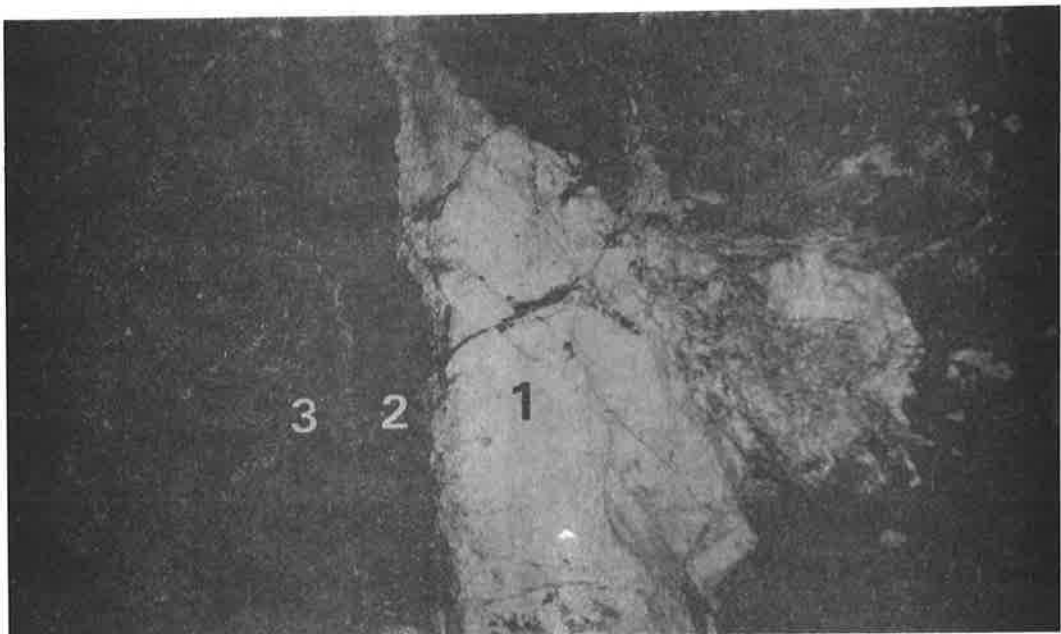
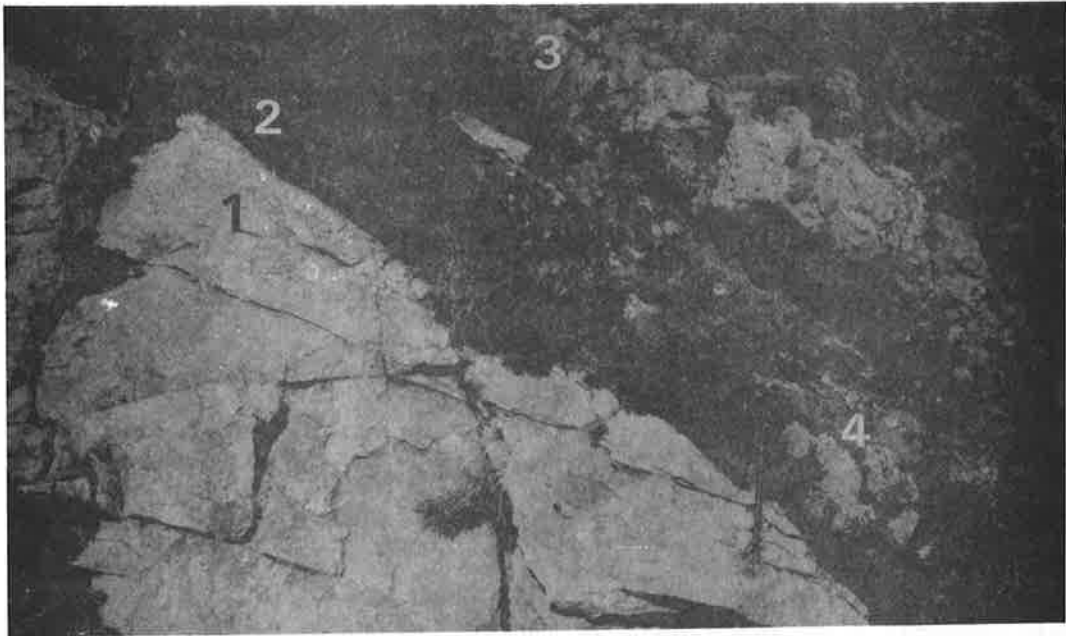
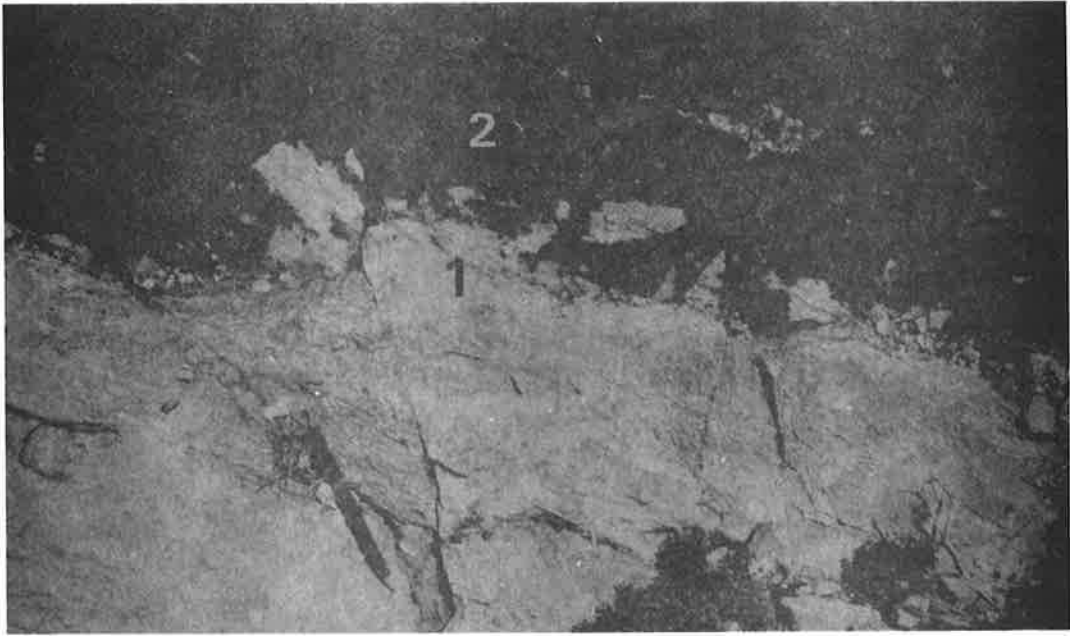


Planche 4

Skarns sur marbres calcaires, divers USA
(visite organisée par MM. Burt et Einaudi)

1. Skarn à magnétite + grenat ± chalcopryrite (2) en veine dans un marbre (1) (Iron Mountain, USA).

On peut observer un litage dans le skarn parallèle aux bords des veines et indépendant du marbre (qui ne montre pas un tel litage fin).

2. Développement de skarns à ilvaïte + hédenbergite en noir (2) aux dépens d'un marbre (1) à Empire Mine (New Mexico, USA). Le marteau donne l'échelle. A l'échelle plurimétrique le skarn se développe de façon irrégulière en suivant localement des limites des bancs calcaires grossiers.

3. Développement d'un skarn dans un marbre (1) à Empire Mine (New Mexico, USA). Le skarn est composé d'une première zone (2) constituée d'un pyroxène sombre hédenbergitique $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ en partie transformé en ilvaïte $\text{CaFe}(\text{SiO}_4)_2\text{OH}$ et d'une seconde zone (3) constituée d'un grenat andraditique $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ de couleur jaune clair. Les limites entre les différentes zones sont parfaitement franches.

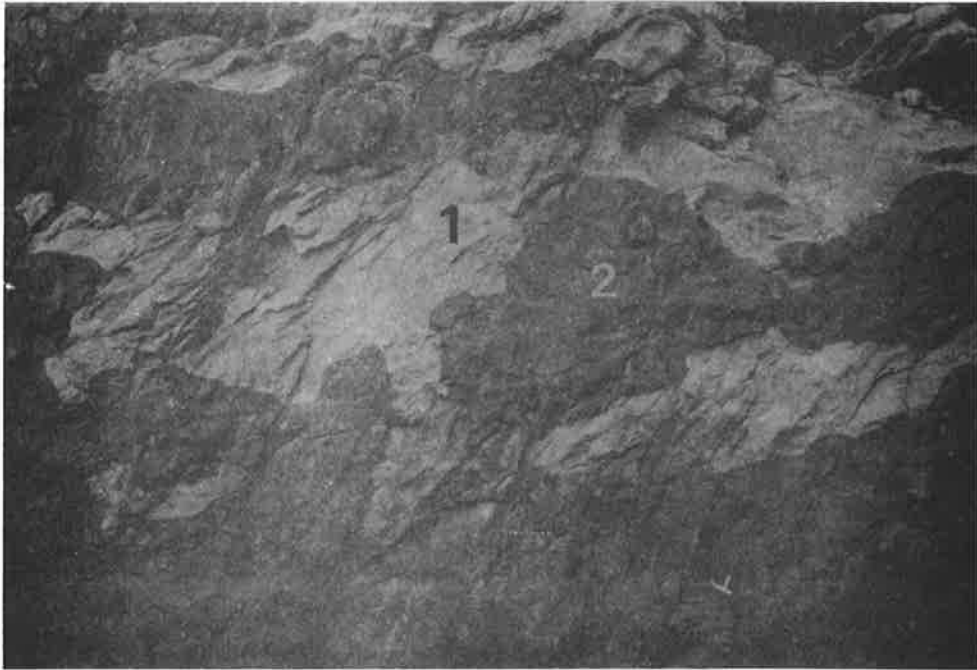


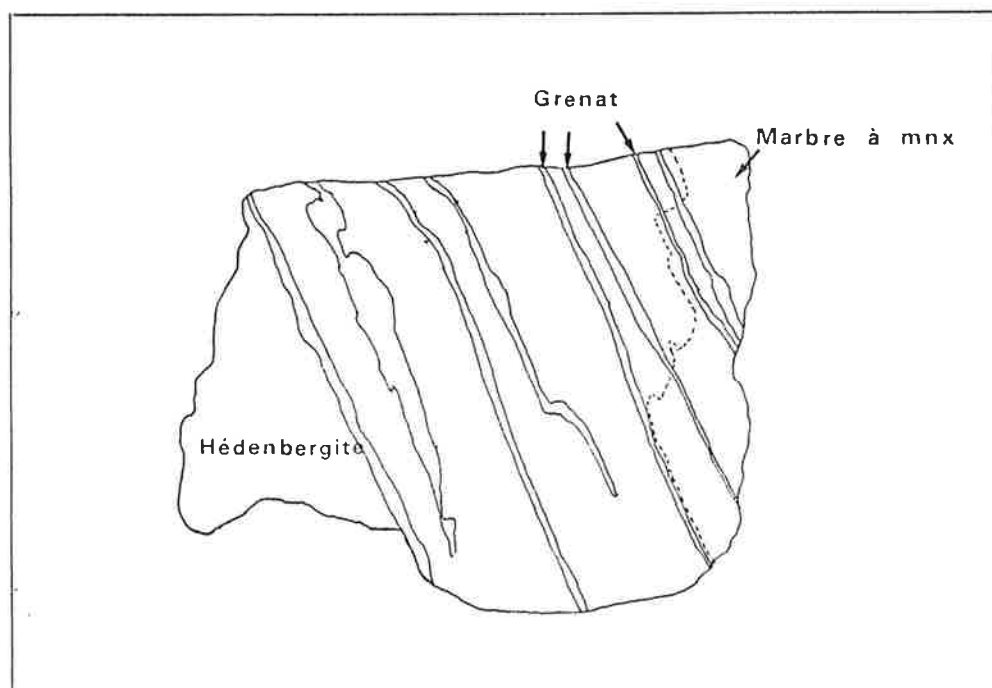
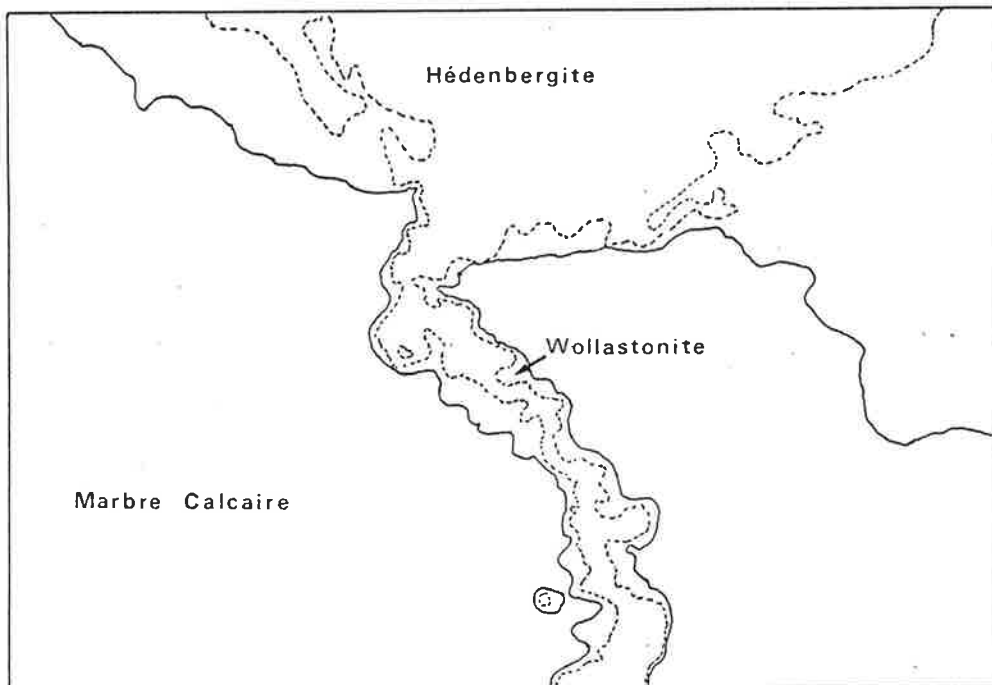
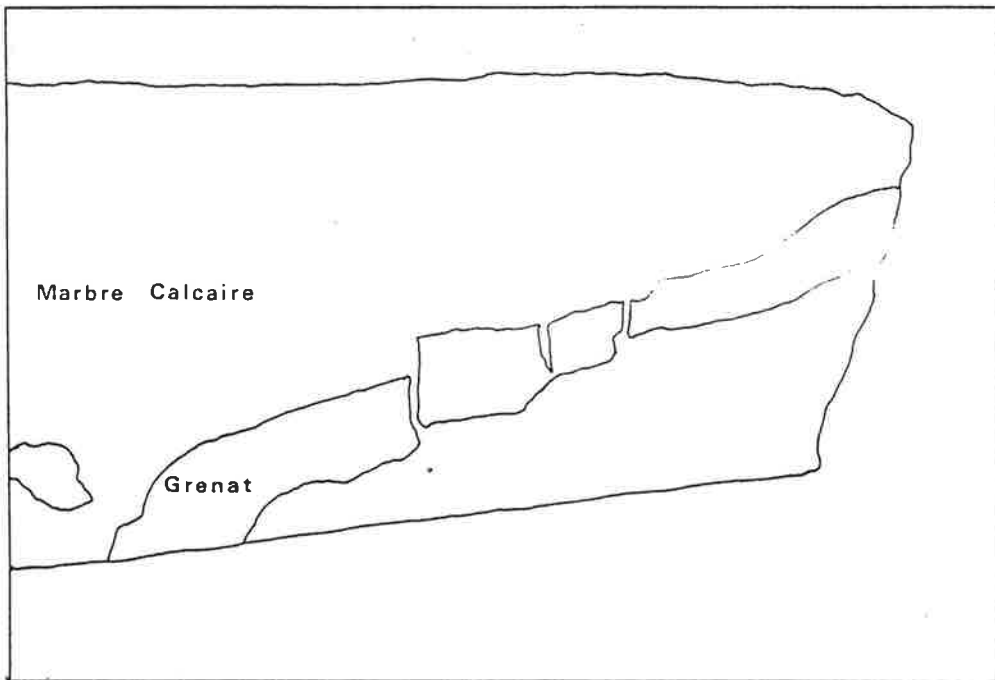
Planche 5

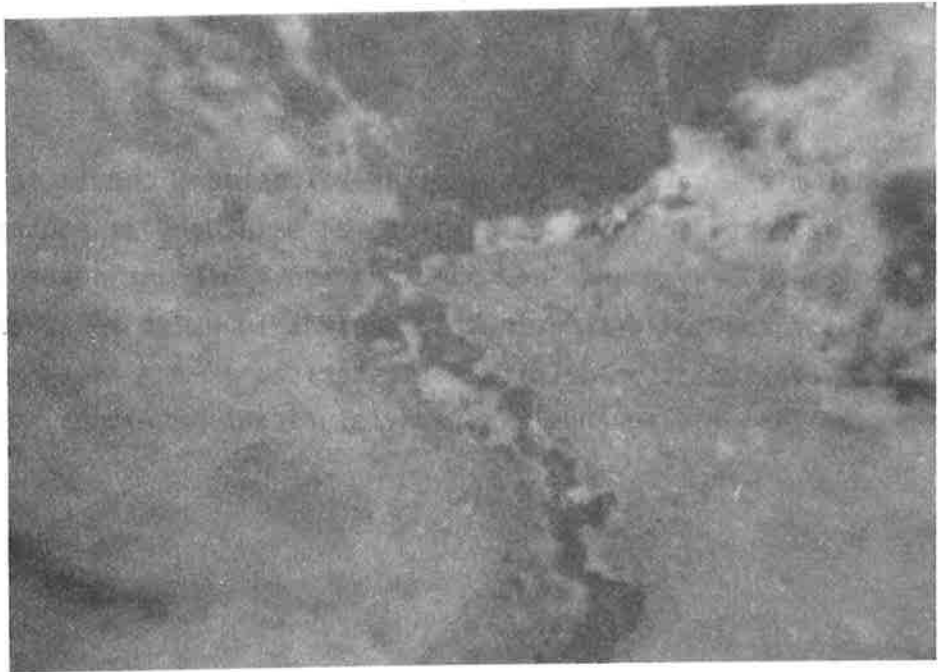
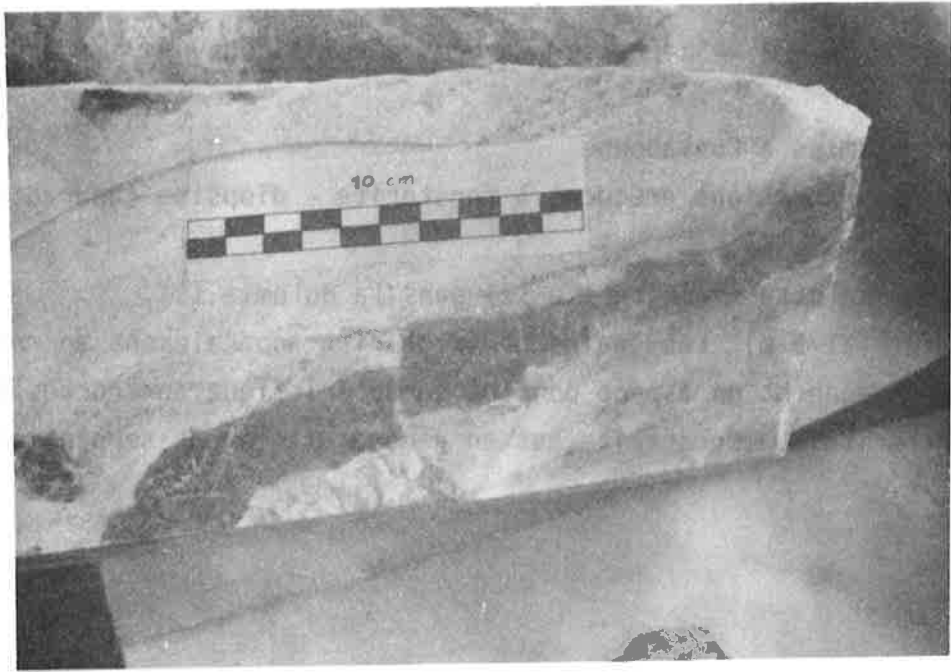
Skarns sur marbres calcaires, Salau

1. Formation de grenat directement sur un marbre calcaire. On remarquera l'absence de zone intermédiaire entre marbre et grenat; ce minéral est essentiellement un grossulaire: Gro 81 And 12 Alm 5 Spess 1, formé au début de la métasomatose de percolation.

2. Veine de skarn formé sur marbre calcaire à Salau. La zonation développée est: Marbre / Wollastonite / Hédenbergite. On peut trouver du grenat, non visible sur la photo, au coeur de la zone à hédenbergite.

3. Développement d'un skarn à hédenbergite sur un marbre impur. On retrouve au sein de la zone de skarn l'orientation des rubans initiaux. Ceux-ci sont formés d'un assemblage Grossulaire Idocrase et sont transformés dans le skarn en lits où ne subsiste que le grenat.





2 - Skarns sur marbres dolomitiques

Planche 6

Skarns sur dolomies à Costabonne

Zones externes. Zonations précoces à forstérite - diopside (andradite).

1 - Veines de calcite + forstérite (2) dans la dolomie (1).

Chemin de fer (2175 m). Les grains de forstérite apparaissent en relief sur la calcite et donnent un aspect ponctué caractéristique aux roches à calcite + forstérite. La forstérite est en général largement serpentinisée.

2 - Zonation dolomie - calcite + forstérite - diopside ; chemin de fer.

La dolomie (1) ne reste ici plus qu'en ilots au sein de l'assemblage calcite + forstérite (2) en sombre ici. Après un nouveau front net apparaît le diopside (3) qui forme ici des "veinules" décimétriques et zones anastomosées au sein de l'association calcite + forstérite.

La diopside peut former de grands cristaux (pluricentimétriques) parfois visibles.

3 - 1, 2 et 3 ont la même signification que sur la photo 2. On a ici en plus au centre de la zone diopsidique une zone andraditique de patine sombre (4).

