

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

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

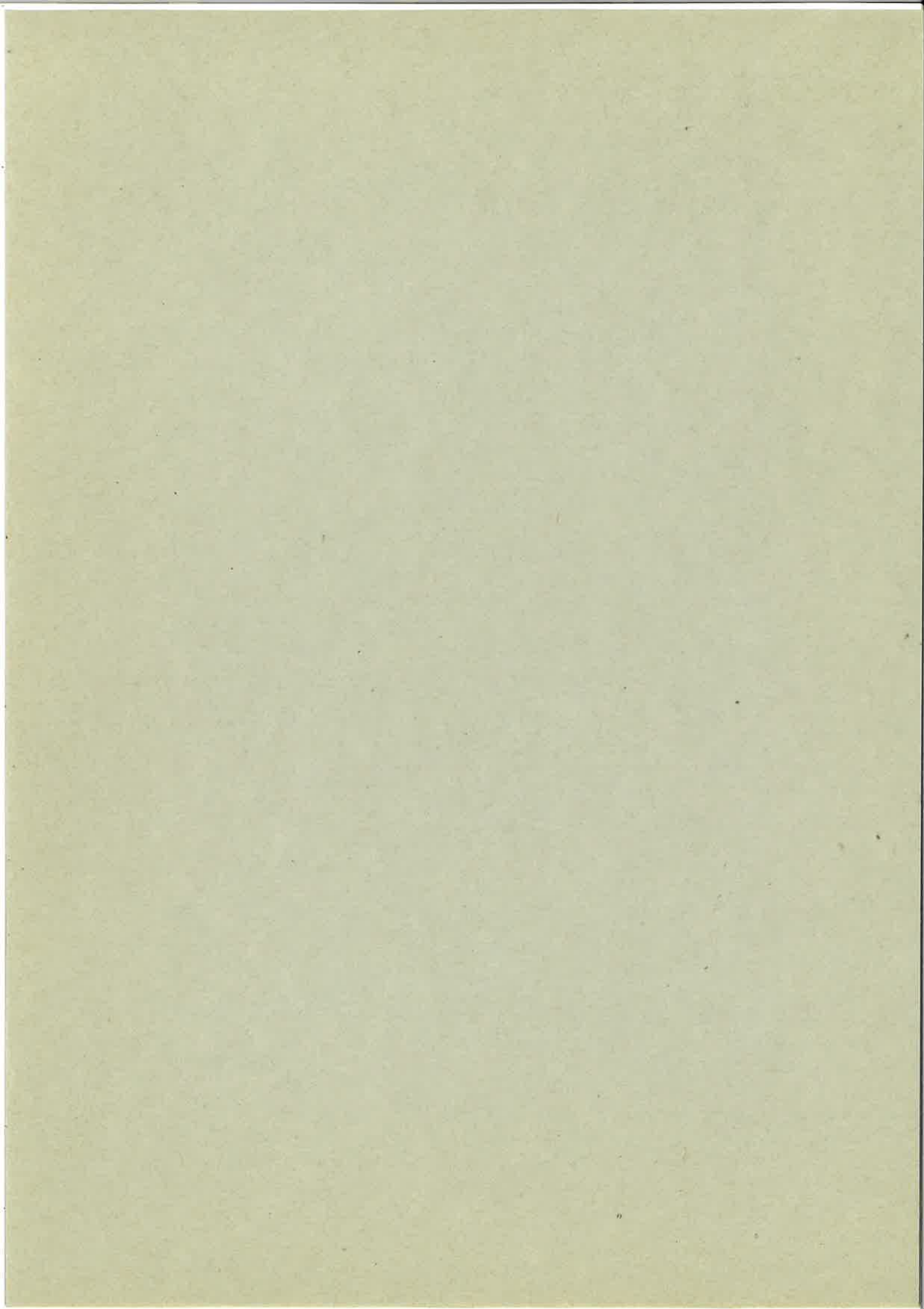
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE
COSTABONNE (PYRENEES ORIENTALES, FRANCE)
ET A LA THEORIE DE LA ZONATION
METASOMATIQUE

ANNEXES TOME 2

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 A LA THEORIE DE LA ZONATION
METASOMATIQUE

ANNEXES TOME 2

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

DEUXIEME PARTIE

APPROCHES THEORIQUES DE
LA METASOMATOSE

ANNEXE 9

L'INTERET QUALITATIF
DU MODELE DE LA CHROMATOGRAPHIE
(KORZHINSKII, 1970) MODIFIE

RESUME

On présente ici sans équations et dans ses grandes lignes, le modèle proposé par Korzhinskii (1970) pour rendre compte de l'organisation spatio-temporelle des transformations chimiques des roches sous l'action de fluides en migration, et les modifications que nous lui avons apportées.

Ce modèle repose sur des hypothèses très simples: le transport se fait par convection (il n'y a pas de diffusion); un équilibre local fluide - roche tend à se réaliser (l'on ne tient pas compte de la cinétique).

Sur cette base on montre, et c'est un point important du modèle, que l'on peut associer une vitesse de propagation aux différentes compositions des roches dans la colonne métasomatique. Le problème est alors d'organiser la compétition de ces différentes vitesses: une suite reste cohérente si les vitesses les plus rapides sont en avant des plus lentes. Cette condition s'exprime uniquement à partir des données d'équilibre; elle reflète l'application du deuxième principe de la thermodynamique à notre problème.

Ceci permet de retrouver certains traits essentiels offerts par la réalité; en particulier le fait que les transformations peuvent se faire de façon "quantifiée", c'est à dire que les roches transformées montrent différentes zones dans l'espace figurant autant d'étapes discrètes de la transformation, ou autant d'événements dans le temps à un endroit donné.

Un intérêt majeur du modèle est de fournir un outil intellectuel permettant d'appréhender comme un tout un phénomène qui se traduit par l'apparition d'événements distincts. On trouve dans de nombreux domaines de la géologie des situations de ce type devant lesquelles on est souvent conduit à invoquer autant de causes distinctes.

Le modèle montre aussi que ce phénomène qui associe réactions chimiques et transport est susceptible de faire augmenter localement les concentrations des constituants chimiques, point important en particulier en métallogénie.

INTRODUCTION

Dans cette annexe, je veux donner qualitativement les points clés du modèle développé sur les interactions fluides - roches. Comme je me suis expliqué dans le texte général de ce mémoire, un souci premier est celui d'une clarification physique et mathématique du modèle utilisé.

Ce texte en quelque sorte une introduction aux annexes suivantes et qui elles s'étendront sur les aspects techniques (mais l'on peut se demander - après relecture - si la bonne compréhension des termes utilisés ici ne suppose

pas en bonne partie d'avoir déjà saisi le développement mathématique! On pourra aussi se reporter au "texte de synthèse" de cette thèse écrit après le texte de cette annexe).

A la suite, je rajoute un texte (Nonlinear Convection Problems in Geology, paru dans: Irreversible Phenomena and Dynamical Systems Analysis in Geosciences, C. Nicolis and G. Nicolis eds., 1987, 511-521, D. Reidel Publishing Company) qui propose une synthèse de ces travaux de modélisation; ce texte a par contre un caractère technique. Dans la mesure où il reprend une partie des résultats exposés dans les annexes suivantes, il peut être omis en première lecture.

1. LES GRANDS TRAITES DE LA REALITE QUE NOUS VOULONS MODELISER

Nous supposerons ici que les manifestations de skarns décrites dans les annexes précédentes sont causées par la migration (infiltration) continue d'un fluide à travers une roche, et en déséquilibre chimique avec elle, dans un processus qui associe réactions chimiques et transport.

Une caractéristique remarquable des skarns, comme d'ailleurs de nombreuses roches métasomatiques, est celle de présenter un phénomène de quantification macroscopique: j'emploie ce terme au sens des physiciens: il signifie pour nous que la roche de départ est transformée en différentes étapes (ou zones) discrètes séparées par des discontinuités plus ou moins nettes (ou fronts); par analogie avec la diffusion, ou encore avec les phénomènes de dispersion au cours du transport observés dans les circulations hydrogéologiques, on aurait plutôt pu s'attendre à une transformation continue et progressive de la roche de départ.

Cette quantification se définit aussi bien sur les éléments majeurs des roches (qui définissent leur minéralogie) que sur les éléments traces ou même isotopes que l'on peut doser dans les colonnes métasomatiques. Si ce phénomène n'est pas visible dans l'espace (si les fronts sont repoussés au loin) il peut l'être à un endroit donné sous la forme d'une succession dans le temps d'événements distincts (qui sont définis par les différentes générations de minéraux observables en lame mince: dans ce cas les variations de composition du fluide à la source seraient éventuellement une autre cause explicative possible, mais ce ne sera pas notre propos ici).

Un autre trait qualitatif remarquable est celui de la possible augmentation localisée de la concentration de certains constituants chimiques.

Enfin, outre ces caractères, on peut mentionner que les transformations

ont tendance à effacer le point de départ et, dans un contexte donné, faire converger des roches différentes vers un type de roche unique. (Ceci est en toute rigueur valable pour les cas où il n'y a pas de constituants parfaitement inertes).

2. LES LIGNES DIRECTRICES DU MODELE

2.1. Objectif

A la suite des rappels précédents, un premier objectif de ce travail est d'établir le modèle le plus simple montrant comment un phénomène associant réaction et transport peut faire apparaître et maintenir des discontinuités ou forts gradients spatiaux, pour les concentrations des constituants chimiques.

2.2 Hypothèses simplificatrices

Un seul constituant chimique est considéré: il est supposé se partager entre la partie solide de la roche et un fluide interstitiel; la porosité de la roche est supposée constante dans un premier temps. On ne considère d'autre part qu'une seule dimension d'espace.

Le modèle repose sur des hypothèses simples:

- a) le transport des constituants est du à un mouvement du fluide et non à la diffusion; on n'examine pas en détail les caractéristiques du mouvement, ni son moteur que l'on rejette à l'extérieur du système étudié;
- b) il y a tendance à l'équilibre local. Ceci signifie: à un endroit donné (quelques cm^3 à quelques m^3) il y a un équilibre chimique fluide - roche, et l'on ne tient pas compte de la cinétique. Pour s'assurer de la validité de cette hypothèse, il faut comparer la cinétique à la vitesse du fluide. Suivant que la roche est mono ou polyminérale certaines précautions doivent être prises pour les formulations d'équilibre (voir annexe suivante).

Le fait de négliger diffusion et cinétique revient à faire le choix d'une échelle géologique; ceci suffit malgré tout à rendre très riche le modèle, comme on le verra. Il est vrai aussi à l'heure actuelle qu'on ne dispose en général pas de données cinétiques (et peu sur les coefficients de diffusion).

2.3. Les équations de base

Les deux équations de base du modèle sont:

- une équation exprimant la conservation du constituant lors de l'échange entre le solide et le fluide qui s'écoule à son contact à la vitesse v ;
- une équation exprimant l'équilibre local entre le fluide et le solide.

2.4. Vitesses d'avancée des compositions

Un premier résultat remarquable auquel on arrive à partir de ces équations est que la vitesse d'avancée d'une composition dans le système (on fixe son regard sur une composition particulière dans la colonne) est proportionnelle à la pente au point correspondant de l'isotherme; l'isotherme est la relation de partage à l'équilibre entre le fluide et la roche en concentrations par unité de volume. Cela peut se comprendre plus ou moins intuitivement en disant qu'une transformation minéralogique "avance" d'autant plus vite qu'une autre qu'elle incorpore peu du constituant par rapport à cette autre pour une même variation de concentration du constituant chimique dans le fluide.

Dans le modèle les différents minéraux résultant des transformations (ou les compositions particulières de ces minéraux) avancent ainsi avec des vitesses différentes les unes des autres.

2.5. La compétition des différentes compositions le long de leur course. Formation des fronts

Du point de vue de l'ensemble des roches transformées on est ainsi amené à étudier la cohérence de l'organisation de toutes les vitesses d'avancée des différentes compositions.

Lorsque les conditions initiales et les relations d'équilibre fixant les vitesses sont telles que les compositions les plus rapides sont les premières, on conçoit qu'un tel système puisse avoir une pérennité et se développer avec une certaine similitude par rapport à lui-même.

Par contre, lorsque des vitesses plus rapides arrivent par derrière de vitesses plus lentes il y a télescopage et formation de fronts nets ou chocs.

C'est là que les traits qualitativement les plus intéressants du modèle se situent. Pour qu'il y ait choc, il faut une conjonction particulière de la forme des conditions aux limites (définies par la composition de la roche de départ et du fluide entrant dans le système) et de l'isotherme. Celui-ci doit en particulier être non-linéaire (le cas linéaire est une exception quasi inexistante du fait de la différence essentielle entre les types de solution

pour le fluide et pour le solide).

2.6. Utilisation de l'isotherme pour la prévision des domaines de composition concernés par les fronts

Devant cette situation de compétition, Korzhinskii (1970) a énoncé une règle qui semble venir du bon sens; elle dit en gros: la succession des compositions observables dans les roches transformées sera telle que les compositions les plus rapides seront en avant; ou encore les vitesses de propagation doivent croître de l'amont vers l'aval.

En particulier cette condition s'exprime assez directement sur la courbe de partage fluide - roche: on peut visualiser simplement la suite des compositions attendue en prenant sur l'isotherme en concentrations volumiques l'enveloppe entre le point représentant le fluide et le point représentant la roche de départ. La concavité de cette enveloppe est fixée par la situation des conditions aux limites sur l'isotherme. A condition de définir une condition de concavité, l'isotherme apparaît ainsi comme un outil de prévision.

2.7. Approche générale. Apparition d'une triple solution. Nécessité d'un choix.

Ces résultats ont un gros intérêt pour la compréhension du phénomène.

Il se trouve qu'ils reposent malgré tout sur des conditions initiales et aux limites particulières: ce sont: un fluide de caractéristiques constantes arrivant brutalement à $t = 0$ dans une roche homogène. (Une simplification est aussi faite sur la porosité qui doit être considérée comme petite).

J'ai repris tout ceci d'un point de vue plus général. (Ce qui suit est neuf par rapport à Korzhinskii).

Le conflit des vitesses tel que nous l'avons exprimé ci-dessus conduit en effet dans le cas général et dans le cadre du modèle posé à la possible apparition d'une triple solution, c'est à dire à l'obtention de trois valeurs de la concentration du constituant chimique à un endroit donné. Ceci se visualise géométriquement par la méthode des caractéristiques.

Ceci n'a pas de sens physique mais révèle bien une situation nouvelle: ce qui se passe n'est pas en continuité avec ce qui s'est passé jusqu'alors (les mathématiciens parlent de bifurcation pour ce genre de situation; on peut aussi parler de catastrophe de type fonce).

On est alors amené à divers choix par rapport au modèle mathématique à utiliser, étant entendu que le souci est de représenter un phénomène réel:

-on peut reposer le problème dès le départ (il avait mal été posé) en rajoutant un terme de diffusion dans l'équation du bilan: en effet avant d'arriver à la triple solution les gradients deviennent infinis (et alors physiquement la diffusion va s'y opposer).

-on peut aussi décider de garder le modèle actuel en y ajustant une solution avec choc car c'est une bonne représentation de la réalité (voir plus loin). La triple solution elle-même peut être coupée de diverses façons (si il y a des problèmes de métastabilité par exemple).

On montre que les deux approches convergent lorsque dans le modèle mathématique on fait tendre le coefficient de diffusion vers zéro; la seconde a alors le mérite précisément d'appréhender les discontinuités comme telles et de les intégrer dans une logique d'ensemble; du point de vue géologique, c'est à dire à l'échelle du terrain ou de l'observation pétrographique (par opposition à l'échelle minéralogique) les discontinuités restent un caractère important du phénomène. On peut faire artificiellement varier cette échelle par la variation du coefficient de diffusion signalée ci-dessus.

2.8. Représentation mathématiquement correcte des discontinuités

Il faut donc passer d'un profil à fort gradient à une discontinuité vraie au sens mathématique.

Cela nous amène du point de vue mathématique à poser le problème dans un cadre fonctionnel nouveau qui permet des solutions présentant des discontinuités vraies (on dit que l'on cherche alors des solutions faibles du problème ou au sens des distributions). On suit en cela ce qui est fait habituellement par les mathématiciens sur ce type de problèmes ou problèmes hyperboliques. (Ce sont des problèmes associés à des phénomènes où l'on étudie la propagation de quantités physiques à vitesse finie; l'originalité de ces problèmes est en particulier de ne pas avoir toujours de solution régulière en temps).

Pour le lecteur non mathématicien on peut dire qu'un cadre fonctionnel définit le type de fonction que l'on recherche (de même manière que pour une équation du second degré on peut chercher des solutions entières, rationnelles, réelles ou complexes). Les fonctions que nous chercherons présenteront des discontinuités et ne seront plus dérivables au sens classique: la notion de distribution sert en particulier à résoudre ce type de problème. On est dans ce cadre moins exigeant sur certaines propriétés des fonctions, ce qui explique le terme de "formulation faible" utilisé à leur propos.

Pour l'équation de bilan, ces formulations sont données dans l'annexe 10 et ont un caractère un peu ésotérique: ce sont des formulations intégrales où l'on exige l'indétermination de certains domaines d'intégration et de certaines "fonctions tests"; je leur trouve cependant un sens physique plus direct: dans la réalité en effet exprimer que quelque chose se conserve (bilan) c'est dire qu'une certaine relation va être vérifiée quel que soit le domaine concerné et l'unité de mesure (au contraire d'une équation aux dérivées partielles qui résulte déjà d'un certain passage à la limite).

2.9. Condition de sélection des discontinuités: la condition d'entropie

Dans le cadre défini dans la section précédente il se trouve que l'on perd l'unicité mathématique de la solution. C'est dire qu'il y a plusieurs solutions faibles pour un même bilan et les mêmes conditions initiales et aux limites.

On doit alors adjoindre aux équations déjà écrites une condition dite d'entropie: celle ci exprime le deuxième principe pour le problème et dit simplement que au cours de l'échange une certaine fonction (en envisageant ce qui se passe à l'intérieur d'un petit système) ne peut que croître.

Il est alors remarquable de constater, d'une part qu'on retrouve un problème mathématique bien posé (qui a une seule solution), et d'autre part qu'on retrouve la condition de cohérence de la suite des vitesses exprimée (de façon indépendante et somme toute intuitive) par Korzhinskii.

Cette interprétation ou explicitation de la condition de choc est un fait totalement nouveau par rapport à Korzhinskii. On peut souligner ici la puissance des hypothèses simplificatrices prises au départ mais à condition de rajouter un principe de sélection: la condition d'entropie. Korzhinskii n'aurait pas pu éliminer les fausses discontinuités en particulier dans le cas de l'arrivée brutale du fluide: je me disais dans Guy (1979) que l'on peut alors former directement la dernière zone (sans les zones intermédiaires), ce qui est bien le cas du point de vue mathématique sans condition d'entropie.

En bref dire que les vitesses les plus rapides précèdent celles qui sont les plus lentes est l'expression du deuxième principe pour notre problème. On aboutit à une formulation concrète en termes de vitesses d'avancée à partir d'une grandeur un peu abstraite comme l'entropie. Outre le gain en rigueur et en clarté, la démarche suivie peut nous permettre d'exprimer les conditions de cohérence des suites des compositions pour des cas plus complexes (où d'autres phénomènes rentrent en jeu comme les variations de porosité (voir annexe 16), les déformations, les échanges thermiques etc.).

2.10. Condition d'entropie: confrontation de l'approche des mathématiciens avec les bilans thermodynamiques

Au cours de notre travail, nous avons aussi examiné la cohérence entre l'approche des mathématiciens et celle qu'on peut suivre en thermodynamique: la méthode des mathématiciens pour trouver la condition d'entropie est de "perturber" avec de la diffusion, c'est à dire de rajouter un terme du second ordre (diffusion) à l'équation du bilan matière, et de multiplier ce bilan par la dérivée d'une fonction concave (représentant la dérivée d'une fonction entropie). Pour les thermodynamiciens il s'agit de l'écriture de la production d'entropie avec prise en compte des phénomènes irréversibles, ici la diffusion.

Le passage entre les deux formulations est exposé en détail dans le chapitre suivant. La condition d'entropie porte directement sur la fonction entropie dans le cas où l'on peut négliger les effets thermiques et les déformations. Dans le cas général l'utilisation de la fonction G énergie libre de Gibbs nous évite ces restrictions.

2.11. Vitesses des discontinuités.

Dans le cadre ainsi constitué on peut insérer les discontinuités dans l'ensemble de la suite des compositions et en particulier leur attribuer une vitesse. Cette vitesse est en première approximation la pente du segment de droite reliant les deux points extrêmes sur l'isotherme, sorte de généralisation du résultat local.

2.12. Simulations numériques

La condition d'entropie est indispensable pour les schémas numériques destinés à simuler le problème et en particulier représenter au mieux les diverses discontinuités et leur propagation dans le temps et dans l'espace.

Disons quelques mots sur les programmes que nous avons développés (annexe 13); l'utilisateur se donne: l'isotherme, la condition initiale (la roche avant transformation) et un rapport entre le pas de temps et le pas d'espace dans la simulation. Les sorties produites par le calcul sont les profils à divers temps. Nous avons traité le problème à un constituant, à une et deux dimensions d'espace et le cas des systèmes de deux constituants. Les méthodes employées

sont la méthode de Godunov et la méthode de transport -écroulement.

En simulant la transformation de roches variées, on observe l'apparition et le maintien de forts gradients spatiaux, de possibles paliers, des détente, l'effacement possible d'hétérogénéités et la convergence vers des compositions constantes imposées par la source, des évolutions transitoires, les régimes asymptotiques et divers comportements complexes. Dans le cas de systèmes on peut voir les concentrations augmenter de façon localisée.

On peut vérifier les lois donnant les vitesses des fronts à partir des isothermes.

3. REFLEXIONS GENERALES SUR LE MODELE

Le modèle de Korzhinskii (1970) avec sa reformulation présentée ici fournit un cadre de pensée très utile pour l'étude des phénomènes métasomatiques, au delà d'applications quantitatives qui sont encore largement à venir. Il me paraît important de m'attarder sur quelques points.

3.1. Appréhension de liens logiques entre événements en apparence distincts

Le modèle permet avant tout de comprendre l'unité d'un phénomène qui se traduit par l'apparition d'événements distincts (et en apparence indépendants) se suivant dans le temps à un endroit donné ou se traduisant par la formation d'entités rocheuses très différentes dans l'espace. Le lien est d'autant moins apparent que les discontinuités sont franches. Cette unité avait été vue par quelques auteurs (Watanabé, 1953, 1960) avant qu'elle soit intégrée dans un modèle (Korzhinskii).

Il est fréquent en géologie de se trouver devant des situations du même type (dans l'hydrothermalisme, le magmatisme, en sédimentologie etc.) et la tentation des auteurs peut être d'invoquer autant de causes et d'événements indépendants. On retrouve les vieux débats sur les coupures (e.g. Ellenberger, 1982).

Dans le cas qui nous préoccupe ici au moins, on voit que ce n'est pas la multiplicité des causes qui explique la multiplicité des "résultats" (séparés par des discontinuités): l'isotherme et la colonne métasomatique type qui en dérive sont les outils uniques permettant d'appréhender la réalité et ses discontinuités dans le cadre d'un seul phénomène.

La logique unique dont il est question ici n'est en général pas facile à mettre en évidence dans les divers cas géologiques possibles surtout lorsque les dimensions du système sont grandes par rapport à l'observateur ou que la tendance à l'équilibre fluide roche est très imparfaite (à cet égard, les skarns de percolation sont exemplaires). Mais sa recherche peut s'avérer une méthode utile dans l'examen des cas naturels.

Ainsi à Costabonne on pouvait être frappé par la constance des relations de succession dans les compositions des grenats. J'avais postulé que ceci reflétait un mauvais rééquilibrage dans un système où ces différentes compositions se suivaient dans l'espace en une seule colonne métasomatique: j'ai ensuite découvert l'affleurement montrant effectivement une disposition des différents grenats dans une zonation métasomatique (Guy, 1979); de plus les données sur les solutions solides des grenats de la série grossulaire - andradite (Engi et Wersin, 1987) permettent de prévoir la discontinuité même qui est observée entre le grenat andradite et le grenat granditique dans les skarns.

3.2. Nature des discontinuités

Attardons aussi sur ce qu'il faut comprendre derrière le terme de "discontinuité".

Nous avons vu au niveau du modèle le rôle "perturbateur" de la diffusion, derrière lequel se cache le choix de l'échelle à laquelle on considère le phénomène dans le modèle mathématique: une discontinuité devient de plus en plus fine à mesure que le coefficient de diffusion tend vers zéro.

Dans la réalité la diffusion n'est jamais complètement inexistante, et en particulier pas au niveau des fronts ou forts gradients. Dans une zone qui peut certes être très limitée, on est donc susceptible de rencontrer les compositions intermédiaires.

Au total il convient de bien voir que les discontinuités sont a priori relatives à la variable d'espace; elles ne peuvent pas toujours en toute rigueur être mises en évidence sur un diagramme dont les axes sont uniquement des concentrations (ou des potentiels).

On peut illustrer ceci en rappelant par exemple que, sur le terrain les grenats de Costabonne peuvent se présenter en deux zones de composition séparées par un fort gradient (annexe 3). Par contre, si l'on porte sur un diagramme les compositions des grenats correspondant à un profil le long de la zonation, ou mesurés de façon aléatoire dans les skarns dans la zone de passage entre les deux compositions, on peut suivre un trajet continu (Le Loc'h, 1982

par exemple).

Dans certains cas où la diffusion a une importance très faible, on atteint les limites dues à l'analyse chimique elle-même: la continuité apparente du trajet dans l'espace de composition s'explique aussi bien par l'épaisseur du faisceau de la microsonde qui passe à cheval sur le contact entre deux zones.

L'originalité du phénomène reste toutefois bien le fait que les discontinuités peuvent être très franches et donner aussi au niveau des diagrammes des sauts de composition. La discontinuité définie sur l'isotherme représente le cas limite.

On peut exprimer tout ceci en disant que le phénomène introduit une mesure ou une probabilité: dire qu'il a une discontinuité c'est dire que certaines concentrations ont une probabilité très faible d'apparaître, c'est à dire qu'elles occupent une proportion très faible, nulle à la limite, de l'ensemble des roches transformées. Dans la notion d'équilibre local s'introduit la même mesure: il faut dire "presque partout" (au sens des mathématiciens): sauf aux fronts.

Le géologue qui se promène sur un site où se développent des skarns et recouvert par quelque végétation a moins de chance de voir les fronts métasomatiques que de voir les zones elles mêmes, et celles -ci en proportion des probabilités correspondantes.

Dans le modèle ces probabilités sont proportionnelles aux dérivées secondes de l'enveloppe de l'isotherme (avec une concavité appropriée en relation avec les conditions initiales), c'est à dire sont simplement proportionnelles aux écarts de vitesses entre compositions voisines (puisque la vitesse est donnée par la dérivée première de l'isotherme). Dans la suite de cette analogie on peut imaginer qu'on puisse faire en géologie des statistiques prédictives et non seulement descriptives.

3.3. Conséquences métallogéniques

Nous avons décrit un phénomène qui s'oppose à la dispersion et qui dans le cas des systèmes de plusieurs constituants (annexe 11) peut aussi tendre à faire augmenter de façon localisée les concentrations de certains constituants. Ceci est d'intérêt métallogénique direct et explique les liens privilégiés de notre modèle avec cette discipline.

Par rapport aux modèles métallogéniques habituellement proposés la situation est ici originale à plusieurs points de vue.

D'une part, transport et réactions chimiques sont associés. Dans la problématique classique au contraire on sépare volontiers le transport du dépôt (on dit: les métaux viennent d'une zone source, ils ont été transportés, puis enfin il se sont déposés quelquepart; et l'on cherche des pièges etc.) ce qui bien sur peut être aussi le cas. Ici au contraire c'est cette association même entre transport et réaction qui est responsable du rôle concentrateur.

D'autre part et en même temps la notion de gradient soulignée par certains auteurs (Péligonier, 1982, 1984) et jugée nécessaire pour un dépôt a ici un caractère dynamique et pas seulement statique comme peut l'être telle interface antérieure au dépôt. Si les coupures en question sont importantes c'est parce que des phénomènes existent qui les maintiennent vives; sinon il y aurait adoucissement naturel des gradients.

Ce n'est pas le lieu de passer en revue tous les exemples métallogéniques où interviennent des phénomènes de ce type. On peut citer, outre les phénomènes hydrothermaux, les gisements formés par altération superficielle et les circulations plus ou moins profondes voire diagénétiques. Les roches uranifères par exemple sont typiquement des cas où malgré l'absence d'interface préexistante et grâce à un mouvement de fluide qui pourrait disperser, il y a précisément concentration.

Les reconcentrations produites par les mouvements de fluides dans des terrains sédimentaires autour d'intrusions plutoniques chaudes souvent invoquées par les auteurs de façon non clairement justifiée du point de vue des mécanismes peuvent trouver là un modèle à tester.

3.4. Généralité des phénomènes de transport + réaction en géologie

En géologie tout déplacement différentiel avec tendance à l'équilibre nous met dans une situation semblable à celle que nous avons envisagée et peut faire apparaître les caractères que nous avons retrouvés, en particulier: une quantification, c'est à dire la séparation des entités rocheuses en une collection limitée de sous-ensembles distincts; et des modifications des compositions par rapport à celles données au départ (augmentation de certaines concentrations). Ceci nous apparaît fondamental.

Ainsi les déplacements relatifs entre magmas et roches ou cristaux représentent un phénomène équivalent, de même la compaction des sédiments traversés par l'eau ascendante qui en est expulsée (voir annexe 16). On peut encore imaginer que dans le métamorphisme un mouvement de fluide puisse faire sortir les compositions (éléments majeurs ou traces ou même isotopes) des.

roches (et des fluides) des domaines admis a priori pour les roches métamorphiques.

3.5. Limites du modèle

Le modèle connaît pour l'instant des limites qui tiennent au fait qu'il doit être compliqué pour s'adapter à des situations concrètes: en particulier dans le cas de l'échange de plusieurs constituants chimiques, il est nécessaire d'associer les écritures de bilan de type chromatographie (c'est à dire de notre approche) aux formulations d'équilibre par loi d'action de masse: la formulation analytique en termes d'isotherme n'est pas forcément toujours possible (l'on aboutit alors à des systèmes d'équations, mais ceci n'enlève pas l'hyperbolicité de l'équation de transport responsable des caractéristiques qualitatives principales du phénomène).

Le modèle connaît une limite de principe dans certains cas critiques où l'intervention de la cinétique est apparemment nécessaire pour comprendre les textures observées (cas des alternances récurrentes, voir annexe 12).

Pour l'instant l'apport du modèle est surtout qualitatif, en partie faute de données sur les isothermes. Il existe d'autres modèles plus sophistiqués, au caractère de prévision meilleur (on pense par exemple aux travaux de l'équipe de Helgeson) mais qui à mon avis font moins sentir cette unité du phénomène et ses aspects spatio-temporels dont j'ai parlé à plusieurs reprises. On peut envisager ultérieurement un raccord entre les différentes approches.

3.6. Analogies physiques

Le modèle mathématique de la formation des fronts métasomatiques a de nombreuses analogies en physique: avec les problèmes de transition de phase d'une part et avec les problèmes de propagation d'autre part.

Sur le premier point on pourra faire des rapprochements avec l'équation de Van der Waals, et avec les transitions de phases de non-équilibre. Dans le cadre de la théorie des catastrophes on peut parler ici d'une catastrophe de type fonce; ici x et/ou t sont les paramètres de bifurcation.

Les problèmes de propagation sont nombreux, en dynamique des gaz et des fluides, dans la déformation des solides (ondes de choc, vagues, ondes solitaires, solitons) ou encore dans le domaine de l'électromagnétisme non linéaire.