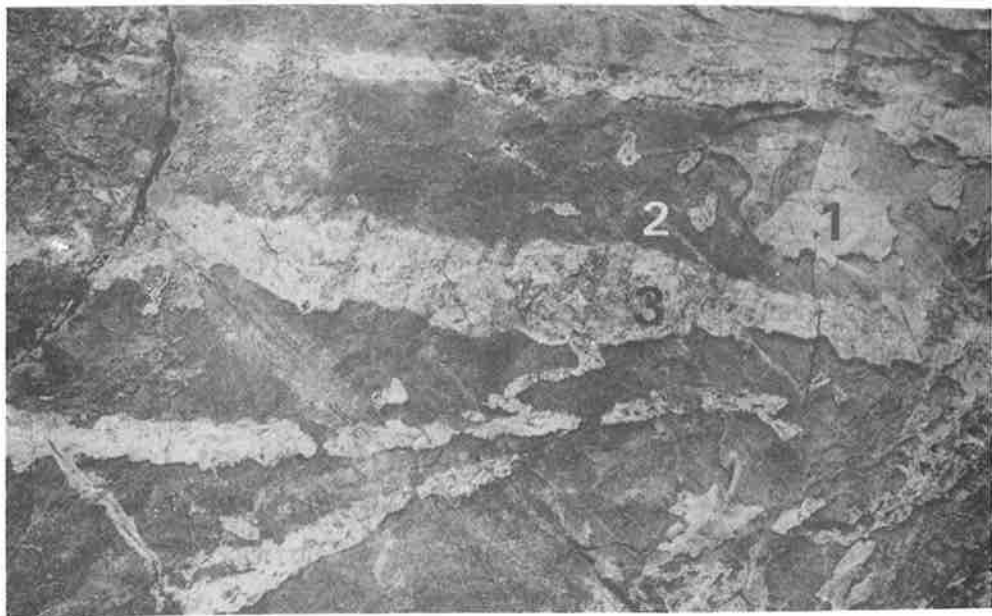
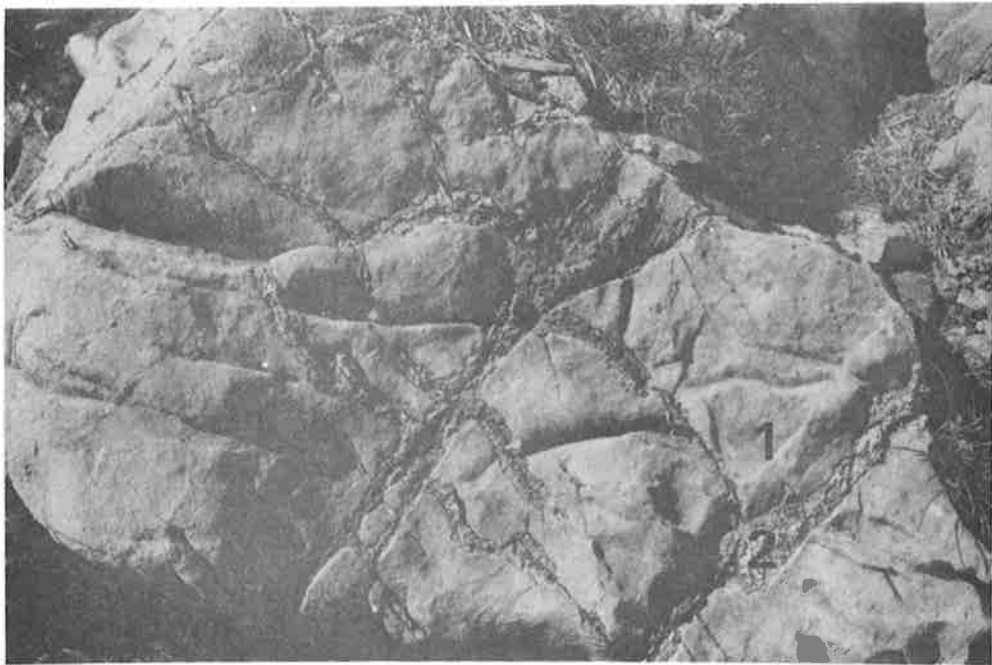


Planche 7**Skarn sur dolomies à Costabonne, zones externes
Zonations précoces à forstérite - diopside**

1 - Zonation dolomie (1), calcite + forstérite (2), diopside (3).

2 - Détail de l'affleurement précédent.

La zone 2 à calcite + forstérite est ici subdivisée en 2 sous-zones (ce qu'on ne voyait pas sur les affleurements de la planche 5) :
une zone à petits cristaux du côté de la dolomie, (où est indiqué le 2 blanc sur la photo) et une zone à gros cristaux, du côté du diopside séparée de la précédente par un front net (2' en noir).

3 - Echantillon correspondant à la photo 2.

1 : dolomie, 2A : calcite + forstérite en petits grains, 2B : calcite + forstérite en gros grains; 3 : diopside. Echelle 1cm environ.

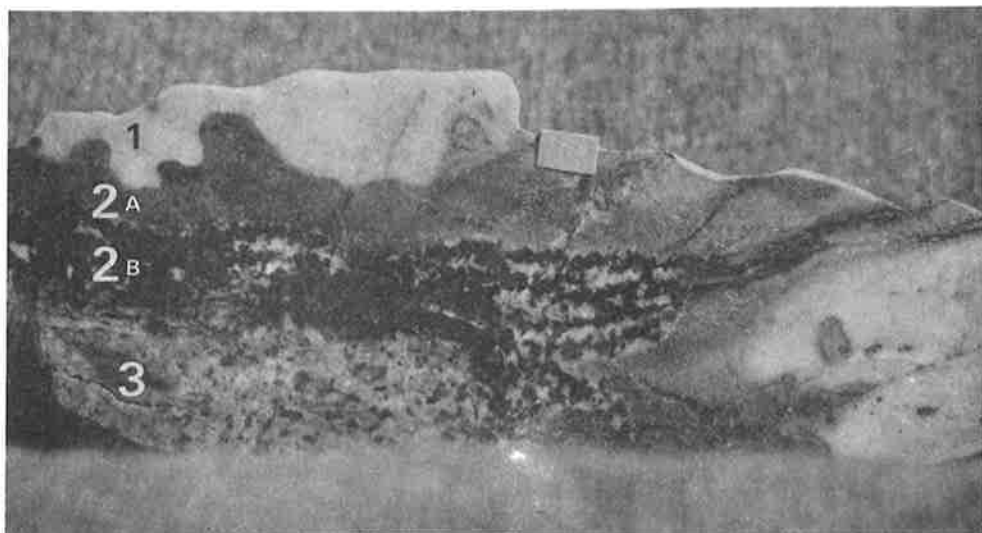
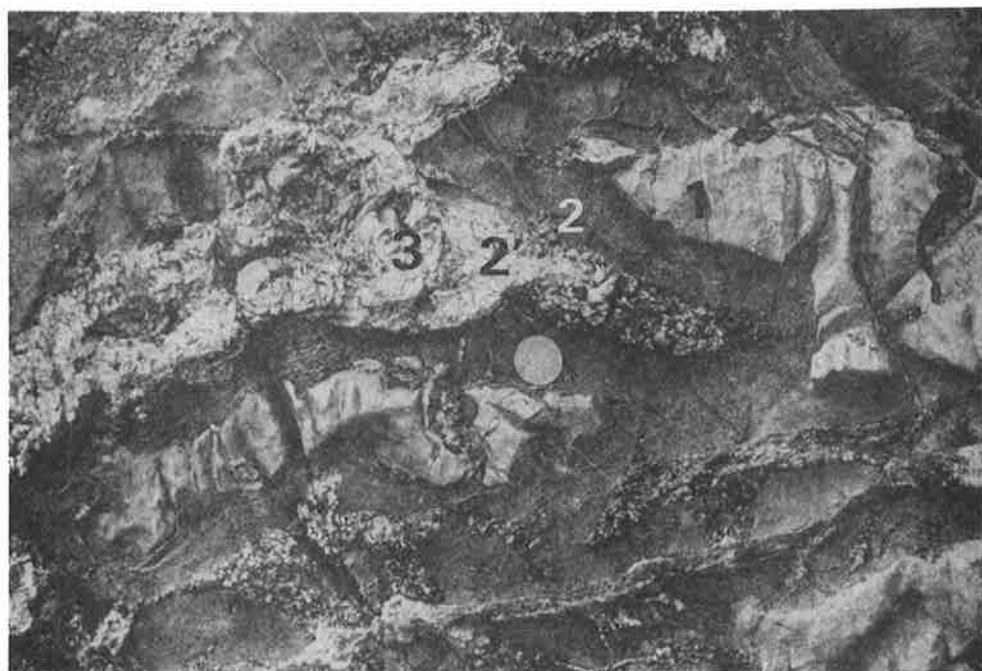


Planche 8**Skarns sur dolomies à Costabonne****Zones externes****Zonations plus tardives à talc - trémolite.**

1 - Veine de skarn dans dolomie à Costabonne.

1 : dolomie ; 2 : zone à calcite et forstérite en petits grains prenant localement de l'extension ; 3 : calcite et forstérite en gros grains ; 4 : calcite + talc ; 5 : talc.

La forstérite est serpentinisée (B. GUY, 1979, 1980).

2 - Coupe de la veine précédente.

1 : dolomie ; 2 : calcite + forstérite (serpentine) ; 3 : talc + calcite. Le talc se concentre au centre (4).

3 - Skarn à trémolite sur dolomie, Costabonne.

La dolomie (1) est séparée de la trémolite (3) par une zone de calcite (2). Bloc des haldes sous la galerie 2033 (skarn jugé postérieur aux skarns précédents à forstérite).

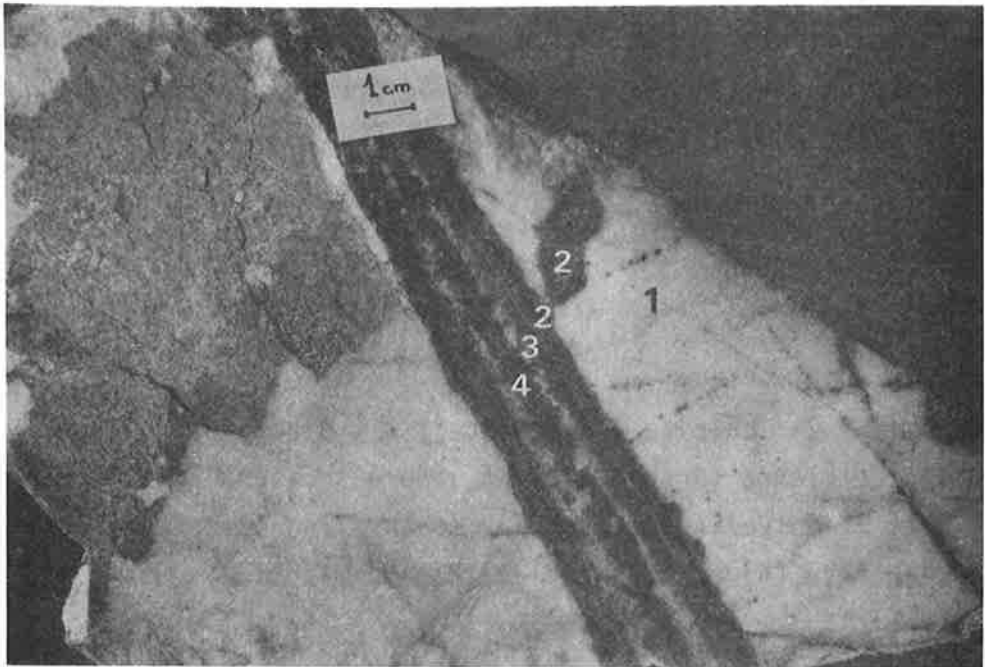
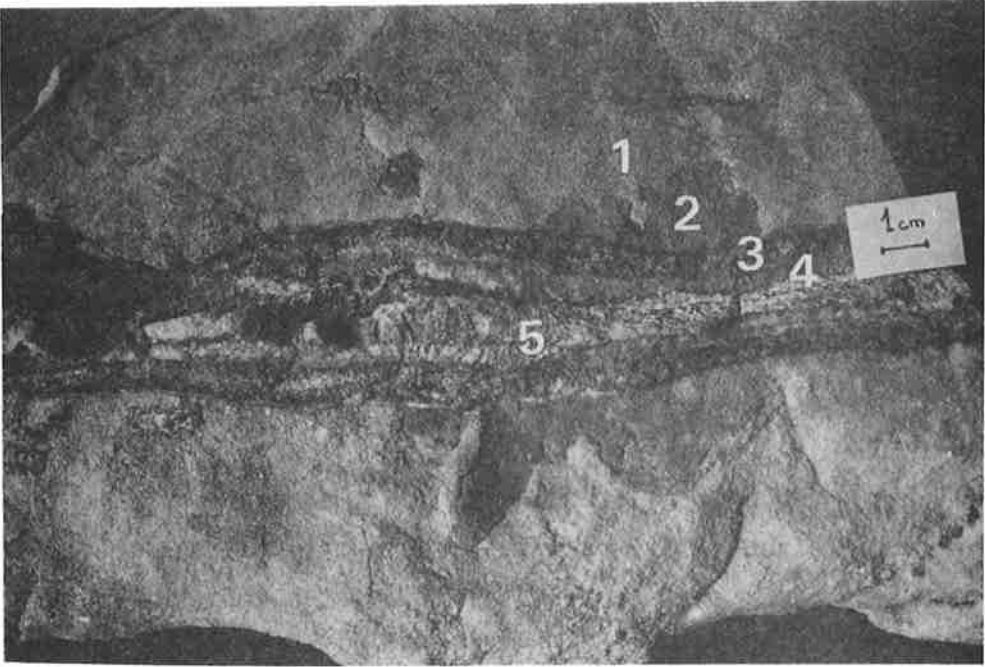


Planche 9**Skarns sur dolomies, zones externes à Costabonne.****Zonations tardives à trémolite.**

1 - 1 : dolomie ; 2 : calcite + trémolite ; 3 : diopside.

A l'intérieur de la zone 2 diverses tailles de cristallisation de la calcite sont responsables des rubans de différentes couleurs qu'on peut y observer.

A l'intérieur du diopside, on voit des taches vert sombre d'une amphibole ferrifère (4) au centre desquelles on voit un grenat clair de type grandite (5), avec fraction significative de Alm + Sp (grenat tardif) -vu en lame mince sur un autre échantillon semblable.

2 - 1 : dolomie ; 2 : calcite + trémolite ; 3 : diopside.

Précipitation de blende (brun clair) en liseré soulignant la limite entre les zones 2 et 3. On voit aussi sur cet échantillon la zone suivante à amphibole ferrifère (4) en "taches" au sein du diopside.

3 - 1 : dolomie ; 2 : calcite ; 3 : diopside.

La trémolite est visible (surtout en lame mince) dans la partie interne de la zone 2, avant la zone 3. De la blende précipite (en association avec diopside et surtout trémolite) à la frontière entre les zones 2 et 3.

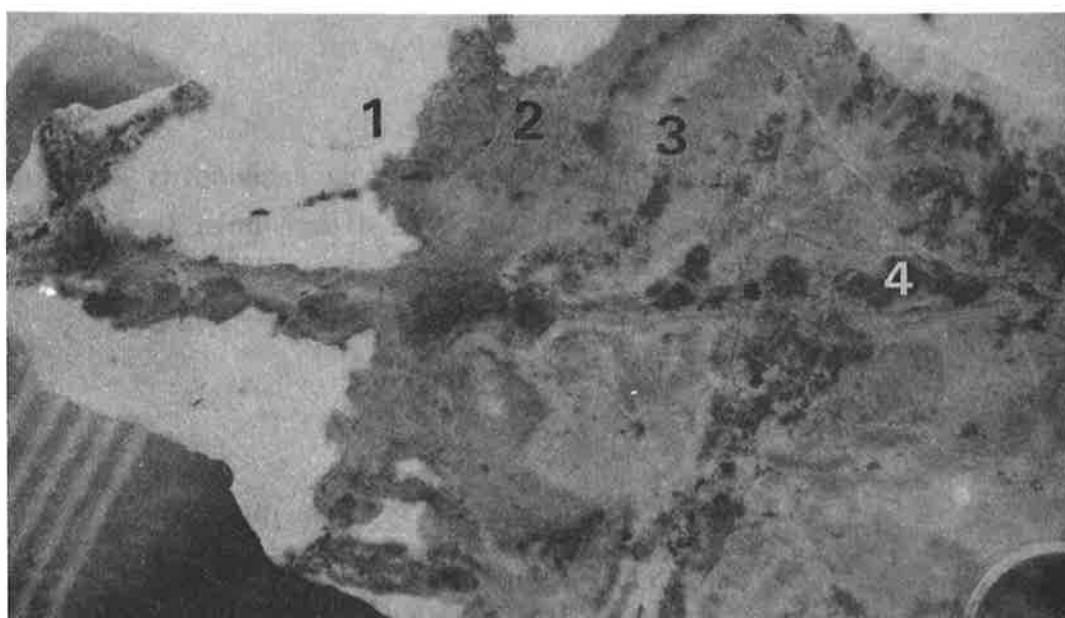
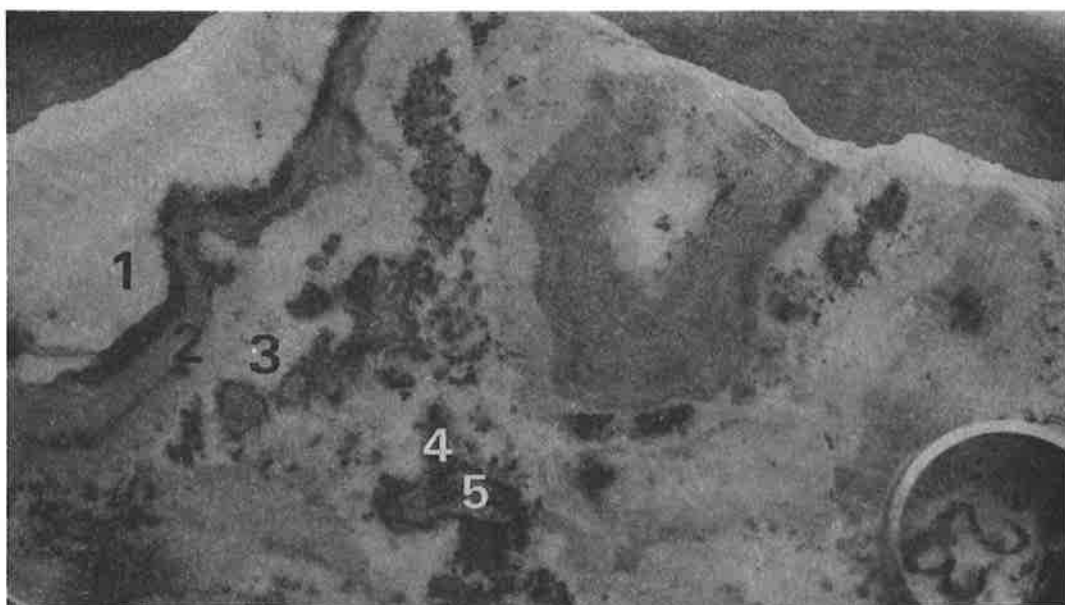


Planche 10

Skarns sur dolomies, zones externes, à Costabonne.

1 - Skarns à diopside (Di) et salite + grenat, plus à l'intérieur, (Sa) développés sur une dolomie (D).

Des veines de la zonation précoce à calcite + forstérite -maintenant serpentinisée (S)- sont visibles à gauche.

Le skarn actuel ne présente plus qu'une mince zone de bordure en avant du diopside (calcite + trémolite -(C)) et recoupe localement les anciennes veines externes à forstérite, ce qu'on devine sur la partie gauche.

Des sulfures, ici en particulier de la pyrite, précipitent à l'extérieur du skarn diopsidique.

Le skarn est d'épaisseur métrique.

2 - Skarn à diopside (2) développé sur dolomie (1).

Le grenat tardif se développe plus à l'intérieur de façon plus ou moins discordante (4), entouré d'une zone vert-sombre d'amphibole ferrifère (3).

3 - Grenatite massive, constituée de grenat grandite au sein de laquelle on peut voir des restes du grenat jaune précoce andraditique.

Les taches blanches visibles au sein de la grenatite sont des géodes remplies de quartz (et témoignent d'une porosité significative de la roche au stade précoce).

Une veine tardive de quartz + calcite est visible dans le coin inférieur gauche de la photographie. A ses épontes, la grenatite est chloritisée et des sulfures précipitent (pyrite).