Pour notre problème, je pense que nous pouvons parler d'onde de choc chimique.

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

BERNARD GUY
 Département Géologie
 Ecole des Mines
 158, cours Fauriel
 42023 Saint-Etienne Cedex France

ABSTRACT. Many problems in geology involve the relative displacement of a fluid or liquid with the solid portion of a rock. As far as chemical exchange is concerned, there may be no need to consider two separate classes of functions (i.e. concentrations of components in the fluid and in the solid) provided there is a tendency toward local equilibrium: both concentrations are then connected by a relation: this one is generally non linear. The simplest transport equation that may be written on such a basis is of the form $c_t + f(c)_x = 0$ where c and f are concentrations (scalars or vectors); this equation is very rich: it may particularly provide a framework within which such salient features as the appearance of discontinuities may be understood.

The numerical modeling allows one to simulate several aspects such as front propagation, washing out of heterogeneities, local increase of concentrations and so on. Other features such as oscillatory behaviour need to consider additive terms like diffusion terms $Df(c)_{xx}$ or chemical kinetics terms. The starting problem is set in x and t variables but one is led to find the "stationary" evolution in the concentration space only thanks to a minimum entropy production principle.

1. THE EXCHANGE OF CHEMICAL COMPONENTS BETWEEN SOLIDS AND INTERSTITIAL FLUIDS OR LIQUIDS IN ROCKS : A NON-LINEARITY

In convection - diffusion - reaction problems in general, different kinds of non-linearities may be envisaged: they may lie in thermal, chemical kinetic, inertial terms and so on.

In an homogeneous medium the transport as expressed by an equation of the type

$$c_t + vc_x = 0 \quad (1)$$

where c is the concentration of a component at time t and position x , v the velocity of this component, does not contain by itself - if v is constant - a non-linearity.

In the geological problems we will study here, the system is in fact divided into two parts : i) the solid fraction of the rock and ii) an interstitial fluid or liquid that may migrate across it.

The movement of such a fluid is generally very slow and at a geological spatial scale we may consider there is a chemical (or tendency toward) local equilibrium between the solid and the fluid. As for the partitioning of a component of concentration $c_s = c$ in the solid and c_f in the fluid, this equilibrium may be expressed by a law of the type

$$c_f = f(c_s) \quad (2)$$

which is non linear if the solution is non ideal in either medium (and particularly the solid) ; f is called the isotherm. It comes to considering both media i.e. solid and fluid as a single one. In the usual case where the porosity p of the rock is small, the simple mass balance equation (1) may be replaced by the also rather simple one :

$$c_t + pvf(c)_x = 0 \quad (3)$$

where the flux of component c is a non-linear fonction of c .

2. RELATIVE MOVEMENTS SOLIDS / FLUIDS IN GEOLOGY

The situation depicted in the first section is very common in geology. It may be encountered in several fields, for instance :

i) meteoric alteration : this is especially important in hot and rainy tropical climate : the rain falls on the rocks, goes across them and transforms them.

ii) movements of water in sedimentary basins : the rain infiltrates in some parts of the basins and may migrate across them for long distances.

iii) magma movements : we may mention the partial fusion (or "anatexy") of rocks and subsequent expell of magma at the basis of the crust or upper mantle (about 50 km deep), the ascent of magmas through the crust and the differential movement crystals / magma, often invoked by geologists (also called fractional crystallisation).

iv) diagenesis of sediments : at the bottom of oceans, the sediments are full of water : this water is progressively expelled during the compaction and goes upward from the deeper levels up to the sea floor where it is substracted from the rock.

v) hydrothermal alteration : in deeper parts of the crust, at higher temperatures and pressures (up to 700°C and a few kilobars) different types of water migration may be inferred, for instance around crystallising granitic intrusions where important chemical exchanges occur.

"Skarns" for instance are "metasomatic" rocks which mainly result from the transformation of carbonatic starting materials by the

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

operation of aqueous fluids rich in silica, iron, manganese, aluminium and so on. The aqueous solutions are thought to have travelled, away from the granite, along lithologic discontinuities that have guided them : they have transformed the different rocks that were on both sides. The size is metric to decametric of irregular lens shape. The duration of formation may be about 10 000 to 100 000 years per meter of skarn.

One conspicuous feature of these phenomena is the separation in space of the chemical transformations due to the movement of the fluid. Starting from a homogeneous situation, discontinuities appear and are maintained, in a case where a dispersion could be expected. A spatial organisation of the concentrations of the components in different domains separated by strong gradients is thus produced. This quantification in space and time is common to the several examples I have given, although because of the scale it may be difficult to see in some cases.

One can see on fig. 1 the different zones that may be encountered in the transformation of a dolostone and the corresponding geochemical profiles for some elements (after [1] and [2]).

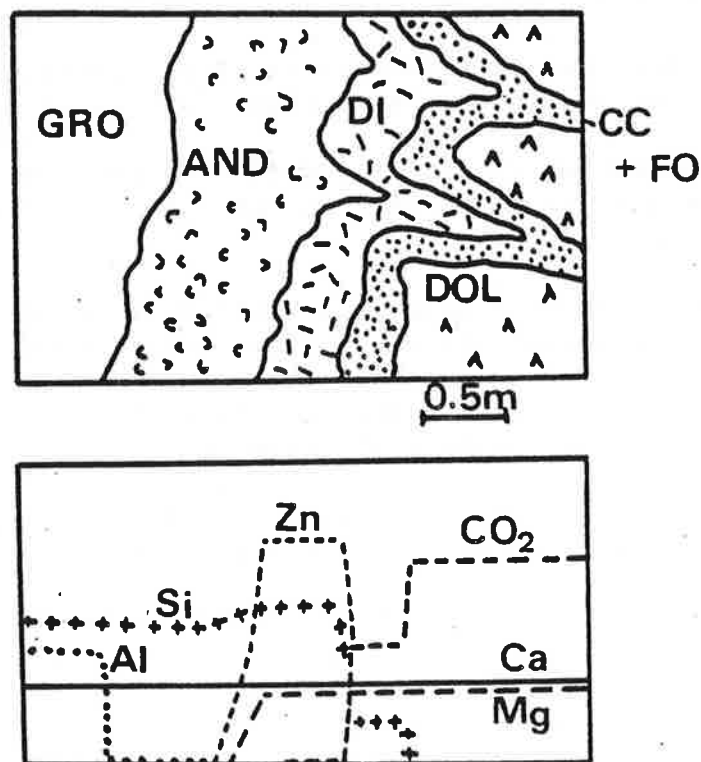


Figure 1. An example of mineralogical and geochemical zoning in skarns.

After i) the dolostone $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, one can meet the following zones : ii) calcite CaCO_3 + forsterite Mg_2SiO_4 , iii) diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ iv) andradite $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and v) grossular $\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Several metals may be concentrated within such rocks, such as W, Sn, Cu, Fe, Pb, Sn and so on. The role in concentrating elements is another characteristic feature of these non linear convection problems and may be of economic importance.

It is impossible to give here references for all the fields evoked in this section. One will find for instance in [3] , [4] , [5] , [6] , [7] , [8] , hints for further investigations.

3. THE BASIC NON LINEAR CONVECTION PROBLEM

3.1. Our aim here is thus to simulate the evolution in time and space of the chemical components in the rock following

$$c_t + pvf(c)_x = 0 \quad (3)$$

at first for one chemical component. In eq. (3) we have neglected the roles of diffusion and of kinetics : as we have mentioned the problem as it is set is relevant to a geological scale i.e. a few centimeters to a few meters where transport is achieved by convection and equilibrium is realized between solid and fluid.

The application of the method of characteristics shows that each composition of the rock advances at a speed proportional to the slope of the corresponding point on the curve $f(c)$ [9] . The competition of these velocities may sometimes lead to folding of the surface $c(x,t)$ and a triple solution may appear. This reveals the originality of the situation from a morphological point of view ; there lies the problem of onset of discontinuities or shocks, corresponding in the model to a cusp catastrophe [10] . Although a triple solution is physically meaningless, we make the choice of keeping (3) and adjust discontinuities (which are actually one important geological feature).

The weak formulation for the hyperbolic problem (3) may admit several solutions. Only one is physical. It can be shown [11] , [12] , [13], that the limit c of the solution c_D of the perturbed problem

$$c_t + pvf(c)_x - pDf(c)_{xx} = 0 \quad (4)$$

when D goes to zero is the unique physical weak solution of (3) fulfilling the additional entropy condition

$$\text{Min} (h(c)_t + pvg(f(c))_x) \quad (5)$$

where h and g are concave entropy functions of $c = c_s$ and $c_f = f(c_s)$ and such that

$$dh/dc = dg/df \quad (6)$$

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

Eq. (6) is equivalent to a condition of thermodynamic equilibrium between the solid and the fluid for an athermic isochore exchange ; eq.(5) is the expression of the second principle of thermodynamics (see the detailed analyses in [14]and [15]). Eq. (3) and (5) are now the basis for a good understanding of the problem of the appearance and propagation of chemical discontinuities or fronts. In particular, the location and velocity of shocks may be derived from them (see further). Thus in the model diffusion appears connected to convection : this latter is responsible of the strong gradients that are characteristic of the phenomenon whereas diffusion has the hidden role allowing to approach the physical solution. This sheds some light in the meaning of a discontinuity : practically (on the field) speaking of a discontinuity is equivalent to saying that a given range of the possible concentrations of the components has a negligible probability to appear within the transformed rocks.

3.2. Condition (5) has an interesting consequence : let us choose for h and g the concave functions $h(c_s) = -|c - f^{-1}(k)|$ and $g(c_f) = -|c_f - k|$ the derivatives of which are $-sg(c_s - f^{-1}(k))$ and $-sg(c_f - k)$, and put them in the weak formulation of (3) ; we obtain, in the case of a discontinuity between c^- and c^+ the condition

$$\frac{f(c^+) - f(c^-)}{c^+ - c^-} = \text{Max} \frac{f(c^+) - f(c)}{c^+ - c} \quad (7)$$

for c in the interval (c^+, c^-) , called also the Oleinik condition (use has been made of the condition giving the velocity of a shock, or Rankine-Hugoniot condition [13]). Condition (7) allows one to determine the sequence of compositions found in such a phenomenon and the possible location of shocks : for a Riemann problem corresponding to a fluid of constant composition c_2 entering a rock of constant compositions c_1 the evolution is given by the concave envelope f^* of the isotherm (fig. 2).

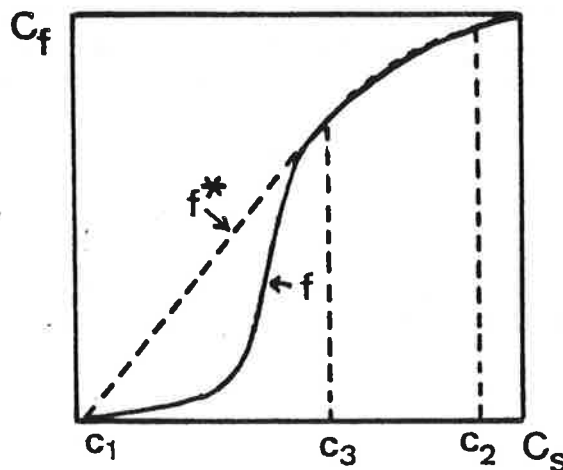


Fig. 2 Evolution path given by the concave envelope f^* of the isotherm f , making a shock appear between c_3 and c_1 .

Eq. (7) rules the overall organisation of the sequence of compositions and is similar to the implicit condition given in [16] and expressing that the fastest velocities go before the slowest. It may look paradoxical to be able to find an evolution by a direct reasoning on the isotherm i.e. with equilibrium data. This has been permitted by the minimum entropy principle (5) : x and t have been dropped and we have found a kind of stationary behaviour in (c_f, c_s) space for a system that increases similarly to itself. Quantification is here related to the second principle and to the definition of a concave function f^* (cf. also [17] and [18]).

3.3. The approach of hyperbolic systems is in a way similar to the scalar case (e.g. [12], [19]); the possibility of concentrating components is a new feature due to the coupling between the components ; for two components for instance, eq. (3) may develop in

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + pv \frac{\partial f_1}{\partial c_1} - \frac{\partial c_1}{\partial x} + pv \frac{\partial f_1}{\partial c_2} - \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0 \quad (8)$$

for the mass balance relevant to the first component ; $\partial c_1 / \partial t$ and $\partial c_1 / \partial x$ are no longer of opposite sign as the additive term $\partial f_1 / \partial c_2$. $\partial c_2 / \partial x$ may have different sign from $\partial f_1 / \partial c_1 \cdot \partial c_1 / \partial x$ due to the sign of $\partial c_2 / \partial x$ or of $\partial f_1 / \partial c_2$: this last quantity may be < 0 whereas $\partial f_1 / \partial c_1$ is always > 0 for reasons of stability. On figure 3 is represented a numerical modeling for a two component system, after [20].

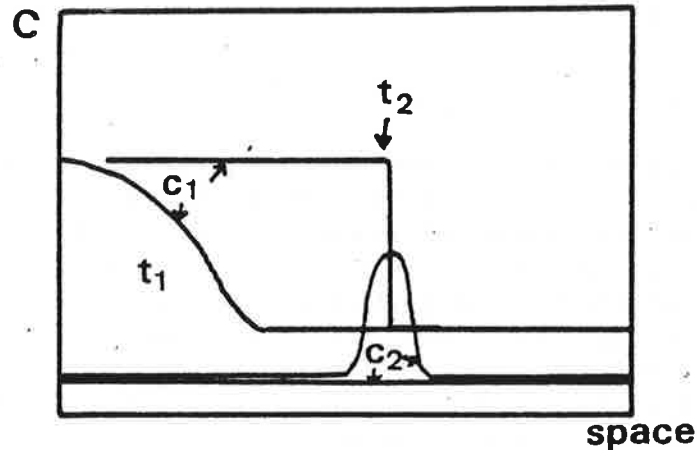


Figure 3. Increase of the concentration of minor component 2 due to front propagation relevant to major component 1.

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

One can see that minor component 2 is concentrated in the region of strong gradient of component 1, although it was at the beginning at a low grade in the rock. This increase of concentration may either correspond to the sweeping of the component that was downstream, or to the accumulation of the component coming with the inflowing fluid ; the front is then a "chemical dam".

Numerous ore deposits may be as a whole understood in such a way : U roll-type deposits (cf. section 2.ii), Mn, Ni, Pb, Al deposits (cf. 2.i) and so on, beyond the case of the numerous metals concentrated in hydrothermal deposits. The understanding of sea floor polymetallic nodules (cf. 2.iv) may possibly be set in the same framework. For all these examples, the perennality at geological scale of the strong gradients is a condition for the efficiency of the concentration mechanism. Hyperbolic systems may also be written if we couple chemical exchange with heat and energy exchange.

4. NUMERICAL MODELING

For the scalar case two methods have been used. In the first one, the partial differential equation of the problem is replaced by a finite discretisation scheme (Godunov's method [13]). At each step, one has to solve a Riemann problem in order to determine the value of the unknown function on the sides of the discretisation block ; the choice of the unknown values is done thanks to the entropy condition established in the last paragraph. We are led to

$$c_i^{n+1} = c_i^n - q (f(c_i^n) - f(c_{i-1}^n)) \quad (9)$$

if f is increasing and to

$$c_i^{n+1} = c_i^n - q (f(c_{i+1}^n) - f(c_i^n)) \quad (10)$$

if f is decreasing where i is the space index and n the time index. Several numerical experiments have been performed : the concentration profiles have been obtained for several times, with different types of isotherms and different initial conditions. We can see the appearance and propagation of fronts, of plateaus, the washing out of heterogeneities and so on, in agreement with what is expected, particularly from a quantitative point of view (e.g. velocity of fronts) [21], [22]. In order to avoid interfering between adjacent Riemann problems, the algorithm is subjected to a stability condition :

$$\sup f'(c) \cdot dt/dx < 1 \quad (11)$$

where dt and dx are the time and space intervals ; if not fulfilled numerical oscillations may appear.

The second method, called the transport-écroulement method ("transport -and -collapse") [23], is not subjected to such stability

condition ; the initial condition is transported on a chosen time interval by the method of characteristics : a multivalued function may thus be obtained ; it is converted into a single valued function by collapsing the overhanging parts. If the initial condition $g(x)$ is transported during the time interval t/n , we obtain after collapse

$$c(x,t/n) = T(t/n).g \quad (12)$$

where T is the "transport-écroulement" operator. It is shown [23] that

$$c(x,t) = \lim_{n \rightarrow \infty} T(t/n)^n . g \quad (13)$$

is the unique entropy condition of problem (3) + (5). Numerical experiments have also been performed by this method [24] , [25] .

5. OSCILLATORY BEHAVIOURS

Oscillatory behaviours are observed at local (cm) scale within the rocks we are dealing here with [26] : spatial alternations of different minerals may form at the expense of homogeneous starting materials. When the concentration of the fluid is around the value where two phases are in equilibrium, the preceding approach as in eq. (2) and (3) ceases to be valid as perturbative effects may have a destabilizing effect ; this may be responsible of the bifurcation toward a periodic regime (cf the Hopf bifurcation). A very simple model can indeed be set forth, with purely chemical kinetics terms [27] , [28] and based on the autocatalytic role of surfaces on the growing velocity of crystals [29] , [30] .

Let us consider the case where an external fluid carrying components A and B has dissolved a rock that contained component C, and where different minerals of composition $A_x B_{1-x} C$ may precipitate ; x is the molar fraction of A in the solid and we will call y the corresponding fraction in the fluid phase. At the surface of the growing solid phase, we may write four reactions with respective speeds v_1 (precipitation of AC on AC), v_2 (AC on BC), v_3 (BC on BC) and v_4 (BC on AC), where the selective autocatalytic effect of each phase is expressed with exponential terms.

For the steady state, $v_2 = v_4$ and we obtain a lay $y = g(x)$ which may have two branches corresponding to two minerals : v_1 predominates on the first branch, v_3 on the second ; starting on the first, AC precipitates and the fluid is enriched in B till the moment when the second is reached ; BC then precipitates and so on, provided the transport is slower than chemical kinetics and imposes the concentration of components around the equilibrium value of the two phases.

We can show semi-quantitatively that the spatial wave-length of the structures is related to the amplitude of the chemical change between the two minerals involved : the greater the chemical change, the greater the wave length, a result in good agreement with natural evidences. On the other hand, if transport is efficient with respect to kinetics the wave length decreases and the oscillation may disappear, in

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

accordance with the situation where the oscillatory structures are found within chemically modified rock systems, e.g. in places where transport is operated by diffusion rather than convection.

A more general equation than (3) could be written like :

$$c_t + pvf(c)_x - pDf(c)_{xx} + g(c) = 0$$

(I) (II) (III) (IV)

where c may be a vector (c_1, c_2, \dots, c_n) , so as $f = (f_1(c_1, \dots, c_n))$ and g . We have added here the diffusion term n° III which is not an ordinary diffusion term in that it involves the function $f(c)$; in $g(c, x, t)$ (term n° IV) we may consider chemical kinetics terms; in g may also appear terms involving derivatives of p and v with respect to x and t if the porosity and the fluid velocity are not constant but are supposed to be some known functions of x and t for instance. The first sections of this text have been concerned with terms (I) and (II) whereas the foregoing lines of the present section have been concerned with terms (I) and (IV). Some authors [33] have shown that the combination of (I) and (III) may also lead to oscillatory patterns. On the whole we may suspect that if we combine terms (I) (II) and (III) or (I) (II) and (IV) or if we take all of them in eq. (14) we will have bifurcations between several types of behaviours (between shocks and oscillatory behaviours for instance), see also [31] and [32]. Such approach will perhaps produce chaotic behaviours which are already suspected in crystal growth within such rock systems (cf observations made by J. Verkaeren, pers. comm.).

6. GENERAL COMMENTS

In this paper, we have taken natural discontinuities or fronts in their mathematical sense. One major interest for geologists of the modeling exposed in section 3 is to give an "intellectual tool" that allows one to consider as a whole a phenomenon that is responsible for the appearance of distinct events in time and space. Many fields in geology show such situation and the temptation is often to invoke separate causes. Of course the logic as given here is not always easy to ascertain on natural examples, particularly if the dimensions are large and if there are disequilibria (to that respect skarns are exemplary). But looking for such a logic may be a useful method to understand natural cases.

The association of transport and chemical exchange is fundamental: in that respect current metallogenical models are different for they make a distinction between transport and (or) deposition. I stress here the association of both, needed to maintain strong gradients and concentrative effect; such features are observed in the several fields I have listed in section 2: to my sense these fields could be revisited on that ground. The model exposed here desires more work in order to be used for quantitative purposes.

Acknowledgements. This text reviews some works already achieved or in progress in our group in Saint-Etienne. It results from the collaborative efforts of and discussions with several individuals : Mlle Benhadid MM Conrad, Cournil, Fer, Fargue, Fonteilles, Gruffat, Kalaydjian, Valour. It received financial support from the Commission of the European Communities and Centre National de la Recherche Scientifique.

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] Le Guyader R. (1983) *Eléments-traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France)*.
- [3] Barnes J.L. ed. (1979) *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2d edition, J. Wiley, 798 p.
- [4] Berner R.A. (1980) *Early diagenesis : a theoretical approach*, Princeton University Press, Princeton N.J., 241 p.
- [5] Einaudi M.T., Meinert L.D. and Newberry R.J. (1981) 'Skarn deposits' *Econ. Geol.*, 75th anniversary volume, 317-391.
- [6] Fonteilles M. (1978) 'Les mécanismes de la métasomatose', *Bull. Minéral.*, 101, 166-194.
- [7] Hargraves R.B. (1980) *Physics of magmatic processes*, Princeton University Press, Princeton N.J., 585 p.
- [8] Marsilly G. de (1976), *Cours d'Hydrogéologie*, Ecole des Mines, Paris, 273 p.
- [9] Guy B. (1984) 'Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning ; the formation of sharp fronts : a geometrical model' *Bull. Minér.*, 107, 93-105.
- [10] Thom R. (1977) *Stabilité structurelle et morphogénèse*, Interéditions, Paris, 351 p.
- [11] Krushkov S.N. (1970) 'First order quasilinear equations in several independent variables', *Math USSR Sb.*, 10, 217-243.
- [12] Lax P.D. (1971) 'Shock waves and entropy', in *Contribution to non-linear functional analysis*, E.M. Zarantonello ed., Acad. Press, 603-634.
- [13] Le Roux (1979), *Approximation de quelques problèmes hyperboliques non linéaires*, thèse, Rennes, 286 p.
- [14] Conrad F., Cournil M. et Guy B. (1983) 'Bilan et "condition" d'entropie dans la métasomatose de percolation', *C.R. Acad. Sc.*, 296, II, 1655-1658.
- [15] Guy B., Cournil M., Conrad F. and Kalaydjian F. (1984) 'Chemical instabilities and "shocks" in a nonlinear convection problem issued from geology' in *Chemical Instabilities*, G. Nicolis and F. Baras ed., D. Reidel, 341-348.
- [16] Korzhinskii D.S. (1970), *Theory of Metasomatic Zoning*, Clarendon Press, Oxford, 162 p.
- [17] Fer F. (1977) *L'irréversibilité, fondement de la stabilité du monde physique*, Gauthier Villars, 135 p.
- [18] Prigogine I. (1980) *Physique, temps et devenir*, Masson, 275 p.

NONLINEAR CONVECTION PROBLEMS IN GEOLOGY

- [19] Lax P.D. (1973) 'Hyperbolic systems of conservation laws and the mathematical theory of shock waves', CRMS-NSF, Regional conference series in applied mathematics, SIAM publications.
- [20] Benhadid S. (1984) *Simulation numérique des échanges fluides - roches (cas de deux constituants)*, Université de Saint-Etienne, Département Mathématique, Rapport de DEA, 79 p.
- [21] Kalaydjian F. (1983) *Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales) : pétrographie, géochimie (éléments majeurs, isotopes de l'hydrogène), modélisation*, Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 125 p.
- [22] Savard M. (1983) *Simulation numérique d'échanges fluides roches*, Ecole des Mines de Saint-Etienne, Département Géologie, 86 p.
- [23] Brenier Y. (1981) *Calcul de lois de conservation scalaires par la méthode de transport - écroulement*, Rapp. Inria n° 53.
- [24] Valour B. (1983) *Modélisation et étude numérique d'un problème géologique : la formation des skarns*, thèse Doct. 3e cycle, Université de Saint-Etienne, 250 p.
- [25] Fuxova D. (1984) *Numerical modelling of the formation of metasomatic rocks - running Bernard Valour's programs (1983)* - Rapport de stage, Département Géologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 82 p.
- [26] Guy B. (1981) 'Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine : un rapprochement', *C.R. Acad. Sc.*, Paris, **292**, II, 413-416.
- [27] Gruffat J.J. et Guy B. (1984) 'Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques : l'effet autocatalytique des surfaces', *C.R. Acad. Sc. Paris*, **299**, 961-964.
- [28] Guy B. and Gruffat J.J. (1984) 'A model for the oscillatory precipitations of minerals in chemically modified rocks : the autocatalytic role of surfaces', in *Non Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, C. Vidal and A. Pacault editors, Springer Verlag, p. 227.
- [29] Chaix J.M. (1983) *Etude d'instabilités et de phénomènes non-linéaires en réactivité des solides*, thèse Doct. Univ. Dijon, 190 p. annexes 33 p.
- [30] Slin'ko M. and Slin'ko M. (1978) 'Self-oscillations of heterogeneous catalytic reaction rates', *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **17** (1), 119-153.
- [31] Ortoleva P., this volume.
- [32] Merino E. (1984) 'Survey of geochemical self-patterning phenomena', *Chemical Instabilities*, G. Nicolis and F. Baras editors, D. Reidel Publishing Company, 305-328.
- [33] Hazewinkel M., Kaazhoek J.K. and Leynse B. (1985) *Pattern formation for a one's dimensional evolution equation based on Thom's river basin model*, Report 851 9/B, Econometric Institute, Erasmus University Rotterdam, 24 p.

ANNEXE 10

**LA FORMATION DES FRONTS
METASOMATIQUES**

RESUME

J'ai repris ici le modèle proposé par Korshinskii (1970) pour rendre compte de l'évolution dans le temps et l'espace de la concentration d'un constituant chimique lors de l'interaction d'un fluide en mouvement avec une roche.

L'application de la méthode des caractéristiques à l'équation aux dérivées partielles du problème montre qu'il peut apparaître une triple solution. Celle-ci manifeste l'originalité "morphologique" du système. C'est là que se joue l'apparition des fronts ou chocs, correspondant dans le modèle à une catastrophe de type fonce au sens de Thom.

Si l'on pose le problème dans un cadre fonctionnel admettant des solutions discontinues ou solutions faibles, c'est à dire au sens des distributions, le problème (c'est un problème de type hyperbolique) doit être complété par un critère de sélection car on perd l'unicité de la solution parmi les solutions faibles; ce critère de sélection est obtenu par l'application du 2^e principe de la thermodynamique: c'est la condition d'entropie permettant en particulier de retrouver la condition de courbure régissant la localisation des chocs sur l'isotherme.

La condition de Rankine-Hugoniot des problèmes hyperboliques est l'analogue de la loi donnant la vitesse des fronts; dans le cas du problème de Riemann (raccord d'états constants), la condition de trajet défini par l'enveloppe de l'isotherme entre les points extrêmes figurant la roche de départ et le fluide (enveloppe convexe pour une condition initiale croissante, concave dans le cas contraire), est quant à elle équivalente à la condition d'Oleinik.

Percolation et diffusion apparaissent associés, la première étant responsable des forts gradients caractéristiques du phénomène et la seconde ayant au niveau du modèle le rôle "caché" qui permet d'approcher la solution physique. On montre en effet que, du point de vue mathématique, la solution du problème perturbé (avec diffusion) tend vers la solution faible du problème sans diffusion vérifiant la condition supplémentaire d'entropie, et ce pour D , coefficient de diffusion, tendant vers zéro (dans la pratique cela revient à se fixer un choix d'échelle à laquelle rendre compte du phénomène).

Dans une colonne métasomatique à un constituant, la mesure ou probabilité des différentes concentrations est donnée par la dérivée seconde de l'enveloppe de l'isotherme de concavité constante (convexe pour des conditions initiales croissantes) entre les points extrêmes figurant la roche de départ et le fluide.

1. INTRODUCTION

Le problème des échanges chimiques entre roches et fluides en mouvement est un problème majeur en géologie et en particulier en ce qui concerne la genèse des skarns. Cette annexe commence par présenter, dans leur version intégrale, bibliographie comprise, trois articles consacrés au sujet.

Le premier texte a été publié dans le Bulletin de Minéralogie (1984, 107, 93-105) sous le titre: Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts: a geometrical model.

Le second texte est paru dans les Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (296, 13 Juin 1983, II, 1655 -1658, F. Conrad, M. Cournil et B. Guy).

Le troisième texte a été publié dans l'ouvrage: Chemical Instabilities (1984, G. Nicolis and F. Baras editors, D. Reidel Publishing Company, 341 -348): Chemical instabilities and "shocks" in a non-linear convection problem issued from geology (B. Guy, F. Conrad, M. Cournil and F. Kalaydjian).

A la suite de ces textes, j'apporte divers compléments et précisions. En particulier, je redonne de façon unifiée les grandes lignes de l'ensemble de la démarche du point de vue mathématique. Le lecteur mathématicien pourra préférer lire cette dernière partie synthétique avant les autres.

Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning ; the formation of sharp fronts : a geometrical model

par BERNARD GUY

Département Géologie, Ecole Nationale Supérieure des Mines,
158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex, France.

Abstract. — We propose here a contribution to the simplest model accounting for the appearance of spatial concentration discontinuities during the formation of metasomatic rocks. It is based on the "infiltration" model of Korzhinskii (1970) which we have reconsidered because it seemed defective on that crucial point, beyond some particular aspects of simplification or exposition.

We show that there is a geometrical solution to the equation of Korzhinskii : it allows to visualize the evolution in time and space of the concentration profiles and the appearance and growth of discontinuity fronts. In the past the mere reasoning on the isotherm had made this evolution disappear and more or less implicitly led to particular initial and boundary conditions.

The main point is the possible appearance, within the framework of this model, of a triple solution : this expresses a qualitative change in the evolution of the system (bifurcation) and necessitates a choice that was not made clear by previous authors.

Key words : metasomatic rocks, mathematical models.

Contribution à la théorie de la zonation métasomatique d'infiltration ; la formation des fronts : un modèle géométrique.

Résumé. — Nous apportons dans cet article une contribution au modèle le plus simple rendant compte de l'apparition de discontinuités spatiales de concentrations dans la formation des roches métasomatiques. Celui-ci est fondé sur le modèle d'"infiltration" de Korzhinskii (1970) que nous avons repris car il nous semblait défectueux précisément sur ce point crucial, outre certains aspects de simplifications ou d'exposition.

Nous montrons qu'il existe une solution géométrique à l'équation établie par Korzhinskii. Elle permet de visualiser l'évolution dans le temps et l'espace des profils de concentrations, et l'apparition et la croissance des fronts de discontinuité. Dans le passé, le seul raisonnement sur l'isotherme avait fait disparaître toute cette évolution et avait conduit plus ou moins implicitement à des conditions initiales et aux limites particulières.

Le point important est l'apparition possible dans le cadre du modèle d'une triple solution qui manifeste un changement qualitatif dans l'évolution du système (bifurcation) et la nécessité de faire un choix, ce qui n'était pas explicité par les auteurs antérieurs.

Mots-clés : roches métasomatiques, modèles mathématiques.

INTRODUCTION

The percolation (or infiltration) through a rock of a fluid in chemical disequilibrium with it, may sometimes lead to spectacular aspects of "quantification" : a series of zones delimited by sharp fronts may appear. They seem to express different steps of transformation of the starting rock.