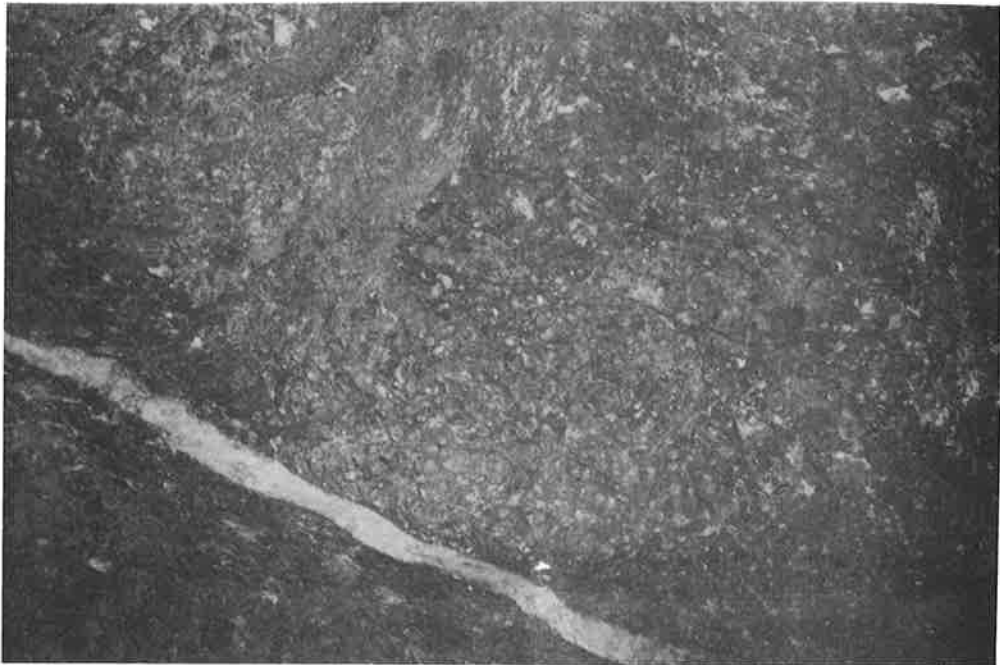
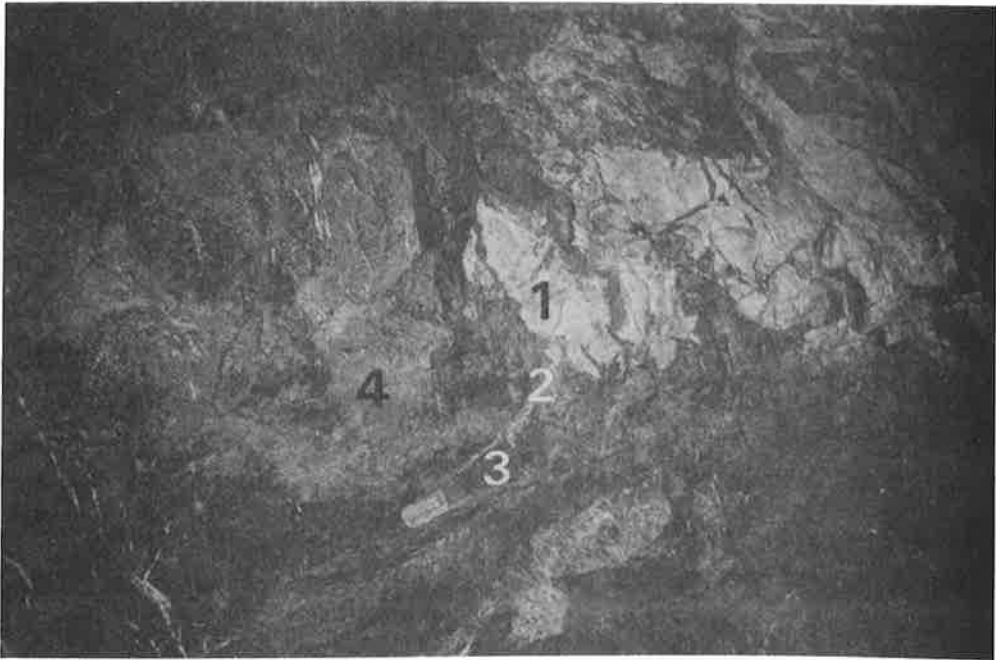
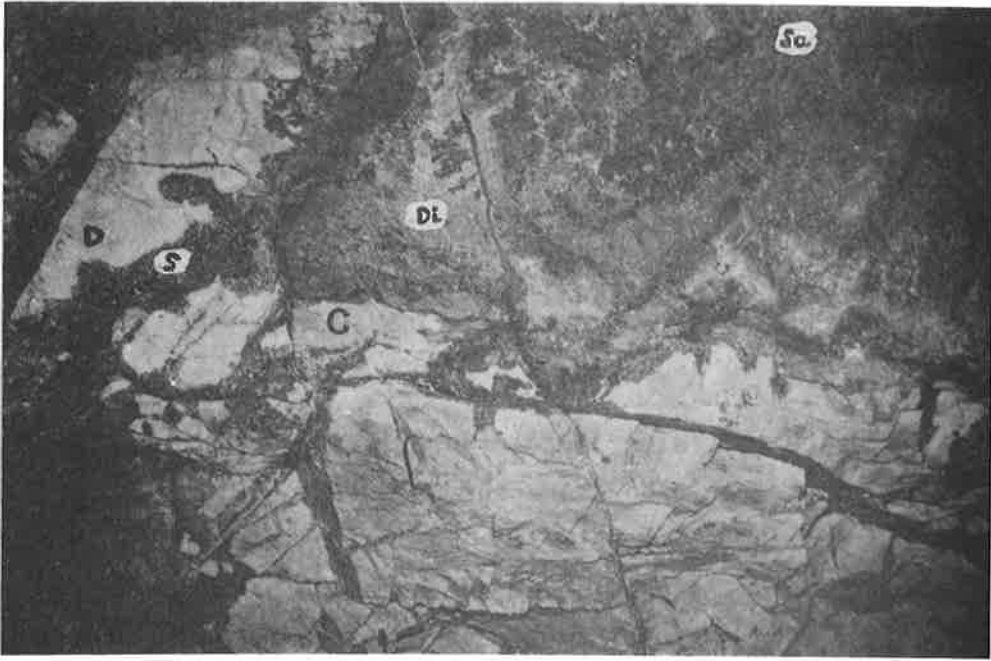


Planche 11**Marbre à brucite etc. ; Costabonne.**

1 - Marbre à brucite (1), dans le coin inférieur gauche.

A l'opposé, développement d'un skarn sur dolomie :

2 : dolomie ; 3 : calcite + forstérite ; 4 : diopside.

Il reste entre le marbre à brucite et le skarn une bande dolomitique plus ou moins fine (2) : le skarn s'arrête ici avant le marbre à brucite, les deux entités étant ici relativement indépendantes.

Au-dessus du chemin de fer, skarn sud, altitude 2200 env.

2 - Marbre à calcite ± magnétite ± dolomie (de redolomitisation) -2- développé sur dolomie 1.

La ponctuation du marbre métasomatique est due à de petits cristaux de dolomie.

Vallon à l'Est du refuge de Fra Joan.

3 - Marbre calcitique (en blanc) à nodules de brucite ± magnétite (en noir), développé en altération d'anciens nodules de périclase. (DUBRU, 1986).

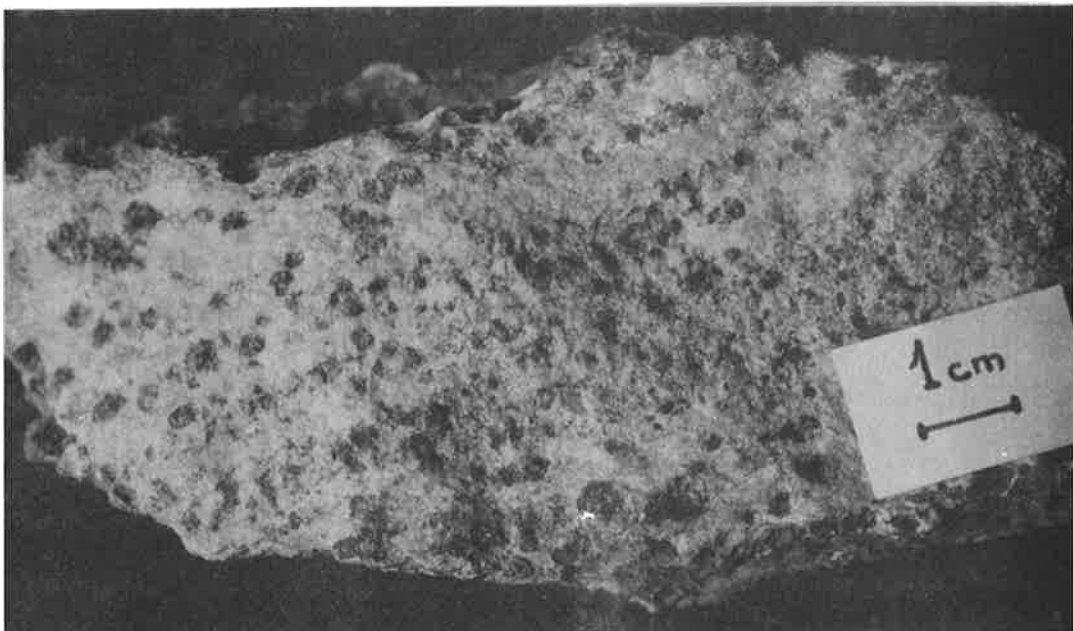
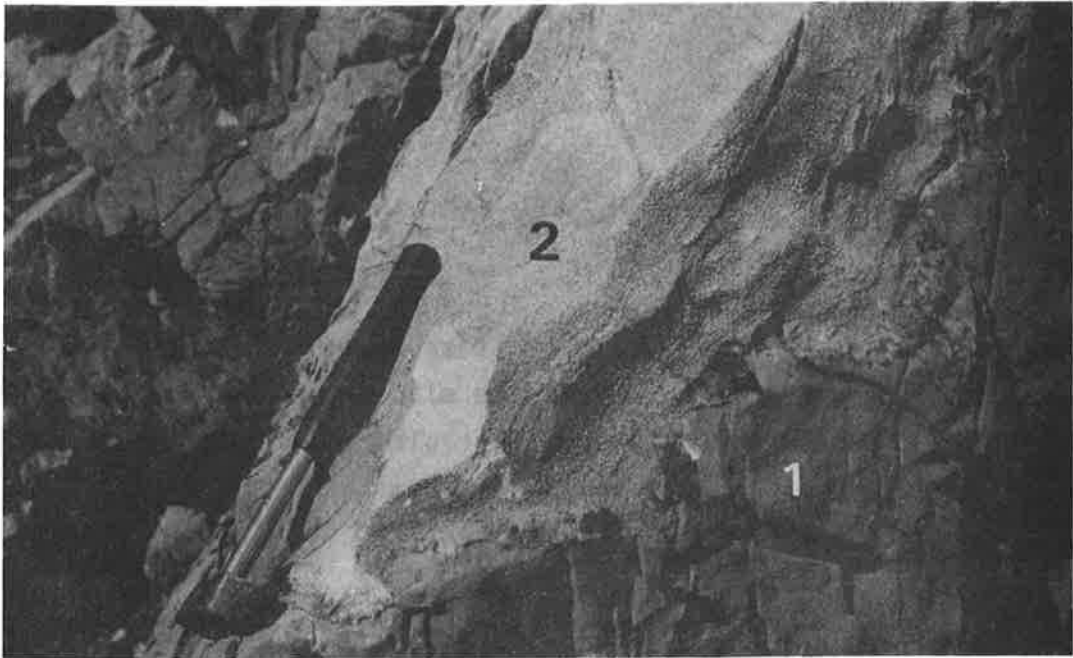


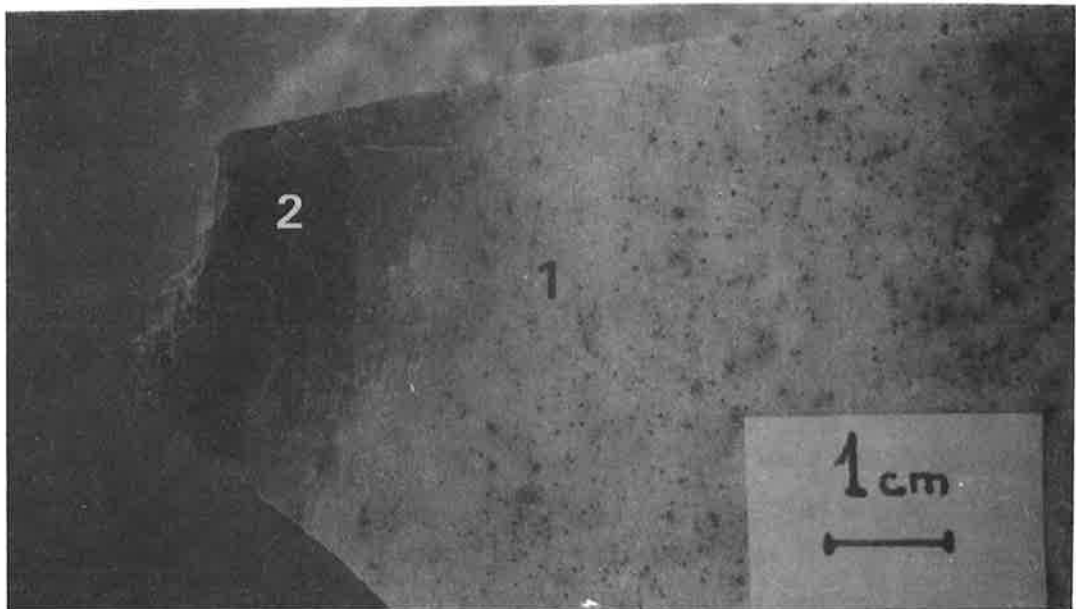
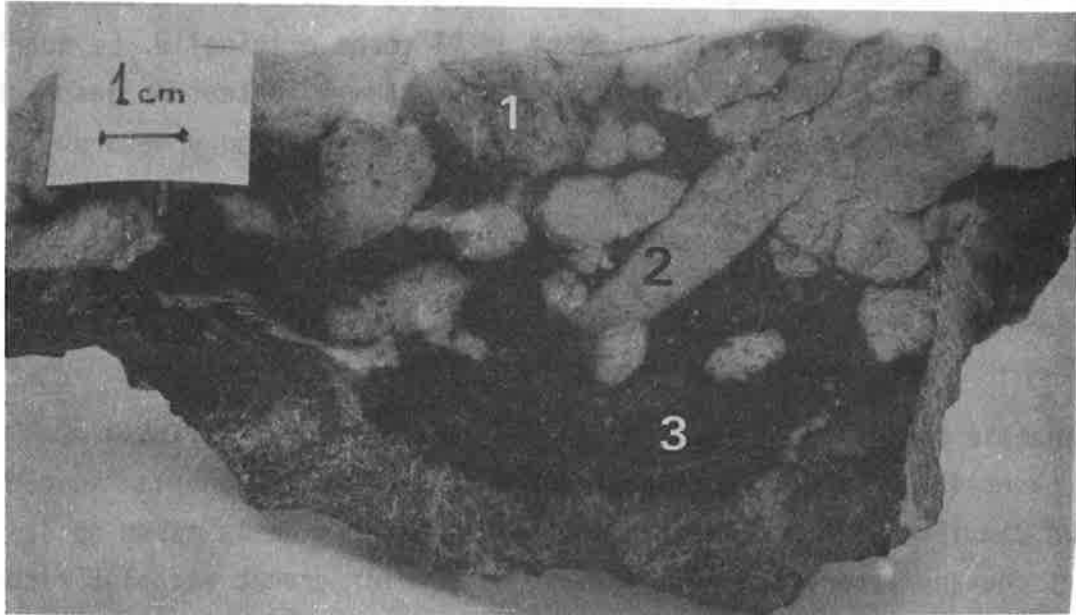
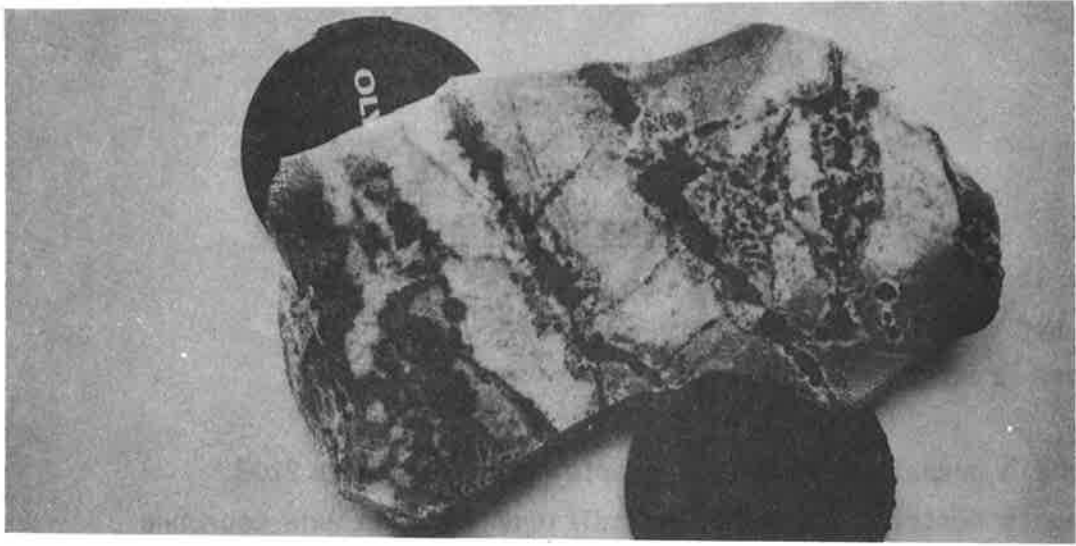
Planche 12**Skarns sur dolomie et marbres à brucite, Costabonne.**

1 - Veines à calcite + forstérite (plus ou moins serpentinisée) en sombre, développées sur la dolomie (en clair).

Du spinelle est associé aux grains de forstérite.

2 - Skarn diopsidique (1). De grands cristaux de quartz englobent de petits cristaux de pyroxène (2) -visibles en lame mince, voir aussi planche 32 photo 1-, qu'ils protègent du développement ultérieur en amphibole (3).

3 - Skarn - zone de serpentine massive ici, 2, -développé sur un marbre à brucite (1). De la magnétite précipite dans le marbre à brucite en bordure du skarn- points noirs sur la photo, dans la zone 1 (elle est moins abondante plus loin du skarn, à l'intérieur du marbre à brucite).



3 - Grenatopyroxénites

Planche 13

Skarns sur marbres et dolomies à Costabonne

Relations grenats - grenats.

1 - Roche à grenats géodiques + quartz; col frontière 2203.

Les grenats montrent un coeur andraditique jaune et une couronne grossularitique brun sombre ici. Ils sont assez isolés les uns des autres et sont englobés dans une matrice de quartz (gris bleuté sur la photo). On peut imaginer une très forte porosité de la roche originelle. Le quartz a précipité de façon précoce entre les grenats comme l'attestent les hautes températures d'homogénéisation des inclusions fluides qu'on y mesure (LE LOC'H, 1982).

2 - Grenatite (grandite) ; reste de grenats andraditiques en jaune. On devine çà et là, des teintes d'un grenat orangé clair prenant la "suite", après un deuxième saut de composition, du grenat brun de la masse de la roche et pouvant apparaître en veinules. Ce dernier grenat est plus riche en Fe^{2+} et Mn.

Le grenat andraditique est plus facilement dissous et remplacé par de la calcite donnant des nuances verdâtres sur la photo (dans la partie droite surtout).

3 - Détail des relations entre andradite (en jaune), grandite 1 (couronne brune) et grandite 2 (enrichie en Mn et Fe^{2+}), orangé clair, formant des veinules.

Le tout est "englobé" dans une roche vert sombre essentiellement constituée d'amphibole (\pm sulfures).

En regardant de près on voit au sein de la roche sombre des taches plus claires : elles sont constituées d'un quartz précoce englobant de petits pyroxènes protégés de l'ouralitisation (voir aussi planche 12).

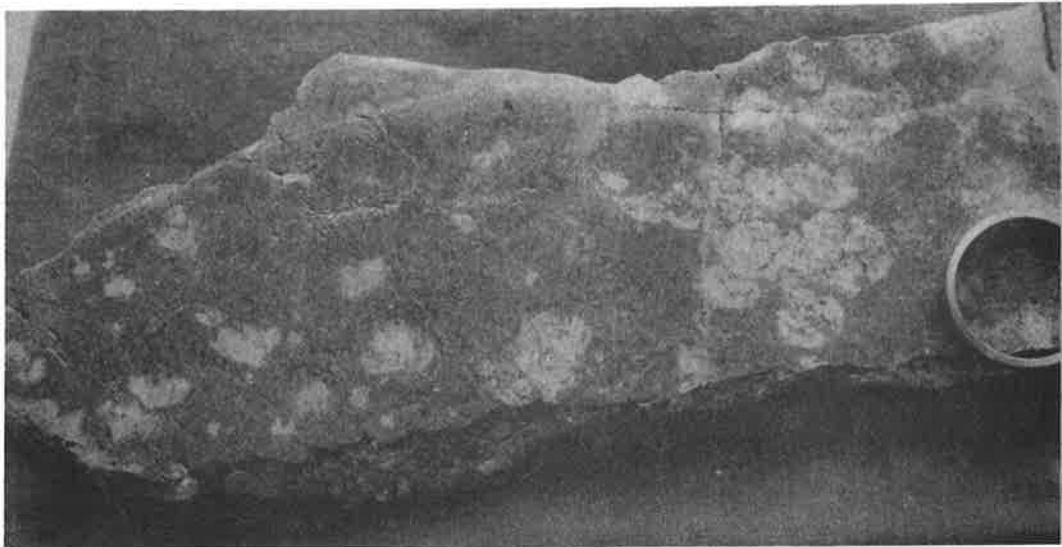
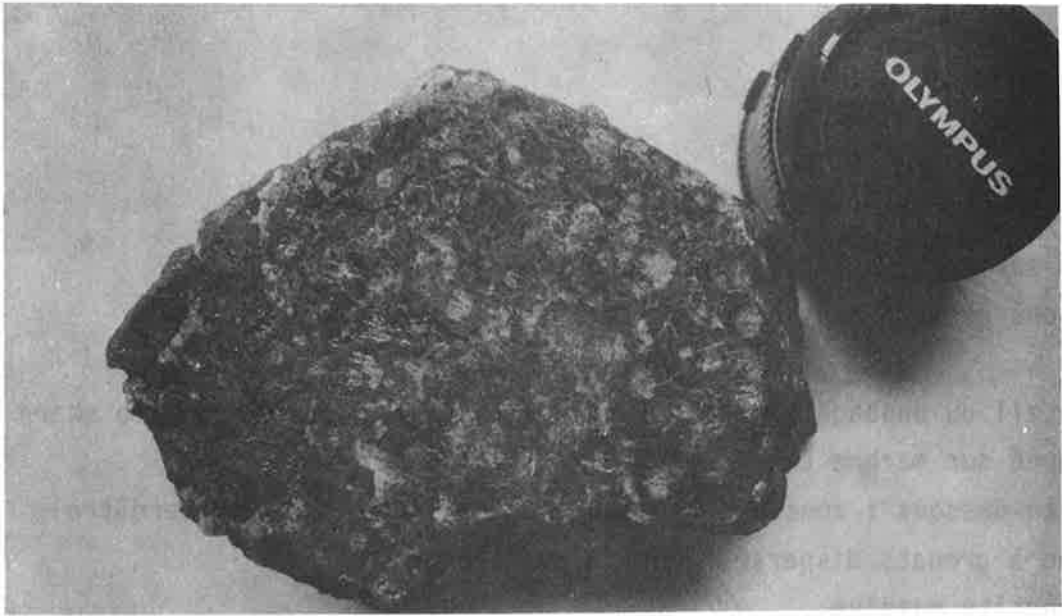


Planche 14**Skarns sur marbres et dolomies à Costabonne****Relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats**

1 - Détail du passage pyroxène - grenat (voir planche 3) dans le skarn développé sur marbre calcaire (bloc).