This problem of the appearance of discontinuities has for a long time raised the interest of geologists and numerous theoretical works have been devoted to it. It is really a problem at the geological scale (and not only mineralogical) so far as the rocks showing such features may have

several meters to hundreds of meters of extension. More generally transport + reaction processes are universal in geology.

The purpose of this paper is to contribute to the most simple model accounting for the appearance and maintenance with time of spatial discontinuities. Our basis will be the model as expressed in the past by Korzhinskii (1970), Hofmann (1972), Fletcher and Hofmann (1974) (see also Fontelles, 1978) ; although crude, we think this model is a good tool for the study of metasomatic rocks. It appeared to us that it was useful to reconsider it on the crucial point of the appearance of discontinuities.

I. - ASSUMPTIONS AND FUNDAMENTAL EQUATIONS

1. Notations, the basic equation

Let us recall shortly at the beginning the first simplifying assumptions Korzhinskii (1970) has made and that we will take for our own.

We will consider here the exchange of a single chemical component between the solid and fluid portions of a rock : its concentrations (mass or mole per volume) will be called c_s and c_f respectively. The porosity of the rock, p , will be kept constant. As far as migration of component is concerned, we will call v the velocity of the fluid, also kept constant, along one spatial dimension, the x axis. With an additional hypothesis of local equilibrium between the solid and fluid phases, expressed by a law $c_f = f(c_s)$ — the main point is that f is non linear — the partial differential equation of the problem is (Appendix 1) :

$$p \left(\frac{\partial f(c_s)}{\partial t} + v \frac{\partial f(c_s)}{\partial x} \right) + (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

where t is the time.

As we have told, our concern will be mainly the question of the appearance of discontinuities in the framework of Korzhinskii's model : so we won't discuss here the questions relevant to the foundations of this model : the hypothesis of local equilibrium and the role of kinetics, the neglect of heat transfers and deformations. For these matters, the reader can refer to the works of Fisher and Elliot (1974), Glansdorff and Prigogine (1971), Lasaga (1981), Fisher and Lasaga (1981), Guy (1979) and so on. The neglect of diffusion as a possible means to move the components, although in reality both diffusion and convection are related, lies on a choice of the scale at which to examine the reality. This point needs further development that will be given in another paper (see also Guy *et al.*, 1983 ; Conrad *et al.*, 1983).

We won't examine either here the possible improvements and complications of the model : variations of porosity, of fluid velocity, case of multicomponent exchanges, of two or three space variables, variation of the equilibrium relation f and so on. One can refer to the works of

Frantz and Weisbrod (1974), Kerrick (1977), Lasaga (1979), Guy (1979), Valour (1983).

(1) may be rearranged in :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + \text{avg}'(c_s) \frac{\partial c_s}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

where $a = p/1-p$ and $g' = f'/1+af'$, with $1 + af' \neq 0$.

2. Velocity of a fixed composition $c = c_{so}$

Let us look at a given composition c_{so} of the component in the solid and follow it along the column. Then we have $c(x,t) = c_{so}$, that defines implicitly a function $x(t)$ that rules its movement. By theorem (for instance Bass, 1978, tome I-2), we have for this function $x(t)$, if c is genuinely depending upon x :

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{\partial c / \partial t}{\partial c / \partial x} \quad (3)$$

and (2) gives :

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{c_{so}} = \left(\frac{avf'}{1 + af'} \right)_{c_s=c_{so}} = \text{avg}'(c_{so}) \quad (4)$$

(4) gives the velocity of a specified composition c_{so} of the component in the column (but we have no information whether this composition does exist or not in the column). This velocity is a function of the derivative of f , that is the slope of the isotherm $f(c)$ for the given composition c_{so} .

The previous authors have simplified the term $avf'/1+af'$ and kept only the numerator. According to these authors, it is justified by the fact that the porosity is very small. This is not exact for, *a priori*, the simplifying does not involve a (or p) alone, but f' . If f' is important, and this may quite be the case for the isotherms we know, af' may not be negligible toward 1. Besides, it may also happen that the porosity is important. On the whole, there may be quantitative discrepancies.

If the identity of f' to g' may not be legitimated by the weak porosity, all the same, it may be qualitatively done from the point of view of the appearance of discontinuities. For the appearance and number of discontinuities are related to the second derivative of g and f (see further) and it may be seen that g'' and f'' have the same

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

zeroes and the same sign ($1 + af'$ never equals zero).

On another hand, the simplification done on the porosity is not necessary for finding the solution, as it will be seen in the rest of the text. The complete expression clearly indicates that the upper limit of the velocity of a composition is v , the velocity of the fluid itself (for f' infinite) and that was lost with the simplification. The complete expression $g'(a,v,c) = avf'(c)/1 + af'(c)$ will also be useful in the future, for more complicated models where variation of porosity and velocity of the fluid will be considered.

II. - RESOLUTION OF THE EQUATION

1. Initial and boundary conditions (Figure 1)

The starting materials is given by

$$c(x,0)_{x>0} = c_1(x) \quad (5)$$

For the fluid we may consider for t positive and $x = 0$ a profile

$$c(0,t)_{t>0} = c'_2(t) \quad (6)$$

This corresponds to a fluid entering a rock from a vein ($x = 0$). We may also say that this fluid comes from a rock (x negative, $t = 0$) with which it was in equilibrium before it enters our observed system at $x = 0$. This is also a reasonable assumption. It has a profile :

$$c(x,0)_{x<0} = c_2(x) \quad (7)$$

This is equivalent to (6) (see appendix 2 and figure 1). At point $(0,0)$ we may or may not have continuity between the curves c_1 and c_2 . The continuity would illustrate for instance the evolution from a diffusion regime to a percolation one or the consideration of a process already begun, whereas a discontinuity would simulate a more brutal inflow of fluid (such as that occurring after a fracturing of the rock).

2. General solution

The solution of (2) with (5) and (6) or (7) is (see appendix 2) the ruled surface defined in the (c,x,t) space by horizontal (parallel to the plane (x,t)) straight lines called the characteristics :

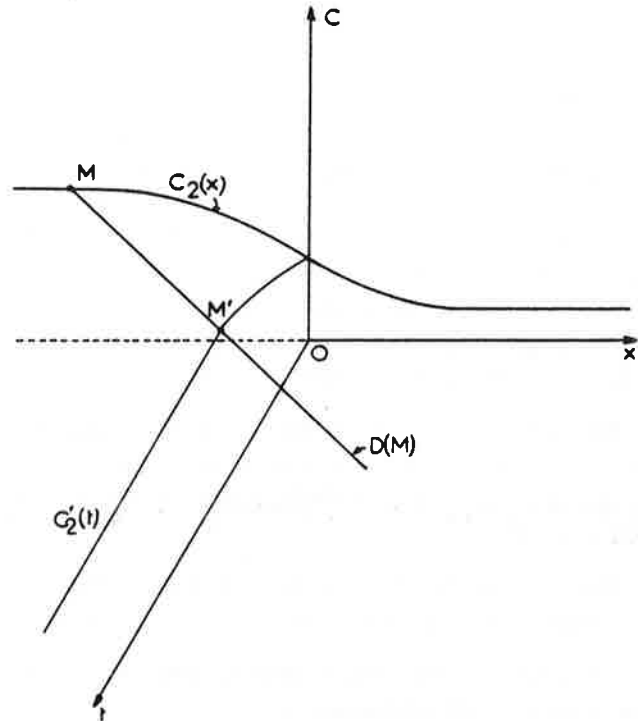


FIG. 1. — Initial and boundary conditions, represented in the space (c,x,t) . The starting material is given by $c_1(x)$, the fluid by $c'_2(t)$ at $x = 0$ or by $c_2(x)$ at $t = 0$ and x negative (see text). These curves may be of different form, constant or not (the starting material may have irregularities, the fluid may change its composition with time and so on). A discontinuity at $t = 0$ is also possible. (D) represents the propagation of the point M as time passes. We see an equivalence between the conditions given on the fluid at $t = 0$ and x negative. The characteristic $D(M)$ starting at M define M' in the plane $x = 0$ (and conversely we may construct M knowing M').

Conditions initiales et aux limites, représentées dans l'espace (c,x,t) . La roche de départ est définie par la courbe $c_1(x)$ pour $x > 0$, le fluide par $c'_2(t)$ en $x = 0$ ou par $c_2(x)$ pour $t = 0$ et $x < 0$ (voir texte). Ces courbes peuvent être de différentes formes (la roche de départ peut avoir des irrégularités, le fluide peut changer de composition au cours du temps, etc.). Une discontinuité à $t = 0$ est aussi possible. (D) représente la propagation du point M au cours du temps. On voit l'équivalence entre les conditions sur le fluide en $x = 0$ et sur la roche de départ à $t = 0$ et $x < 0$. La caractéristique $D(M)$ issue de M coupe le plan $x = 0$ en M' (et inversement on peut construire M en connaissant M').

these are originated on the curves $c_1(x)$ and $c_2(x)$ of the initial conditions, with a slope $dx/dt = avg'(c)$ where c is the level of the initial curve where the straight line leans on (Figure 1). This solution was not given as such in the papers we have mentioned.

We will examine three different cases of isotherms as suggested by natural data (Figure 2): 1. linear isotherm, 2. concave isotherm, 3. convex isotherm. The natural isotherms, including those with miscibility gaps (*e.g.* Rist and Bonnivard, 1963 ; Iiyama, 1966 ; Lagache, 1974 ; Roux, 1978 ; Uchida, 1979) may be combinations of the three types ; (we will use here X_f and X_s instead of c_f and c_s , with the additional hypothesis that $c_t = cte$).

We give on figure 3 the different solutions obtained. We have chosen continuous initial conditions $c(z)$; we suppose also we know f , v and a , so g' .

We see that for 1 the initial profile is translated without deformation with a unitary velocity.

For case 2, the initial profile is softened on the course of its propagation.

Case 3 is the most interesting : *the initial profile is accentuated and the surface is folded : its section by a plane $t = cte$ shows the formation of a S profile ; a triple solution for c thus appears.*

We give on figure 4 the proper construction of the solution in the case 3. (The choices of parameters for these figures as well as the de-

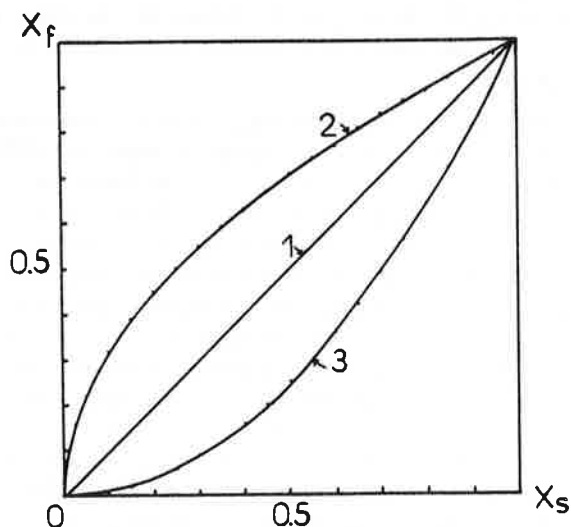


FIG. 2. — Three different types of isotherms as suggested by experimental data. 1 : linear, $X_f = X_s$; 2 : concave, we have taken $X_f = \sqrt{X_s}$; 3 : convex, we have taken $X_f = (X_s)^2$.

Trois différents types d'isothermes suggérées par les données expérimentales. 1 : linéaire, $X_f = X_s$; 2 : concave, nous avons pris $X_f = (X_s)^{1/2}$; 3 : convexe, nous avons pris $X_f = (X_s)^2$.

tails of their constructions are explained in the captions).

3. The case with triple solution

a. The appearance of a triple solution inside the curve (a) in the plane (x,t) (Figure 5) is mathematically a bifurcation (*e.g.* Gurel and Rössler, 1979), *i.e.* a brutal change in the behaviour of the evolution of composition ; that had not clearly been shown by previous authors ; x and/or t are here the bifurcation parameters. The first infinite gradient occurs for $c = c_b$. If we follow the corresponding characteristic and cut the surface by the plane $x - g'(c_b).t$, we obtain the typical bifurcation profile given on figure 6.

b. This bifurcation leads us to a new situation and we have to make a choice. After the appearance of an infinite gradient, our starting equation ceases to be valid ; either we reformulate the problem at the very beginning (with additive diffusion terms because of infinite gradients), either we adjust a step-like solution to the triple solution and still keep the present model for sake of its simplicity. We will show in another paper that these two possibilities are equivalent for D small (it comes to consider the problem at a scale where strong gradients are figured by abrupt changes ; the development is too long to be given in this paper ; a synthesis has already been given in Guy *et al.*, 1983).

c. There are several ways to cut in the triple valued solution : if we keep the hypothesis of local equilibrium, the equality of matter $\int c dx$ for the S shaped solution and that with a shock (Figure 7) imposes that the two areas limited by the vertical line are equal ; there would be other ways of choosing : we may for instance imagine departures from equilibrium (because of kinetics, or metastability for germination for instance). The region with triple solution is interesting for new behaviours may occur, *e.g.* oscillatory behaviours (Boissonnade and De Kepper, 1980 ; Guy, 1981).

We may calculate the velocity of such a shock that can be shown as a kind of generalization of the velocity of a given composition (Appendix 3) ; the result (after cutting) is given on figure 8.

d. The study of the surface solution in the case where it is folded may be compared to the

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

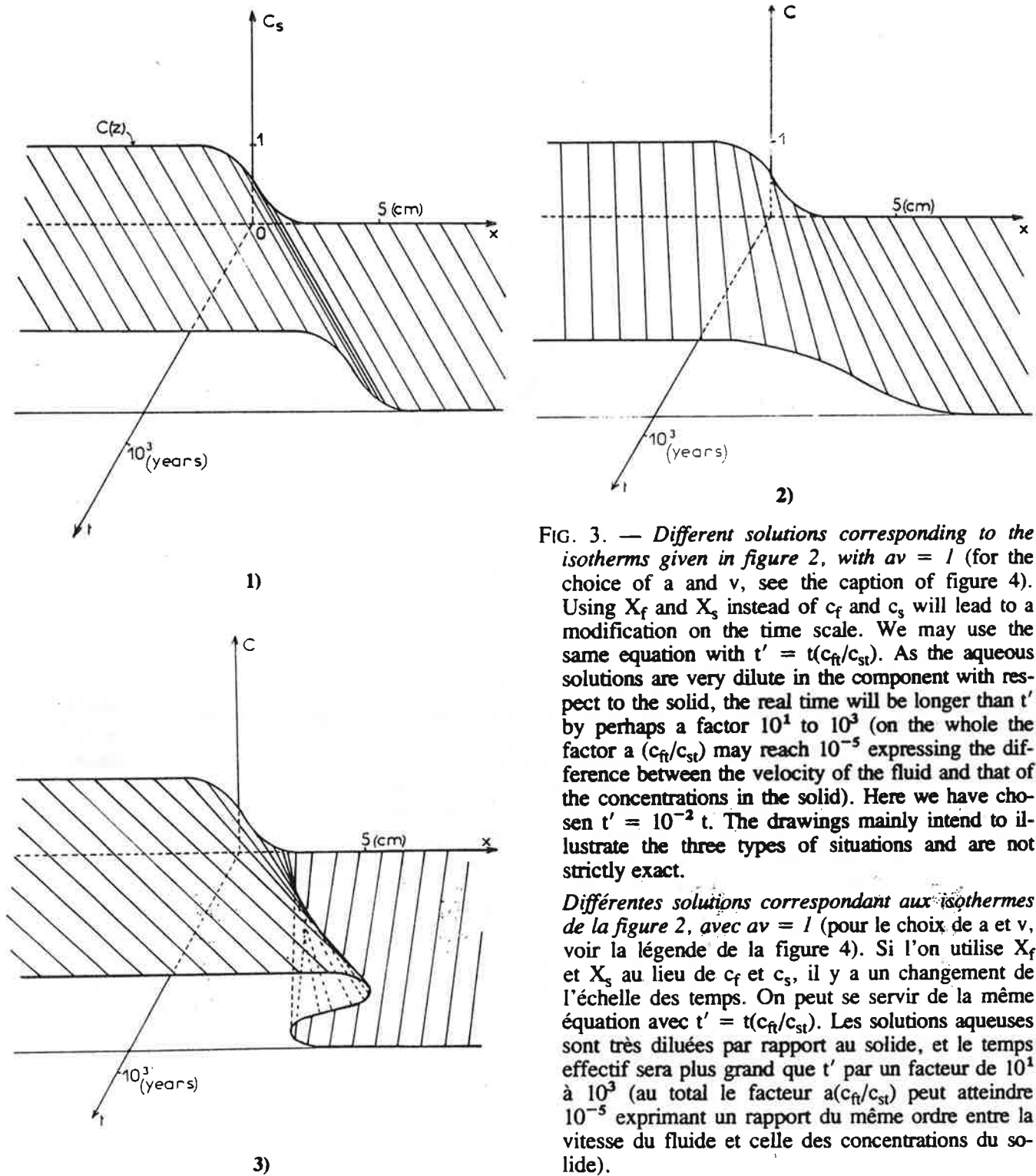


FIG. 3. — Different solutions corresponding to the isotherms given in figure 2, with $av = 1$ (for the choice of a and v , see the caption of figure 4). Using X_f and X_s instead of c_f and c_s will lead to a modification on the time scale. We may use the same equation with $t' = t(c_{ft}/c_{st})$. As the aqueous solutions are very dilute in the component with respect to the solid, the real time will be longer than t' by perhaps a factor 10^1 to 10^3 (on the whole the factor $a(c_{ft}/c_{st})$ may reach 10^{-5} expressing the difference between the velocity of the fluid and that of the concentrations in the solid). Here we have chosen $t' = 10^{-2} t$. The drawings mainly intend to illustrate the three types of situations and are not strictly exact.

Différentes solutions correspondant aux isothermes de la figure 2, avec $av = 1$ (pour le choix de a et v , voir la légende de la figure 4). Si l'on utilise X_f et X_s au lieu de c_f et c_s , il y a un changement de l'échelle des temps. On peut se servir de la même équation avec $t' = t(c_{ft}/c_{st})$. Les solutions aqueuses sont très diluées par rapport au solide, et le temps effectif sera plus grand que t' par un facteur de 10^1 à 10^3 (au total le facteur $a(c_{ft}/c_{st})$ peut atteindre 10^{-5} exprimant un rapport du même ordre entre la vitesse du fluide et celle des concentrations du solide).

case of the Van der Waals equation : the phase transition is manifested in the same way and the same restriction of the surface is done. This model has been recognized by Thom as an example of "cusp" catastrophe (1977).

The appearance of a gap of composition within the field of a complete solid solution is a

spectacular feature of infiltration metasomatism, and a peculiar example of a "non-equilibrium" phase transition. This phenomenon has numerous analogies in chemistry and physics, and particularly in the field of hydro- and gas dynamics : a metasomatic front is similar to supersonic shocks or the tumbling down of waves near the shore (Whitham, 1974).

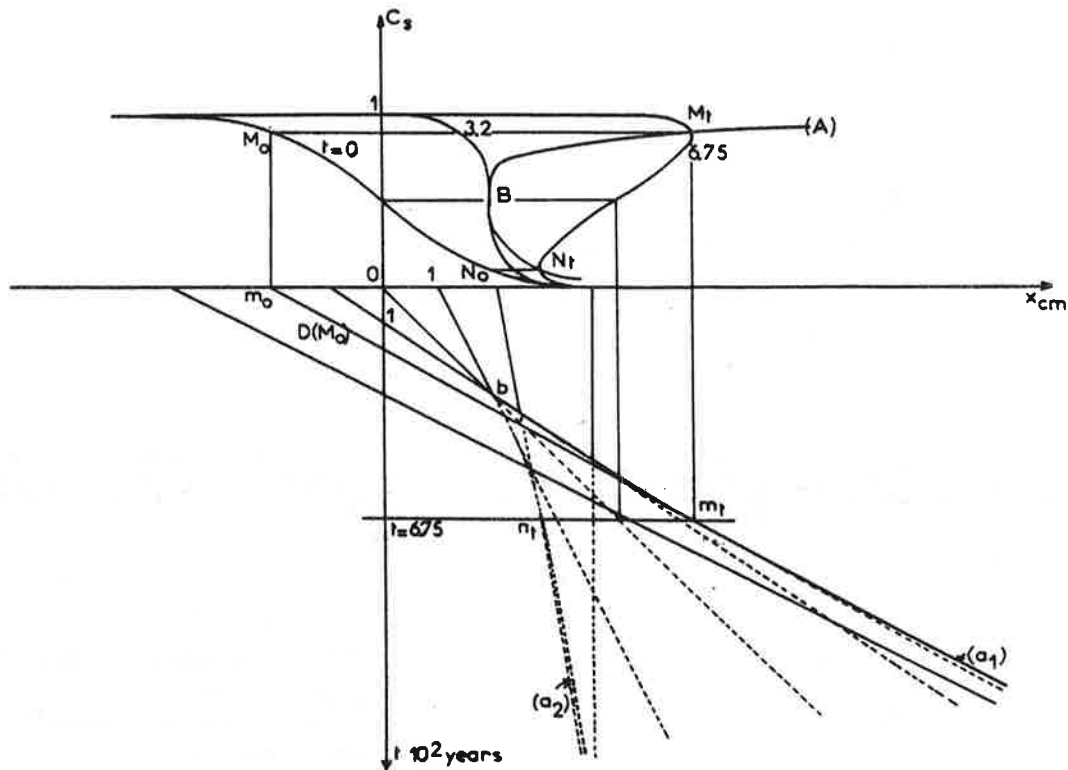


FIG. 4. — Exact construction of the solution in the case 3 ($a = 10^{-2}$, $f = g = (X_s)^2$), $av = 1$ (v may be of the magnitude of 1 to 100 cm per year (Kerrick, 1977 ; Guy, 1979)). The representation is given here by two perpendicular projections. For the initial profile $c(x,0)$ we have taken an arbitrary evolution between $c_2 = 1$ (corresponding to the fluid) and $c_1 = 0$ (corresponding to the initial wall-rock). We may follow in the plane (c,x) a point M_0 of the initial profile. Its projection in the plane (x,t) is m_0 . M_0 will move on an horizontal line in the plane (c,x) and in the plane (x,t) , on the straight line $D(M_0)$ starting on m_0 and with a slope $g'(c(M_0))$. B (b) is the first point with vertical slope (first intersection of two characteristics). The curve (A) is tangent in B to the profile with vertical slope ; its projection $(a_1 a_2)$ has a cusp point in b ; it is the locus of the points with vertical slope in the plane (c,x) and the outline of the surface in the other projection. The whole shape of the surface (and so the definition of B , (A) and so on) is dependant on the initial profile.

Construction exacte dans le cas 3 : $a = 10^{-2}$, $f = g = (X_s)^2$, $av = 1$ (v peut être de l'ordre de 1 à 100 cm par an (Kerrick, 1977 ; Guy, 1979)). La représentation est faite par deux projections perpendiculaires. Pour le profil initial $c(x,0)$ nous avons pris une évolution arbitraire entre $c_2 = 1$ (correspondant au fluide) et $c_1 = 0$ (correspondant à la roche initiale). On peut suivre dans le plan (c,x) un point M_0 du profil initial. Sa projection dans le plan (x,t) est m_0 . M_0 se déplace sur une ligne horizontale dans le plan (x,t) sur la ligne droite $D(M_0)$ qui part de m_0 et de pente $g'(c(M_0))$. B (b) est le premier point à tangente verticale (première intersection de deux caractéristiques). La courbe (A), projetée en $(a_1 a_2)$ avec point de rebroussement en b , est tangente en B au profil à pente verticale. C'est le lieu des points à tangente verticale dans le plan (c,x) et le contour de la surface sur l'autre projection. La forme de la surface (et donc la définition de B , (A) etc.) dépend du profil initial.

4. Comments

a. The exact situation induced by the conflict of velocities had not been seen by previous authors. On that matter, we think that our approach leads to significantly new results. Korzhinskii indeed, in the whole of his reasoning, uses this relation on the velocities without integrating the equation. On the contrary, we give a way of integrating this equation : it leads

to a solution that, although implicit (in a way, we could say that Korzhinskii and the other authors had already, still more implicitly, done the same kind of reasoning) leads to a clearer situation of the problem. Other disadvantages in the Korzhinskii's approach are enumerated hereafter.

b. For the problem of the appearance of shocks : it is very quickly admitted an equivalence between

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

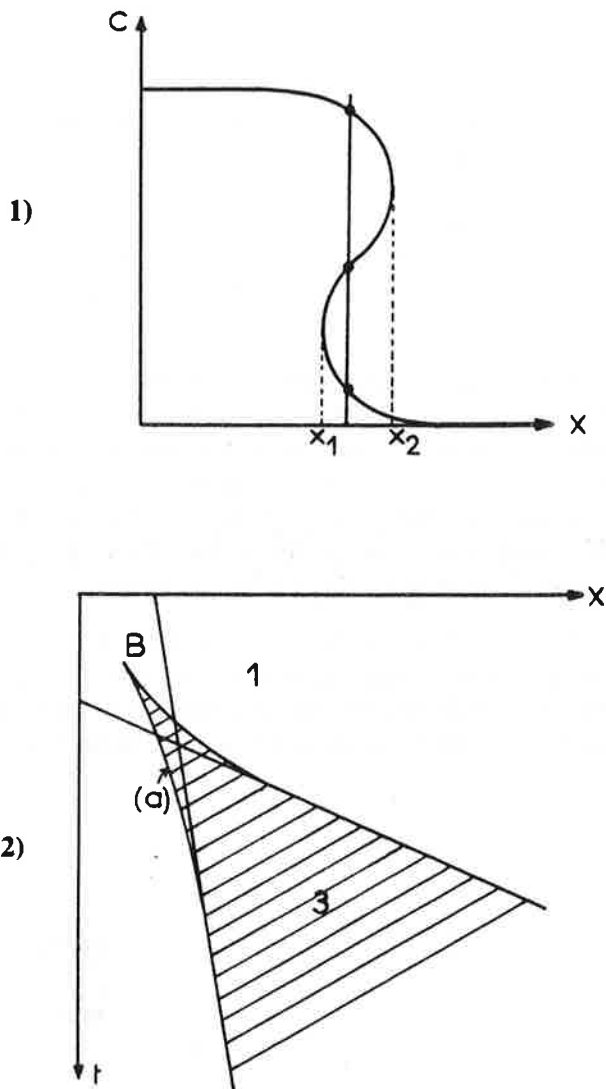


FIG. 5. — 5.1. : Section of the surface $c(x,t)$ at constant t for t greater than t_B (this is the time when dc/dt becomes infinite, see figure 4). For x in the interval (x_1, x_2) there are three values of c possible. 5.2. : Inside the hachured area in the plane (x,t) , there are three solutions for c , outside it, one. The domain is limited by the curve (a) (see figure 4). 5.1. : Coupe de la surface $c(x,t)$ à $t = cste$ pour $t > t_B$ (c'est le temps pour lequel dc/dt devient infini, cf. figure 4). Pour x dans l'intervalle (x_1, x_2) , il y a trois valeurs de c possibles. 5.2. : A l'intérieur de la zone hachurée dans le plan (x,t) , il y a trois solutions pour c , en dehors d'elle, une. Le domaine est limité par la courbe (a) (cf. figure 4).

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{c_{so}} = \left(\frac{dc_f}{dc_s}\right)_{c_{so}}$$

$$\text{and } v_{\text{shock}} = \left(\frac{\Delta c_f}{\Delta c_s}\right)_{\text{shock}}$$

(with the simplification on porosity).

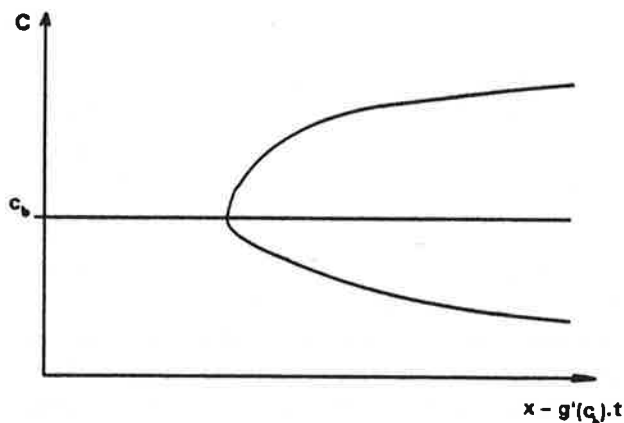


FIG. 6. — Section of the surface by the plane $x - g'(c_b)t$, where c_b is the concentration for which the derivatives become infinite (cf. figure 4).

Coupe de la surface par le plan $x - g'(c_b)t$, où c_b est la concentration pour laquelle la dérivée devient infinie (cf. figure 4).

The second relation is however of a different nature from the first one, and moreover, the existence of a shock for which such a relation may apply, has not been clearly shown necessary in the model. As is shown in appendix 3, we may attach to any jump (even if not physical) between two points of the isotherm a velocity given by $v \approx \frac{\Delta c_f}{\Delta c_s}$; a more complete discussion is thus needed (see appendix 4).

c. On another hand, as far as the evolution $c(x,t)$ is concerned, the strict reasoning on the competition of velocities (this is what, intuitively, leads to the appearance of fronts) leads to the fact that, when considering only the isotherm, the variables x and t are lost as well as the whole evolution of the system. On the contrary, we have shown that an evolution could exist, dependant on the initial conditions.

Let us make some comments about that, and let us refer at first to the example we have constructed with precision in the figure 4. A characteristic feature is the evolution with time of the amplitude of the "shock" i.e. the jump of composition. This may be studied quickly with the help of two times : that of the appearance of the first shock and that of the appearance of the shock with maximum amplitude. Here the first time is about 325 years (and the corresponding thickness of transformed rock is about 3 cm) and the second must be two or three times more (and so the corresponding volume of rock must

B. GUY

be also larger in the same proportion). After that time, the evolution practically does not change, and this gives a justification of the asymptotic approach on the isotherm ; but it is not *a priori* general.

So there is a size or scale factor for the system : *a large system is not the mere increasing of a little one*. For instance a skarn veinlet may show more compositions (or even zones) than a larger (and more evoluate) skarn where certain compositions may have had the time to disappear or restrict in space ; the jump of compositions remains a characteristic feature of infiltration metasomatism but we may notice that it may itself show an evolution. We have visualized this result. Moreover the method we have given allows in principle the study of more complicated cases of an inhomogeneous wall-rock and a fluid varying with time.

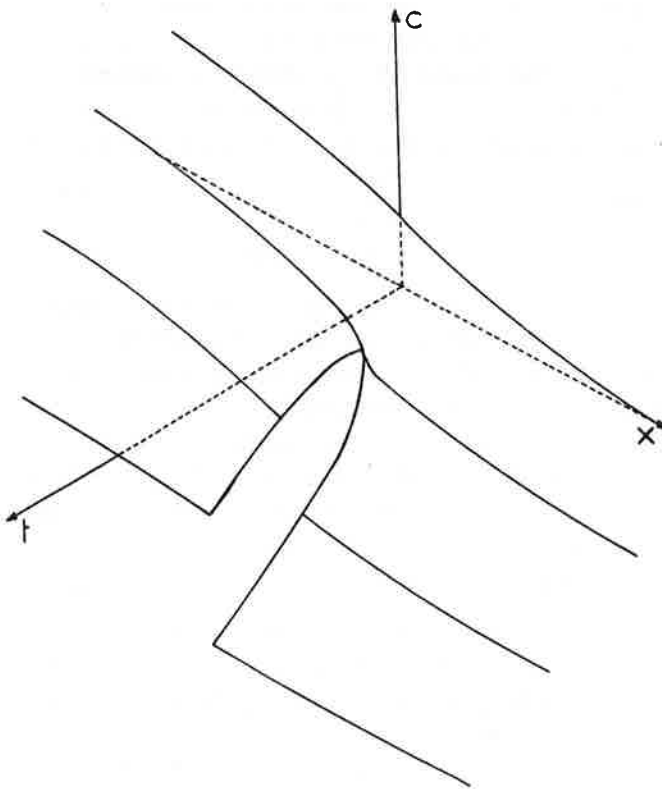


FIG. 7. — "Final" surface, after cutting out the multi-valued parts. One may see the increase with time of the shock amplitude. The scale is approximative (cf. previous figures).