1 et en-dessous : zone pyroxénique (patine noire, cassure verdâtre)

2 zone à grenats dispersés dans la pyroxénite

3 grenatite massive.

2 - Grenatopyroxénite (galerie 2033).

Les grenats (centimétriques) poussent dans la pyroxénite verte (les pyroxènes sont largement transformés en amphibole) de façon isolée ou en formant des veines comme sur les deux côtés de la photo.

3 - Détail d'une roche du type précédent.

Grenats automorphes : on y distingue deux couleurs : une couleur plus rougeâtre, une couleur brun clair d'un grenat postérieur au premier. Des grains de scheelite (en blanc) sont dispersés dans la roche.

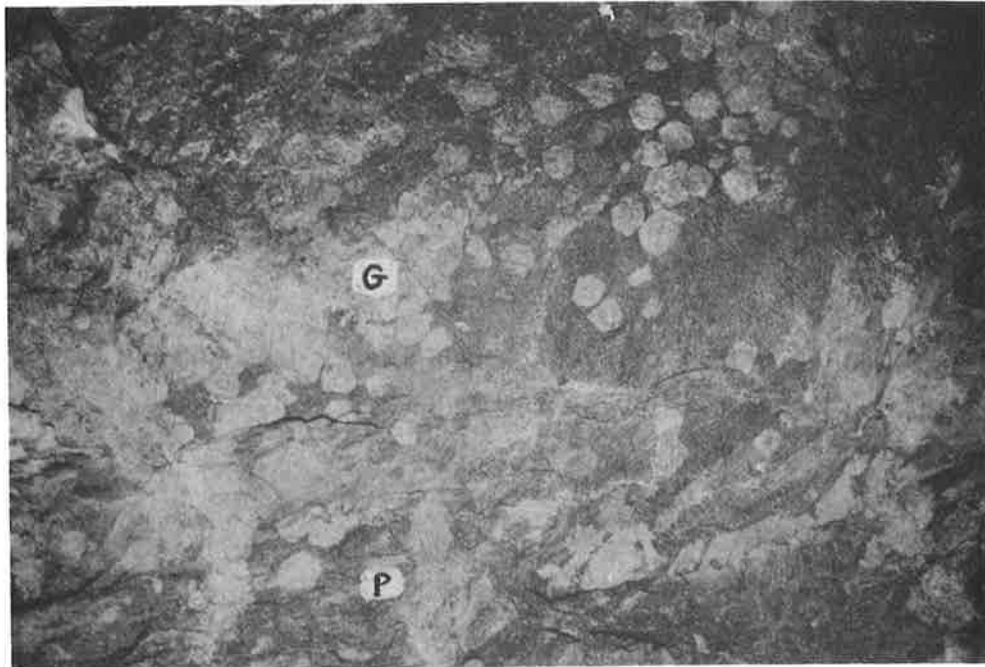


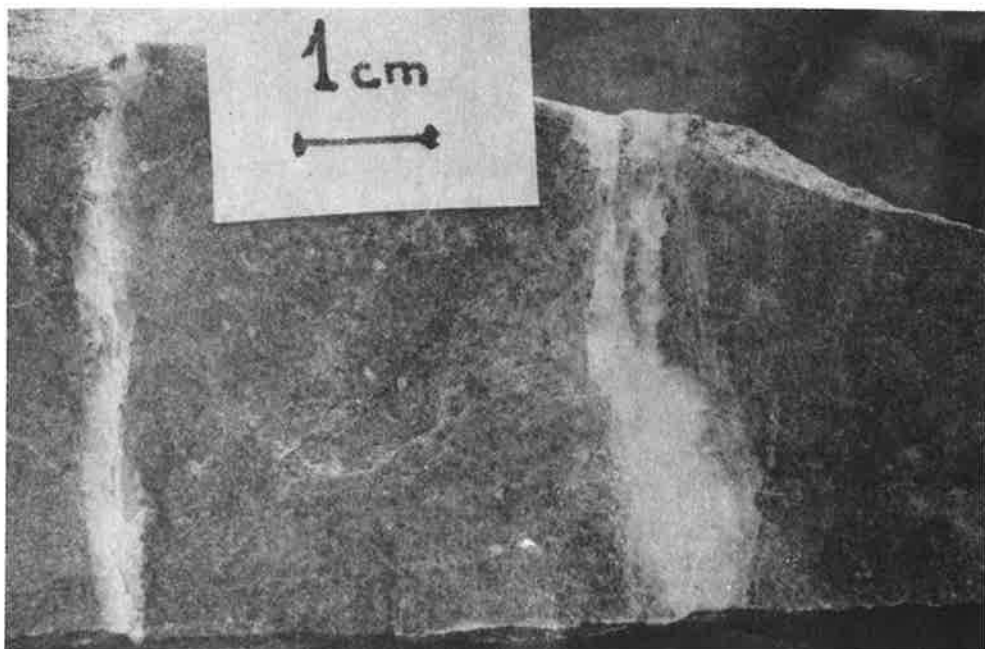
Planche 15**Skarns sur marbres calcaires et dolomitiques à Costabonne
Relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats.**

1 - Détail d'une grenatite. On voit ici les coeurs andraditiques jaunes et les couronnes grossularitiques vues sur les photos précédentes, et, en plus, une deuxième couronne de magnétite englobant les grenats.
(voir aussi, au microscope, planche 33, figure 2).

2 - Veine de grenat grossularitique (brun rouge) dans une pyroxénite diopsidique. On voit aussi localement le grenat plus tardif plus clair recouper le grenat rouge.

3 - Allure nettement sécante du grenat final clair (grandite enrichie en Mn et Fe^2) dans une grenato - pyroxénite. Quartz (en veinule ici) et sulfures suivent de près ce dernier grenat.

L'amphibole se développe aussi à ce stade.



4 - Skarns sur roches pélitiques et cornéennes calciques

Planche 16

Cornéennes calciques rubanées.

1 - Cornéenne métamorphique constituée de rubans clairs (diopside + plagioclase) - 1 - et de rubans sombres (amphibole + feldspaths) - 2 -.

On suppose que dans une alternance idéale entre deux pôles : a : marbre et b : schiste (absents ici) la zone 1 plus calcique est plus proche du pôle a, la zone 2 du pôle b.

Diopside et amphibole peuvent correspondre, suivant les cas, à des zones de diffusion développées entre schiste et marbre ou au métamorphisme d'une marne plus ou moins calcareuse ou schisteuse de composition adéquate.

Les rubans diopsidiques sont boudinés et fragmentés au sein de la roche amphibolique. Costabonne, sommet du gisement.

2 - Détail de l'affleurement précédent.

On voit bien ici le début de transposition des rubans diopsidiques au sein de la roche amphibolique le long d'une direction de "schistosité" oblique sur la stratification donnée par la direction générale des rubans.

En bordure du ruban diopsidique de la gauche de la photographie et surtout sur la partie droite de ce ruban, le début de transposition fait apparaître des "veinules" de diopside dans la roche à amphibole (sous le chiffre 1). Cette texture est visible à différents endroits. En bordure droite du ruban central un ruban diopsidique (qui devait être d'épaisseur moindre que les autres) est fragmenté en amandes isolées les unes des autres (zone du chiffre 2).

Dans les roches à rubans diopsidiques plus fins, ces textures "dégénèrent" en "filonnets" anastomosés et de directions différentes au sein de la roche à amphibole, que l'on a pu un temps prendre pour des filonnets métasomatiques.

3 - Auréole de wollastonite (2) développée par diffusion à la périphérie de nodules de chert (3) contenus dans un marbre (1). U.S.A.

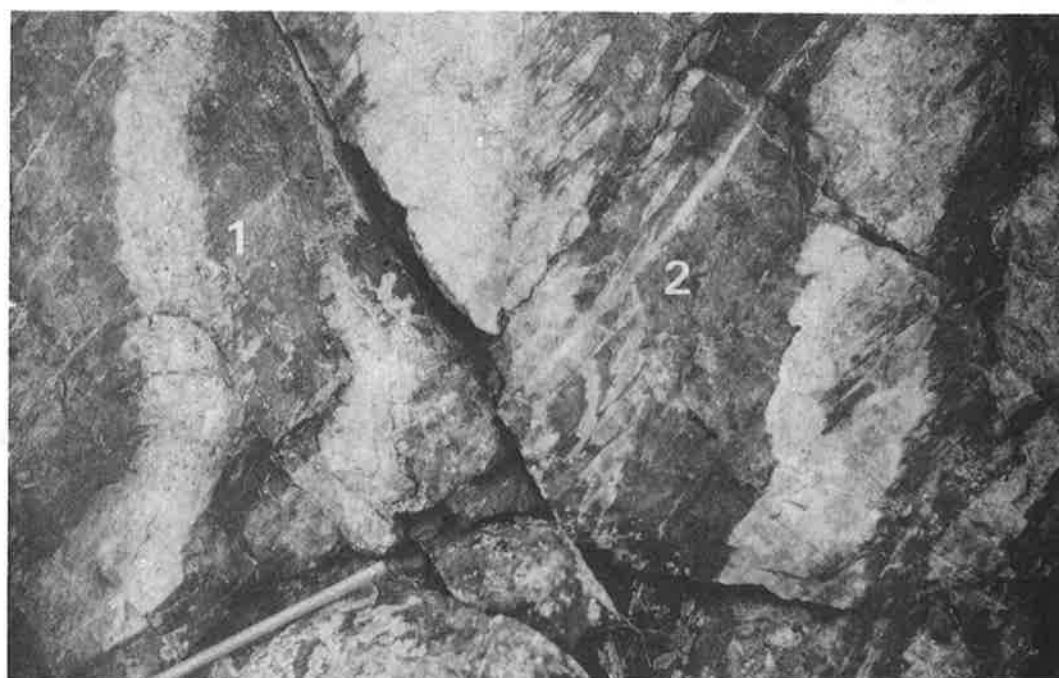
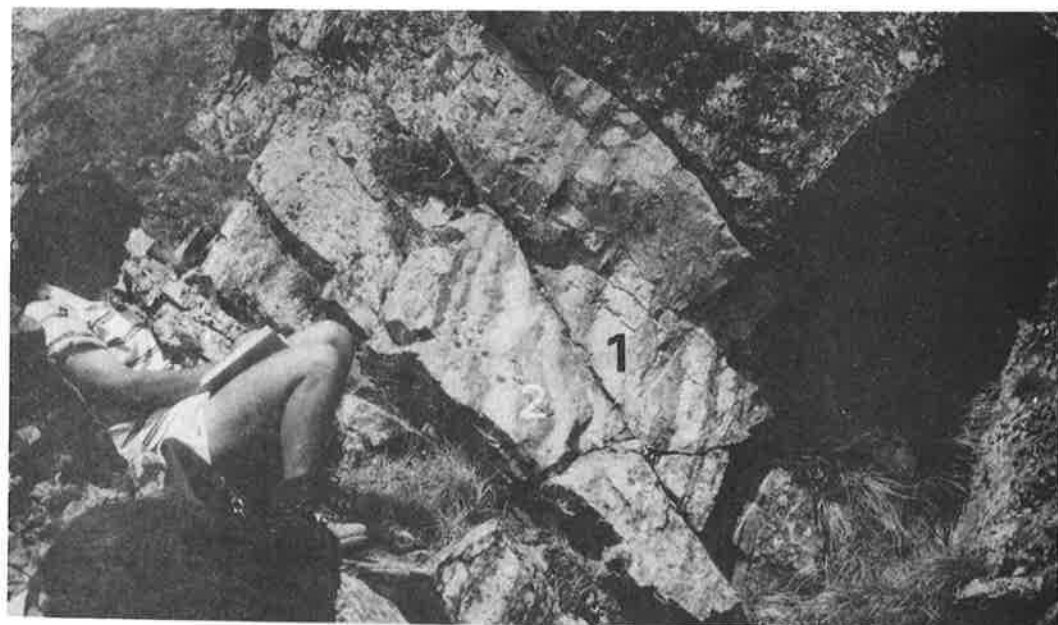


Planche 17**Cornéennes calciques rubanées****Soucarat, Massif de Quérigut (Pyrénées Orientales).**

1 - Allure générale de l'affleurement.

Coin supérieur droit de la photographie en gris : granite.

Le reste de la photographie montre des alternances de rubans clairs (épidote) et sombres (grenat) détaillés ci-après.

P. TOULHOAT (1982).

2 - Les rubans de silicates calciques sont supposés se développer par diffusion, avec un apport externe limité, entre des marbres (1) et des schistes visibles sur la photo suivante : 2 : grenats, 3 : épidote.

3 - En plus des zones 2 et 3 identiques à celles définies sur la photo 2, on voit ici un reste de schiste : 4, bordé d'épidote.

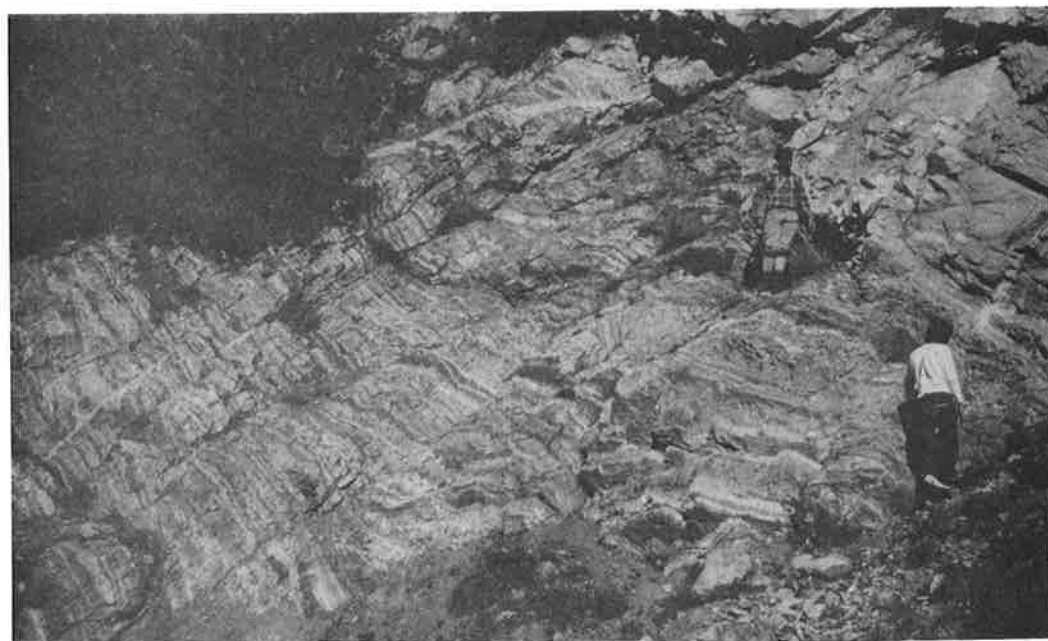


Planche 18.

Skarns développés sur schistes et cornéennes calciques silico alumineuse, Costabonne.

1 - Grenatite litée, supposée dériver de cornéennes calciques.
Chemin de fer, "skarnoïdes intermédiaires".

2 - Développement de la grenatite (G) du skarn sud aux dépens de roches calciques silico alumineuses claires (diopside + amphibole) (Co). Localement une partie pélitique (P) se fait grenatiser.

3 - Développement d'un skarn (ou "skarnoïde") à grenat + épidote + amphibole (2) aux dépens d'une cornéenne calcique, ici relativement riche en le pôle pélitique (1). Dans le secteur du chiffre 1 on devine la roche de départ traversée d'un réseau de veinules claires à amphibole + plagioclase (décoloration de l'éventuel schiste par disparition de la biotite).
Chemin de fer.

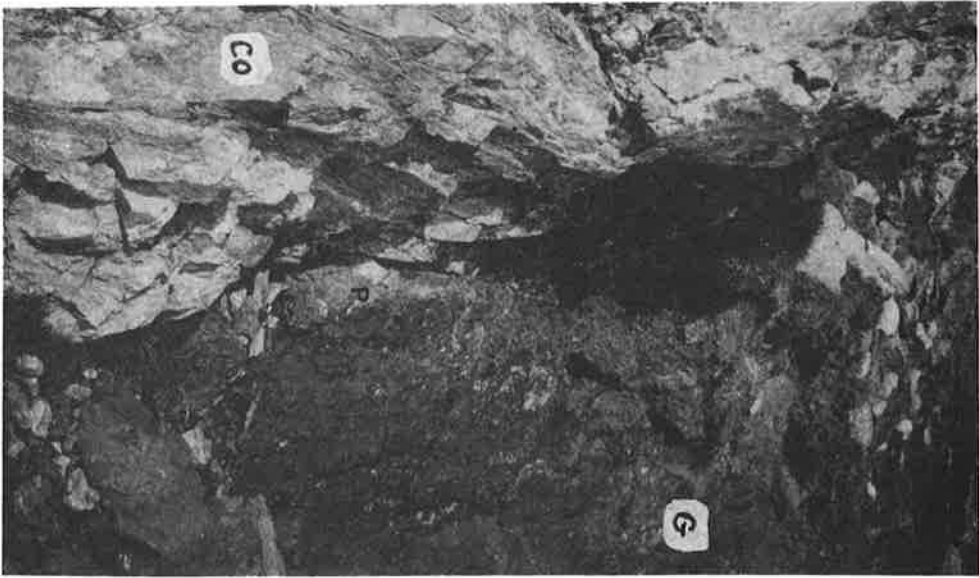
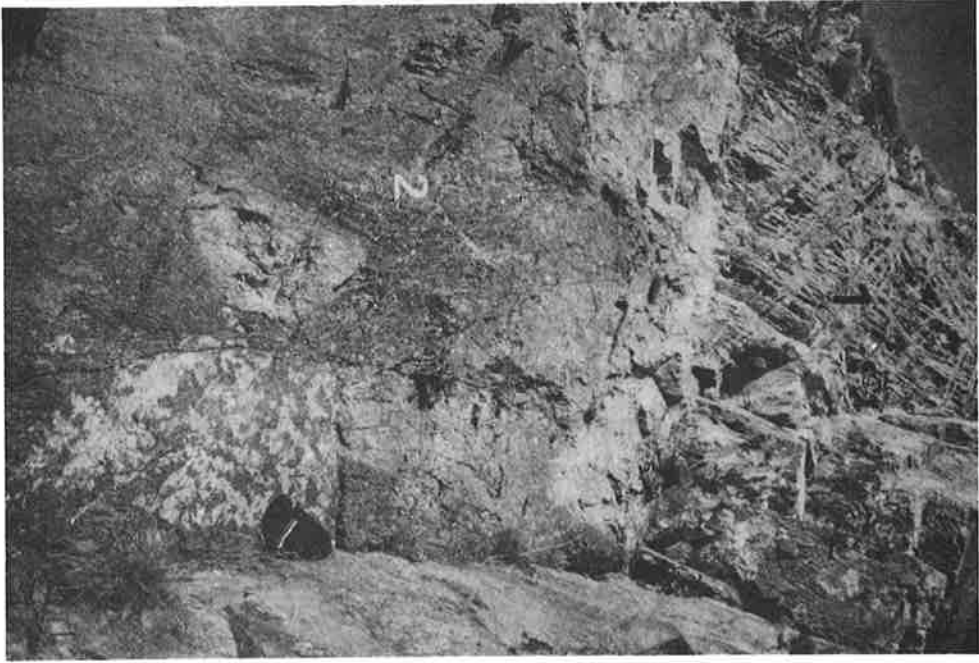


Planche 19

Développement de skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau

1. L'affleurement montre un développement de skarns sur des cornéennes calciques. Ceci se produit à partir de fissures type fractures de tension. Les zones sombres correspondent au développement d'hédenbergite sur de la salite. Le minéral clair subsistant est de la clinozoisite, qui, avec la salite formait la roche de départ. La zone interne du skarn est constituée d'un grenat qui se forme sur hédenbergite et clinozoisite.

2. Filon de granodiorite recoupant des cornéennes calciques; des skarns se développent sur des bancs particuliers. Ils sont recoupés par le filon, ce qui dénote une activité magmatique postérieurement à la formation des skarns.

3. Développement de skarns massifs à hédenbergite sur des calcaires lités. On remarque le développement en peignes de la bordure du skarn qui a tendance à suivre la lithologie originelle, et sa propagation à partir d'un filon. On peut observer un peu de grenat au sein de l'hédenbergite.