Surface "finale", après élimination des parties à solution multiple. On peut voir l'accroissement au cours du temps de l'amplitude du choc. Echelle approximative.

5. A first approach of the "irreversibility" of the phenomenon in its present formulation : the case of the fronts

A paradox of the model as given by Korzhinskii is to use a formulation of equilibrium for a phenomenon which is clearly in disequilibrium.

Korzhinskii has already mentioned that, at the fronts and in the case of percolation, there was a disequilibrium between adjacent zones : the composition of the solution is discontinuous (whereas, in the case of diffusion, the evolution of composition is continuous). The disequilibrium is thus reduced to singular points.

The geometrical method we have exposed in the preceding pages gives a good illustration of the irreversibility bound to a front. Let us take a profile $A'ABB'$ at instant t with a front AB (Fi-

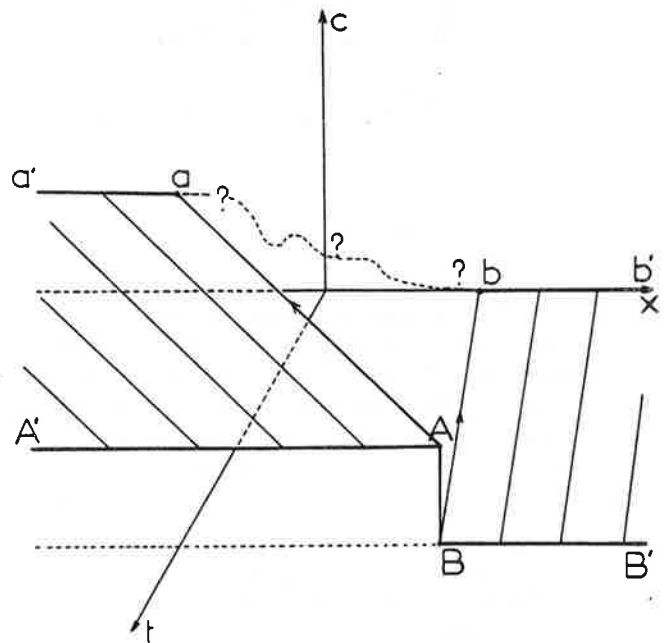


FIG. 8. — Impossibility of reconstructing the composition profile in the past with the knowledge of a profile at time t containing a shock. The isotherm is supposed to be known. This illustrates the irreversibility of the phenomenon.

Impossibilité de reconstruire les profils de concentration dans le passé avec la connaissance d'un profil à un instant t contenant un choc. L'isotherme est supposé connu. Ceci illustre l'irréversibilité du phénomène.

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

figure 8). If the isotherm is known, we can draw the characteristics leaning on the profile toward the past. These straight lines are divergent, because of the shock, and draw in the plane $t = 0$ a profile $c(x)$ constituted of two branches now separated aa' and bb' : it appears a portion that cannot be reconstructed; this expresses the "irreversibility" in the first meaning of an impossibility to go backwards with what is known at a given time: some information has been lost.

This illustrates also the limits of the work of the geologist in his endeavours to reconstruct the past: these limits are inherent to the phenomenon.

The irreversibility is here contained in the transition between portions where there is equilibrium and that have some stationnarity: this stationnarity is even perfect for minerals without solid solution. There is some analogy with the result obtained by Fer (1977) in a very different field. We will give further an entropy formulation for this concept of irreversibility.

CONCLUSIONS

In the infiltration metasomatism the appearance of discontinuities is the result of a whole evolution in space and time that may be different in every case. This may be seen by the

geometric method we have exposed. The main point is the possible appearance, within the framework of the model of a triple solution: this expresses a qualitative change in the evolution of the system (bifurcation) that had not been clearly shown by previous authors. Further thermodynamical developments are needed to express a criterion of choice within this bifurcation situation.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been initiated and nourished by discussions with F. Fer (Ecole des Mines, Paris) whom I sincerely thank here.

I am grateful to F. Conrad (Ecole des Mines, Saint-Etienne) with whom the discussion has begun on the mathematical aspects (see forthcoming papers) and to M. Fonteilles for encouraging me in this research. MM. Cournil, Fargue, Garcia, Gruffat and Valour are also acknowledged for helpful comments.

This work has received a support from CNRS (ATP Géochimie-Métallogénie).

Reçu le 21 novembre 1982

Manuscrit révisé reçu le 21 novembre 1983

Accepté le 8 décembre 1983

APPENDIX 1. — Derivation of the basic equation

Let us consider any finite section of rock with unit area between the abscissa x_1 and x_2 . The total amount of the component within this section is:

$$\int_{x_1}^{x_2} [pc_f(x,t) + (1-p)c_s(x,t)] dx \quad (A1.1)$$

The flux of the component per unit surface is equal to pvc_f . The temporal variation of the quantity A1 within any time interval (t_1, t_2) reads:

$$\left[\int_{x_1}^{x_2} [pc_f(x,t) + (1-p)c_s(x,t)] dx \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \int_S pvc_f(x,t) dt dn = 0 \quad (A1.2)$$

where S is the boundary of the domain, here reduced to the two unit surfaces at x_1 and x_2 , dn is the vector defining an element of surface and normal to it.

By derivation with respect to x and t , we obtain Eq. (1). This equation may also be derivated simply with the help of the transport derivative d/dt along the movement of the fluid:

$$p \frac{dc_f}{dt} = -(1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} \quad (A1.3)$$

Let us notice that the integral form (A1.2) is a more general formulation than Eq. (1) that is derivated from it. Indeed we know already that discontinuities in the functions may occur and the derivatives may have no sense. Eq. (A1.2) will allow more general solutions of the problem.

APPENDIX 2. — Resolution of the equation

Eq. (2) is a nonlinear first order partial differential equation of hyperbolic type ; many problems in physics are of this type, for instance the propagation of waves. One of the most conspicuous features of hyperbolic problems is the appearance of shocks (Whitham, 1974).

Indeed if we look for a parametric representation of a curve defining the surface $c(u)$, $x(u)$, $t(u)$ the derivative of c with respect to u is

$$\frac{dc}{du} = \frac{\partial c}{\partial x} \frac{dx}{du} + \frac{\partial c}{\partial t} \frac{dt}{du} \quad (\text{A2.1})$$

So Eq. (2) means that c is constant ($dc/du = 0$) on a curve defined by $dt/du = 1$ and $dx/du = \text{avg}'(c)$. We may take $t = u$ and the association of $dc/dt = 0$ and $dx/dt = \text{avg}'(c)$ is actually the solution.

A parametric representation of this surface may be given by using the abscissa z on the initial profile for $t = 0$, $z = x_{(t=0)}$:

$$\begin{cases} c = c(z) \\ x = z + \text{avg}'(z)t \end{cases}$$

in the case where the initial conditions are given at $t = 0$ in the x plane ($c(z) = c_1(z)$ for z positive and $c_2(z)$ for z negative). In this form we see that the initial concentration $c(z)$ propagates at the speed $\text{avg}'(z)$.

Remark on the initial conditions

The equivalence between the two curves $c_2'(t)$ and $c_2(x)$ as defined in (6) and (7) is easily seen after the preceding developments. The intersection of the characteristics leaning on $c_2'(t)$ with the plane x negative and $t = 0$ define a curve $c_2(x)$. And conversely for the characteristics leaning on $c_2(x)$ with the plane $x = 0$ and t positive (Figure 1). This is possible because the slopes dx/dt are positive ($g'(c)$ is always positive because f' is positive) and there is no confusion with $c_1(x)$ for x positive and $t = 0$.

APPENDIX 3. — Velocity of a shock

Let us take a discontinuity at $x = s$ within the interval (x_1, x_2) , s being a function of time, and let us consider our equation in the integral form (A1.2) with a first derivation with respect to t .

For the two intervals (x_1, s) and (s, x_2) , (A1.2) is valid and we may write :

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1}^{s(t)} [pc_f + (1-p)c_s] dx + \frac{d}{dt} \int_{s(t)}^{x_2} [pc_f + (1-p)c_s] dx + pvc_f(x_2, t) - pvc_f(x_1, t) = 0 \quad (\text{A3.1})$$

By derivating the integrals with respect to t (the boundaries are assumed to be regular functions of t) we get :

$$\begin{aligned} & [pc_f(s^-) + (1-p)c_s(s^-)] \frac{ds}{dt} + \int_{x_1}^{s(t)} \left[p \frac{\partial c_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} \right] dx - [pc_f(s^+) + (1-p)c_s(s^+)] \frac{ds}{dt} \\ & + \int_{s(t)}^{x_2} [pc_f + (1-p)c_s] dx + pvc_f(x_2, t) - pvc_f(x_1, t) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A3.2})$$

where $c(s^-, t)$ and $c(s^+, t)$ are the values of c when x goes to $s(t)$ by lower and upper values, and this has a meaning.

As the quantities $\partial c / \partial t$ and $\partial c / \partial x$ are bounded in the two intervals (x_1, s) and (s, x_2) separately, when x_1 goes to s^- and x_2 goes to s^+ , we obtain the instant velocity of the shock :

$$\frac{ds}{dt} = \text{av} \frac{f(c^+) - f(c^-)}{a[f(c^+) - f(c^-)] + c^+ - c^-} \quad (\text{A3.3})$$

This may be seen as a generalisation of the result concerning the instant velocity of a given composition c_0 (cf. Eq. 4), but one may notice that it is so as far as f' is concerned and not directly g .

In the case of discontinuous initial conditions the same calculation may be simply done with Heaviside

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

functions : we may look for the propagation of the initial discontinuity as a solution of the problem, at an appropriate speed u . Such a solution may be written :

$$c(x,t) = c_1.H(x-ut) + c_2.H(ut-x) \quad (\text{A3.4})$$

where H is the Heaviside function, and u is equal to :

$$u = u_{12} = av \frac{f(c_2) - f(c_1)}{a[f(c_2) - f(c_1)] + c_2 - c_1} \quad (\text{A3.5})$$

Solution (A3.4) satisfies both the equation and the initial conditions. It shows in fine that, for the problem as it has been stated till now, and for discontinuous initial conditions *any discontinuity may propagate at a speed which depends only on the two extreme points*, and not of the intermediate ones (and so not apparently upon the shape of the isotherm...).

APPENDIX 4. — "Stability" of this result

The preceding result may look physically surprising for the case of a concave isotherm between c_1 and c_2 .

Let us imagine a composition c_3 between c_1 and c_2 (we don't bother for the moment how it appeared), before the front c_1 - c_2 (Figure A4.1). According to the result given above, it will advance at the speed.

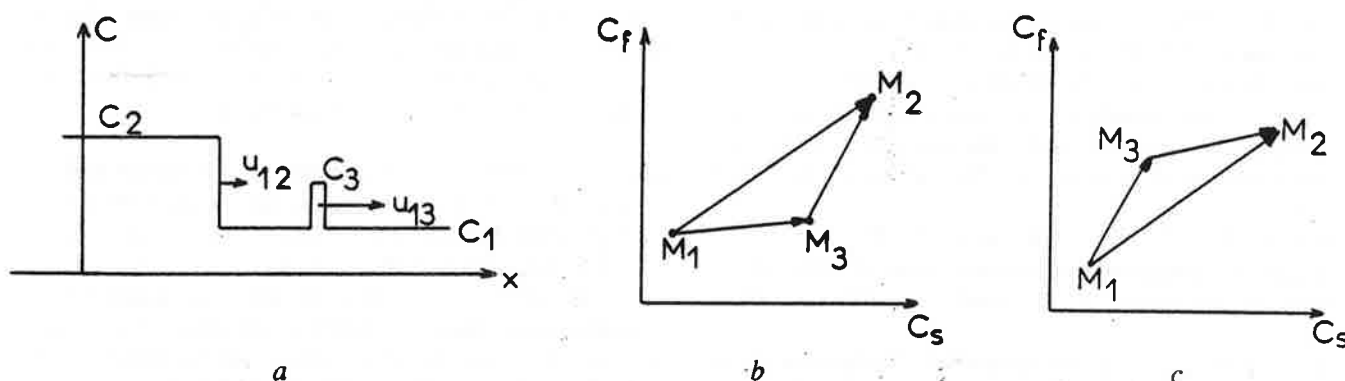


FIG. A4.1. — Comparisons of the respective speeds for the three possible jumps of compositions between the three points M_1 , M_2 and M_3 on the isotherm. On a (c,x space), we have drawn the advance of the composition c_3 before c_2 (the starting rock is at c_1). On b and c (isotherm), we have drawn two possibilities of respective situations of M_1 , M_2 and M_3 . In the case b, M_3 (c_3) will be overtaken by M_2 (c_2) before a finite time. In the case c, M_3 will not be overtaken.

Comparaison des vitesses respectives des trois sauts possibles de composition entre les trois points M_1 , M_2 et M_3 de l'isotherme. En a (espace c,x), nous avons dessiné l'avancée de la composition c_3 en avant de c_2 (la roche de départ est à c_1). En b et c (isotherme), nous avons figuré deux situations pour les positions respectives de M_1 , M_2 et M_3 . Dans le cas b, M_3 (c_3) sera dépassé par M_2 (c_2) dans un temps fini. Dans le cas c, M_3 ne sera pas dépassé.

$$u_{13} = av \frac{f(c_3) - f(c_1)}{a[f(c_3) - f(c_1)] + c_3 - c_1}$$

(c_3 is formed and destroyed at the same speed).

The existence of c_3 will be preserved if u_{13} is greater than u_{12} , otherwise c_2 will pass c_3 which will disappear.

We see that we are led to compare the respective situation of the three points M_1 , M_2 and M_3 on the isotherm (or $g(c)$).

Without a need to represent the intermediate points, the preceding relations show that one must be in the situation c to maintain c_3 before c_2 . If we consider all intermediate points between c_1 and c_2 , we see that the

B. GUY

shock will be preserved, with regard to the propagation of all these points, if we have the following condition :

$$av \frac{f - f_1}{a(f - f_1) + c - c_1} < av \frac{f_2 - f_1}{a(f_2 - f_1) + c_2 - c_1} \quad (\text{A4.1})$$

This comes to add to equation (2) a condition of stability. We can already see the importance it has in the construction of the model and hence in our understanding of reality. Indeed, the problem as it has been set does not contain any factor of irreversibility : it expresses a mere exchange of the components and *does not generate new compositions beyond those given at the beginning : these are simply transported*. Several phenomena however may be responsible for the appearance of new intermediate compositions : diffusion, chemical kinetics and so on. The irregularities of the starting rock or the variation of the composition of the fluid may have the same role. On the whole these different compositions may simply intervene in the equations as fluctuations upon the mere percolation model with an additive condition ruling their competition, such as (A4.1). From a thermodynamical point of view, this comes in a way to involve the factors of irreversibility that had been put aside of the model by the equilibrium formulation (these points will be discussed in another paper).

REFERENCES

- BASS, J. (1978). — Cours de mathématiques. Masson, tomes I-2, 371 p., et II, 466 p.
- BOISSONNADE, J. and DE KEPPER, P. (1980). — Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in open chemical systems. *J. Phys. Chem.*, 84, 501-506.
- CONRAD, F., COUNIL, M. et GUY, B. (1983). — Bilan et "condition" d'entropie dans la métasomatose de percolation. *C.R. Acad. Sc.*, 296, II, 1655-1658.
- FER, F. (1977). — L'irréversibilité, fondement de la stabilité du monde physique. Gauthiers Villars, 135 p.
- FISHER, R.C. and ELLIOT, D. (1974). — Criteria for quasi-steady diffusion and local equilibrium in metasomatism. In *Geochemical transports and kinetics*, A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst., Washington, pub. 634, 231-241.
- FISHER, R.C. and LASAGA, A.C. (1981). — Irreversible thermodynamics in Petrology, in *Kinetics of geochemical processes. Reviews in Mineralogy. vol. 8*, Mineralogical Society of America, 171-209.
- FLETCHER, R.C. and HOFMANN, A.W. (1974). — Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism. In *Geochemical transports and kinetics*, A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst., Washington, pub. 634, 231-241.
- FONTEILLES, M. (1978). — Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Minéral.*, 101, 166-194.
- FRANTZ, J.D. and WEISBROD, A. (1974). — Infiltration metasomatism in the system. $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$. In *Geochemical transports and kinetics*, A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst., Washington, pub. 634, 261-272.
- GLANSDORFF, P. et PRIGOGINE, I. (1971). — Structure, stabilité et fluctuations. Masson, Paris, 288 p.
- GUREL, O. and RÖSSLER, O. (1979). — Bifurcation theory and applications in scientific disciplines. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 316, 700 p.
- 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. (1981). — Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine : un rapprochement. *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 292, II, 413-416.
- GUY, B., COUNIL, M., CONRAD, F. and KALAYDJIAN, F. (1983). — Chemical instabilities and "shocks" in a nonlinear convection problem issued from geology. Workshop on Chemical Instabilities, Austin, March 1983, 8 p.
- HOFMANN, A. (1972). — Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars. *Am. J. Sc.*, 272, 69-80.
- IYAMA, J.T. (1966). — Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide de réactions d'échanges d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 89, 442-454.
- KERRICK, D.M. (1977). — The genesis of zoned skarns in The Sierra Nevada, California. *J. Petrol.*, 18, 1, 144-181.
- KORZHINSKII, D.S. (1970). — Theory of Metasomatic Zoning. Clarendon Press, Oxford, 162 p.
- LAGACHE, M. (1974). — Utilisation du modèle de F. Kohler pour le calcul de la distribution d'un élément en traces entre une solution solide binaire et une solution hydrothermale. Application à quelques tectosilicates. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 97, 117-121.
- LASAGA A.C. (1979). — Multicomponent exchange

THE FORMATION OF FRONTS IN INFILTRATION METASOMATISM

- and diffusion in silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 455-469.
- LASAGA, A.C. (1981). — Dynamic treatment of geochemical cycles : global kinetics. In *Kinetics of geochemical processes. Reviews in Mineralogy vol. 8*, Mineralogical Society of America, 69-110.
- RIST, A. et BONNIVARD, G. (1963). — Réduction d'un lit d'oxydes de fer par un gaz. 1^{re} partie, étude théorique dans le cas de vitesses infinies de réaction. *Revue de Métallurgie*, 60, 23-37.
- ROUX, J. (1978). — Un modèle de solution solide multisite. In *Hautes Températures et Sciences de la Terre*, CNRS, 61-71.
- THOM, R. (1977). — Stabilité structurelle et morphogénèse. Interéditions, Paris, 351 p.
- UCHIDA, E. (1979). — The physico-chemical study of the skarnization in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi mine, Northeastern Japan, unpublished thesis.
- VALOUR, B. (1983). — Modélisation et étude numérique d'un problème géologique : la formation des skarns, thèse Doct. 3^e cycle, Université de Saint-Etienne, 250 p.
- WHITHAM, G.B. (1974). — Linear and non linear waves, J. Wiley, 636 p.

3. BILAN ET CONDITION D'ENTROPIE DANS LA METASOMATOSE D'INFILTRATION

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 296 (13 juin 1983)

Série II —

PÉTROLOGIE. — *Bilan et « condition » d'entropie dans la métasomatose de percolation.*
 Note (*) de Francis Conrad, Michel Cournil et Bernard Guy, présentée par Maurice Roques.

La transformation chimique d'une roche par un fluide en déséquilibre qui percole à travers elle se modélise par une équation aux dérivées partielles de type hyperbolique : celle-ci admet, dans certaines circonstances, des solutions discontinues. Dans un cadre mathématique prenant en compte celles-ci, il est nécessaire d'ajouter à l'équation de départ une condition dite d'entropie, explicitée ici.

PETROLOGY. — Entropy Balance and "Entropy Condition" in Infiltration Metasomatism.

The chemical transformation of a rock by a pervading fluid in disequilibrium with it, is modelled by a partial differential equation of hyperbolic type: in some cases, this may admit discontinuous solutions. In the mathematical framework suitable for the discontinuous solutions, it is necessary to add to the starting equation a so called entropy condition, which is made clear here.

INTRODUCTION, RAPPELS. — On considère ici l'échange d'un constituant chimique entre la portion solide d'une roche et un fluide interstitiel qui percole à travers elle. Les concentrations du constituant dans la partie solide et dans la phase fluide sont notées respectivement c_s et c_f ; la porosité de la roche est notée p ; la vitesse de percolation du fluide est prise égale à v . Dans ces conditions, pour un système à une dimension d'espace et en prenant p et v constants, on montre ([1], [2], [3]) que l'équation régissant le problème est la suivante :

$$(1) \quad (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} + p \frac{\partial f(c_s)}{\partial t} + pv \frac{\partial f(c_s)}{\partial x} = 0,$$

où x est la variable d'espace et t le temps [avec une hypothèse d'équilibre local entre le solide et le fluide, exprimée par une relation du type $c_f = f(c_s)$].

Cette équation rentre dans une classe plus générale de problèmes dits hyperboliques ([4] à [9]) : l'existence possible pour ceux-ci de solutions discontinues conduit à se placer dans un cadre fonctionnel adapté (solutions faibles, i.e. au sens des distributions). Il se trouve que dans ce nouveau cadre, qui contient les solutions régulières, on n'a pas l'unicité pour les solutions irrégulières. On montre alors qu'on récupère celle-ci en adjoignant à (1) une condition supplémentaire dite d'entropie qui, en un sens (voir ci-après), sélectionne la solution physique. L'objet de cet article est d'exprimer, pour le problème particulier défini par (1), le bilan entropique au sens de la thermodynamique et la condition d'entropie des mathématiciens et de voir leur correspondance.

HYPOTHÈSES SIMPLIFICATRICES. — Nous aborderons ici un cas particulier, ce qui permettra une présentation claire de la démarche, l'extension au cas général n'offrant pas de difficulté. Nous considérerons d'abord qu'il n'y a pas de variation du volume d'ensemble de la roche (solide + fluide), ce qui implique, la porosité étant prise par ailleurs invariable, la constance des volumes respectifs de la phase solide et de la phase fluide. La pression sera aussi considérée constante. Une autre hypothèse concerne les flux de chaleur que nous prendrons nuls dans notre problème; nous supposerons enfin athermique la réaction d'échange du constituant entre le solide et le fluide. Le bilan de l'énergie montre alors que, en l'absence de termes d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, l'énergie interne se conserve (voir par exemple [10]); du fait de l'absence de variations de pression et de volume, c'est aussi l'enthalpie qui se conserve.

Au total nous pourrions nous placer à énergie et volume constants. Ceci a pour conséquence que le potentiel chimique μ du constituant est directement lié à l'entropie

molaire partielle. Soient S_s et S_f les entropies volumiques de la phase solide et de la phase fluide respectivement. Les potentiels du constituant sont alors égaux aux dérivées de S_s et de S_f par rapport à c_s et c_f pour la phase solide et la phase fluide respectivement (relation 2.13 dans [10]). L'équilibre local se traduit par l'égalité des potentiels chimiques du constituant dans la phase solide et la phase fluide, ou encore, par :

$$(2) \quad dS_f/dc_f = dS_s/dc_s.$$

Nous nous servirons de ces relations par la suite.

BILAN ENTROPIQUE. — L'entropie volumique relative au système diphasique solide-fluide est $S = pS_f + (1-p)S_s$, où S_f et S_s sont les entropies volumiques de la phase fluide et de la phase solide respectivement, et p la porosité. Le bilan entropique général peut s'exprimer sous la forme :

$\partial S/\partial t = \sigma(S) - \text{div. } J(S)$ où $\sigma(S)$ est le terme source et J le flux entropique [10]. Compte tenu des hypothèses que nous avons faites le terme de source $\sigma(S)$ ne comprend qu'un terme de diffusion (cf. [10], relation 2.21); pour le cas de la diffusion du seul constituant dans la phase fluide, $\sigma(S)$ s'écrit : $-pc_f \Delta \partial(\mu_f/T)/\partial x$; Δ est la vitesse relative du constituant et μ_f son potentiel chimique. Pour le terme de flux, en considérant encore qu'il n'y a pas d'effet thermique, nous avons un terme de convection entropique dû au transport du constituant par le fluide à la vitesse v , soit $pv S_f$, et un terme dû à la diffusion égal à $-p \Delta c_f \mu_f/T$. Le bilan entropique s'écrit alors :

$$(3) \quad p \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial S_s}{\partial t} = -pc_f \Delta \frac{\partial(\mu_f/T)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (pv S_f - p \Delta c_f \mu_f/T).$$

En adoptant pour la diffusion la loi linéaire de Fick $\Delta c_f = -D \partial c_f/\partial x$, où D est le coefficient de diffusion du constituant dans la phase fluide, pris constant, on a pour (3) l'expression suivante :

$$(4) \quad p \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial S_s}{\partial t} + pv \frac{\partial S_f}{\partial x} = p D \frac{dS_f}{dc_f} \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2}.$$

Le second principe impose $\sigma(S) > 0$, ou encore (cf. relation (3)) :

$$(5) \quad p \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial S_s}{\partial t} + pv \frac{\partial S_f}{\partial x} - p D \frac{\partial^2 S_f}{\partial x^2} \geq 0.$$

CONDITION D'ENTROPIE DES MATHÉMATIENS. — En faisant intervenir la diffusion du constituant dans la phase fluide, le problème plus complet s'écrit, dans le cadre de la loi linéaire de Fick [3] :

$$(6) \quad p \frac{\partial c_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial c_f}{\partial x} = p D \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2},$$

où l'on reconnaît (1) avec un terme additionnel.

Soit une fonction quelconque de c_f , régulière et concave, $H_f(c_f)$. Les mathématiciens ont l'habitude de considérer des fonctions convexes; ce qui importe ici, c'est que H ait une concavité de signe constant. H est choisi pour représenter une entropie. En thermodynamique, la concavité de H est une conséquence du deuxième principe. Multiplions (6) par $H'_f(c_f) = dH_f/dc_f$; il vient :

$$(7) \quad p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} = p D \frac{\partial^2 H_f}{\partial x^2} - p D \frac{d^2 H_f}{dc_f^2} \left(\frac{\partial c_f}{\partial x} \right)^2.$$

Comme H_f est concave, le terme $p D \frac{d^2 H_f}{dc_f^2} \left(\frac{\partial c_f}{\partial x} \right)^2$ est de signe constant (négatif) et l'on est conduit à l'inégalité :

$$(8) \quad p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} - p D \frac{\partial^2 H_f}{\partial x^2} \geq 0.$$

Voyons maintenant ce qui advient lorsque le coefficient de diffusion tend vers zéro, le terme $p D \frac{\partial^2 H_f}{\partial x^2}$ tend vers zéro (convergence au sens des distributions) et (8) donne alors la condition suivante :

$$(9) \quad p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} \geq 0,$$

qui doit être vérifiée quelle que soit la fonction H_f concave et régulière. L'identification avec les relations thermodynamiques données plus haut conduit à identifier H_f à S_f et à envisager une nouvelle fonction H_s , homologue de S_s , et vérifiant la relation (10) : $dH_s/dc_s = dH_f/dc_f$. Dans le cadre des hypothèses rappelées plus haut, cette condition est effectivement vérifiée et exprime ici l'équilibre local pour un échange athermique et sans variation de volume. L'indétermination de la fonction H_f est nécessaire aux mathématiciens et est en relation avec les formulations faibles adaptées aux fonctions discontinues (nous n'avons pas jugé utile de reprendre ici ces formulations). Cette indétermination n'est pas gênante du point de vue thermodynamique. Le deuxième principe n'impose en lui-même que l'existence d'une classe de fonctions concaves : elles sont indéterminées, en relation avec l'indétermination de départ de l'échelle des températures. Une fois fait le choix d'une telle échelle, l'entropie est bien sûr unique.

COMMENTAIRES. — Faisons quelques commentaires sur la condition d'entropie (9) obtenue à partir de (7). Remarquons ainsi, que, en l'absence de diffusion ($D=0$), la quantité du premier membre de (9) est nulle en dehors des chocs. C'est pour les chocs que l'inégalité prend son intérêt : en effet, il apparaît alors des gradients $\partial c/\partial x$ infinis et, bien que D tende vers zéro, on ne sait rien de la convergence du terme $p D \left(\frac{d^2 H_f}{dc_f^2} \right) \left(\frac{\partial c_f}{\partial x} \right)^2$ dans (7). La seule chose qu'on sache alors, c'est son signe. Quant à l'autre terme, il tend vers zéro, d'où l'inégalité. Celle-ci provient en somme du choix de se placer à une certaine échelle où les variations rapides sont représentées par des discontinuités, et d'« ignorer » ce qui se passe dans le choc. On peut dire que nous avons ici un exemple où irréversibilité et quantification sont liées (cf. [10] et [11], la quantification réside ici dans la discontinuité de concentration).

Notons aussi que, bien qu'elle ait disparu de l'inégalité finale, on a utilisé la loi linéaire de Fick à D constant, ce qui ne semble pas justifié *a priori* dans un problème montrant de forts gradients de concentrations ! Nous admettrons ici pour l'instant que le raisonnement à la limite reste justifié, la loi de Fick représentant en somme le premier terme d'un développement limité.

AUTRE REMARQUE. — La condition (9), vérifiée quelle que soit H_f concave, a pour conséquence l'inégalité suivante :

$$(11) \quad \frac{pv(c_f^+ - c_f^-)}{p(c_f^+ - c_f^-) + (1-p)(c_s^+ - c_s^-)} \geq \frac{pv(c_f^+ + c_f^- - 2c_f)}{p(c_f^+ + c_f^- - 2c_f) + (1-p)(c_s^+ + c_s^- - 2c_s)},$$

quels que soient c_f et c_s appartenant aux intervalles (c_{f+}, c_{f-}) et (c_{s+}, c_{s-}) respectivement, la relation d'équilibre étant toujours vérifiée, où les exposants + et -

indiquent les deux côtés d'un choc. Pour une porosité p très faible, on retrouve la condition de courbure donnée implicitement dans Korzhinskii [1] : cette condition permet de déterminer la suite des compositions d'une colonne métasomatique, avec ou non des discontinuités ; celle-ci est donnée par l'enveloppe (convexe ou concave, cela dépend des conditions initiales et/ou aux limites) de l'isotherme entre les points figurant la roche de départ et le fluide entrant. La condition (11), analogue à la condition d'Oleinik des problèmes hyperboliques standards se comprend simplement en termes de vitesses d'avancée des constituants.

CONCLUSION. — Les conditions (9) et (10), ajoutées à l'équation de départ (1) devraient fournir un cadre mathématique définissant un problème bien posé, c'est-à-dire ayant une solution unique. Ceci est en particulier indispensable pour permettre des modélisations numériques avec des schémas appropriés. Un résultat qui nous paraît important est le suivant : ce qui permet de faire le choix des bonnes discontinuités et ce qui régit en somme la cohérence d'ensemble du système de zones métasomatiques (cf. la loi de progression des vitesses de Korzhinskii) c'est en définitive le deuxième principe. Il exprime l'instabilité possible, dans ce phénomène dynamique, d'une partie de la suite des concentrations.

Ce travail bénéficie d'un financement du C.N.R.S. (A.T.P. Géochimie). Les auteurs ont eu avec MM. Fer, Fargue, Carasso, Rasclé et Valour des échanges de vues fructueux.

(*) Remise le 7 mars 1983, acceptée le 16 mai 1983.

- [1] D. S. KORZHINSKII, *Theory of Metasomatic Zoning*, Clarendon Press, Oxford, 1970, 162 p.
- [2] M. FONTEILLES, *Bull. Minéral.*, 101, 1978, p. 166-194.
- [3] B. GUY (à paraître).
- [4] G. B. WHITHAM, *Linear and Non-Linear Waves*, J. Wiley, 1974, 636 p.
- [5] O. A. OLEINIK, *Amer. Math. Soc. Trans.*, 2, n° 33, 1963, p. 285-290.
- [6] P. D. LAX, in *Contribution to Non-Linear Functional Analysis*, E. M. ZARANTONELLO, éd., Acad. Press, 1971, p. 603-634.
- [7] P. D. LAX, *C.R.M.S.-N.S.F., Regional Conference Series in Applied Mathematics*, S.I.A.M. publications, 1973.
- [8] L. TARTAR, in *Fascicule du Séminaire Goulaouic-Schwartz*, École Polytechnique, Centre de Mathématiques, XVIII, 1978, p. 1-18.
- [9] *Problèmes hyperboliques*, Cours de l'I.N.R.I.A., 1981.
- [10] P. GLANSDORFF et I. PRIGOGINE, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971, 288 p.
- [11] F. FER, *L'irréversibilité, fondement de la stabilité du monde physique*, Gauthiers-Villars, Paris, 1977, 135 p.
- [12] I. PRIGOGINE, *Physique, temps et devenir*, Masson, Paris, 1980, 275 p.

F. C. : Département Informatique,
M. C. : Département Chimie Physique
et B. G. : Département Géologie,
École nationale supérieure des Mines,
42023 Saint-Étienne Cedex.

4. INSTABILITES CHIMIQUES ET "CHOCs" DANS UN PROBLEME NON LINEAIRE
DE TYPE CONVECTION ISSU DE LA GEOLOGIE

CHEMICAL INSTABILITIES AND "SHOCKS" IN A NON-LINEAR CONVECTION
PROBLEM ISSUED FROM GEOLOGY

B. GUY , F. CONRAD , M. COURNIL and F. KALAYDJIAN

Ecole des Mines, 42023 St Etienne cedex, France

The chemical transformation of a rock by a pervading convecting fluid in disequilibrium with it is modelled by a non-linear partial differential equation of hyperbolic type. Starting from a continuous concentration profile, the solution may become discontinuous within a finite time in some cases. We show that this is due to the instability, in the sense of the second principle of thermodynamics, of a range of the possible concentrations with respect to this dynamical phenomenon.

The simple model exposed gives a good account for the characteristic pattern of this phenomenon, which is the self spatial organization of the concentrations in different domains separated by strong gradients.

INTRODUCTION, AIM OF THE PAPER

The convection of fluids through rocks is a general phenomenon in geology, and it occurs as well at the surface of the earth as at depth. This may induce migrations of chemical components and chemical reactions ; one conspicuous feature that may be thus produced is the possible appearance of spatial heterogeneities in the form of domains of different concentrations for the chemical components and separated by strong gradients, or discontinuities. The rocks showing such features may have several meters to hundreds of meters of extension. The problems of chemical transformations in rocks have been studied by various authors and for different aspects. We will here contribute to a thermodynamical study of the simplest model accounting for the appearance and the maintenance with time of discontinuities. The foundations of this model were given by Korzhinskii [10] ; cf. also [3], [4], [9].

NOTATIONS

We will consider here only one chemical component c , migrating along one spatial dimension, the x axis. The rock will be considered as divided into a solid part and an interstitial fluid part filling its pores. The porosity, i.e. the volumic ratio pore/pore + solid will be called p . We will call c_s and c_f the volumic concentrations of the component in the solid and fluid parts of the rock respectively. At last the velocity of the pervading fluid will be called v and the diffusion coefficient (if necessary) of the component in the fluid phase will be D , taken as constant; p and v may be functions of space and time. No diffusion in the solid part of the rock will be considered.

BASIC ASSUMPTIONS OF THE MODEL : CHEMICAL LOCAL EQUILIBRIUM, ABSENCE OF DIFFUSION

We know that fluid velocities in geological processes are very slow and, by comparison, we will suppose that the chemical kinetics are rather fast (this is particularly true in the case of rocks formed at temperatures higher than 300°C , such as skarns [6], [8]). For those two reasons, we will consider that, at given x and t , there is a chemical equilibrium between the solid and fluid portions of the rock, expressed by a law : $c_f = f(c_s)$ Eq.(1). This law is called isotherm and may be given by experimental data for mineral-fluid equilibria. The major point is that it is generally non linear.

Another simplification will be to consider that the diffusion is negligible. We indeed are interested by a scale (meters to kilometers) where the main way to move components is convection, not diffusion.

MASS BALANCE AND BASIC EQUATION

The conservation of the chemical component in a section of the rock included between any abscissa x_1 and x_2 reads :

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} [pc_f(x,t) + (1-p)c_s(x,t)] dx = pvc_f(x_1,t) - pvc_f(x_2,t) \quad (2)$$

where the flux of the chemical component is due only to convection. We will consider here the particular case where p and v are constant. With Eq.(1), the derivation of (2) with respect to x leads to :

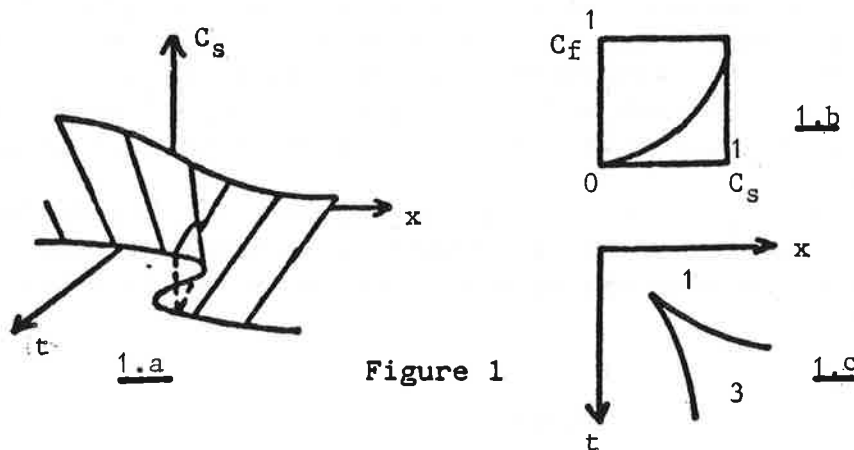
$$(1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} + p \frac{\partial f(c_s)}{\partial t} + pv \frac{\partial f(c_s)}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

CHEMICAL INSTABILITIES AND SHOCKS IN A NON-LINEAR CONVECTION PROBLEM

what we want to solve by giving for instance a profile $c_s(x)$ at $t = 0$.

A GEOMETRICAL SOLUTION

Eq.(3) may be rearranged in $\partial c/\partial t + avg'\partial c/\partial x = 0$, where $g' = f'/1 + af'$, with $a = p/1-p$. This is a non-linear first order partial differential equation of hyperbolic type. A semi-explicit analytic solution is possible and leads to a geometrical representation of the solution : this is the ruled surface defined in the (c,x,t) space by horizontal (parallel to the plane x,t) straight lines called the characteristics and figuring the propagation of the initial condition $c_s(x,0)$ at a velocity $dx/dt = avg'(c_s)$ which is equal to $pvf'(c_s)$ for p small and f' bounded. This construction is done on figure 1a in the case of a smooth decreasing initial profile connecting two domains with different concentrations, and with a non-linear isotherm such as on figure 1b. We see here that the initial profile is steepened and the surface is folded : in the plane (x,t) a triple solution for c appears within the domain indicated on figure 1c and limited by the cusp curve :



CHOICE OF A DISCONTINUOUS PROFILE

Before the surface is folded, the phenomenon made appear infinite gradients and we may think that it is because we have neglected diffusion. To avoid the physically meaningless triple solution and keeping our simple model, we may fit in the triple valued profile a discontinuity figuring a sharp change of concentration (fig.1a). If we choose to keep an equation such as (2) with chemical equilibrium between c_s and c_f , this gives a constraint on the way to obtain the discontinuous solution (equality of the matter limited by the curve $c(x)$, [17]).

At the appearance of the shock, the phenomenon shows a bifurcation.

We may notice here that time and/or space are here the bifurcation parameters. We could also say that we have here a non-equilibrium phase transition figured by a cusp catastrophe [15].

WEAK SOLUTIONS

Another approach is also possible : we can indeed consider the problem in a mathematical framework suitable for the discontinuous solutions : we will look for a solution $c(x,t)$ in the sense of distributions ("weak solutions"), which must be, on the basis of chemical equilibrium, directly that given in the preceding section. It can be shown that, in the new framework, the solution of the equation is no longer unique. Mathematicians use to add a so-called "entropy condition" that makes the selection of the solution with physical meaning [11]. In the following sections, we will see the correspondence between the approach of mathematicians and that we can follow in thermodynamics. As may seem obvious for a phenomenon that involves strong gradients, the diffusion will be considered as the perturbative phenomenon used for the choice of the "physical" solution [1].

ENTROPY BALANCE (THERMODYNAMICS)

We will examine this question in a particular case, in order to explain our approach. The most complete case may be examined in the future. We will consider first that there is no variation of the volumes of the solid and fluid phases. We will also assume that the exchange reaction between the solid and fluid phase is athermic and that there is no heat flux. In absence of other energy terms, we can thus set the problem at constant energy and volume. The chemical equilibrium between the solid and fluid phase is then expressed in the form $dS_f/dc_f = dS_s/dc_s$, where S_s and S_f are the volumic entropies of the solid and the fluid respectively because the chemical potentials are here $\mu = -T(dS/dc)$. In the complete case where there is diffusion, the entropy balance may be written according to :

$$p \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial S_s}{\partial t} + pv \frac{\partial S_f}{\partial x} = pD \frac{dS_f}{dc_f} \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} \quad (4)$$

with an entropy flux composed of convection and diffusion (all terms rearranged, after [5]). The second principle is expressed by

$$p \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial S_s}{\partial t} + pv \frac{\partial S_f}{\partial x} - pD \frac{\partial^2 S_f}{\partial x^2} \geq 0 \quad (5)$$

CHEMICAL INSTABILITIES AND SHOCKS IN A NON-LINEAR CONVECTION PROBLEM

THE ENTROPY CONDITION (IN THE SENSE OF MATHEMATICIANS)

If we involve a fickian diffusion of the component in the fluid phase Eq. (3) is replaced by :

$$p \frac{\partial c_f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial c_f}{\partial x} - pD \frac{\partial^2 c_f}{\partial x^2} = 0 \quad (6)$$

Let us take an arbitrary function, regular and concave $H_f(c_f)$, representing an entropy. Let us multiply Eq. (6) by $H'_f(c_f) = dH_f/dc_f$; we then have :

$$p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} = pD \frac{\partial^2 H_f}{\partial x^2} - pD \frac{d^2 H_f}{dc_f^2} \left(\frac{\partial c_f}{\partial x} \right)^2 \quad (7)$$

As H_f is concave, the last term of the second member is of constant sign (negative) and we have the inequality :

$$p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} - pD \frac{\partial^2 H_f}{\partial x^2} \geq 0 \quad (8)$$

Let us now see what happens when D goes to zero : the term $pD^2 H_f/\partial x^2$ goes to zero in the sense of distributions and Eq. (8) leads to :

$$p \frac{\partial H_f}{\partial t} + (1-p) \frac{dH_f}{dc_f} \frac{\partial c_s}{\partial t} + pv \frac{\partial H_f}{\partial x} \geq 0 \quad (9)$$

that must be fulfilled whatever H_f concave. The identification with the above relations (4) and (5) leads to identifying H_f to S_f and to imagine a new function H_s , homologous of S_s and that verifies $dH_s/dc_s = dH_f/dc_f$. With the mentioned hypotheses, this condition is actually fulfilled and expresses the local chemical equilibrium. We have soforth shown the correspondence between the two approaches.

ENTROPY AND SHOCKS

The preceding results allow us to discuss the question of the entropy bound to the shocks. In the entropy condition (9) obtained after (7), let us notice that, in absence of diffusion, the first member is equal to zero when there is no shock. The inequality has interest only for shocks : it then appears infinite gradients $\partial c/\partial x$ and, though D goes to zero, we do not know the convergence of the last term in Eq. (7). The only thing we know is its sign.

As for the other term, it goes to zero, so the inequality. This is due to the choice of considering the problem at a scale where strong variations are taken as discontinuities and to "ignore" what happens in the shock. We can say that we have here an example where irreversibility and quantification are connected [2], [14] - the quantification here lies in the concentration discontinuity.

SUITE OF COMPOSITIONS.

The entropy condition (9) also leads to another interesting result : the concave functions H_f are indeed generated by the functions $-|c-k| + \text{cste}$ and, in the case of a shock Eq. (9) leads to the condition :

$$\frac{pv(c_f^+ - c_f^-)}{p(c_f^+ - c_f^-) + (1-p)(c_s^+ - c_s^-)} > \frac{pw(c_f - c_f^-)}{p(c_f - c_f^-) + (1-p)(c_s - c_s^-)} \quad (10)$$

whatever c_f and c_s within the intervals (c_f^+, c_f^-) and (c_s^+, c_s^-) where the superscripts $+$ and $-$ indicate the two sides of a shock. In the simple case of an arrival of fluid of constant composition in a rock of also constant composition, this condition allows to determine the suite of the concentrations, with possible discontinuities, by the consideration of the concavity of the isotherm between the points figuring the starting rock and the source fluid. In the general case, at a given time, this condition also involves the initial and boundary conditions. This condition may be rather simply understood in terms of velocities of the different concentrations : the faster velocities are in advance on the slower ones (cf. supra). It can be shown that the velocity of a shock is a generalization of that of a concentration. Eq. (10) expresses in the same time a local condition of stability (something like a second derivative) and a global one (instability of a part of the suite of concentrations and possible appearance of discontinuities).

NUMERICAL SIMULATIONS

A condition such as (9) is compulsory for the numerical simulations in order to get the appropriate discontinuous solutions. We have done them by the Godunov method [12] and we present here on figure 2 the evolution of the concentration suite for the initial profile indicated (with an arbitrary time scale) and the isotherm of fig. 1b. An initial inhomogeneity has been taken. The isotherm shows small velocities for low concentrations. The greatest velocities are for the highest concentrations : so the inhomogeneity is here washed out as seen on the figure. The final shock is between 0 and 1 as the whole isotherm is unstable (cf. Eq. (10)).

CHEMICAL INSTABILITIES AND SHOCKS IN A NON-LINEAR CONVECTION PROBLEM

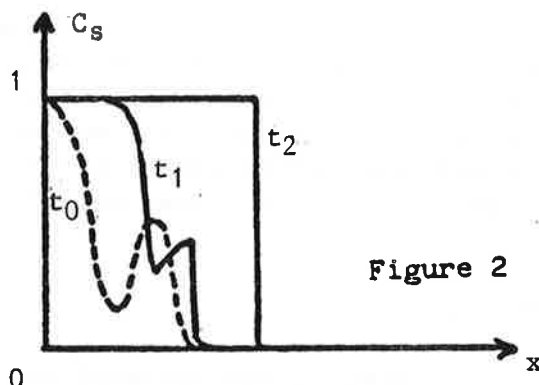


Figure 2

CONCLUSIONS AND ADDITIONAL COMMENTS

According to the original intuitions and works of Korzhinskii [10], we can explain the spatial and temporal organization created by "infiltration metasomatism", in the form of the existence of zones separated by sharp fronts (at a given place a series of mineralogical changes may be seen), as produced in the course of a single phenomenon, and not by the action of different events following in time. The choice of discontinuities and the coherence of the whole suite of compositions (cf the law of the progression on the velocities of Korzhinskii) is ruled in our model by the second principle of thermodynamics, which expresses the possible instability of a part of the concentrations ; the organization is occurring after a bifurcation and through an entropy production. The strong gradients are simulated by appropriate schemes based on the entropy condition. This geological phenomenon is similar to the solitons in another field. It may also exhibit oscillating patterns [7] that are under study (cf also [13]).

ACKNOWLEDGEMENTS

We wish to thank MM. Fer, Fargue and Valour [16] for helpful discussions. Part of this work has been supported by CNRS (ATP Geo-chimie). I (B.G.) would like at last to thank Prof. G. Nicolis and I. Prigogine for inviting me at the workshop on Chemical Instabilities and stimulating me to write this paper.

REFERENCES

1. Conrad F., Cournil M. et Guy B. (1983), C.R. Acad Sc. Paris, in press.
2. Fer F. (1977), L'irréversibilité, fondement de la stabilité

B. GUY ET AL.

- du monde physique, Gauthiers Villars, 135 p.
3. Fletcher R.C. and Hofmann A.W. (1974), Carnegie Inst. Wash. pub. 634, pp. 243-259.
 4. Fonteilles M. (1978), Bull. Minéral., 101, 166-194.
 5. Glansdorff P. et Prigogine I. (1971), Structure, stabilité et fluctuations, Masson, Paris, 288 p.
 6. Guy B. (1979), Thèse Ing. Doct., Ecole des Mines, Paris, 270 p.
 7. Guy B. (1981), C.R. Acad. Sc., Paris, 292, II, pp. 413-416.
 8. Guy B. (1981), Springer Verlag, Synergetics, vol. 12, p. 263.
 9. Hofmann A. (1972), Am. J. Sc., 272, pp. 69-80.
 10. Korzhinskii D.S. (1970), Theory of metasomatic zoning, Clarendon Press, Oxford, 162 p.
 11. Lax P.D. (1971), E.M. Zarantonello ed., Acad. Press, pp. 603-634.
 12. Le Roux (1974), Thèse, Rennes.
 13. Merino E. (1983), Workshop on Chemical Instabilities, Austin.
 14. Prigogine I. (1980), Physique, temps et devenir, Masson, 275 p.
 15. Thom R. (1977), Stabilité structurelle et morphogénèse, Interéditions, Paris, 351 p.
 16. Valour B. (1983), Equipe Anal. Num. Lyon St Etienne, 17, 34 p.
 17. Whitham G.B. (1974), Linear and nonlinear waves, J. Wiley.

PRECISION SUR LES PREMIERS TEXTES

TEXTE 1: Figure 4 et suivantes: le fait que la concentration correspondant au premier choc soit celle d'abscisse nulle sur le profil initial est un cas particulier. Ainsi il n'y a pas de raison en général pour que la caractéristique aboutissant à b passe par O.

TEXTE 3: Le mot convection est pris dans le sens de: mouvement d'ensemble (par opposition à diffusion), comme cela est utilisé en physique.

5. LIMITES DE LA REPRESENTATION SOUS FORME D'ISOTHERME

Les développements qui précèdent dépendent de la validité de la représentation de l'équilibre fluide - roche sous la forme d'une fonction analytique $c_f = f(c_s)$ (ou d'un système de telles fonctions dans le cas de plusieurs constituants). Cette représentation a des limites lorsque la phase solide est elle-même polyphasée.

L'équilibre chimique local s'exprime en effet dans le cas général par l'égalité des potentiels des différents constituants dans les différentes phases:

$$\mu_i(\phi_k) = \mu_i(\phi_l)$$

pour tous les i décrivant les constituants chimiques et pour tous les couples k et l de phases.

Lorsque la roche est polyphasée les proportions des différentes phases n'interviennent pas dans ces relations alors qu'elles interviennent lorsqu'il s'agit de calculer la composition de la phase solide dans son ensemble, soit c_s . On ne peut donc relier de façon générale les c_f aux c_s .

Une réponse à ce problème est de dire que, si l'on n'a pas de loi $c_f = f(c_s)$ valable une fois pour toute, la donnée des proportions initiales des phases permet dans chaque cas d'établir des lois de ce type: ceci permet pour la suite de l'évolution de pouvoir écrire des relations fonctionnelles entre c_f et c_s . C'est ce qui est fait dans les travaux de Helgeson et son équipe par exemple.

Dans notre travail au stade où nous en sommes, il nous suffit surtout de savoir que des lois $c_f = f(c_s)$ peuvent être écrites, au moins au niveau local, et qu'elles sont non linéaires. Ceci nous permet une description qualitative des comportements. (M. Fontailles, inédit, a établi les relations qui permettent de définir une isotherme en tenant compte des proportions des minéraux).

Dans le cas d'un seul constituant, l'équilibre de deux phases solides de structures différentes peut tout à fait être représenté sur une isotherme: il

est figuré par le palier horizontal à c_f fixé reliant les deux phases à l'équilibre, et la concentration dans le solide est directement donnée par l'abscisse du point du système sur le palier: elle représente alors la proportion des deux phases solides dans le système. Une telle représentation est utilisée par Iiyama (1982) et Uchida (1981) dans des isothermes associant par exemple wollastonite et clinopyroxène.

Une autre limite concerne le cas des solides de composition fixée pour lesquels on n'a pas a priori de relation $c_f = f(c_s)$: une portion verticale de l'isotherme (c_s fixé) correspond alors à tout un domaine de variation de c_f . On peut répondre qu'en toute rigueur ce cas est un cas limite: l'égalité du potentiel du constituant dans la phase solide et dans la phase fluide impose, si la concentration dans le fluide varie, une variation même très légère de la concentration dans le solide. Cela nous garantit à la limite une variation fonctionnelle $c_f = f(c_s)$ (ce point est discuté dans Laffitte, 1957).

6. SYNTHÈSE DE LA DEMARCHE SUIVIE DANS LES PROBLÈMES HYPERBOLIQUES ET SON APPLICATION A NOTRE PROBLÈME

Cette section vise à donner un certain nombre de formulations utilisées par les mathématiciens sur les problèmes hyperboliques, et quelques démonstrations (ou éléments de démonstration) utiles pour la bonne compréhension des textes qui précèdent.

Le lecteur trouvera dans les cours de Bamberger (1981), Carasso (1981), Leroux (1979), Schatzmann (1985) etc. les développements complets; les articles originaux sont ceux de Kruzhkov (1969, 1970), Lax (1971, 1973), Oleinik (1963) etc.. J'ai bénéficié sur ces questions de discussions avec les membres de l'équipe d'Analyse Numérique de l'Université de Saint-Etienne et avec F. Conrad.

Dans le texte, je pourrai utiliser les indices $()_t$ et $()_x$ pour les dérivées partielles par rapport à t et à x .

Le problème

Soit donc le problème défini par le système d'équations aux dérivées partielles:

$$\partial u / \partial t + \partial / \partial x f(u) = 0 \quad (1)$$

avec $u(x, 0) = u_0(x)$

pour $u: \mathbb{R} \times \mathbb{R}^+ \rightarrow \mathbb{R}$ dans le cas scalaire ou \mathbb{R}^n dans le cas général et pour $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ ou $\mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$.

Les fonctions u sont des fonctions de deux variables x et t définies sur l'ensemble de l'axe des x et pour $t > 0$. L'équation (1) est une loi de conservation relative aux quantités u . Dans notre cas u est la concentration d'un (ou de plusieurs) constituants dans la roche et $f(u)$ est le flux du constituant (on sait que les lois de conservation se mettent sous la forme générale $u_t + \text{div}f(u) = 0$; on n'envisage ici par simplicité qu'une dimension d'espace).

Nous raisonnons dans le texte qui suit sur le cas simplifié où la porosité p est négligeable (voir le premier texte): on a alors la correspondance $u = c_s$ et $f(u) = pvc_f = pvf(c_s)$.

L'ensemble des calculs peut être repris dans le cas général où $u = pc_f + (1-p)c_s$ en se décalquant sur le cas simplifié. Il faut bien faire attention alors à rester sous la forme conservative lorsqu'il s'agit des quantités relatives aux chocs; en effet la transformation de l'équation

$$(pc_f + (1-p)c_s)_t + (pvc_f)_x = 0$$

en une forme

$$(c_s)_t + g(c_s)_x = 0$$

n'est pas valable le long des chocs.

Le problème (1) est dit hyperbolique si la matrice jacobienne $\partial f_i / \partial u_j$ a ses valeurs propres réelles et distinctes.

Etude du cas quasi-linéaire scalaire par la méthode des caractéristiques

Plaçons-nous dans le cas quasi-linéaire où l'on peut sortir la dérivée $f'(u)$ du terme f_x ; l'on a alors:

$$(2) \quad u_t + f'(u) \cdot u_x = 0$$

Dans le cas scalaire (un seul constituant chimique) la méthode des caractéristiques (voir section 2) permet d'écrire la solution sous la forme

$$\begin{aligned} u &= u_0(x_0) \\ x &= x_0 + f'(u_0(x_0))t \end{aligned}$$

ou encore

$$u(x_0 + f'(u_0(x_0))t, t) = u_0(x_0)$$

On peut définir une loi en $x-x_0/t$

$$u = f'^{-1}(x-x_0/t)$$

où x_0 décrit le profil initial.

Non existence de solution régulière

On vérifie que l'équation n'a pas en général de solution régulière en temps. On entend par là que même si au départ et pendant un certain temps la solution est continue, il peut arriver qu'après un certain moment, cela ne soit plus le cas. Les relations précédentes donnent en effet

$$u_t = -u_0' \cdot f' / (1 + u_0' \cdot f'' \cdot t)$$

et

$$u_x = u_0' / (1 + u_0' \cdot f'' \cdot t)$$

Si la pente de la condition initiale, soit $(\partial u / \partial x)_{t=0} = u_0'$ et la concavité de l'isotherme donnée par f'' sont de signes contraires, on voit que les dénominateurs des dérivées précédentes peuvent s'annuler et ces dérivées devenir infinies. Cela se produit après le temps:

$$t = - \frac{1}{u_0' \cdot f''}$$

Cela correspond au premier moment où deux caractéristiques se coupent, auquel

cas on a deux valeurs au même point (x, t) pour la fonction u .

Cadre adapté aux solutions discontinues: la formulation faible

A la suite de la constatation qui précède on est amené à s'intéresser aux solutions de l'équation (1) qui présentent des discontinuités ou chocs (chocs qui devront relier les deux valeurs de u au même point). Pour cela une nouvelle formulation de l'équation de départ est nécessaire; c'est la formulation faible, c'est à dire au sens des distributions.

Définition:

Une fonction $u \in L^\infty(\mathbb{R} \times [0, T[)$ sera dite solution faible du problème (1) lorsque pour tout $\phi \in C_0^1(\mathbb{R}, [0, T[)$ u vérifie

$$(3) \quad \int_0^T \int_{\mathbb{R}} (u \phi_t + f(u) \phi_x) dx dt + \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \phi(x, 0) dx = 0$$

où $C_0^1(\mathbb{R}, [0, T[)$ désigne l'espace des fonctions de classe C^1 à support compact dans $\mathbb{R} \times [0, T[$. (Le support d'une fonction est le plus petit fermé à l'extérieur duquel la fonction est nulle).

Pour obtenir cette formulation, on multiplie l'équation (1) par la fonction ϕ et on intègre:

$$\int_0^T \int_{\mathbb{R}} (u_t + f(u) \cdot u_x) \phi dx dt = 0$$

On intègre par parties chacune des deux intégrales:

$$\int_0^T \int_{\mathbb{R}} u_t \cdot \phi dx dt = \int_{\mathbb{R}} u \phi dx \Big|_0^T - \int_0^T \int_{\mathbb{R}} u \phi_t dx dt$$

avec

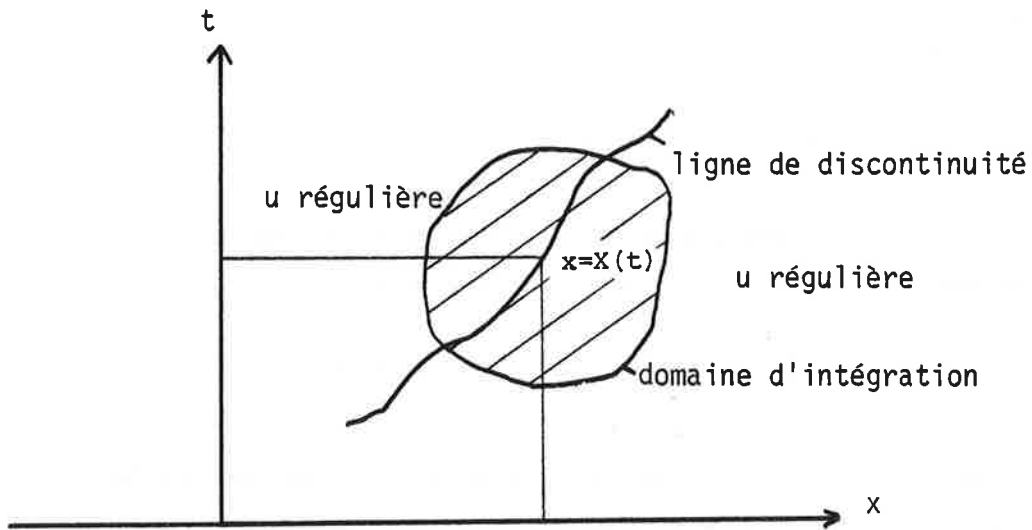
$$\int_{\mathbb{R}} u \phi dx \Big|_0^T = \int_{\mathbb{R}} u(x, T) \cdot \phi(x, T) dx - \int_{\mathbb{R}} u(x, 0) \phi(x, 0) dx$$

Mais d'après l'hypothèse sur le support de ϕ

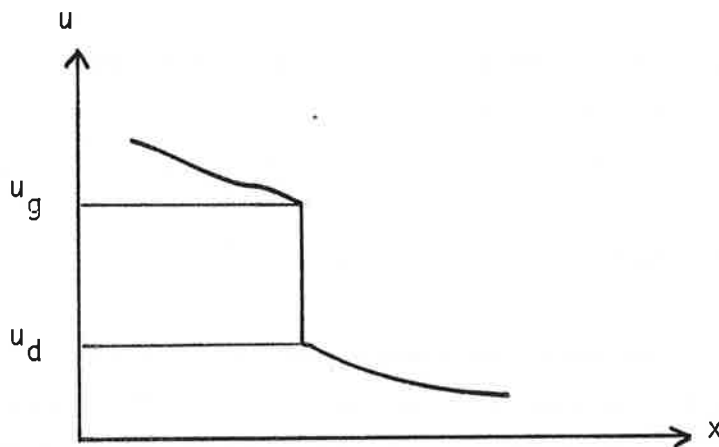
$$\phi(x, T) = 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}$$

d'où en tenant compte que $u(x, 0) = u_0(x)$

$$\int_{\mathbb{R}} u \phi dx \Big|_0^T = - \int_{\mathbb{R}} u_0(x) \phi(x, 0) dx$$



A. ETABLISSEMENT DE LA CONDITION DE RANKINE - HUGONIOT:
 INTEGRATION DANS LE PLAN (X, T) SUR UN DOMAINE
 ENTOURANT UNE LIGNE DE DISCONTINUITÉ.



B. CHOC DANS LE PLAN (U, X) .

FIGURE 1:

Pour le second terme:

$$\int_0^T \int_R f(u) \phi_x dx dt = \int_0^T [f(u) \cdot \phi]_{-\infty}^{+\infty} - \int_0^T \int_R f(u) \cdot \phi_x dx dt$$

où le premier terme du second membre est nul à cause du support de ϕ (fonction nulle aux bornes). Au total il vient donc l'expression annoncée:

$$\int_0^T \int_R (u \phi_t + f(u) \phi_x) dx dt + \int_R u_0(x) \phi(x, 0) dx = 0$$

Cette équation, au contraire de l'équation (1) qui est locale, fait intervenir des intégrales. Par contre et en corollaire, elle doit être vérifiée pour une infinité de fonctions test ϕ . L'intérêt de la formulation faible est que seule figure la fonction u et non plus ses dérivées partielles. Les dérivées portent sur la fonction ϕ , ceci grâce aux intégrations par parties. Les fonctions ϕ test ont été choisies assez régulières pour que les intégrales aient un sens.