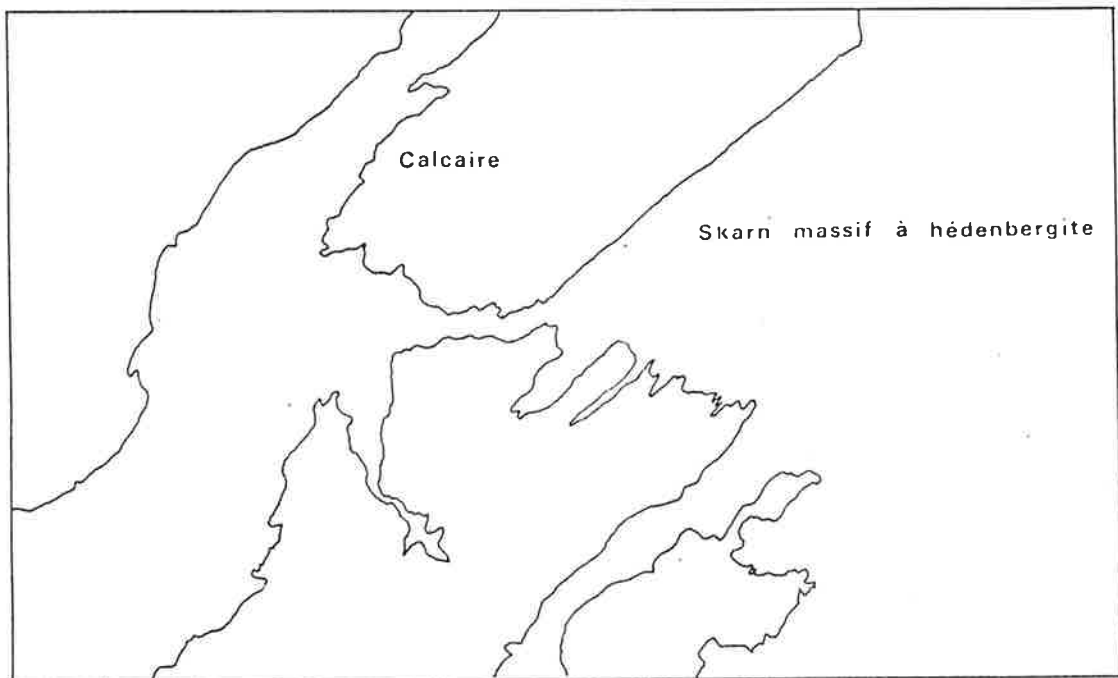
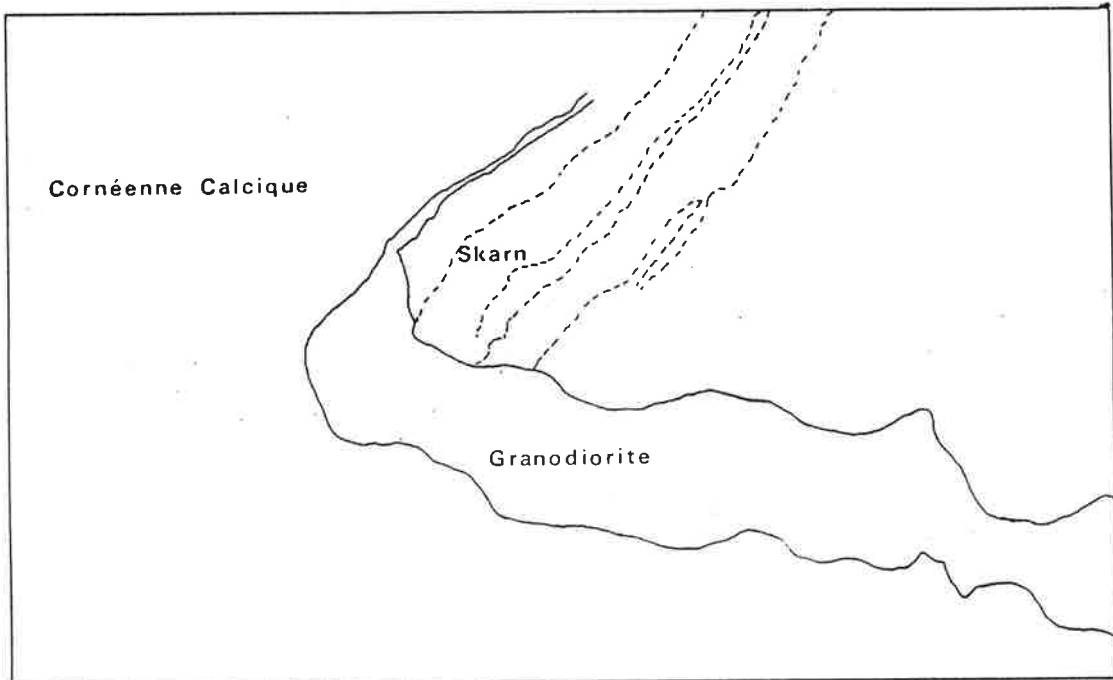
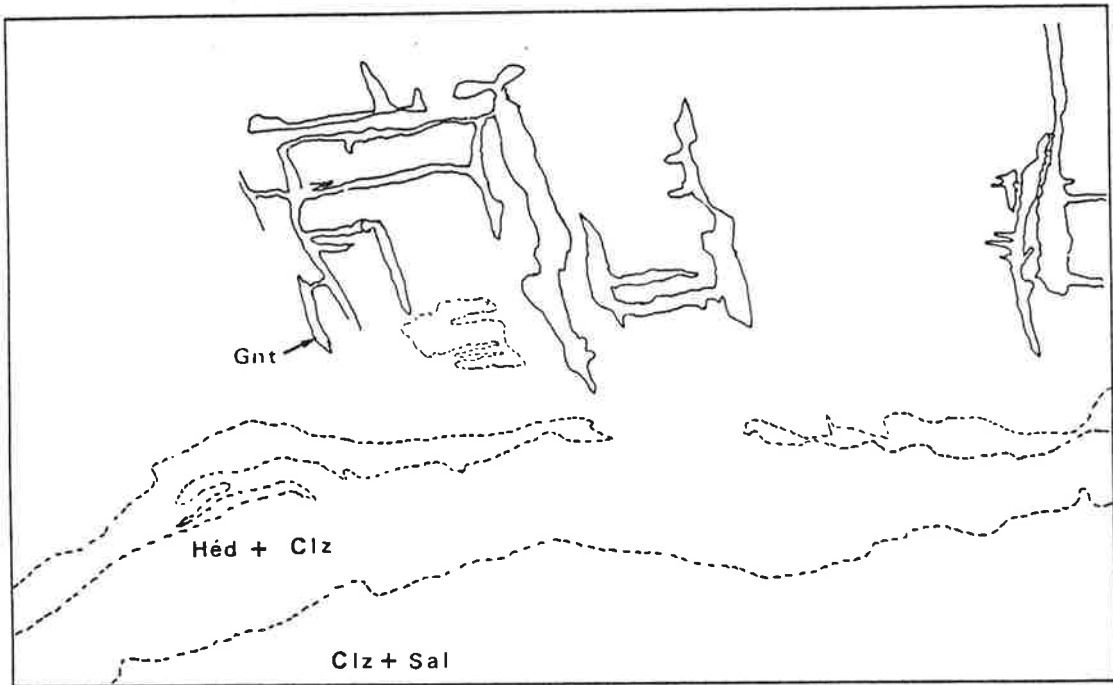




Planche 20

Skarns développés sur roches pélitiques et cornéennes calciques à Costabonne.

1 - Transformation d'une roche pélitique (1) à Costabonne. La roche de départ est constituée principalement de quartz, biotite et feldspaths. La première zone est difficile à voir ici (2) : c'est une bordure noire autour de la zone blanche qui correspond à la transformation de biotite en amphibole.

La zone blanche (3) est constituée de quartz, plagioclase et un peu d'amphibole, et du côté de la veine centrale, de pyroxène.

La zone centrale (4) est constituée uniquement de pyroxène.

Voir par ex. VAN MARCKE (1983).

2 - Coupe de l'échantillon précédent.

Les zones 1, 2, 3 et 4 ont la même signification que sur la photographie 1. On voit mieux ici dans la zone 3 des teintes vertes révélant la présence de l'amphibole.

3 - Skarn (3) sur cornéennes calciques massives (1) à Turon. Le contact du skarn est discordant sur le litage des cornéennes. Une zone amphibolique vert sombre (2) se développe en avant du skarn grenatique 3.

Etude en cours par E. BAETENS.

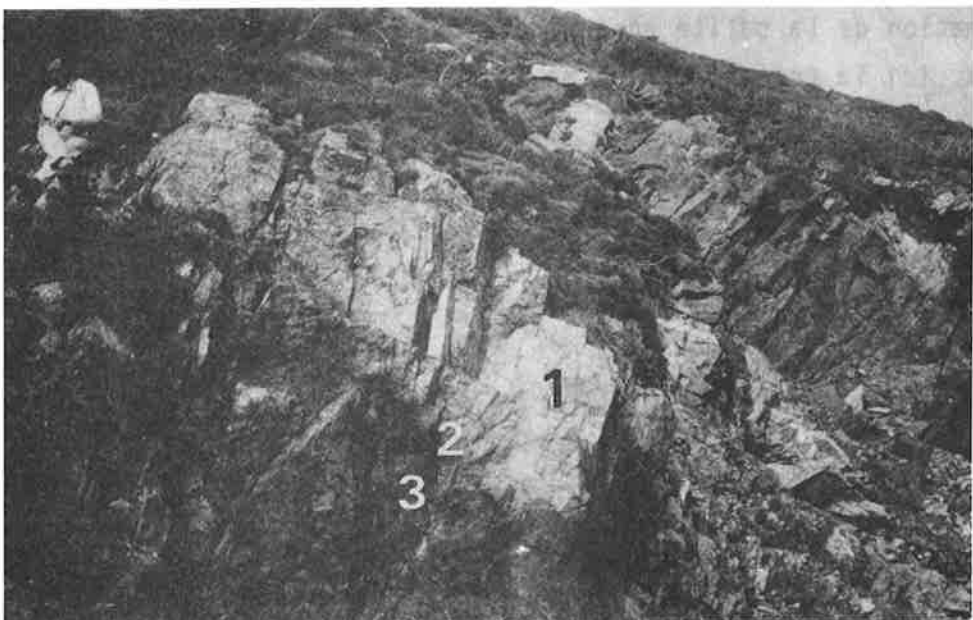
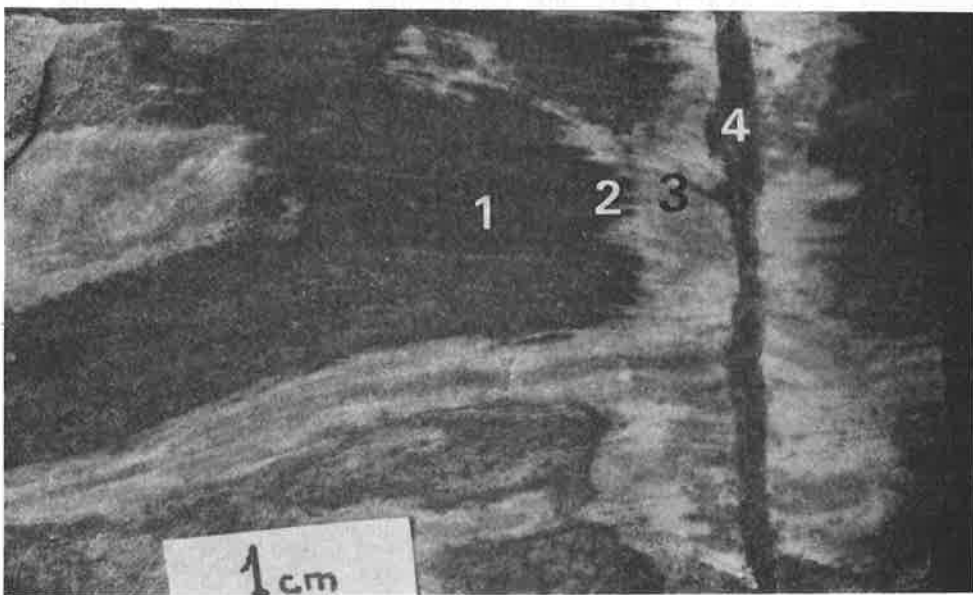
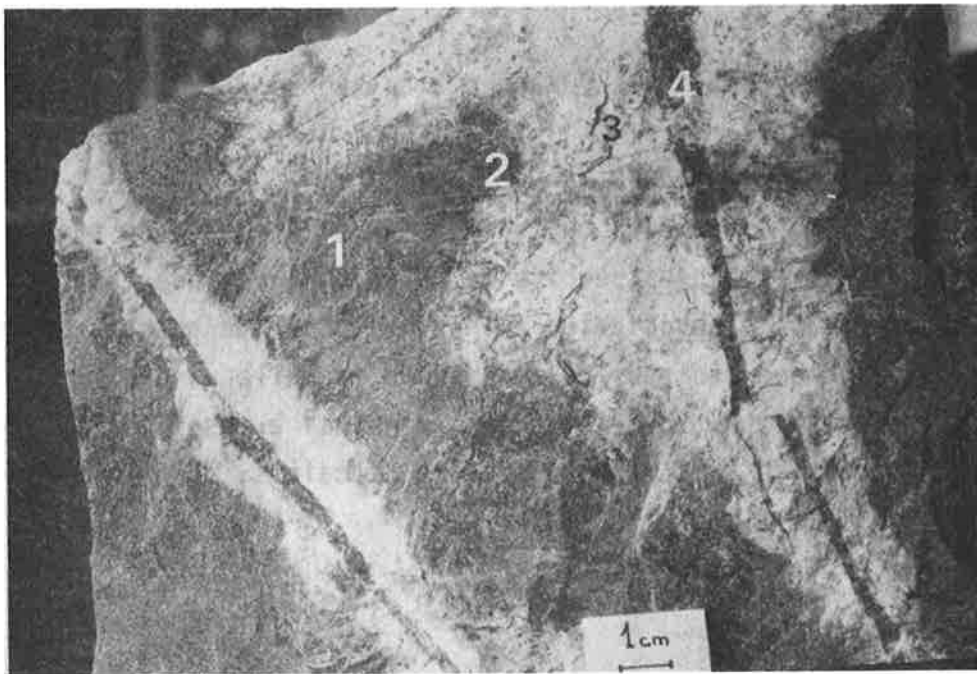


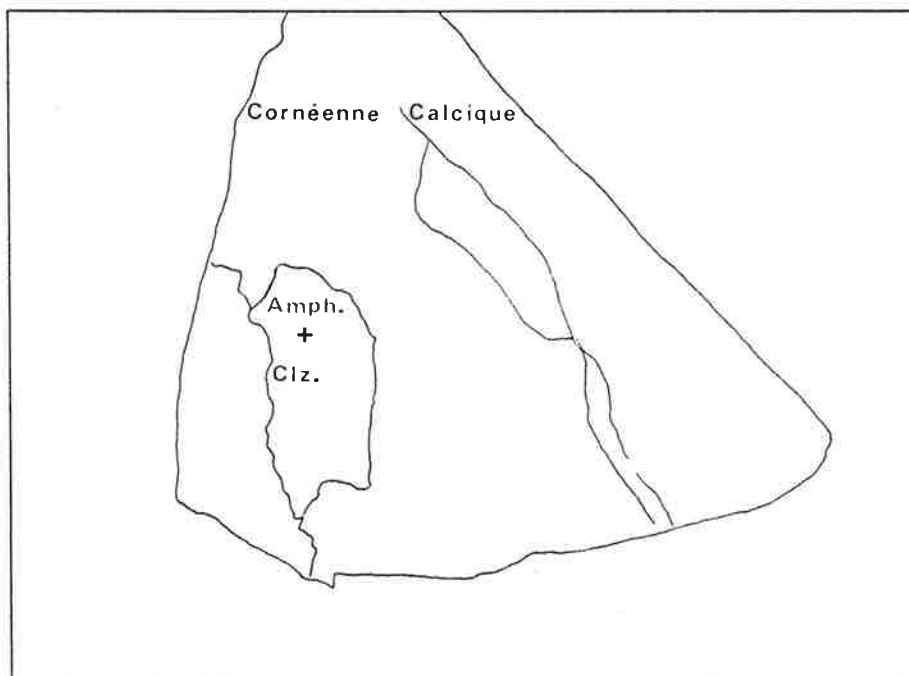
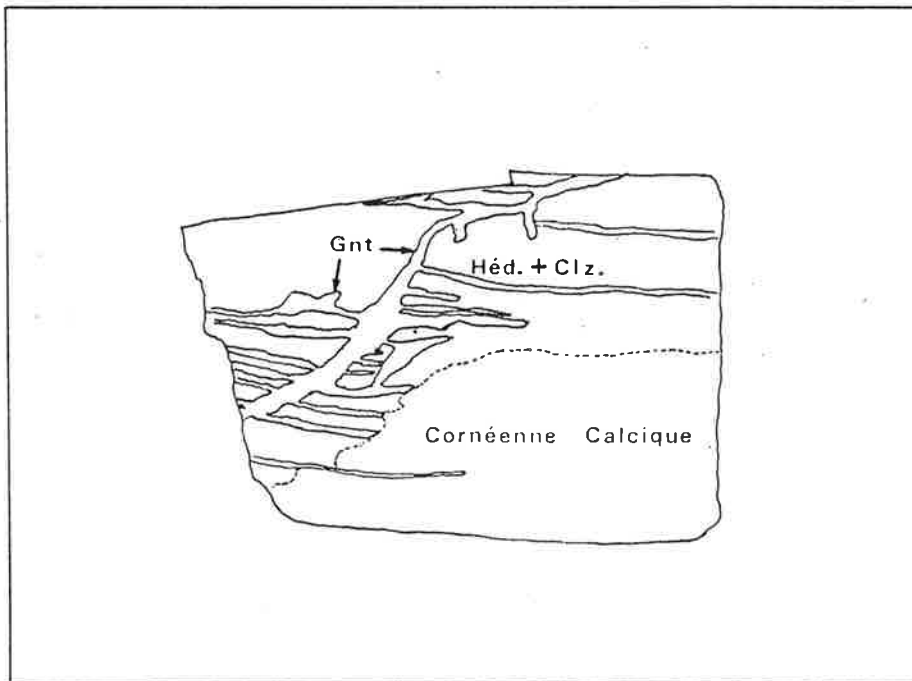
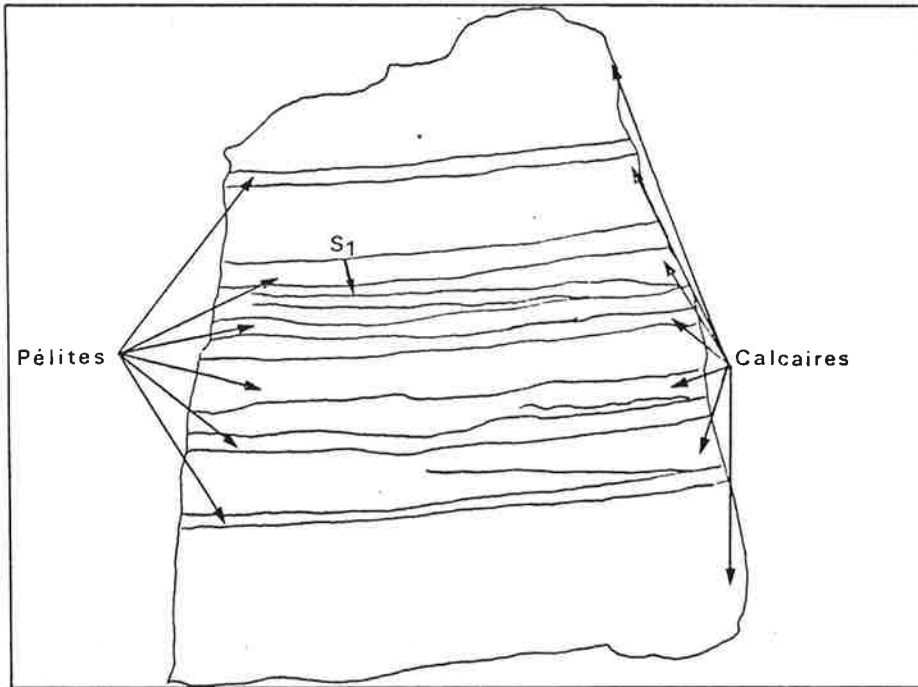
Planche 21

Skarns sur cornéennes calcaïques rubanées à Salau

1. Alternances calco-silicatées ou "Barrégiennes" formant une partie de l'encaissant du gisement de scheelite de Salau. On remarque les lits pélitiques présentant l'association clinozoisite salite quartz, et les lits calcaires montrant une schistosité au sein de laquelle une partie du matériel pélitique est entraîné, aboutissant ainsi à des fines alternances calcite / clinozoisite à la place des bancs calcaires.

2. Développement d'un skarn dans une cornéenne calcaïque; La roche au sein de laquelle se produit la métasomatose de percolation est formée par l'alternance de lits pélitiques riches en clinozoisite et de lits calcaires maintenant formés par une alternance clinozoisite / salite / calcite / salite / clinozoisite. On observe le développement de l'hédenbergite sur la salite et la calcite, et du grenat (Gro 65-70, And 3-8, Alm 10-16, Spess 9-17, Pyr 0) sur la clinozoisite et l'hédenbergite. Les minéraux métasomatiques (pyroxène et grenat) se forment à partir d'une fissure de tension perpendiculaire à la lithologie initiale.

3. Sur le même type de roche que précédemment (photo 2) on observe la transformation de la salite en actinote alors que la clinozoisite est préservée. Ici la transformation se produit à partir d'un joint stylolithique.



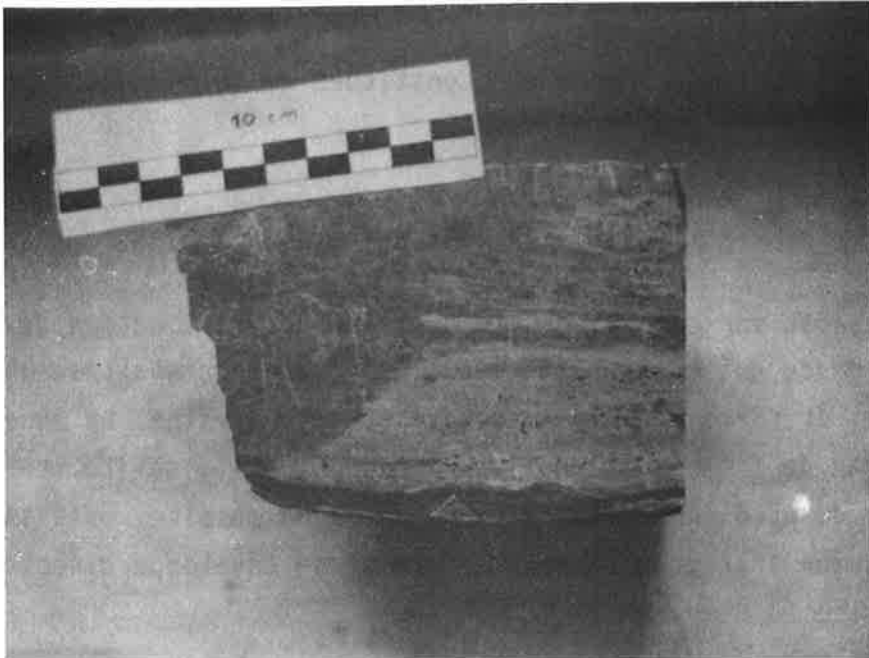
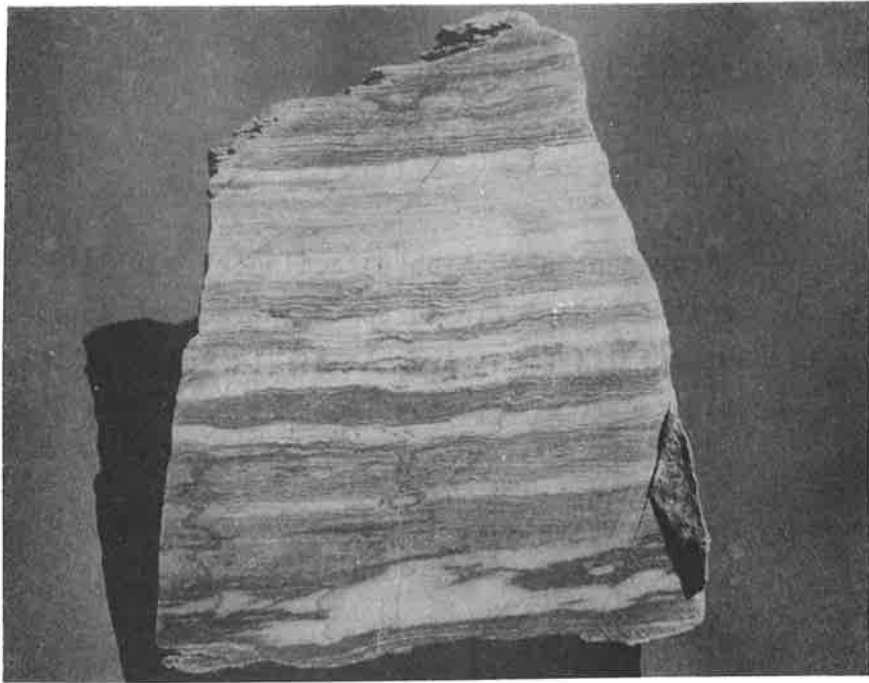


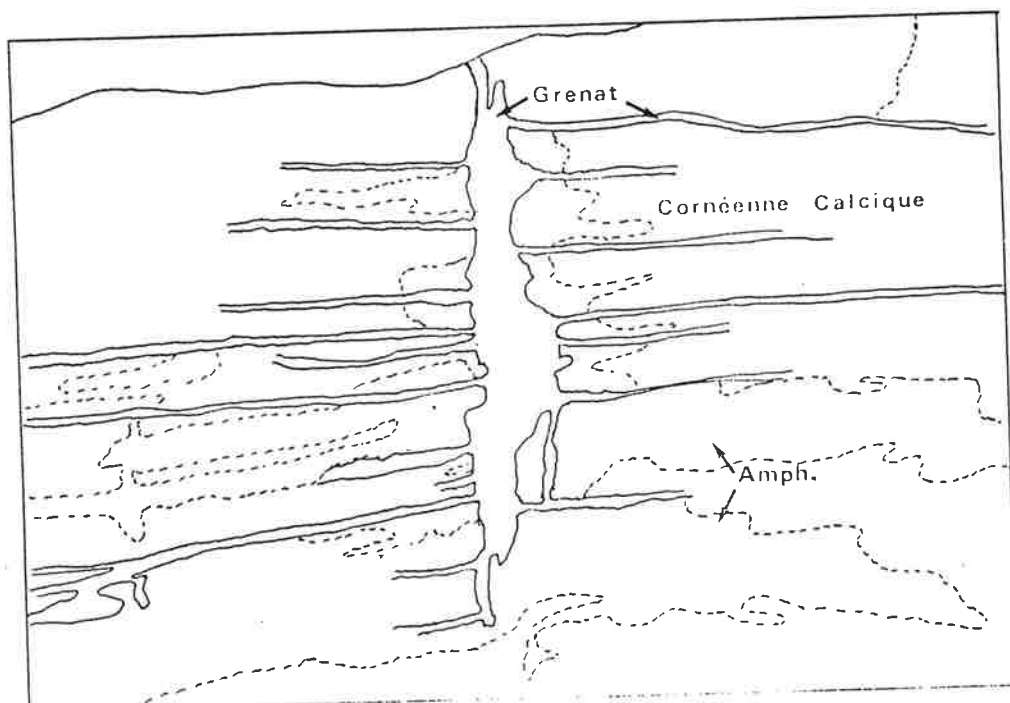
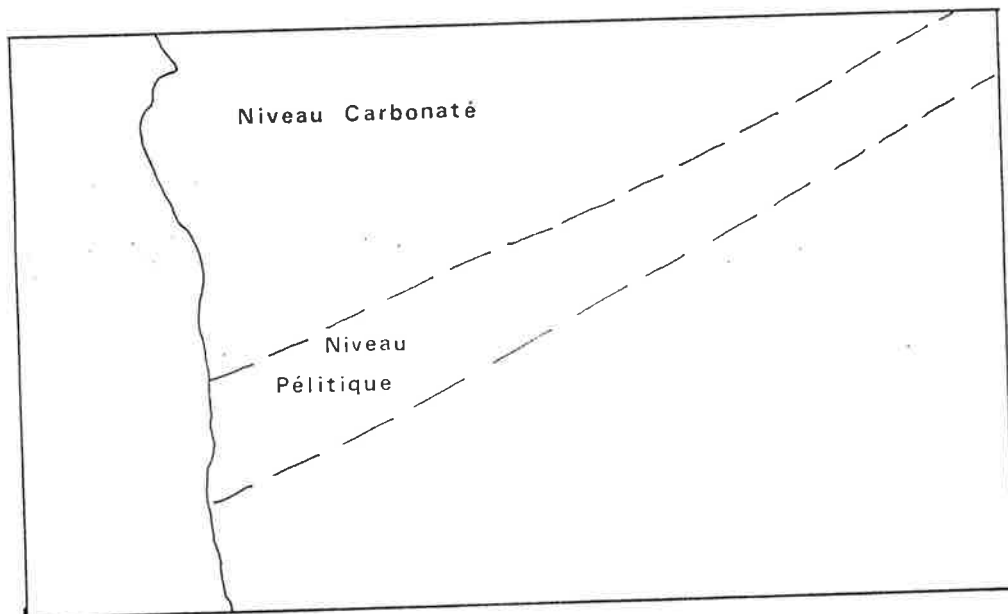
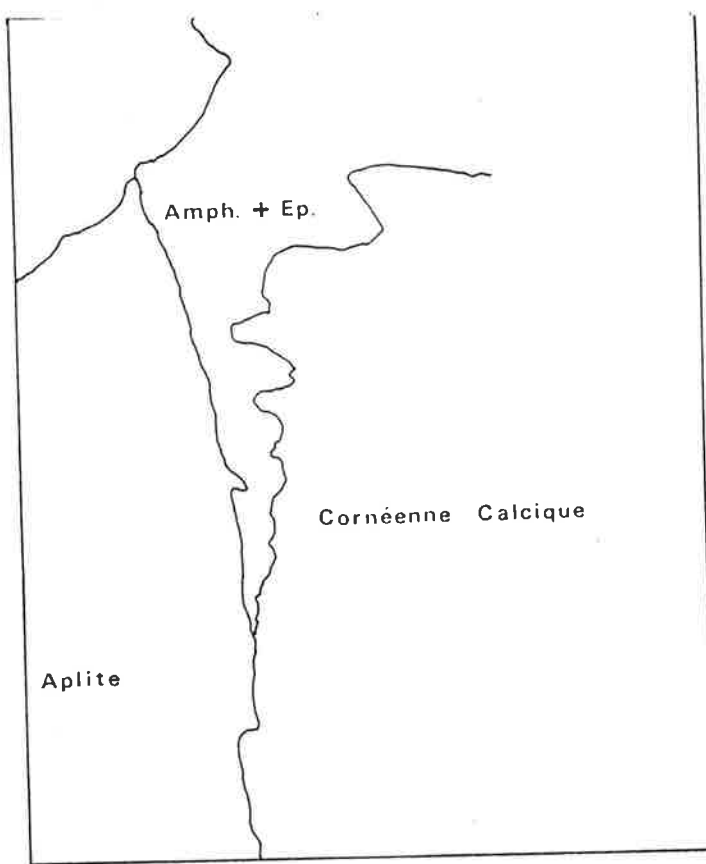
Planche 22

Skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau

1. On observe le développement d'amphibole (actinote) aux dépens de la cornéenne calcique de Salau, à partir du contact avec une aplite. La clinozoisite alternant primitivement avec la salite subsiste. On note aussi la présence de grossulaire et de vésuvianite témoignant l'existence d'un lit pélitique.

2. Détail de l'échantillon précédent: on distingue un lit pélitique repris dans une schistosité qui forme un angle important avec la stratification. La partie pélitique plus sombre est constituée de clinozoisite, salite, grossulaire et idocrase.

3. Skarn fissural sur cornéenne calcique (Salau). La zonation développée ici diffère de ce qui a été déjà décrit. Un grenat cristallise à partir d'une fissure et forme la zone interne rosée de la veine. La zone externe est formée par de l'amphibole qui se développe sur la salite. Le remplacement du pyroxène ne se fait pas de façon massive, mais se dispose en fins échevaux intergranulaires. Le grenat se développe directement sur la clinozoisite.



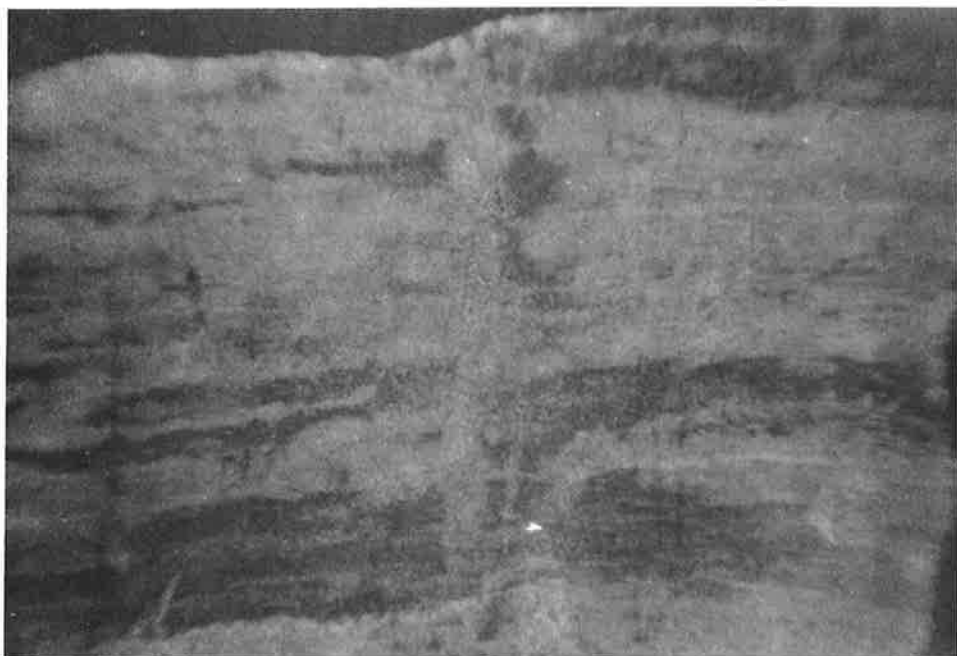


Planche 23

Skarns développés sur roches pélitiques, Ile d'Elbe, Italie.

1 - Skarns à épidote (2) se développant sur des schistes épimétamorphiques (1).

Visite organisée par J. VERKAEREN et P. LATTANZI.

2 - Détail de l'affleurement précédent montrant le front séparant les schistes noirs de départ (1) de l'épidotite brun clair (2).

3 - De plus près encore : restes de schistes noirs non transformés (1) au sein de l'épidotite claire (2).



5 - Skarns sur roches intrusives

Planche 24

Skarns sur roches intrusives à Salau et Costabonne

1 - Filon de microgranite (1) dans les calcaires graphiteux rubanés de Salau (3).

Un skarn hédenbergitique vert sombre se développe au contact (2).

2 - Contact granite (secteur SE de la photo) - Skarn grenatique (secteur NW) à Salau, recoupé par un réseau de veines parallèles : celles-ci sont grenatiques dans le skarn (G) et feldspathiques (albite:A) dans le granite et traduisent une mobilité tardive de l'aluminium.

3 - Skarnification d'un filon basique à Costabonne ; chemin de fer, skarn sud.

Le filon (F) est à l'heure actuelle observé au sein d'une grenatopyroxénite (G). Il est constitué de grenat mais sa signature géochimique (voir LE GUYADER 1982) et sa géométrie font suspecter qu'il s'agit d'une ancienne roche intrusive dont on connaît par ailleurs l'existence dans le secteur.

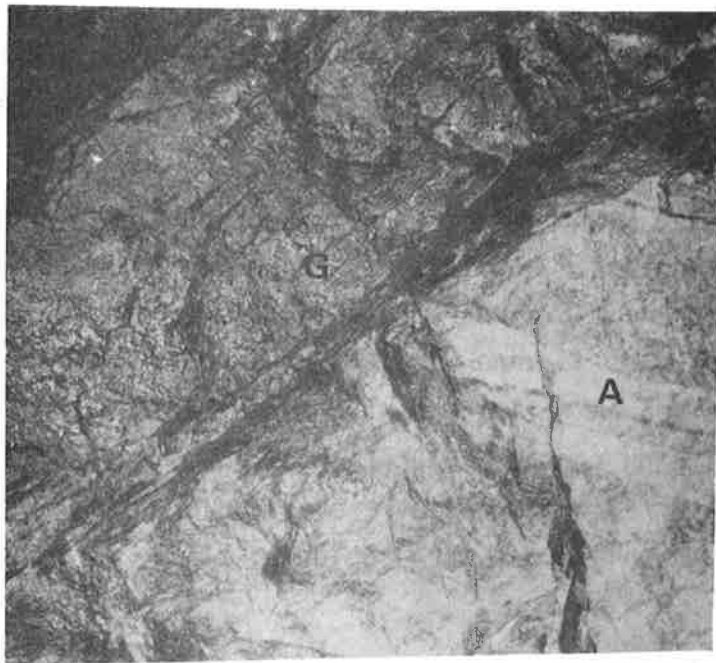
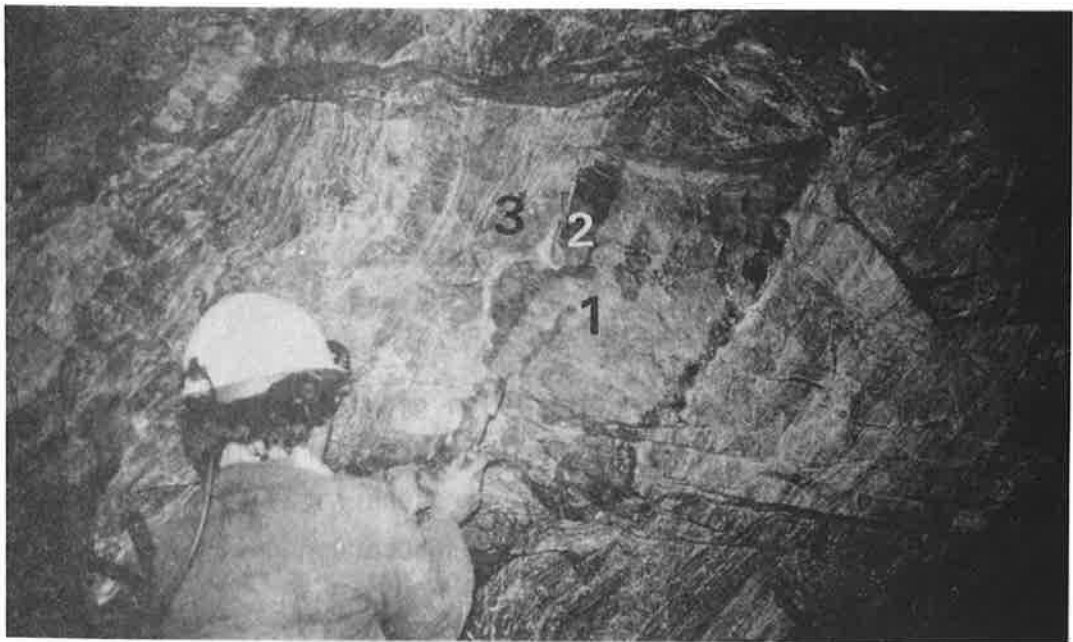


Planche 25

Skarns sur roches granitiques à Salau et Costabonne.

1 - Skarn développé sur et autour d'un filon granitique à Salau
 - exoskarn sur marbre graphiteux : zone 1 : marbre graphiteux ; 2 : marbre décoloré (disparition du graphite) ; 3 : pyroxène (hédénbergite) ; 4 : mince zone de grenat (à laquelle peuvent se raccorder des veinules de grenat recoupant la zone de pyroxène).
 - endoskarn : 5 : amphibole (plus abondante au centre) et épidote.
 (échantillon P. SOLER, voir par ex. SOLER, 1980). Echelle 1cm environ.

2 - Transformation de granite à Costabonne : 1: granite (quartz - plagioclase et feldspath potassique - biotite) ; 2 : quartz - plagioclase (séricitisé) + amphibole sphène ; 3 : quartz - épidote ± sphène.
 On trouve parfois du pyroxène dans la zone 2 côté zone 3 (développé sur l'amphibole). Du grenat subsiste en relique dans la zone 3 (visible en rouge sur la photo à proximité du contact 2-3 côté droit de l'échantillon). Une zonation plagioclase / grenat a pu être suivie d'une zonation plagioclase / épidote, avec envahissement par l'épidote; taille de la zone 2 : 10-15 cm.

(F. KALAYDJIAN, 1983, B. GUY, 1988).

3 - Contact grenatite - granite à Costabonne (galerie 2185).
 Entre le granite transformé (ici séricite + quartz ± sulfures : lettre grecque gamma) et la grenatite massive (G) une zone riche en quartz sombre et minéraux géodiques (en particulier grenats) : Q.

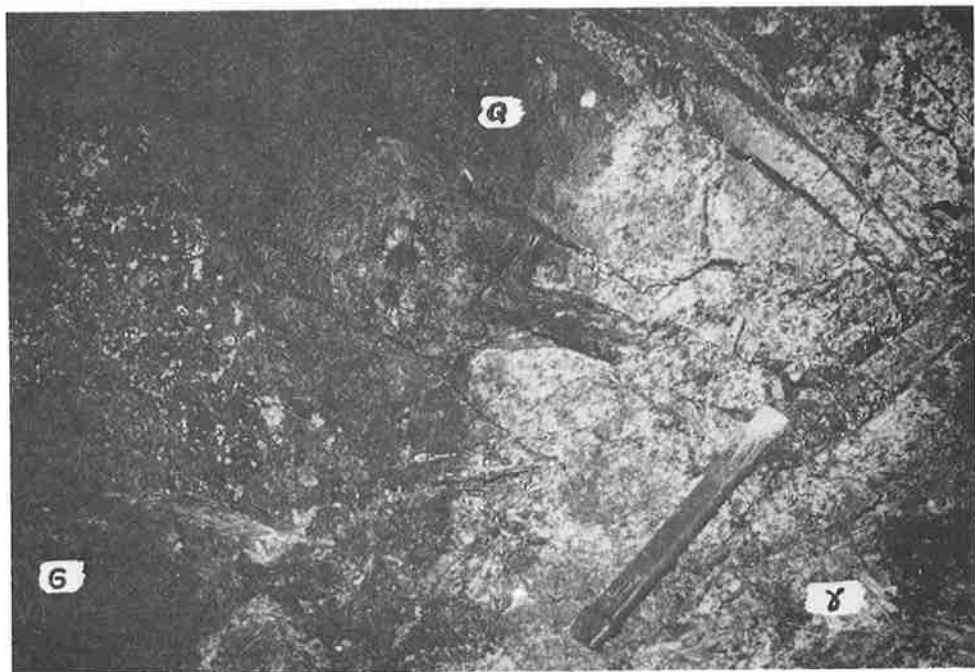
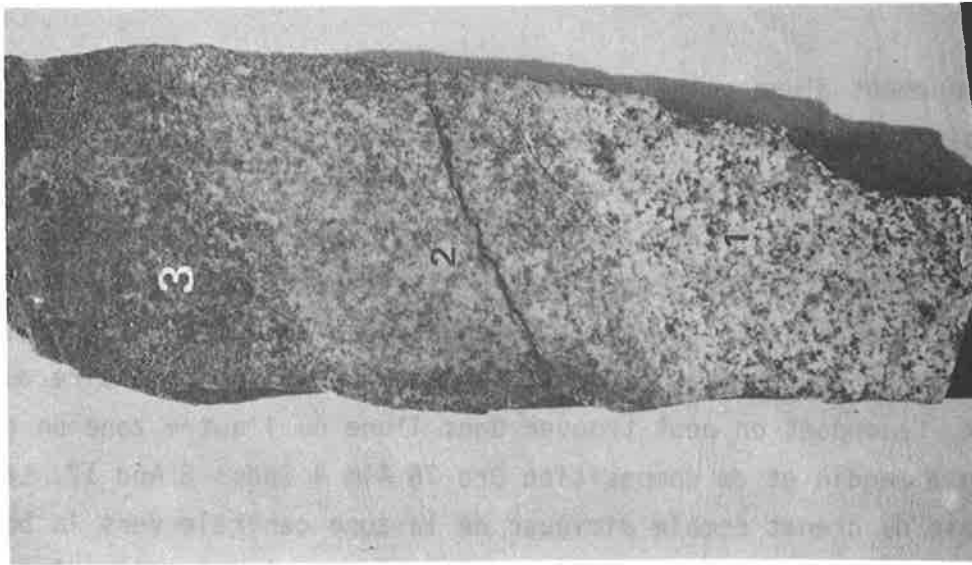
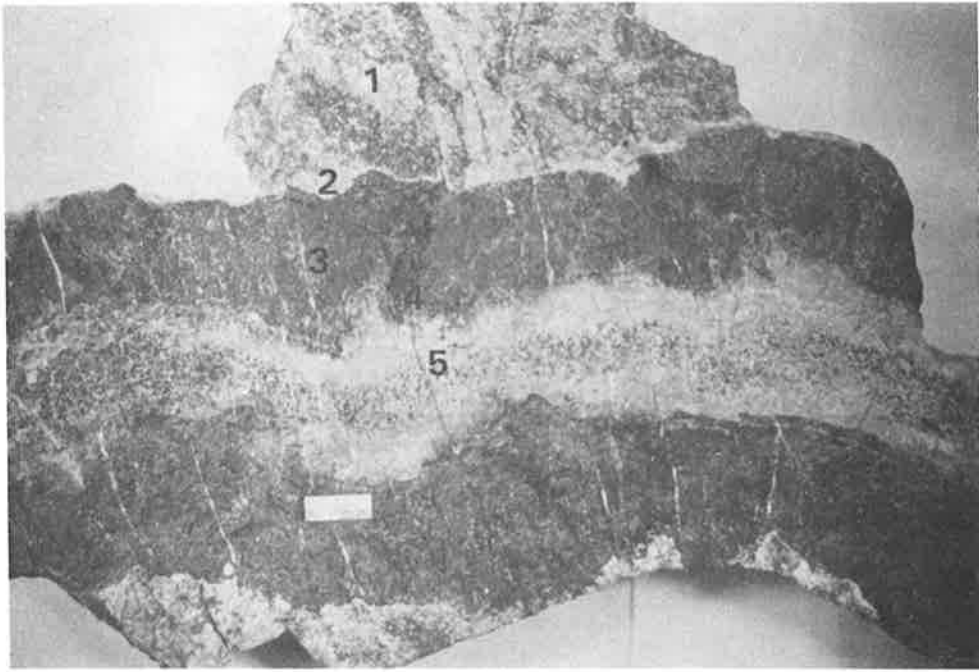