Cette formulation est à mettre en correspondance avec la formulation intégrale proposée dans le premier texte.

Relation de Rankine-Hugoniot

En intégrant la formulation précédente sur un domaine recouvrant une discontinuité définie dans le plan (x, t) par l'équation $x = X(t)$ (figure 1), on trouve la relation dite de Rankine Hugoniot relative à la vitesse de la discontinuité, soit:

$$(4) \quad X'(t)(u_d - u_g) = f(u_d) - f(u_g)$$

où u_d et u_g désignent les valeurs de u à droite et à gauche de la ligne de choc. Je ne redonne pas cette démonstration qui est donnée en formulation forte dans l'"appendix" 3 du texte de la section 2. Cette relation donnant la vitesse d'un front est écrite par Korzhinskii à partir du bilan matière.

Non unicité des solutions faibles

La formulation faible est à elle seule insuffisante. L'exemple suivant montre qu'un problème posé par une équation de type (1) ou (3) peut admettre

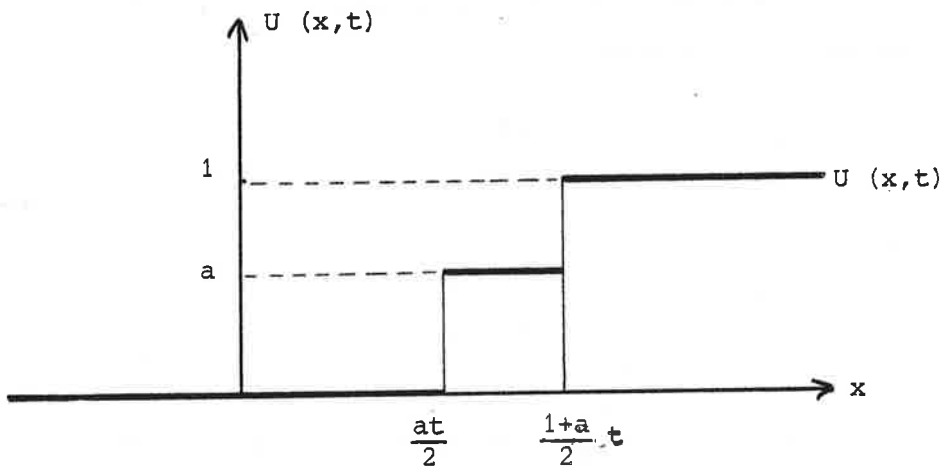
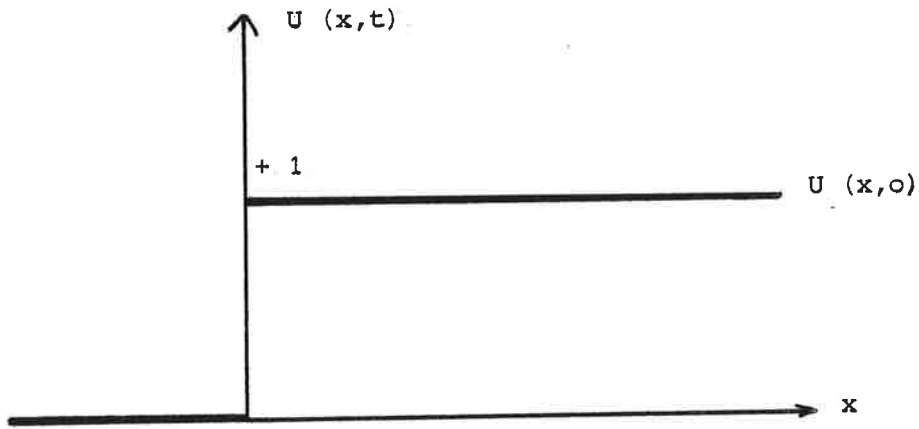


FIGURE 2: SOLUTIONS FAIBLES DE L'EQUATION DE BURGERS

une infinité de solutions faibles. Soit l'équation:

$$u_t + (u^2/2)_x = 0$$

dite équation de Burgers, avec $u(x,0) = +1$ si $x > 0$ et $u(x,0) = 0$ si $x < 0$.

On vérifie que les fonctions $u_a(x,t)$ dépendant du paramètre a et telles que

$$u_a = 0 \text{ pour } x < at/2$$

$$u_a = a \text{ pour } at/2 < x < (1+a)t/2$$

$$u_a = 1 \text{ si } x > (1+a)t/2$$

avec $0 < a < 1$ (figure 2) sont toutes solutions (on pourrait en construire d'autres types). En particulier elles vérifient la condition d'Oleinik pour les deux chocs; on a en effet pour le premier choc:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{at}{2} \right) = \frac{a}{2} = \frac{u_+^2/2 - u_-^2/2}{u_+ - u_-} = \frac{a^2/2}{a} = \frac{a}{2}$$

et pour le deuxième choc:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1+a}{2} = \frac{1}{2} \frac{1-a^2}{1-a} = \frac{1+a}{2}$$

La seule solution physique (voir ci-après) est $u(x,t) = 0$ pour $x < 0$ et $u(x,t) = 1$ pour $x > 0$, qui est la solution stationnaire.

Nécessité d'une condition de sélection

Démarche.

Pour obtenir une seule solution faible qui ait un sens physique, on est conduit à rajouter une condition supplémentaire de sélection. L'obtention de cette condition se fait en partant du problème plus complet que (1) ou (3) et qui, lui, contient un terme de diffusion. C'est là une façon de procéder qui nous garantit le sens physique de la solution, dans la mesure où le problème avec diffusion présente une solution unique et régulière, la diffusion ayant vis à vis des chocs un rôle régulateur.

En faisant tendre le coefficient de diffusion vers zéro on obtient une condition résiduelle à rajouter à (3) pour garantir le choix de la bonne solution, c'est à dire ayant un sens physique.

Comme on en comprendra la raison par la suite, cette condition s'appelle

condition d'entropie. On aura au total alors une nouvelle formulation ou formulation entropique (= formulation faible + condition d'entropie), les mathématiciens nous garantissant alors l'existence et l'unicité de la solution.

Comme nous l'avons dit dans l'annexe 9, cette façon de procéder, en aboutissant à un problème hyperbolique, en faisant "tendre" le coefficient de diffusion vers zéro, résulte d'un choix: celui de représenter les variations brutales de composition par des solutions discontinues au sens mathématique du terme. On aurait tout aussi bien pu garder l'équation complète avec diffusion qui ne présente qu'une seule solution. C'est le choix d'une certaine échelle à laquelle représenter la réalité: ou encore pour nous l'échelle géologique par opposition à l'échelle minéralogique: à cette échelle, ce qui est important, ce sont les variations brutales des concentrations (même si à l'échelle locale on peut trouver les compositions intermédiaires).

Dans la réalité le coefficient de diffusion est ce qu'il est et ne tend vers rien du tout: la démarche suivie revient indirectement à un choix d'échelle spatiale.

Le problème complet avec terme du deuxième ordre s'écrit (formulation forte):

$$(5) \quad (u_\varepsilon)_t + f(u_\varepsilon)_x = \varepsilon f(u_\varepsilon)_{xx}$$

On dira alors que u est une solution de (3) physiquement acceptable si $u = \lim(u_\varepsilon)$ pour $\varepsilon \rightarrow 0$, où u_ε est solution de (5).

Par rapport à notre problème de transport, ε joue le rôle d'un coefficient de diffusion, voir par exemple l'équation (6) de la section 3. Les mathématiciens parlent souvent de méthode de pseudo-viscosité dans la mesure où, pour la dynamique des gaz qui fournit les premiers exemples de problèmes hyperboliques, le terme du second ordre est un terme de viscosité. Dans notre problème le terme du second ordre est en $f(u)_{xx}$ alors que dans le cas classique il est en u_{xx} . Cela ne change en rien les raisonnements (revoir aussi la section 3).

Condition d'entropie

La démarche des mathématiciens consiste à partir du bilan matière avec

diffusion pour retrouver une expression du bilan entropique: celui-ci n'est pas posé chez eux de façon autonome.

On a besoin pour cela d'une nouvelle fonction indéterminée $h(u) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ de classe C^2 et convexe. Cette fonction est appelée entropie par les mathématiciens. L'entropie est une fonction concave. Ce qui importe est que la concavité de la fonction est de signe constant. (On peut utiliser comme fonction h l'énergie libre de Gibbs - voir plus loin -, et h est alors une fonction convexe). La fonction h correspondra ici à une entropie volumique de la phase solide S_s .

Multiplions (5) par $h'(u_\varepsilon)$. Il vient

$$(u_\varepsilon)_t \cdot h'(u_\varepsilon) + f(u_\varepsilon)_x \cdot h'(u_\varepsilon) = \varepsilon f(u_\varepsilon)_{xx} \cdot h'(u_\varepsilon)$$

On pose

$$F_h(z) = \int_0^z h'(t) f'(t) dt$$

(F aura le sens d'un flux entropique); ceci s'écrit encore

$$(6) \quad F' = h' \cdot f'$$

Par passage à la limite pour $u_\varepsilon \rightarrow u$ dans L^∞ , on obtient la formulation entropique (le raisonnement est donné sous la forme forte dans le texte des Comptes Rendus, section 3)

$$(7) \quad (h(u))_t + (F_h(u))_x \leq 0$$

quelle que soit h convexe.

La formulation faible équivalente est:

$$(8) \quad \int_{\mathbb{R}} \int_0^T (h(u) \cdot \phi_t + F_h(u) \cdot \phi_x) dx dt \geq 0$$

quelles que soient $\phi \geq 0$ et h convexe.

Cette démarche revient en somme à retrouver une expression du deuxième principe simplement à partir de la donnée d'une fonction convexe. F. Fer (1985) montre l'équivalence, sous certaines conditions, entre le deuxième principe sous sa forme habituelle (croissance au cours du temps d'une fonction entropie)

et la concavité de cette entropie par rapport aux variables d'état.

Relation de compatibilité avec le bilan entropique thermodynamique

Nous avons introduit ci-dessus un flux entropique F et avons écrit la relation (6) de compatibilité. En faisant la correspondance $h - S_s$ et $F - S_f$ (ou plus exactement pvS_f , où S_f est l'entropie volumique de la phase fluide), cette relation s'écrit

$$\frac{\partial S_F}{\partial c_S} = \frac{\partial S_S}{\partial c_S} \cdot \frac{dc_F}{dc_S}$$

ou encore

$$(9) \quad \frac{\partial S_F}{\partial c_F} = \frac{\partial S_S}{\partial c_S}$$

Cette relation exprime l'équilibre chimique local pour un échange athermique et sans variation de volume des phases avec la composition.

La condition d'entropie (7) est alors en correspondance avec le second principe écrit dans notre cas sous la forme

$$\frac{diS}{dt} = (S_S)_t + (S_F)_{\bar{x}} \geq 0$$

(cas p petit et $pv = 1$).

Utilisation de la fonction G (énergie libre de Gibbs) à la place de la fonction entropie S dans la "condition d'entropie"

Les conditions précédentes apparaissent restrictives. A la suite d'une remarque de M. Fontelles, on peut proposer dans notre problème l'utilisation de la fonction énergie libre de Gibbs. Celle-ci est en effet de concavité constante (c'est une fonction convexe), ce qui permet donc de sélectionner une solution faible unique et d'autre part la condition de compatibilité (9) est alors

$$\frac{\partial G_F}{\partial c_F} = \frac{\partial G_S}{\partial c_S}$$

ou encore

$$(10) \quad \mu_F = \mu_S$$

qui exprime simplement l'équilibre chimique local en variables P et T , sans les restrictions sur l'absence d'effets thermique et volumique.

Formulation de Kruzhkov

Dans la démarche que nous suivons, nous devons donc imposer, pour avoir l'unicité, des conditions supplémentaires le long des chocs, c'est à dire le long de courbes inconnues a priori et qui dépendent de la solution: ces chocs font partie des inconnues du problème: nous avons un problème à frontière libre. Une méthode pour résoudre ce type de problème consiste à remplacer l'équation aux dérivées partielles, les conditions aux limites et les contraintes par une inéquation variationnelle. Telle est la méthode que propose Kruzhkov.

On peut prendre dans la formulation entropique faible précédente (8)

$$h(u) = |u - k|$$

ces fonctions constituant une base de fonctions convexes; on a alors

$$F(u) = \operatorname{sgn}(u-k) \cdot (f(u) - f(k))$$

à un facteur constant près, où sgn est la fonction signe ($\operatorname{sgn}(u) = +1$ si $u > 0$ et $\operatorname{sgn}(u) = -1$ si $u < 0$; la fonction signe est la dérivée de la fonction valeur absolue); on aboutit à la formulation de Kruzhkov:

$$(11) \quad \int_R \int_0^T (|u-k| \phi_t + \operatorname{sgn}(u-k) (f(u)-f(k)) \phi_x) dx dt \geq 0$$

quel que soit k appartenant à \mathbb{R} et pour toute fonction ϕ de classe C^2 à support compact dans R et positive ou nulle.

On montre que la formulation précédente contient:

-la loi de conservation $u_t + (f(u))_x = 0$ en dehors des chocs (pour démontrer ceci, on prend successivement $k > \sup u$ et $k < \inf u$, ce qui est possible car u appartient à $L^\infty(\mathbb{R} \times [0, T])$ ce qui donne pour la formulation faible du bilan matière deux inégalités en sens inverse, d'où l'on conclut l'égalité à zéro)

- la relation de Rankine Hugoniot sur les chocs
- et la condition dite d'Oleinik (voir plus loin).

On montre aussi, et c'était un des buts de la démarche que la solution faible vérifiant cette condition est unique et qu'elle est la limite du problème de perturbation singulière obtenu en rajoutant au problème un terme de diffusion (ou terme de "viscosité").

Unicité de la solution faible vérifiant la condition de Kruzhkov

La démonstration est longue, une première étape est de démontrer la proposition suivante: si u et v sont deux solutions au sens de Kruzhkov du problème (11) avec les conditions initiales respectives u_0 et v_0 alors, quel que soit $R > 0$, on a:

$$\int_{|x| < R - Nt} |u(x,t) - v(x,t)| dx \leq \int_{|x| < R} |u_0(x) - v_0(x)| dx$$

avec $N = \sup f'(\xi)$

L'unicité en découle.

Condition d'Oleinik

C'est l'expression de la condition d'entropie pour le problème de Riemann, c'est à dire le problème où l'on cherche à relier deux états constants. On obtient cette dernière en écrivant la formulation de Kruzhkov sur un domaine contenant une discontinuité de vitesse ξ . On procède comme pour la condition de Rankine-Hugoniot: on intègre la formulation de Kruzhkov (11) par parties. On obtient:

$$(12) \quad \xi \int_{-}^{+} |u-k| \geq \int_{-}^{+} (f(u) - f(k)) \operatorname{sgn}(u-k)$$

quel que soit k réel, et où l'intégration se fait entre les deux cotés $+$ et $-$ ou g et d du choc. Supposons par exemple

$$u^d > u^g$$

alors si $k > u^d$, la relation (12) devient

$$(13) \quad \xi (-u^d + u^g) \geq -f(u^d) + f(u^g)$$

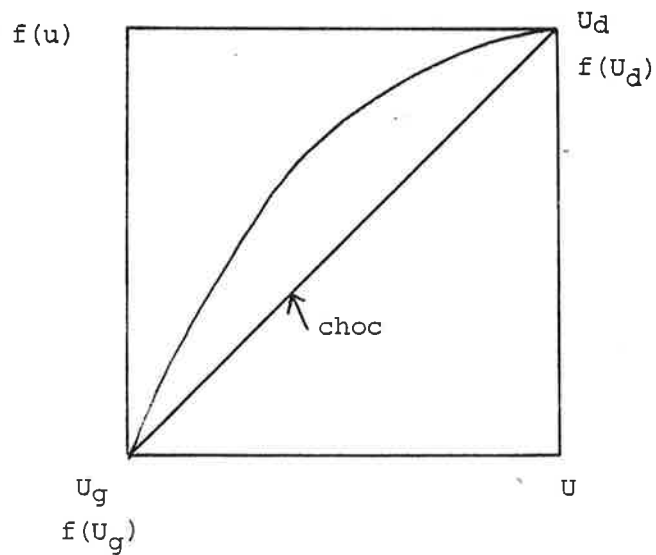
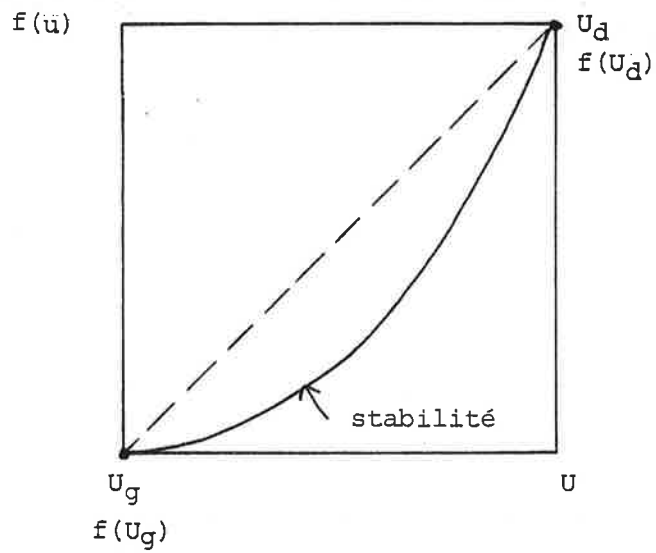
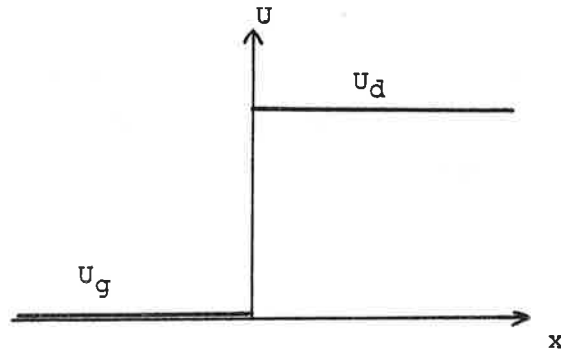


FIGURE 3: CONDITION D'OLEINIK (PROBLEME DE RIEMANN)
 La condition d'entropie est vérifiée, dans le cas d'une condition initiale croissante ($u_g < u_d$) si la corde reliant les deux états constants est au-dessus de l'isotherme. Dans le cas contraire, il y a choc.

et si $k < u^g$ on obtient

$$(14) \quad \xi (u^d - u^g) \geq f(u^d) - f(u^g)$$

Les relations (13) et (14) réunies équivalent à la condition de Rankine-Hugoniot. Si k est dans l'intervalle u^g, u^d , alors (12) donne

$$\xi (u^d + u^g - 2k) \geq f(u^d) + f(u^g) - 2f(k)$$

et, en tenant compte de la condition de Rankine-Hugoniot, il vient

$$(15) \quad f(\alpha u_g + (1-\alpha)u_d) \leq \alpha f(u_g) + (1-\alpha)f(u_d) \quad \forall \alpha \in [0,1]$$

donc sur l'intervalle $[u^g, u^d]$ $f(u)$ doit être sous la corde joignant $(u^g, f(u^g))$ et $(u^d, f(u^d))$, ceci pour qu'il y ait stabilité (ou absence de choc). Ce qui exprime aussi que pour un choc croissant par exemple la corde définissant la discontinuité est au dessous de l'isotherme.

Cette condition est équivalente à la condition de Korzhinskii sur le chemin dessiné sur l'isotherme, dont on prend l'enveloppe concave pour une condition initiale décroissante (fluide à un niveau plus élevé que la roche), et convexe dans le cas contraire.

On peut aussi prendre cette inégalité comme condition de sélection et l'on montre l'unicité de la solution faible du problème (3) augmenté de la condition d'Oleinik. Dafermos (1973) énonce une condition analogue à la condition d'Oleinik et qui exprime qu'une discontinuité admissible donne lieu à un taux de baisse entropique minimum. Le raccord avec la condition d'Oleinik est donné dans Schatzman (1985).

Conséquence pour le problème de Riemann (simulation numérique)

Pour la simulation numérique, le temps et l'espace sont discrétisés comme indiqué sur la figure 4 (voir annexe 13). Si les fonctions u sont connues par morceaux sur les différents intervalles de type AB à l'instant n , on cherche leurs valeurs à l'instant $n+1$. En intégrant l'équation de départ sur les pavés de type ABCD, on montre en utilisant la formule de Green que la connaissance de la valeur de u sur le coté CD (instant $n+1$) se déduit des valeurs sur les autres cotés.

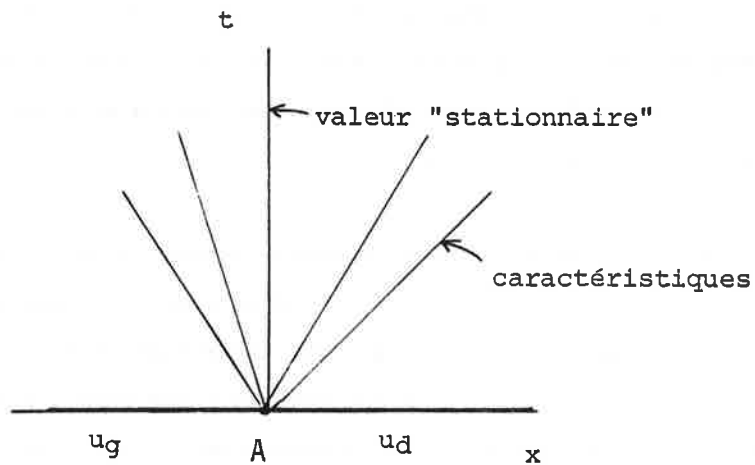
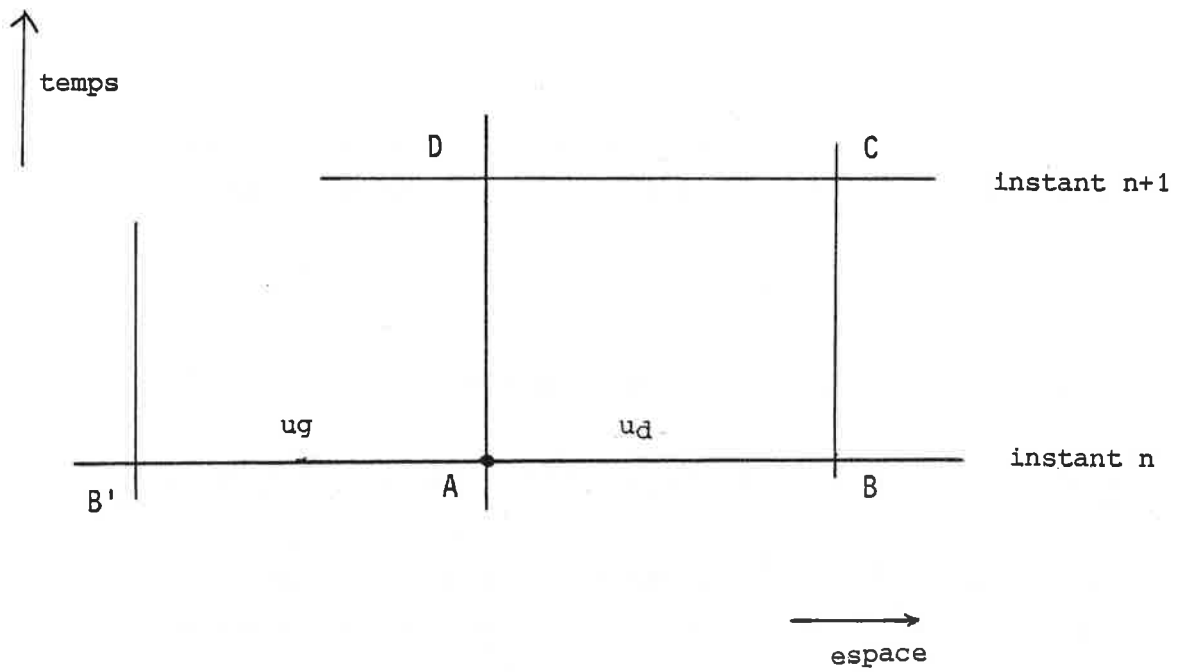


FIGURE 4: DISCRETISATION DE L'ESPACE ET DU TEMPS POUR LA SIMULATION NUMERIQUE (VOIR ANNEXE 13). DETERMINATION DE LA SOLUTION STATIONNAIRE ($dx/dt = 0$) DANS LE CAS DU PROBLEME DE RIEMANN.

Il nous faut donc connaître la valeur de u sur les cotés AD et BC sachant qu'on les connaît sur les différents segments AB à un instant donné. La détermination de la valeur sur les cotés AD et BC est obtenue par résolution de problèmes de Riemann.

Par exemple pour AD: la fonction est connue respectivement sur B'A et sur AB. On cherche la valeur de u le long du côté AD c'est à dire le long de la caractéristique correspondant à $dx/dt = 0$ (on parle ainsi de valeur stationnaire).

On sait que en dehors des chocs (zones de détente)

$$dx/dt = x/t = f'(u)$$

et que, dans le cas des chocs, la solution est obtenue en prenant l'enveloppe concave (resp. convexe) de l'isotherme entre les valeurs à gauche et à droite (condition d'Oleinik) pour $u_g > u_d$ (resp. $u_g < u_d$). On vérifie que, pour les différents cas qui peuvent se présenter (détentes ou chocs), la valeur stationnaire cherchée remplit la condition:

$$(16) \quad \operatorname{sgn}(u^d - u^g) f(k) = \operatorname{Min} \{ \operatorname{sgn}(u^d - u^g) f(k) \}$$

$$k \in I(u_g, u_d)$$

Cette condition d'utilité directe pour la simulation numérique est issue de la condition d'Oleinik et donc de la condition d'entropie.

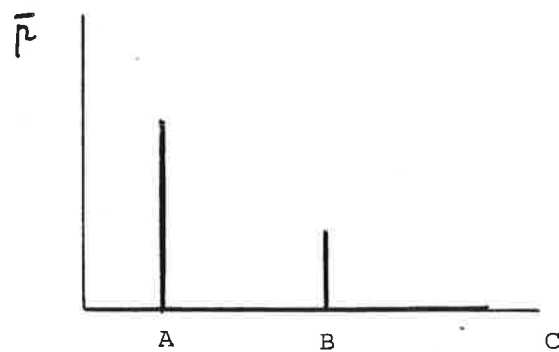
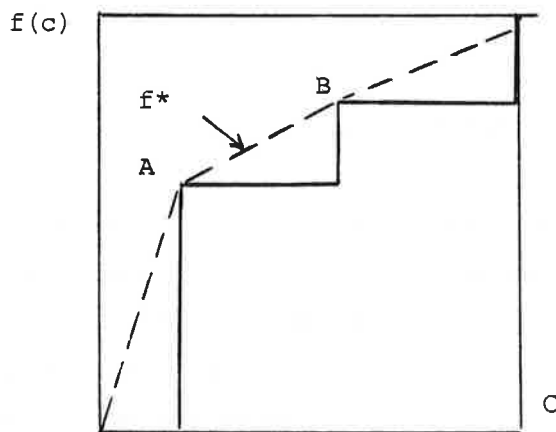
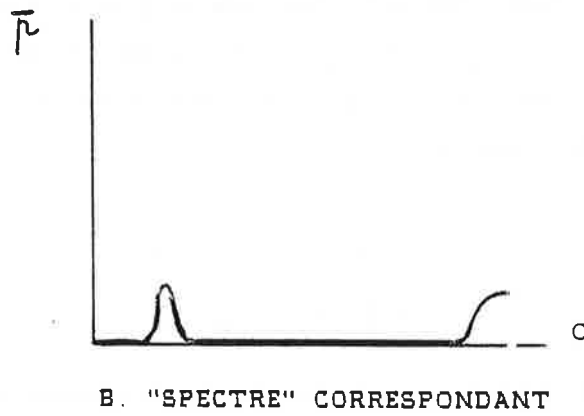
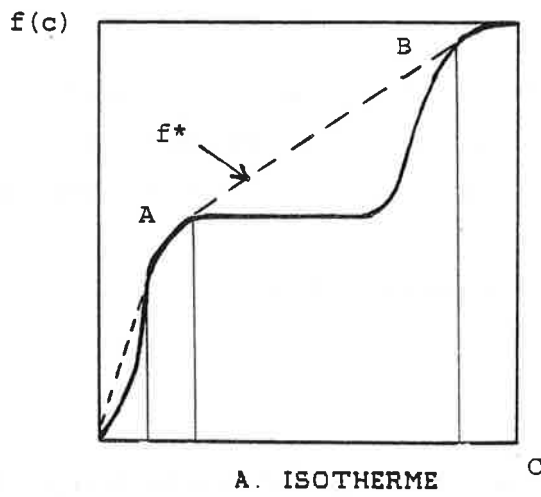
7. "MESURE" DES DIFFERENTES CONCENTRATIONS

Le point de vue adopté dans cette section est original et n'est pas rencontré dans les développements des mathématiciens sur ces questions.

Envisageons le problème de Riemann où deux valeurs u^g et u^d sont séparées à l'instant initial par une discontinuité de contact et où l'on cherche les profils $u(x,t)$ pour $t > 0$; ceci correspond pour le problème géologique à l'arrivée d'un fluide à un niveau en équilibre avec un solide de composition u^g dans une roche homogène de composition u^d , avec discontinuité de part et d'autre de $x = 0$ à $t = 0$.

Nous savons que dans ce cas il y a autosimilitude des profils (décrits par un seul paramètre d'évolution x/t) et que la suite des compositions est obtenue en prenant l'enveloppe concave de l'isotherme $f(u)$ ou $f(c_s)$ entre les deux points extrêmes d'abscisses u^g et u^d (pour $u^g > u^d$), ou l'enveloppe convexe dans le cas $u^g < u^d$.

FIGURE 5: PROBABILITES DES DIFFERENTES COMPOSITIONS
DANS UNE COLONNE METASOMATIQUE



Appelons $f^*(c_s)$ la fonction représentant cette enveloppe. Cette fonction f^* contient des portions de f reliées par des segments de droite.

Dans les détetes on sait que l'on a

$$(17) \quad \frac{dx}{dt} = \frac{x}{t} = f'(u)$$

où les relations sont écrites relativement à la fonction f . Pour les chocs on doit écrire les relations de Rankine-Hugoniot

$$\frac{dx}{dt} \text{ choc} = \frac{\Delta f}{\Delta u}$$

En envisageant la fonction f^* et non plus f , on voit que ces deux groupes de relations s'identifient, c'est à dire sont valables tout le long de la fonction f^* (la dérivée de f^* est la vitesse du choc). En différenciant (17) pris pour f^* à t donné, il vient

$$(18) \quad dx = t \cdot f''(u) du$$

Cette relation nous montre que l'élément de mesure ou d'étalement spatial dx des différentes concentrations c ou u , c'est à dire la proportion occupée par les concentrations rapportée à l'étendue spatiale des roches transformées, a une densité de probabilité égale à $t \cdot f''(c)$ (au signe près si $f'' < 0$). On peut normer en prenant

$$\int_{u_g}^{u_d} t \cdot f''(u) du = t (f'(u_d) - f'(u_g)) = 1$$

ce qui revient à considérer une épaisseur transformée égale à 1 à un instant donné. Dans ce cas l'élément d'étalement spatial dx peut s'écrire directement sous la forme d'un élément de probabilité dp . La fonction f'' est ici la fonction de distribution statistique ou densité de distribution.

On pouvait s'attendre à un tel résultat car l'étalement spatial d'une concentration est du à un écart différentiel des vitesses d'avancée des compositions voisines: celles-ci sont proportionnelles à f' . Par différenciation il apparaît f'' .