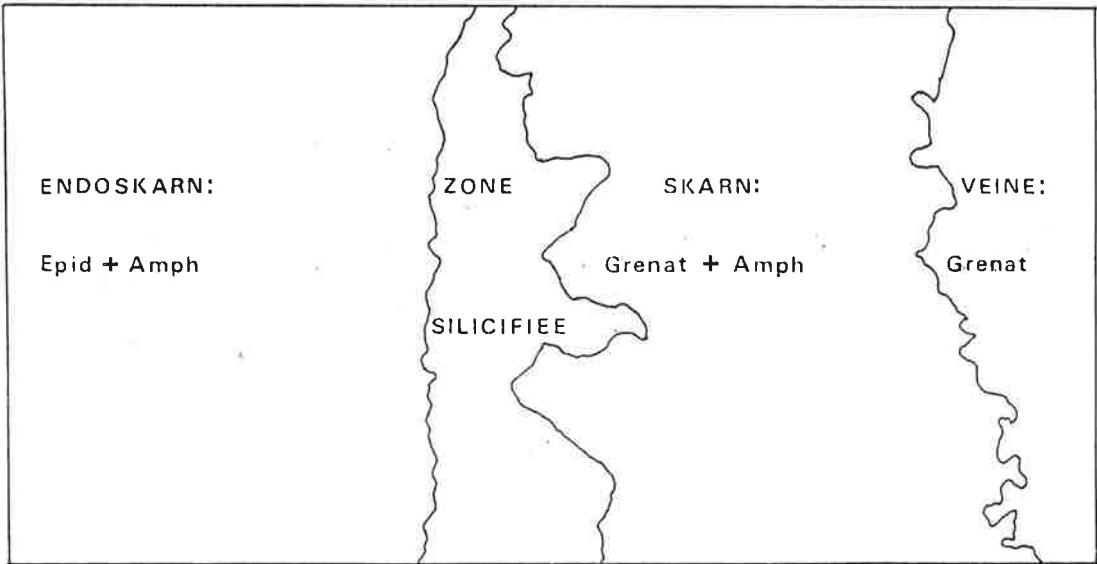
Planche 26**Skarns sur roches intrusives, Salau.**

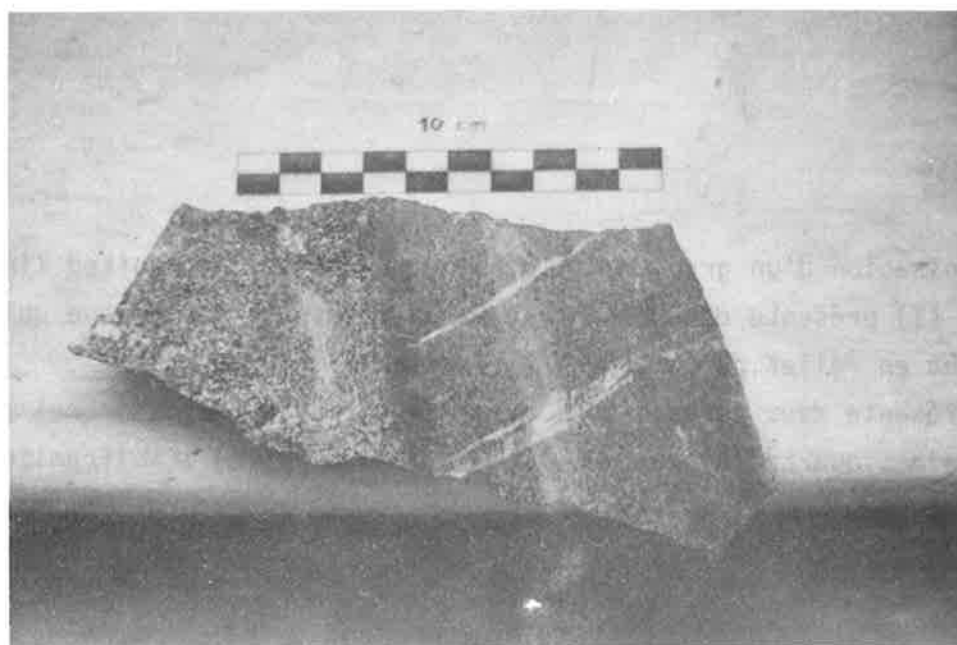
1 Filons de microgranite épidotisé (1) intrusifs dans les marbres graphiteux de Salau (3).

Un skarn sombre hédénbergitique (2) se développe au contact.

2. Développement d'une veine de skarn aux dépens de la granodiorite de Salau (voir aussi photo suivante). La zone externe est constituée des minéraux: épidote, amphibole (actinote); la zone suivante est constituée de grenat et d'amphibole (l'amphibole est identique à celle de la zone externe; le grenat est un grossulaire présentant une teneur en almandin importante: Gro 63.3 Alm 22.7 Spess 9 And 5). La zone interne correspond au grenat du coeur de la veine. Celui-ci a une composition similaire au précédent. Cependant on peut trouver dans l'une ou l'autre zone un grenat pauvre en almandin et de composition Gro 76 Alm 4 Spess 8 And 12. La teneur en almandin du grenat semble diminuer de la zone centrale vers la bordure (composition Gro 61 Alm 1 Spess 17 And 7). Le grenat est moins almandineux dans la zone silicifiée noire qui se développe de façon plus tardive.

3. Vue d'ensemble de la zonation précédente montrant l'aspect symétrique et fissural du développement du skarn sur le granite.





6 - Feldspathisations greisenisations

Planche 27

Feldspathisations, greisenisations.

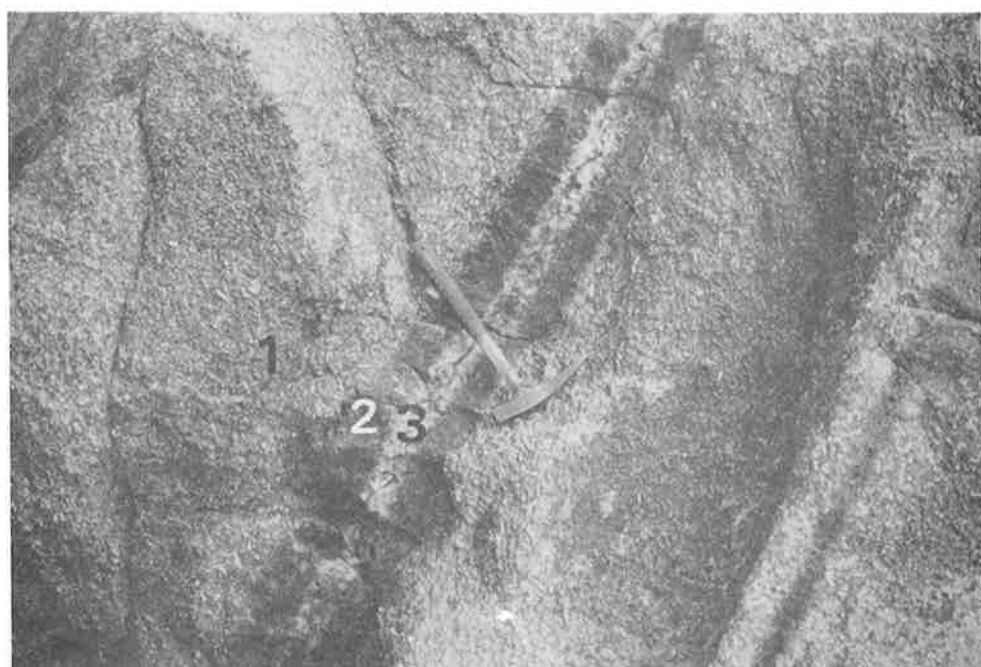
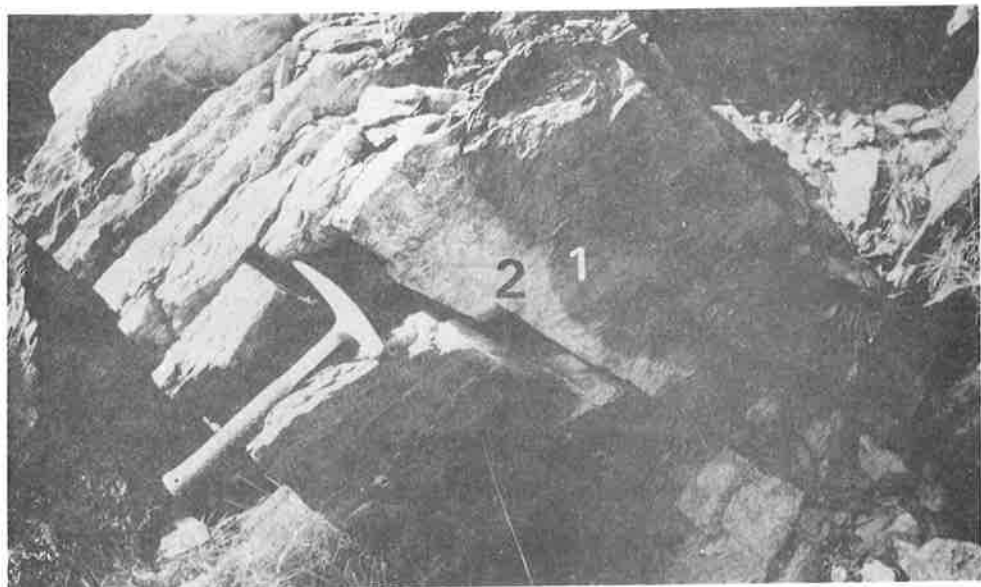
1 - Veine de feldspath (albite): 2, dans les schistes: 1, à Costabonne (piste BRGM, alt. 2000m environ).

Le front de feldspathisation est très net.

2 - Détail de l'affleurement précédent. Du point de vue pétrographique, la zone blanche est subdivisée en deux zones non visibles sur ces photos.

3 - Greisenisation d'un granite, Cliggahead, Cornouailles, United Kingdom. Le granite (1) présente des phénocristaux de feldspath potassique qui apparaissent en relief du fait de l'altération.

La veine présente deux zones :(2) : quartz + séricite (zone sombre) ; (3), zone centrale : quartz laiteux + sulfures (chalcopyrite) ± wolframite.



7 - Dolomitisations

Planche 28

Dolomitisations

1 - Dolomitisation hydrothermale à Costabonne.

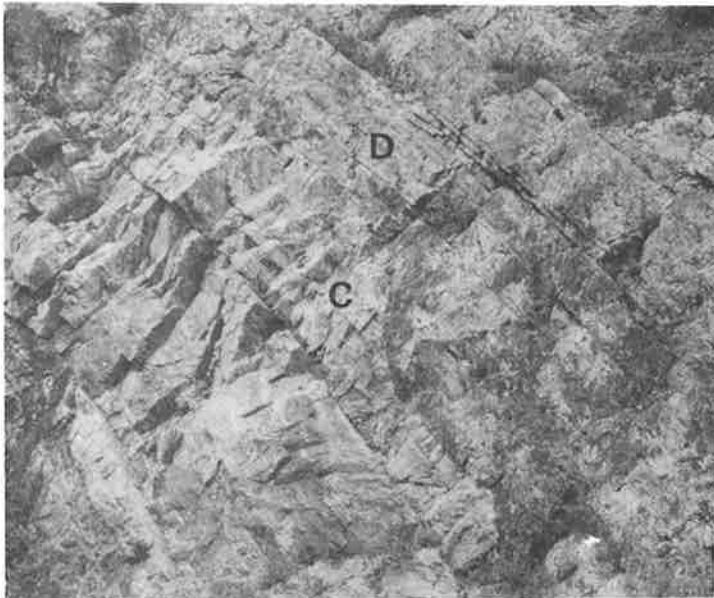
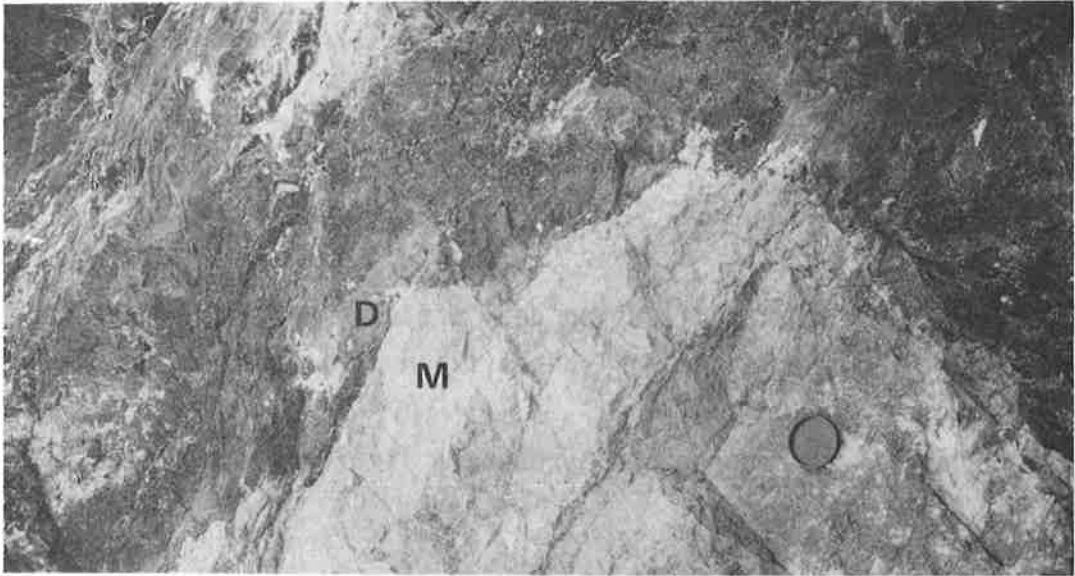
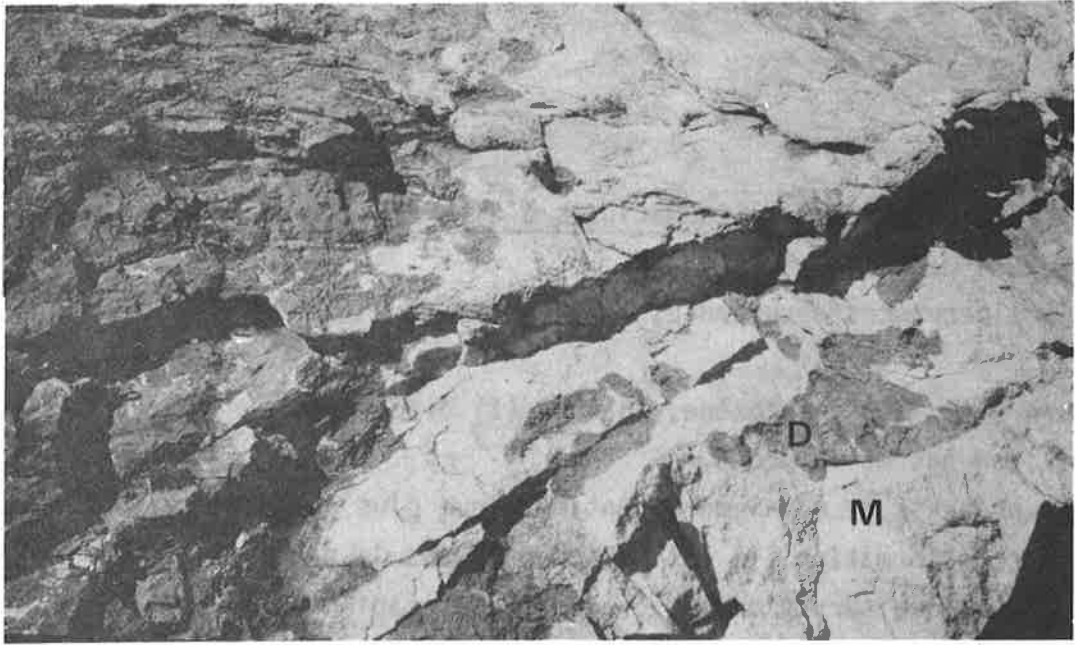
La dolomie rousse (D) se développe en veines, et "taches" pluridécimétriques sur le marbre calcitique blanc (M). Costabonne, secteur de la galerie 2235.

2 - Front de dolomitisation (Montagne Noire).

La dolomie -en sombre, partie supérieure de la photo (D)- transforme le calcaire, plus clair, partie inférieure de la photo (M).

3 - Front de dolomitisation, Montagne Noire.

On voit bien ici l'obliquité du front sur la direction des bancs de stratification (dolomie, patine orangée, partie supérieure droite de la photo (D), calcaire, patine grise, partie inférieure gauche (C)).



8 - Roches métasomatiques à alternances récurrentes

Planche 29

Skarns à alternances récurrentes.

1 - Skarn à ilvaïte + pyroxène, en noir (2) discordant sur marbre calcaire blanc (1) en bas de la photo.

Le skarn présente un rubanement centimétrique plus ou moins parallèle au front de transformation (il est horizontal dans la partie centrale de la photo) et oblique sur la direction de stratification du marbre (direction inclinée WNW - ESE sur la photo).

Ile d'Elbe, Rio Marina, Italie (visite organisée par J. VERKAEREN et P. LATTANZI).

2 - Détail du front de skarnification de l'affleurement précédent. On voit localement des grands cristaux d'ilvaïte (skarn : 2) pousser dans le marbre (1).

Des vues de détail des alternances pyroxène - ilvaïte sont données dans la planche 28.

3 - Apparemment : front de changement de longueur d'onde du litage d'un schiste. Les alternances biotite - quartz + feldspaths sont très fines et à peine visibles dans la partie droite de la photo (1) ; à gauche au contraire le litage est de longueur d'onde supérieure (2).

Cette réorganisation est sans doute accompagnée d'un changement de la composition chimique de la roche.

Skarns de Covas - Valdarças (carrière de Cerderinha), Portugal (visite effectuée avec D. GARCIA, M. FONTEILLES et J. COELHO).