Les portions rectilignes de f^* ont une dérivée seconde nulle, ce qui correspond au fait que les concentrations correspondantes n'existent pas: il s'agit des concentrations impliquées par le choc (figure 5). La fonction f^* est une fonction de concavité de signe constant et dont la définition dépend des conditions aux limites sur le système. Les conditions de choc ou de "quantification" sont obtenues pour $f'' = 0$. La "quantification" résulte de

l'interaction fluide-roche et ne réside pas seulement dans les propriétés de l'une ou l'autre phase solide ou fluide. La possibilité de définir des probabilités invariantes comme nous l'avons fait ici pour un système pourtant en évolution vient de sa propriété d'autosimilarité.

Dans le cas limite de minéraux à composition fixée, l'isotherme tend vers une courbe en marches d'escalier: seules des valeurs particulières des concentrations sont obtenues, en proportion des écarts des vitesses des fronts de part et d'autre.

Cas des systèmes de deux constituants

Les valeurs stationnaires sont les invariants de Riemann w_1 et w_2 ou états propres de la matrice $\partial f/\partial u$ et dont la valeur reste constante le long de trajectoires définies par

$$\frac{dw_1}{dt} = w_{1t} + \lambda_2 w_{1x} = 0$$

$$\frac{dw_2}{dt} = w_{2t} + \lambda_1 w_{2x} = 0$$

où λ_1 et λ_2 sont les valeurs propres de la matrice $\partial f/\partial u$ et correspondent aux vitesses locales des deux invariants. (Dans le cas scalaire les concentrations sont stationnaires ou constantes le long des caractéristiques et peuvent être aussi vues comme états propres de df de valeurs propres $f'(u)$).

Dans les zones de détente (en dehors des chocs) les probabilités de w_1 et w_2 sont égales à $\frac{\partial \lambda_2}{\partial w_1}$ et $\frac{\partial \lambda_1}{\partial w_2}$ respectivement.

ADDITIF: Identité de la solution obtenue par section de la surface plissée (section 2) et de la solution faible entropique (section 6).

Il vient naturellement à l'esprit la question de s'assurer que l'on obtient bien la même fonction discontinue: quand on coupe dans la solution multivaluée obtenue par la méthode des caractéristiques, dans une démarche exposée dans l'article de la section 2; et quand on choisit la solution faible vérifiant la condition d'entropie (section 3 et section 6 en particulier).

Une réponse à cette question peut être donnée en se rapportant à la formulation de Krushkov: celle-ci contient en effet à la fois le bilan matière (d'où est dérivé le procédé de choix dans le premier cas: par l'égalité des aires coupées); et la condition d'entropie (qui permet de choisir la bonne solution discontinue dans le second cas). C'est une façon rapide de comprendre que l'on obtient bien la même solution dans les deux cas.

ANNEXE 11

**L'ECHANGE
DE DEUX CONSTITUANTS**

Résumé

Le problème de l'échange de deux constituants entre la partie solide d'une roche et un fluide interstitiel en migration est abordé ici dans un esprit semblable à celui de l'annexe précédente.

J'étudie d'abord le cas simplifié où des fronts métasomatiques sont engendrés par un élément majeur 1: un élément trace 2 s'incorporera ou non dans les différentes zones suivant certaines conditions, établies ici, entre ses vitesses de migration dans les zones et les vitesses des fronts les séparant. Le fractionnement entre deux zones adjacentes peut ne pas correspondre au cas à l'équilibre.

Seules les grandes lignes de l'étude du cas général (systèmes hyperboliques à deux équations) sont présentées. On insiste sur un trait qualitativement nouveau par rapport au cas à 1 constituant (outre l'apparition des chocs etc.) et qui est la possible augmentation des concentrations des constituants au cours du transport.

Des simulations numériques (Benhadid, 1983) sont présentées et commentées; divers cas d'isothermes -sous forme analytique- sont proposés.

Outre le cas des échanges chimiques de plusieurs constituants, le même cadre théorique peut servir à l'examen d'une grande variété de situations intéressantes et assez différentes du problème de départ: effets thermiques, cinétiques, volumiques.

1. INTRODUCTION

Le problème de l'échange de plusieurs constituants chimiques entre roches et fluides est de grande importance et nous rapproche de l'analyse des cas naturels.

Il est aussi dans une certaine mesure plus complexe: le domaine des mathématiques relatif aux systèmes hyperboliques comme c'est le cas ici est en plein développement à l'heure actuelle et est très ouvert. Nous utiliserons dans cette section les formulations d'équilibre en termes d'isotherme; cette représentation demande certaines précautions discutées dans l'annexe 10.

2. APPROCHE SIMPLIFIEE: MIGRATION D'ELEMENTS TRACES

Envisageons d'abord le cas simplifié du comportement d'un élément trace dans une colonne métasomatique que l'on considère structurée par un élément

FIGURE 1
 COLONNE METASOMATIQUE STRUCTUREE PAR L'ELEMENT MAJEUR 1
 ET PRESENTANT UN FRONT

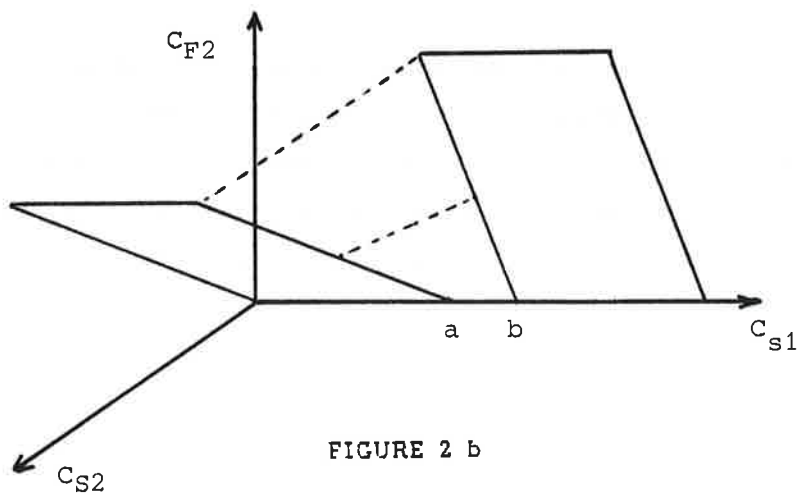
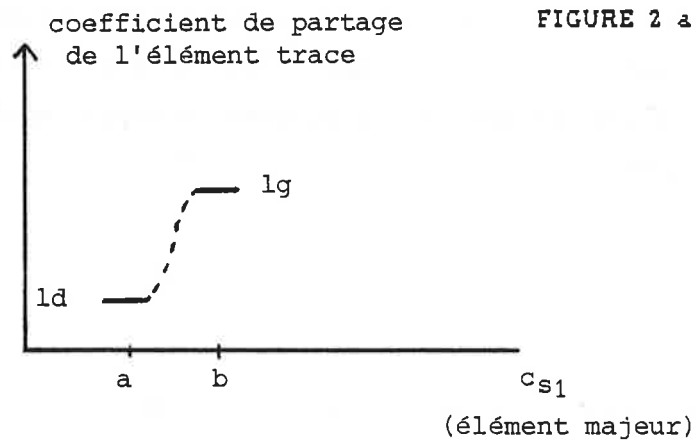
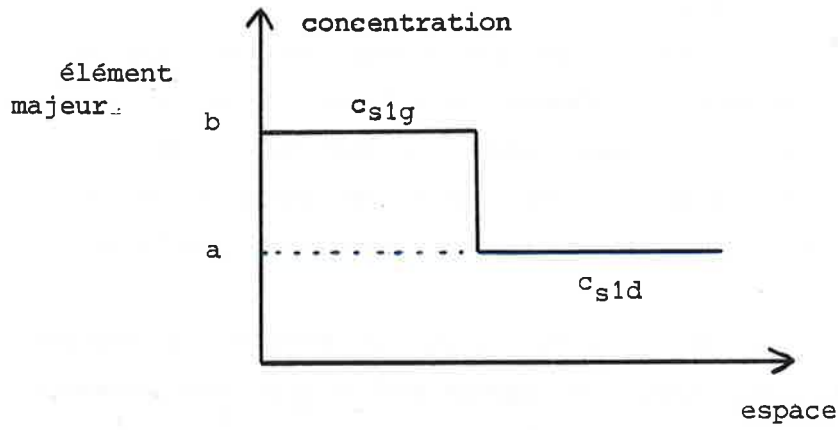


FIGURE 2 b

majeur. Considérons le cas où il existe un front caractérisé par le passage de la concentration de l'élément majeur 1 de la concentration c_{s1g} (comme gauche) à la concentration c_{s1d} (comme droite) dans la portion solide de la roche (voir figure 1).

L'élément trace, indiqué par 2, se partage entre le fluide et le solide avec un coefficient de partage $l = c_{f2}/c_{s2}$ qui est constant et égal à l_g pour c_{s1} au voisinage de $c_{s1g} = b$ et égal à l_d pour c_{s1} au voisinage de $c_{s1d} = a$ (figure 2a). Ceci n'a a priori de sens que pour un solide homogène où les différentes proportions des phases sont constantes. Si tel n'est pas le cas, il faut faire intervenir ces proportions dans la définition de la phase solide; nous le faisons ci-dessous pour le cas de la roche constituée de proportions variables des deux poles a et b mais non de façon générale à l'intérieur de chaque domaine défini par la composition a ou b.

Dans le cas que nous examinons, on peut dire que l'on a une isotherme $c_{f2} = f_2(c_{s1}, c_{s2})$ de la forme

$$c_{f2} = \text{Lambda}(c_{s1}) \cdot c_{s2} \quad (1)$$

où Lambda est en gros constant pour $c_{s1} < a$ et $c_{s1} > b$ (figure 2b). Le changement de la valeur de c_{s1} peut correspondre à un changement de structure cristalline par exemple: pour un mélange des deux minéraux correspondants, Lambda variera de façon linéaire entre l_d et l_g en proportion des deux poles.

Une expression telle que (1) peut être considérée comme le premier terme d'un développement limité de c_{f2} en fonction de c_{s2} (se reporter à la section 3 pour le cas général).

La vitesse d'avancée du front est supposée fixée de façon préalable à notre propos et égale à v_f . Le bilan matière au passage du front impose entre les concentrations c_{s2g} et c_{s2d} de l'élément trace 2 dans la phase solide de part et d'autre du front la relation de compatibilité suivante (voir annexe 10) valable pour une valeur de la porosité p faible:

$$c_{s2d} = c_{s2g} \frac{pv l_g - v_f}{pv l_d - v_f} \quad (2)$$

où v est la vitesse du fluide. Ceci fait apparaître plusieurs conséquences pratiques:

- les vitesses de migration de la composition en l'élément trace dans le solide

sont constantes dans chaque milieu et égales respectivement à pvl_g et pvl_d . Elles ne dépendent pas du niveau de teneur de la trace en question. Tout se passe (M. Fontailles, comm. pers.) par rapport au fluide comme s'il n'y avait pas consommation de matière, mais un effet de filtration; on interprète alors l'équation (2) comme un changement de vitesse relative du constituant par rapport au fluide avec égalité des flux.

- la concentration dans le milieu aval (ou droit) peut être nulle même si elle n'est pas nulle dans le milieu amont (ou gauche) et pour un coefficient de partage non nul entre le solide et le fluide dans les deux milieux. Il suffit en effet que la vitesse v_f du front soit supérieure à pvl_d , vitesse de migration de la trace dans le milieu aval. L'élément trace est alors bloqué en amont (où sa teneur peut être notable). C'est par exemple le cas de la plupart des éléments traces bloqués dans les skarns qu'ils ne franchissent pas en direction des marbres (voir annexe 3). Si $v_f > pvl_g$ la trace ne peut pas s'incorporer dans le milieu amont.

-si la migration en aval est possible, il apparaît un coefficient de partage apparent entre les deux phases solides amont et aval qui est égal à $(pvl_g - v_f)/(pvl_d - v_f)$, différent de la valeur à l'équilibre I_g/I_d .

-ce coefficient de partage est égal à la valeur d'équilibre I_g/I_d lorsque la vitesse du front v_f est très petite devant pvl_g et pvl_d .

L'examen des ordres de grandeur des paramètres qui interviennent dans une relation comme (2) doit être fait dans chaque cas. Il ne semble pas y avoir de raison a priori pour que les quantités comme $pvl = pvc_{f2}/c_{s2}$ et $v_f = pv\Delta(c_{f1})/\Delta(c_{s1})$ soient très différentes et les divers cas possibles doivent être attendus. Les résultats de Rozenn Le Guyader (1982) rappelés brièvement dans les annexes 2 et 3 (comportements géochimiques des éléments traces dans les colonnes métasomatiques) mériteraient d'être analysés dans cet esprit (suivant les éléments on peut observer des concentrations sélectives dans des zones plus amont ou plus aval avec des teneurs pouvant pourtant être très faibles dans les zones adjacentes).

Ce paragraphe a bénéficié de remarques de D. Garcia.

Le comportement des isotopes stables dans une colonne métasomatique est analysé dans l'annexe 5.

3. ETUDE DU CAS GENERAL

Je ne montrerai pas dans cette annexe comment l'on analyse en détail les systèmes hyperboliques. Le lecteur pourra se reporter par exemple à Benhadid (1983), Rascle (1983), De Vault (1943), Rhee et al. (1970), Glueckauf (1949), Lax (1971, 1973), Tartar (1978), Le Roux (1979) pour avoir davantage d'informations sur le modèle de la chromatographie appliqué à plusieurs constituants et sur les systèmes hyperboliques.

En considérant que l'on peut représenter les équilibres sous forme d'isothermes (ce qui mérite discussion, comme nous l'avons rappelé au début de ce chapitre; voir annexe 10) un système du type

$$(3) \quad \left. \begin{aligned} \frac{\partial C_{s1}}{\partial t} + pv \frac{\partial f}{\partial x}(C_{s1}, C_{s2}) &= 0 \\ \frac{\partial C_{s2}}{\partial t} + pv \frac{\partial g}{\partial x}(C_{s1}, C_{s2}) &= 0 \end{aligned} \right\}$$

est strictement hyperbolique si la matrice jacobienne de l'application $F: (c_{s1}, c_{s2}) \rightarrow (f(c_{s1}, c_{s2}), g(c_{s1}, c_{s2}))$, soit

$$(4) \quad A = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial C_{s1}} & \frac{\partial f}{\partial C_{s2}} \\ \frac{\partial g}{\partial C_{s1}} & \frac{\partial g}{\partial C_{s2}} \end{pmatrix}$$

a toutes ses valeurs propres réelles et distinctes. Une condition suffisante de stricte hyperbolicité est que $g_u f_v > 0$. Ce sera le cas dans les exemples étudiés; je ne sais s'il y a des raisons générales au niveau des fonctions f et g pour qu'il en soit toujours ainsi.

Ce système représente l'échange de deux constituants chimiques 1 et 2 entre la partie solide d'une roche (concentrations c_{s1} et c_{s2}) et le fluide interstitiel (concentrations $c_{f1} = f(c_{s1}, c_{s2})$ et $c_{f2} = g(c_{s1}, c_{s2})$). On se reportera à l'annexe 10 pour l'établissement d'un tel système.

On pourra prendre par la suite $pv = 1$ et écrire (3) sous la forme des mathématiciens

$$u_t + f(u, v)_x = 0 \quad \left. \vphantom{u_t + f(u, v)_x = 0} \right\} (5)$$

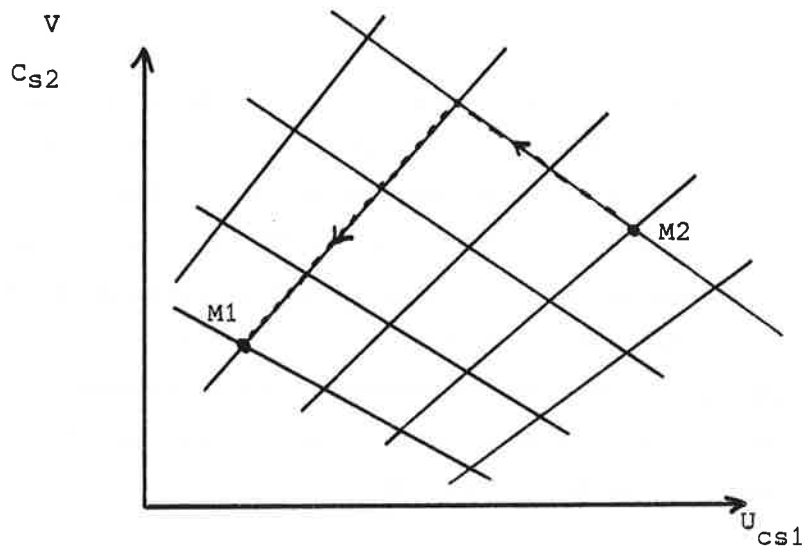


FIGURE 3
RESEAU DE COURBES DEFINIES PAR LES INVARIANTS DE RIEMANN
DANS LE PLAN (U, V)

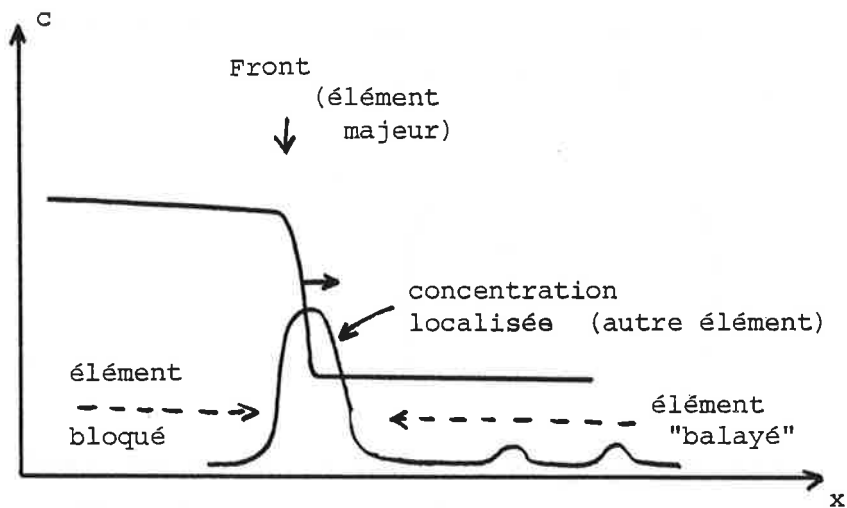


FIGURE 4
EFFET D'UN FRONT POUR UN ELEMENT MAJEUR
SUR LA VARIATION DE LA CONCENTRATION D'UN ELEMENT TRACE
DE COMPOSITION UNIFORME A L'INSTANT ZERO

$$v'_t + g(u, v)'_x = 0 \quad \}$$

Le système (3) ou (5) est assorti de conditions initiales

$$u(x, 0), v(x, 0) = (u_0(x), v_0(x)) \quad (6)$$

Comme ce type de problème n'a pas toujours de solution régulière, on peut définir, de la même façon qu'on l'a fait dans le cas scalaire, des solutions faibles (voir annexe 10).

Dans la base des vecteurs propres de A, (5) s'écrit

$$\left. \begin{aligned} u'_t + \lambda_1 u'_x &= 0 \\ v'_t + \lambda_2 v'_x &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

où u' et v' désignent les nouvelles coordonnées et $\lambda_1(u, v)$ et $\lambda_2(u, v)$ les valeurs propres de A. On est donc ramené localement à deux problèmes scalaires.

On n'a plus au-delà de deux constituants les représentations que l'on avait dans le plan (c_f, c_s) à 1 constituant; on ne peut non plus faire les raisonnements habituels sur la concavité des trajets.

A deux constituants on peut malgré tout se reporter au plan de phase (u, v) ou (c_{s1}, c_{s2}) où l'on définit deux réseaux de courbes

$$h(u, v) = \text{cste} \quad (8)$$

relatives à ce qu'on appelle des invariants de Riemann: ce sont les valeurs des constantes dans (8) (voir la figure 3).

On peut indiquer comme justification rapide (cf annexe 10) que l'on a localement pour des équations du type (7) et dans le cas d'une détente, c'est à dire en dehors des chocs, une solution en x/t . En éliminant x/t entre $u(x/t)$ et $v(x/t)$ on obtient des équations du type (8). On peut aussi dire que les équations de bilan

$$\frac{dc_{f1}}{dc_{s1}} = \frac{dc_{f2}}{dc_{s2}} = \text{cste}$$

donnent des relations locales de type (8); celles-ci sont d'ailleurs généralisables aux cas de chocs. La vitesse v_c d'un choc est telle que

$$v_c = pv \Delta c_{f1} / \Delta c_{s1} = pv \Delta c_{f2} / \Delta c_{s2}$$

qui donne ici encore une relation de compatibilité liant u et v .

Les raisonnements dans le plan (u, v) permettent de relier un point M_1 (u_1, v_1) pour la roche de départ à un point M_2 -pour le fluide à la source- (pour un problème de type Riemann, c'est à dire ici roche homogène et fluide constant) un peu comme on le faisait sur l'isotherme, c'est à dire que les vitesses de migration doivent ne pas décroître quand on va de M_2 vers M_1 .

Les différentes courbes du plan (u, v) sont paramétrées en fonction de vitesses de propagation et la condition précédente permet finalement de déterminer les deux portions de courbes reliant M_1 et M_2 . Il peut apparaître chocs, détente, paliers.

Augmentation des concentrations

Un trait qualitativement nouveau obtenu sur les systèmes hyperboliques est la possibilité de faire augmenter les concentrations des constituants -ceci sera illustré dans le paragraphe suivant-; par opposition, dans le cas scalaire, les concentrations étaient simplement transportées sans que la concentration du constituant puisse dépasser la plus haute valeur de la courbe $c_s(x, 0)$ donnée au départ.

On peut montrer de façon simple d'où provient cet effet; une équation du système (3) peut se développer de la façon suivante:

$$\frac{\partial c_{s1}}{\partial t} + pv \frac{\partial f}{\partial c_{s1}} \cdot \frac{\partial c_{s1}}{\partial x} + pv \frac{\partial f}{\partial c_{s2}} \cdot \frac{\partial c_{s2}}{\partial x} = 0$$

et l'on voit que, par rapport au cas scalaire où $\partial c / \partial t$ et $\partial c / \partial x$ sont nécessairement de signe opposé (car f' est positif) il y a ici un terme supplémentaire.

Même si $\partial c_{s1} / \partial x$ est positif, $\partial c_{s1} / \partial t$ peut croître, si le produit $pv \partial f / \partial c_{s2} \cdot \partial c_{s2} / \partial x$ est négatif et de valeur absolue suffisante.

Un fort gradient relatif au constituant 2 peut faire monter le constituant 1 et réciproquement.

Un front relatif à un constituant majeur par exemple (ou un front d'oxydo-réduction etc.) peut amener de façon localisée une sur-concentration de tel constituant dispersé dans la roche de départ -figure 4- (ou en faible

concentration dans le fluide migrateur), tel un coup de balai (dans le cas où l'élément trace est ramassé dans la roche) ou comme retenu par un "barrage chimique" (dans le cas où l'élément est apporté).

On a là un cadre très simple permettant d'appréhender comme un tout certains phénomènes de concentration ou de reconcentration (ou remobilisation) fréquemment invoqués en métallogénie. Un objet mathématique unique rend compte ici de tout une série d'événements (mise en solution, redépot, dans un contexte à forts gradients chimiques etc.) comme c'est le cas par exemple dans les rolls uranifères, l'altération météorique (Pb, Zn, Ni etc.), les skarns (blocage localisé du tungstène etc.). Seule la dynamique du phénomène, -faut-il aussi le rappeler- permet la pérennité de ces gradients et de ces mécanismes concentrateurs.

Condition d'entropie

La condition sur la suite des compositions (qui doit être en accord avec l'ordre des vitesses de migration) est, de même que dans le cas scalaire, équivalente à une condition d'entropie permettant de faire le choix des solutions faibles acceptables.

Dans le cas du simple échange de plusieurs constituants chimiques sans variation de volume ni échange de chaleur ni cinétique, la condition d'entropie est une généralisation assez directe du cas scalaire.

Il faut se donner deux fonctions des variables de concentrations $S_s(c_{sj})$ et $S_f(c_{fj})$ qui sont les entropies volumiques de la phase solide et fluide respectivement.

L'équilibre local fluide - solide s'écrit par l'égalisation des dérivées partielles de S_s et S_f pour chaque constituant (égalité des potentiels chimiques à volume et enthalpie constantes) soit:

$$\frac{\partial S_s}{\partial c_{sj}} = \frac{\partial S_f}{\partial c_{fj}}$$

Du point de vue mathématique, la condition finale s'obtient en multipliant chaque équation de bilan par la dérivée partielle $\partial S_f / \partial c_{fj}$ correspondante et en faisant la somme de toutes les relations. Le raisonnement sur la fonction entropie peut aussi être fait en utilisant la fonction G énergie libre de Gibbs comme nous l'avons signalé dans l'annexe 10; l'écriture de l'équilibre chimique n'est alors plus limitée par les conditions de constance de volume et

d'enthalpie.

4. SIMULATIONS NUMERIQUES

Les résultats acquis dans ce paragraphe sont dus au travail de Soumaia Benhadid (1983) qui a travaillé avec moi dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de C. Carasso (Université de Sint-Etienne).

Le programme de simulation est fondé sur un schéma de type Godunov. A chaque pas on est amené à résoudre un problème de Riemann, destiné à déterminer, via une formule de Green, les valeurs des fonctions u et v sur les cotés du pavé de discrétisation espace x temps (on pourra consulter l'annexe 13 où est exposé le schéma numérique dans le cas scalaire).

Les fonctions isothermes f et g sont rentrées de façon analytique dans des sous-programmes de même que leurs dérivées partielles f_u, f_v, g_u, g_v .

Les exemples donnés sur les figures 5-1 à 5-6 ont été calculés pour $f(u,v) = u(u+v)$ et $g(u,v) = v(u+v)$ et $pv = 1$. A ce stade les fonctions sont surtout choisies pour tester qualitativement les comportements des programmes.

La concentration des constituants est donnée en ordonnée (1° figure: constituant 1, 2° figure dessous en regard, constituant 2) et la variable d'espace est en abscisse. Le fluide source est à la concentration $(0,0)$. Les profils de concentration sont donnés par le programme à divers temps: seuls la condition initiale ($t = 0$) et le profil final ont été redessinés.

Commentaires

Sur la figure 5.1, le constituant 1 présente en $t = 0$ deux arches (la deuxième de plus faible amplitude). Le problème représente directement le déplacement d'une vague de composition au sens de Korzhinskii dans une roche monominérale. Au temps final, les deux arches se sont abaissées; la première présente un choc sur sa partie droite, entre les concentrations 0.3 et 0.55 environ. La seconde s'amortit sans choc.

Le deuxième constituant présente au départ un profil plat (à 0.1 pour les abscisses de 0 à 65 puis croissant jusqu'à 0.5 pour les abscisses supérieures). Au temps final des hétérogénéités se sont créées dans les zones correspondant aux gradients du premier constituant de la façon prévue dans le paragraphe précédent. Ici f_v et g_u sont positifs: $\partial c/\partial t$ est donc positif pour un gradient négatif de l'autre constituant (et négatif pour un gradient positif): on observe bien une augmentation du constituant 2 dans la région du choc (gradient négatif) de 1 et une diminution correspondant au flanc gauche