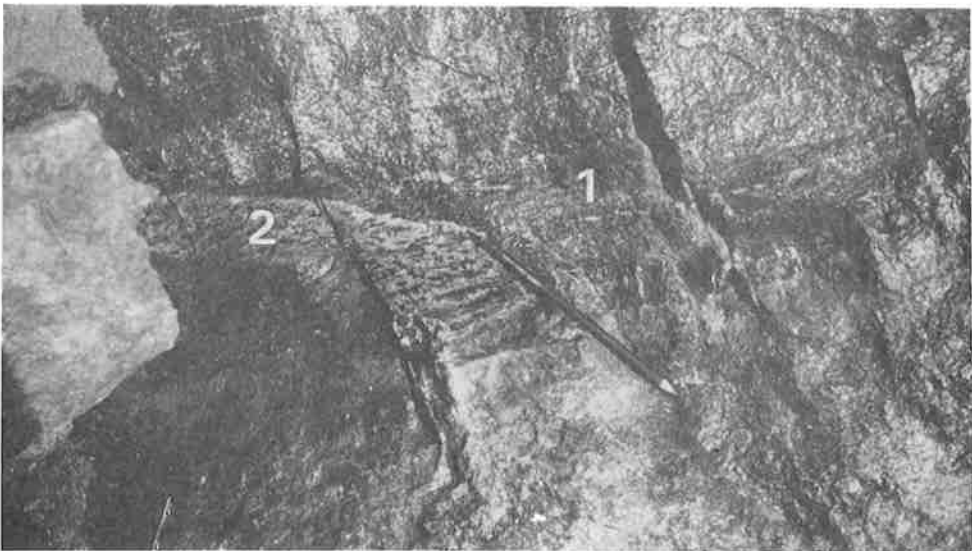
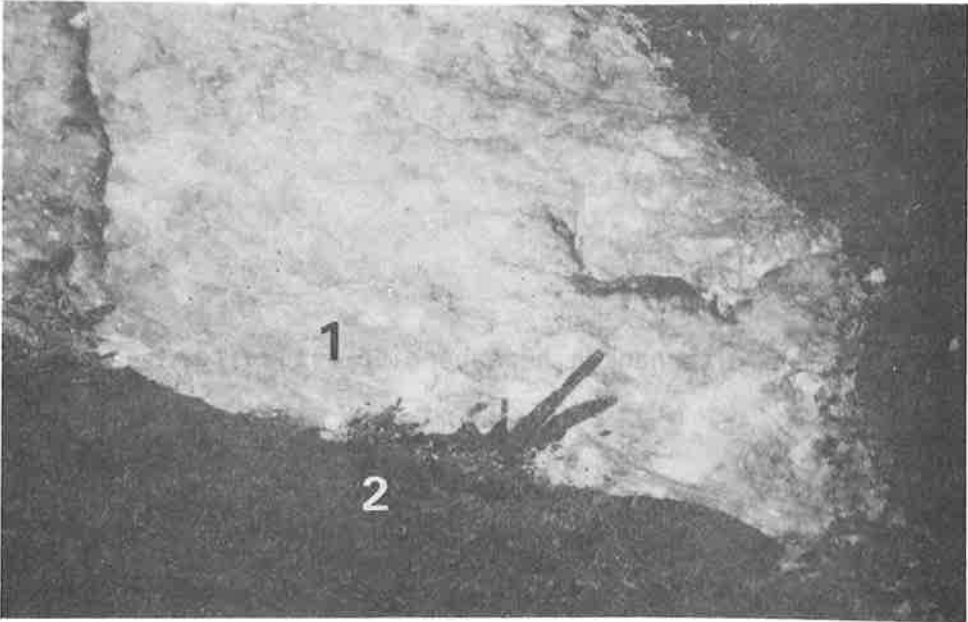
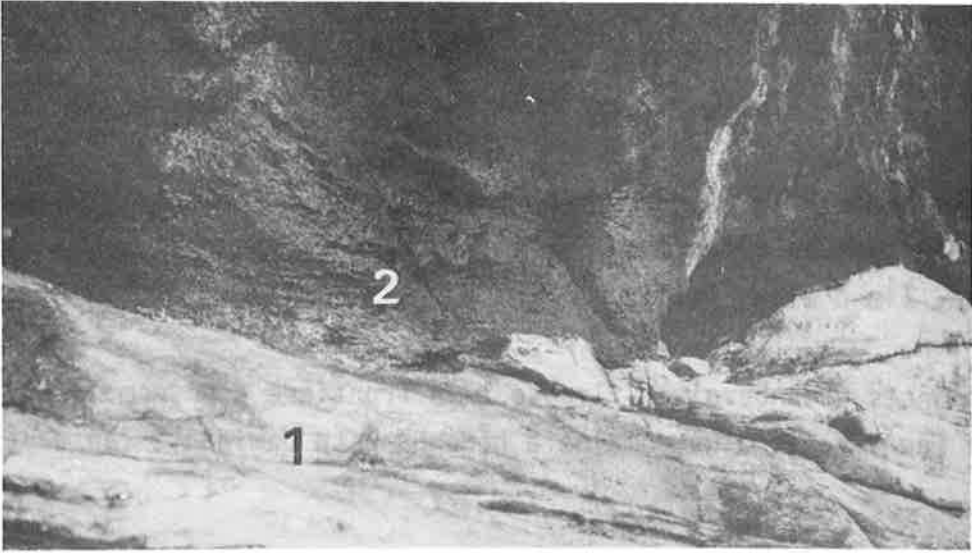


Planche 30**Skarns à alternances récurrentes****Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie.**

1 - Alternances hédénbergite -ilvaïte à la frontière d'un domaine à ilvaïte dominante (en bas) et d'un domaine à hédénbergite dominante (en haut).

2 - Une autre vue des alternances hédénbergite - ilvaïte.

3 - Détail d'un échantillon : de près, le litage est parfois "confus" : ici l'ilvaïte pousse en rosettes au sein de l'hédénbergite ; ces rosettes sont alignées et définissent le litage.

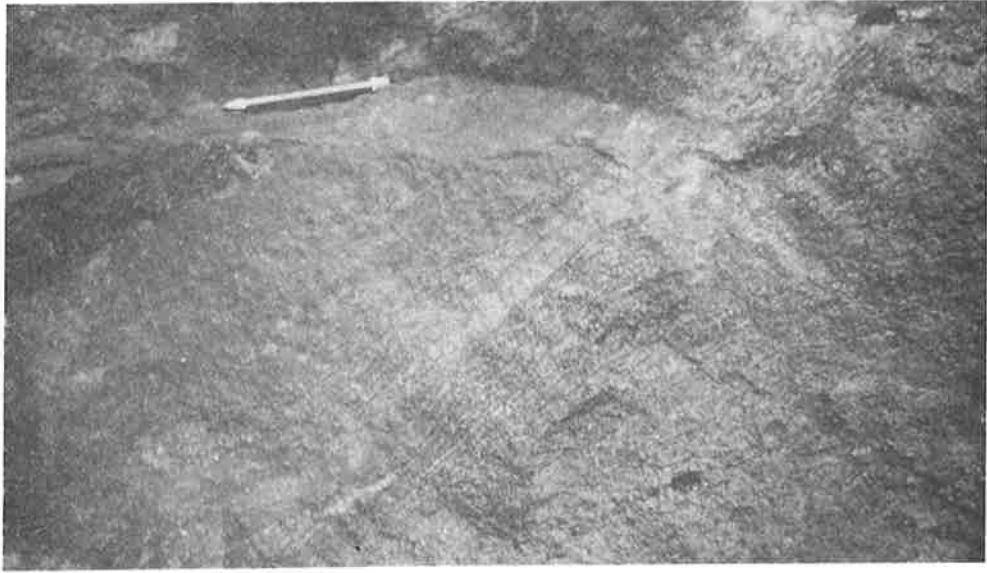


Planche 31

1 - Alternances andradite (en jaune) - magnétite + quartz (en noir), à San Leone (Sardaigne, Italie).

échelle = 1 cm environ.

2 - Alternances de rubans riches en biotite ± chlorite et de rubans qui en sont dépourvus, au sein d'un schiste rubané à quartz feldspath et biotite. Le litage métasomatique des alternances est presque perpendiculaire au litage -(schistosité) de la roche hôte.

Costabonne (G. VAN MARCKE, 1983).

3 - Rubans d'ilvaïte (en noir) dans un skarn à hédenbergite (patine claire) USA.

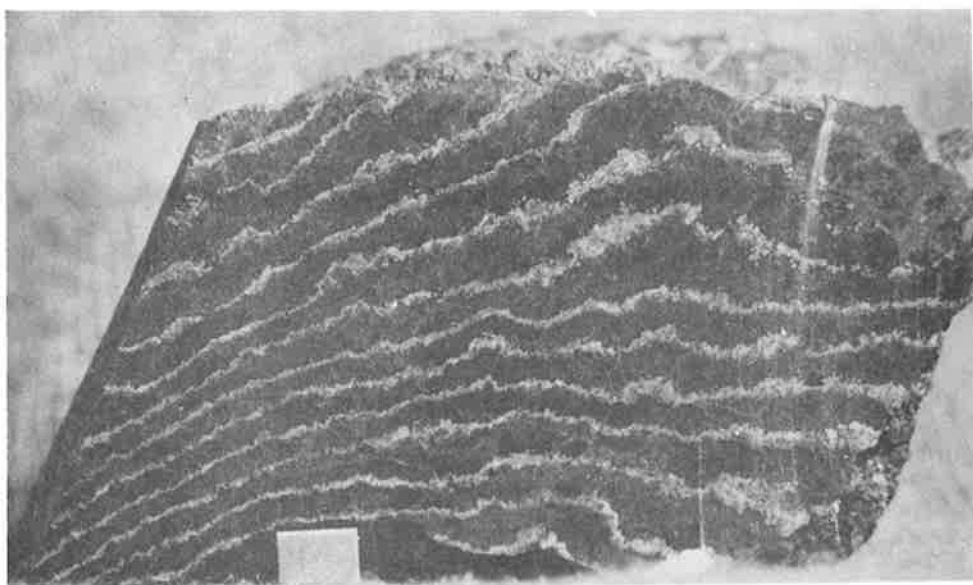


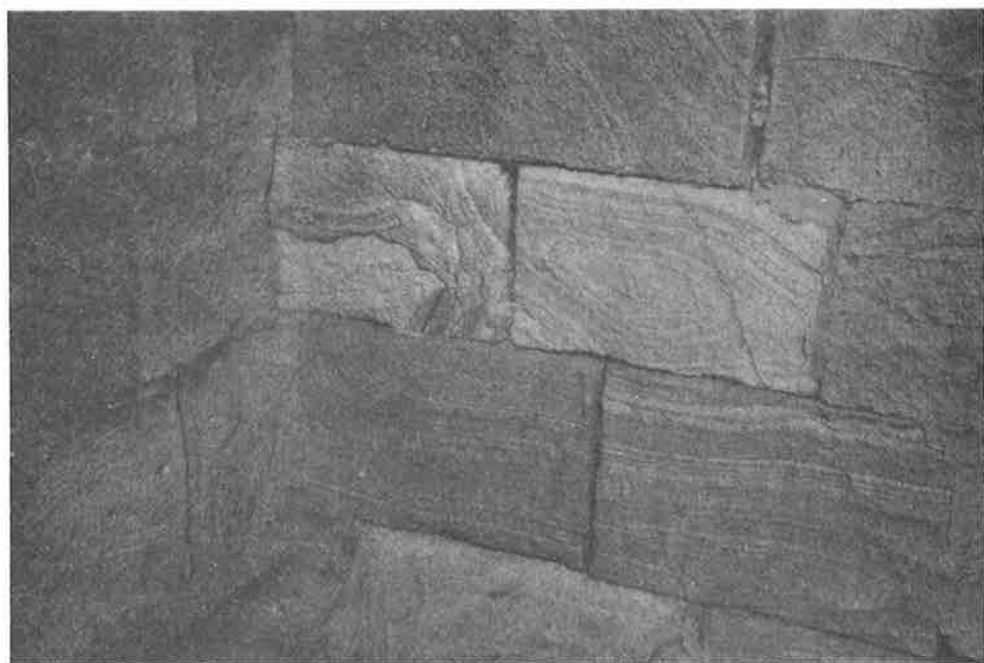
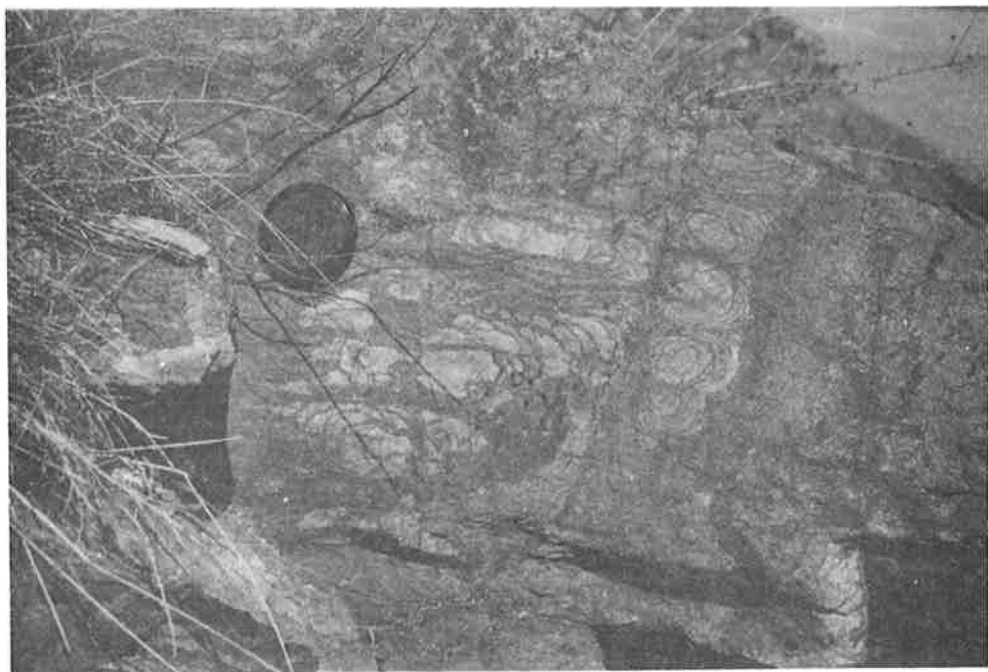
Planche 32

Alternances d'oxydes (altération superficielle)

1. Rubans d'oxydes millimétriques en auréoles concentriques sur les faces d'un affleurement de gneiss, Haute-Loire; photographie M. Leger.

2. Semblable à la photo précédente (Bretagne).

3. Fins rubans d'oxydes développés sur des grès fins (Var). On voit bien ici que la géométrie des rubans et des auréoles est ordonnée par le réseau des diaclases parcourant la roche. Des restes de grès non oxydés sont visibles dans la partie droite de la photographie. Le premier front d'oxydation y est là particulièrement net. L'érosion peut révéler les structures internes de cette altération et dégager des blocs à pelures d'ognon concentriques.



II. OBSERVATIONS EN LAMES MINCES

Planche 33

Les skarns de Costabonne: observations microscopiques

1. Veinule de talc (C), entourée d'un manchon de calcite (B), colorée en rouge à l'alizarine, au sein d'une dolomie (A). La veinule est de puissance millimétrique, échelle à laquelle les fronts de transformation sont encore bien nets ici.

Dans le prolongement de la veinule de talc ± calcite, la roche est parcourue d'un fin réseau de microveinules le long desquelles la dolomie est transformée en calcite (B'). Celles-ci jalonnent le passage du fluide en avant du front de transformation.

Il n'y a pas de magnésium dans la zone B: on peut considérer qu'il est pompé par rétrodiffusion dans la zone C à partir de l'interface A-B où il est libéré.

2. Détail de l'échantillon précédent. Les symboles A, B, B' et C ont la même signification.

3. Zonation calcite (A) / pyroxène salitique (B) / grenat grandite (C) à l'échelle de la lame mince. L'épaisseur de la zone B fait quelques millimètres.

La lame a été colorée à l'alizarine pour la calcite dans la demi-partie supérieure. Lumière polarisée: les grenats sont passablement anisotropes.

Là encore les fronts de transformation sont nets à l'échelle de la lame. Il y a quelques individus de pyroxène dans la calcite; il subsiste aussi quelques pyroxènes dans la grenatite.

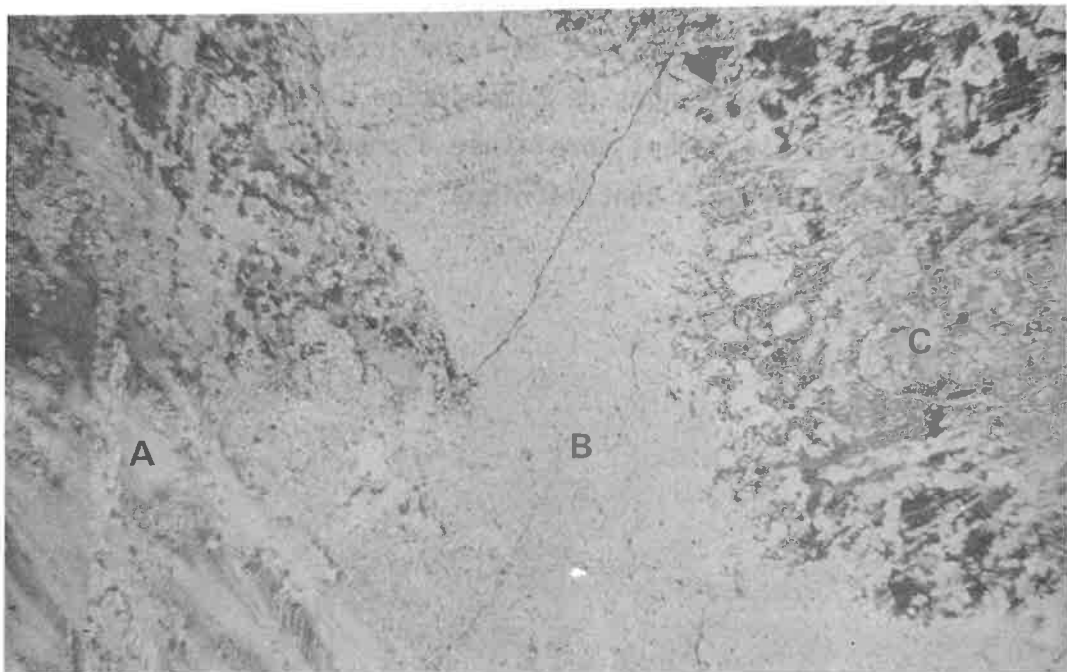
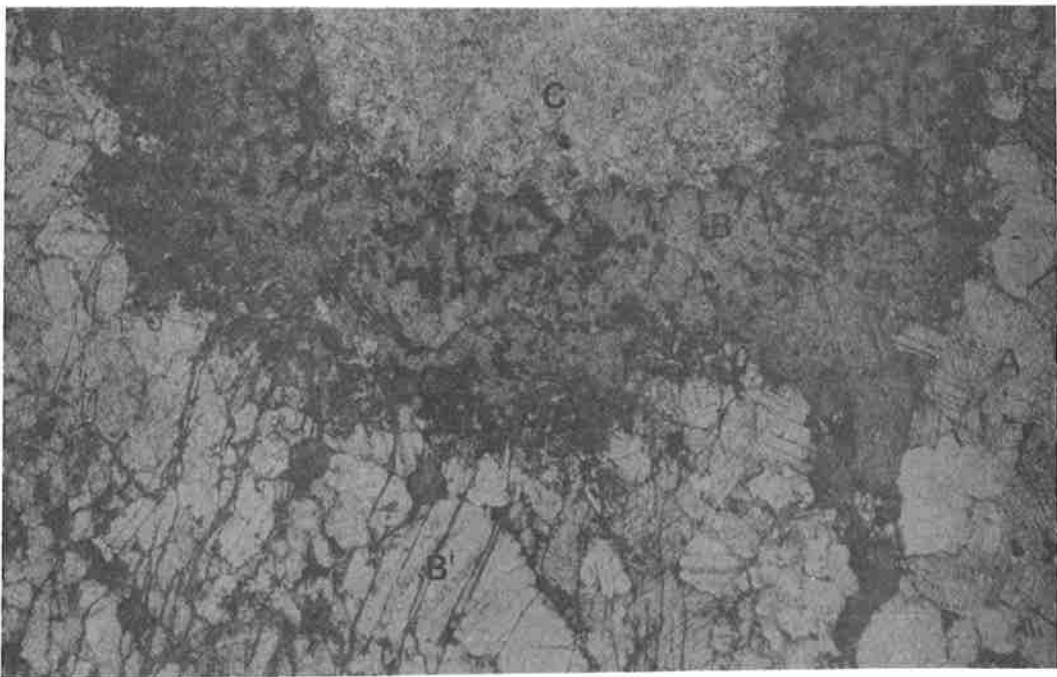
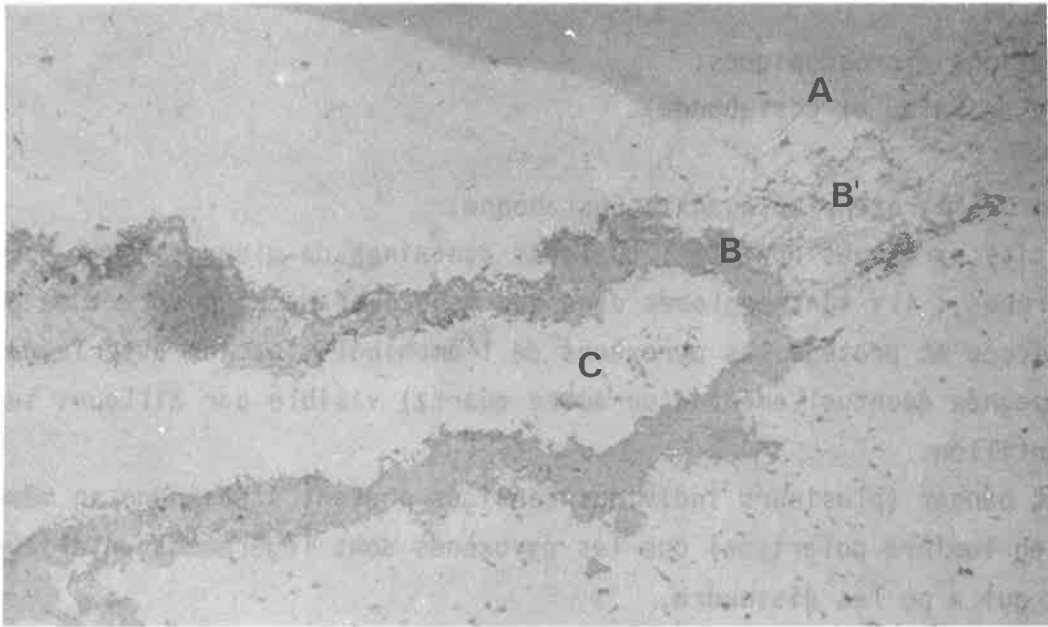


Planche 34**Observations microscopiques.****(Skarns de Salau et Costabonne).**

1 - Skarn à pyroxène et quartz, Costabonne.

Les petits pyroxènes (taille : quelques centaines de microns) sont souvent automorphes ; ils sont englobés dans des monocristaux de quartz : ce quartz est précoce et protège les pyroxènes de l'amphibolitisation ultérieure (accompagnée éventuellement d'un autre quartz) visible par ailleurs sur l'échantillon.

On peut penser (plusieurs individus contigus pouvant s'éteindre en même temps en lumière polarisée) que les pyroxènes sont légèrement antérieurs au quartz qui a pu les dissoudre.

(B. GUY, 1979, 1980).

2 - Skarn à quartz pyroxène et calcite, Salau ; lumière polarisée.

Les pyroxènes (orangé-jaune) au centre de la photo, éteints dans la partie gauche sont dissous et entourés ici de quartz (en gris), à droite et calcite (teintes vert-rouge) à gauche.

Grains de pyroxène millimétriques à inframillimétriques.

3 - Skarn à grenat et amphibole (Costabonne).

Les grenats anisotropes sont dissous de façon irrégulière à leur pourtour ou en leur sein le long de bandes de composition particulière sans doute. La "matrice" est essentiellement constituée d'amphiboles. Taille des grenats: plurimillimétrique à centimétrique.