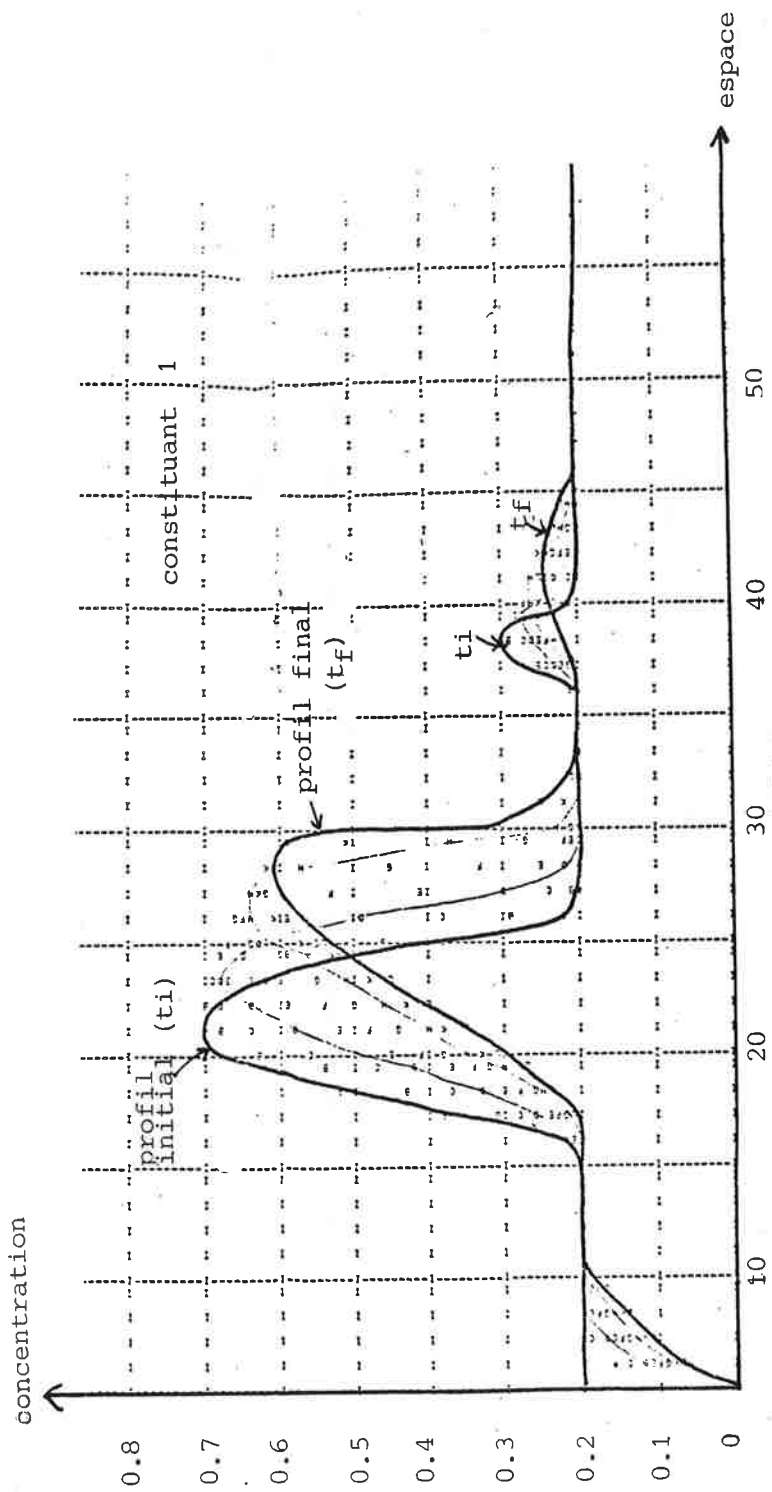


FIGURE 5.1
EXPERIENCES NUMERIQUES

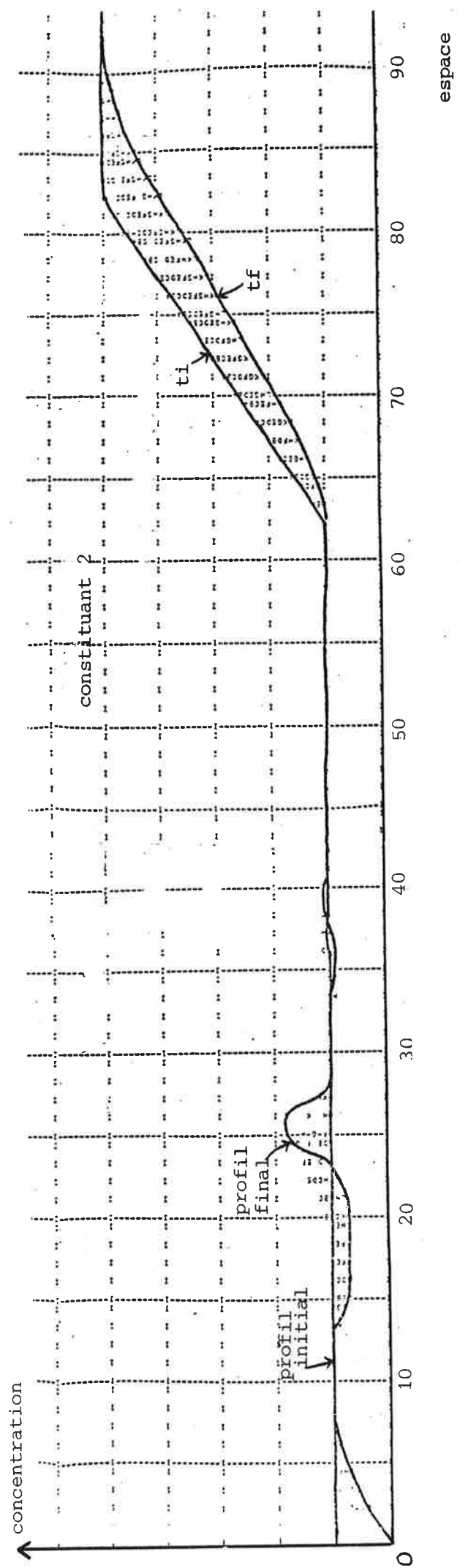
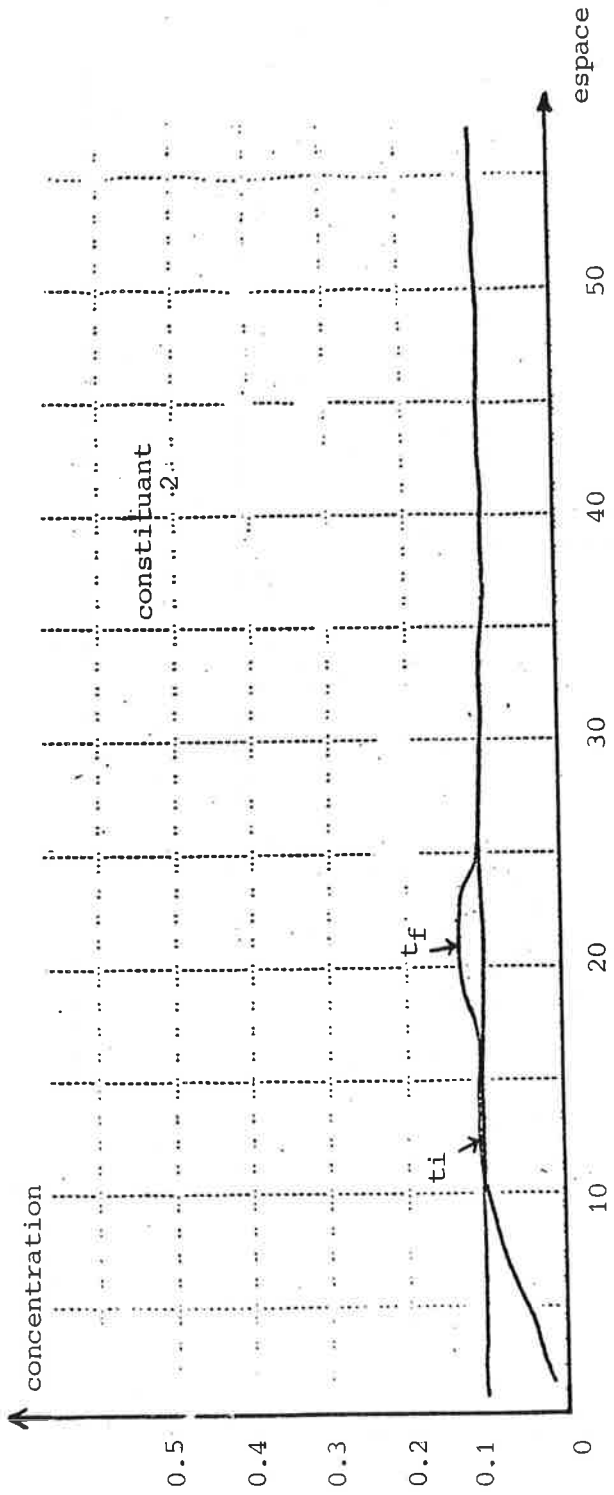
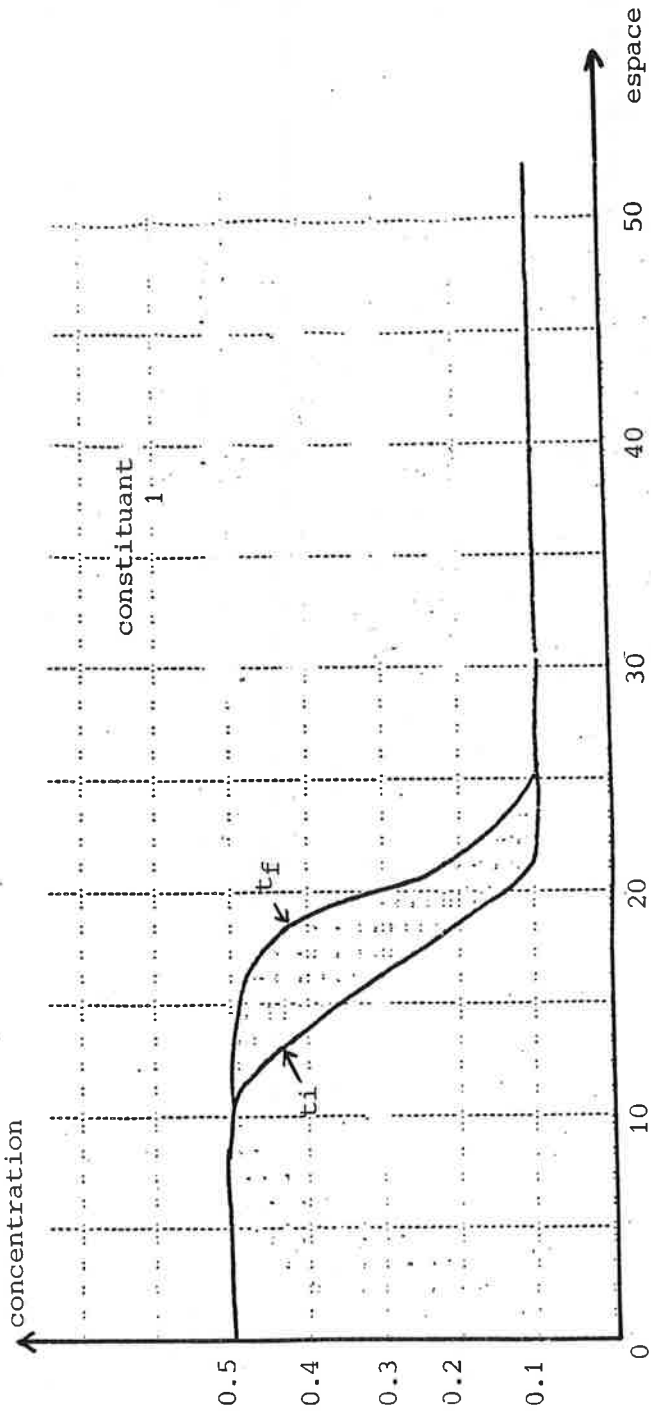


FIGURE 5.2



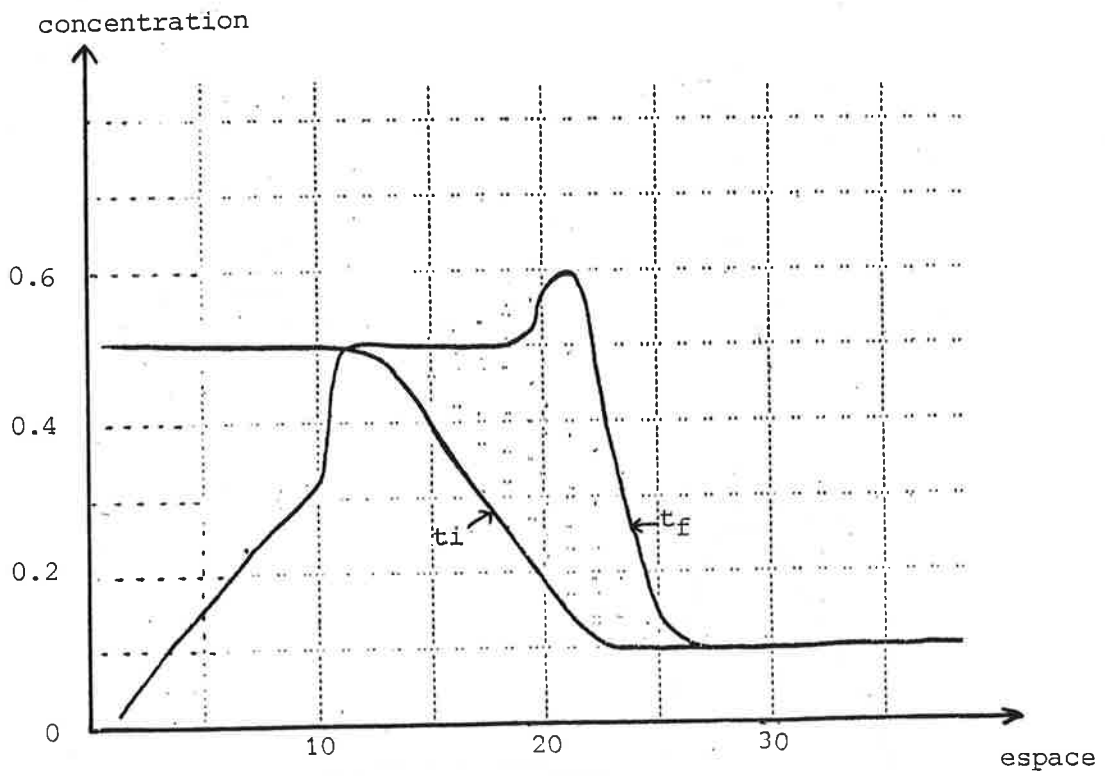
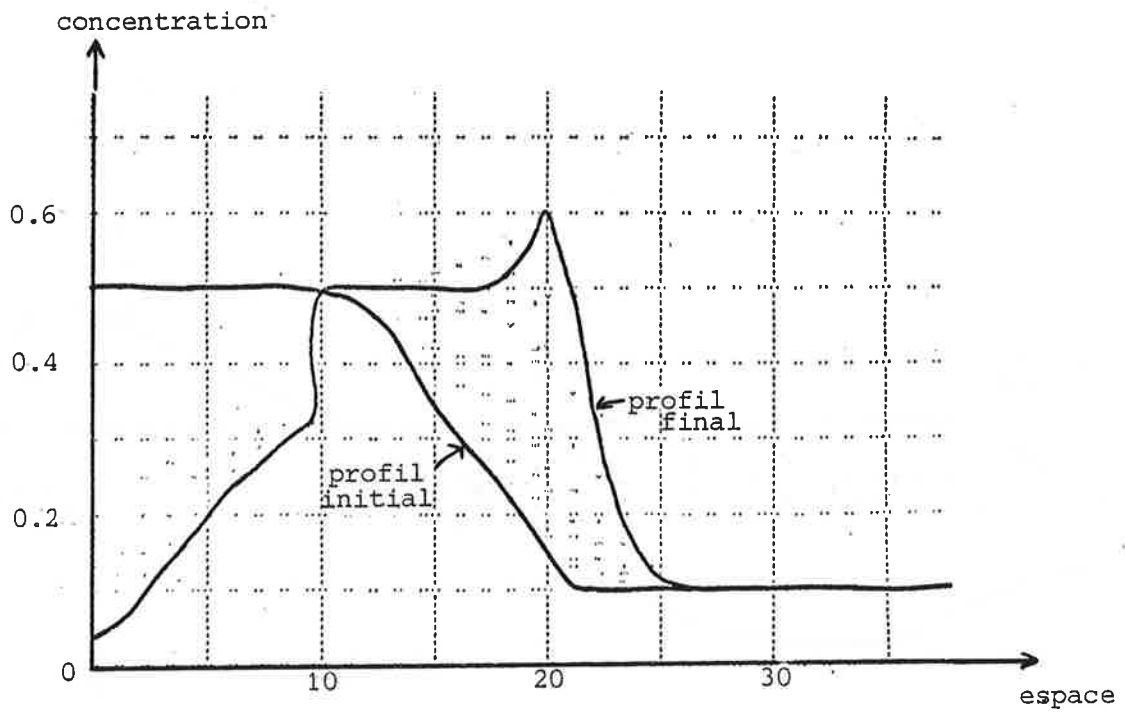


FIGURE 5.3 .

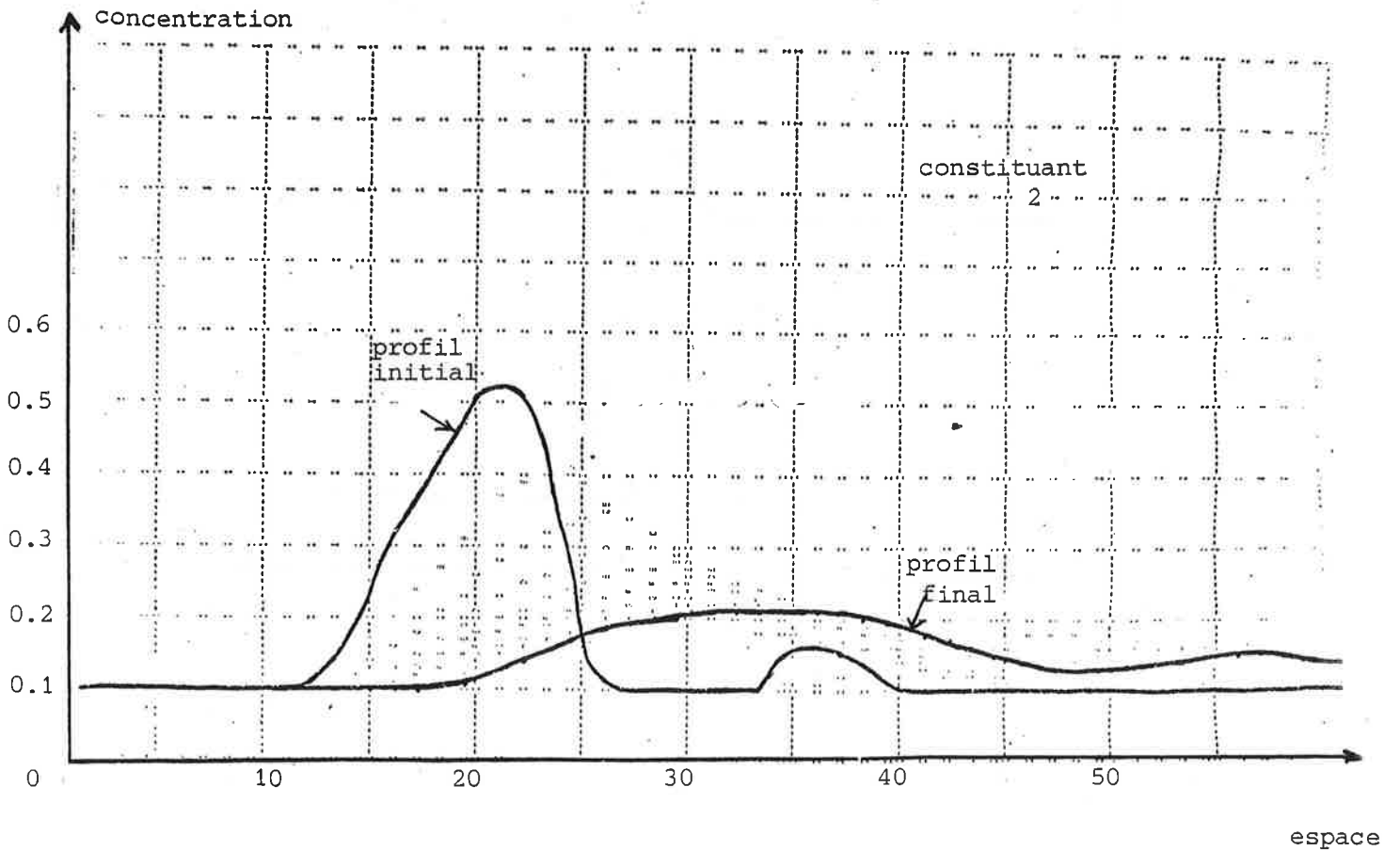
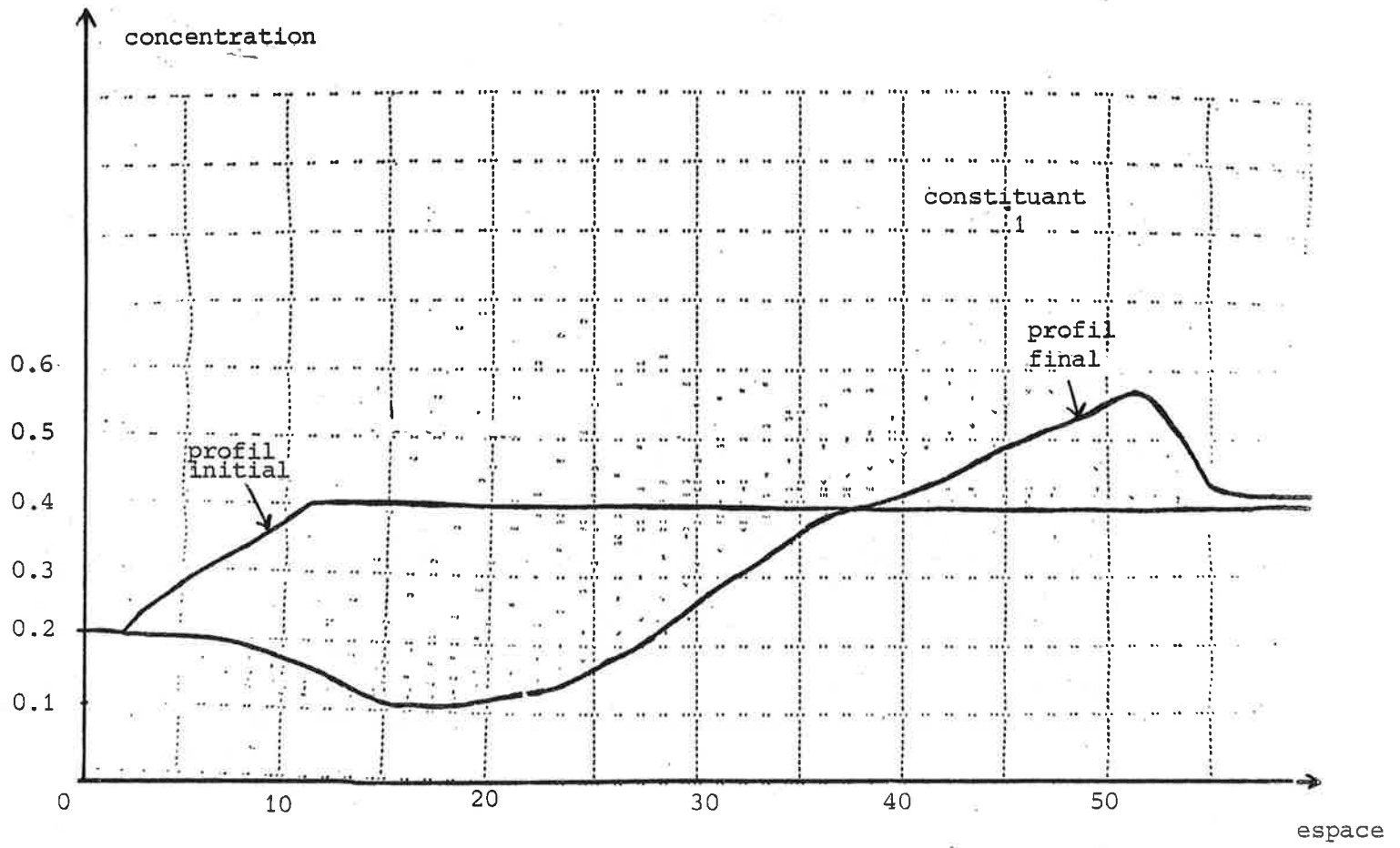


FIGURE 5.4

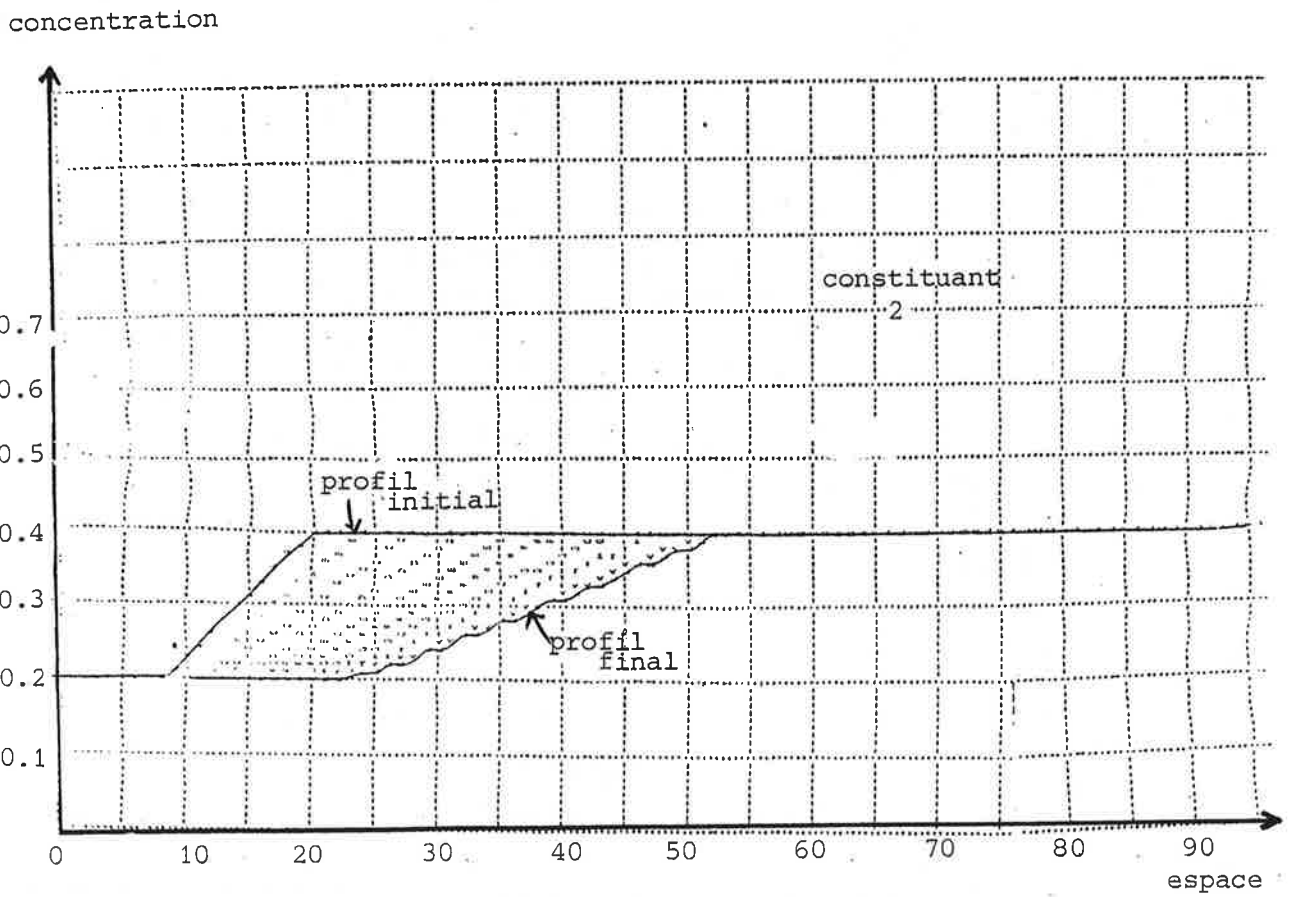
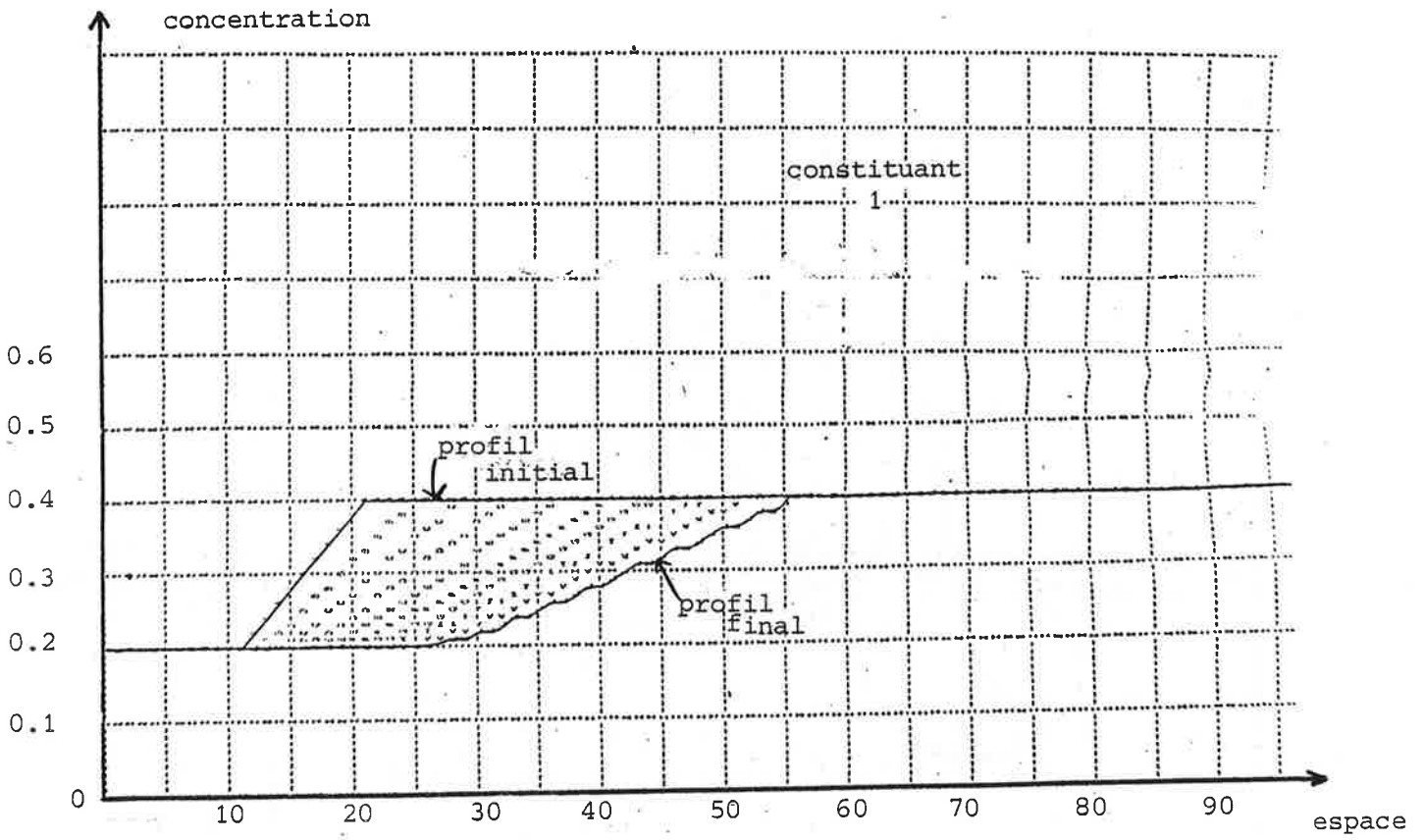


FIGURE 5.5

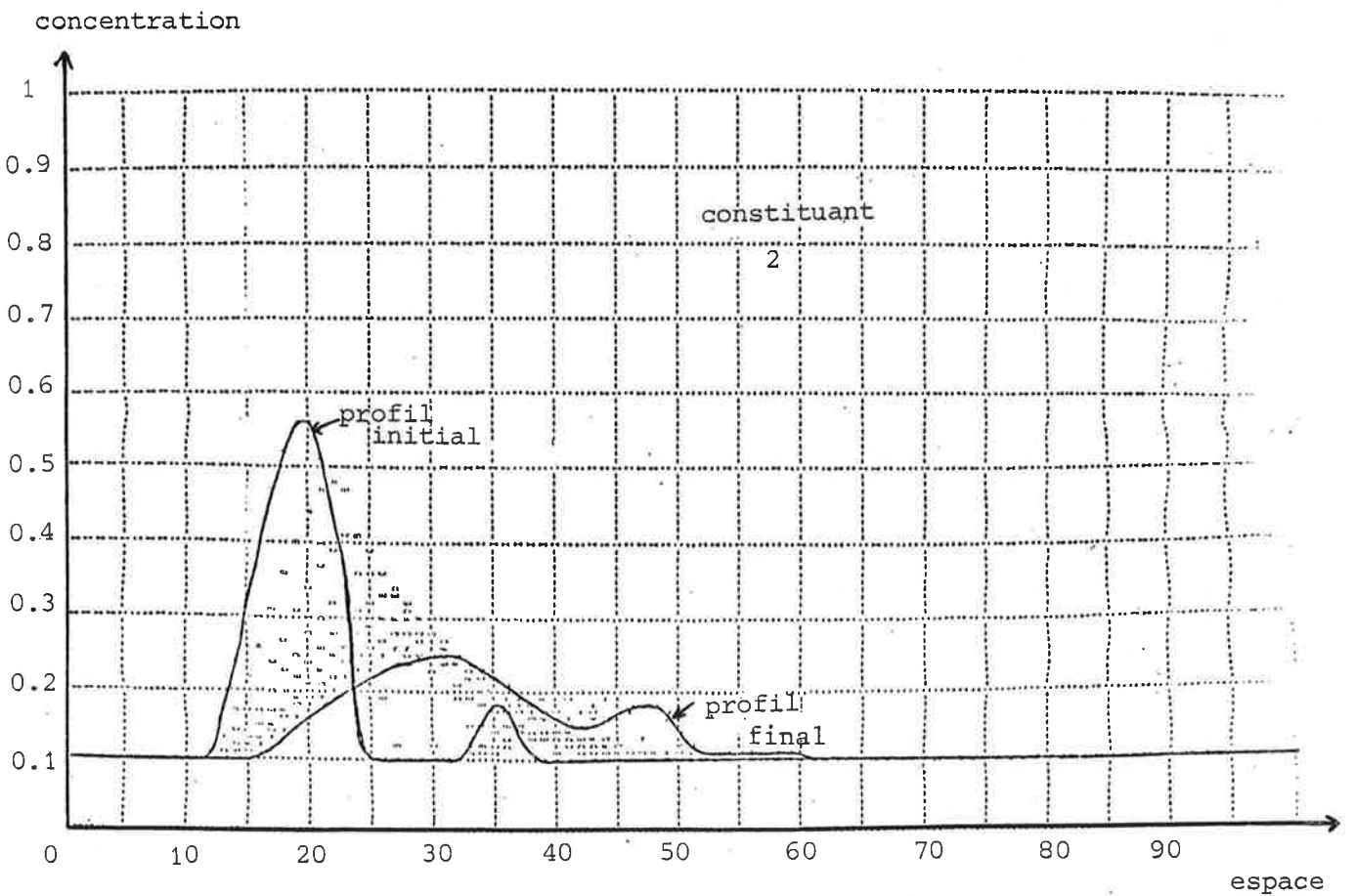
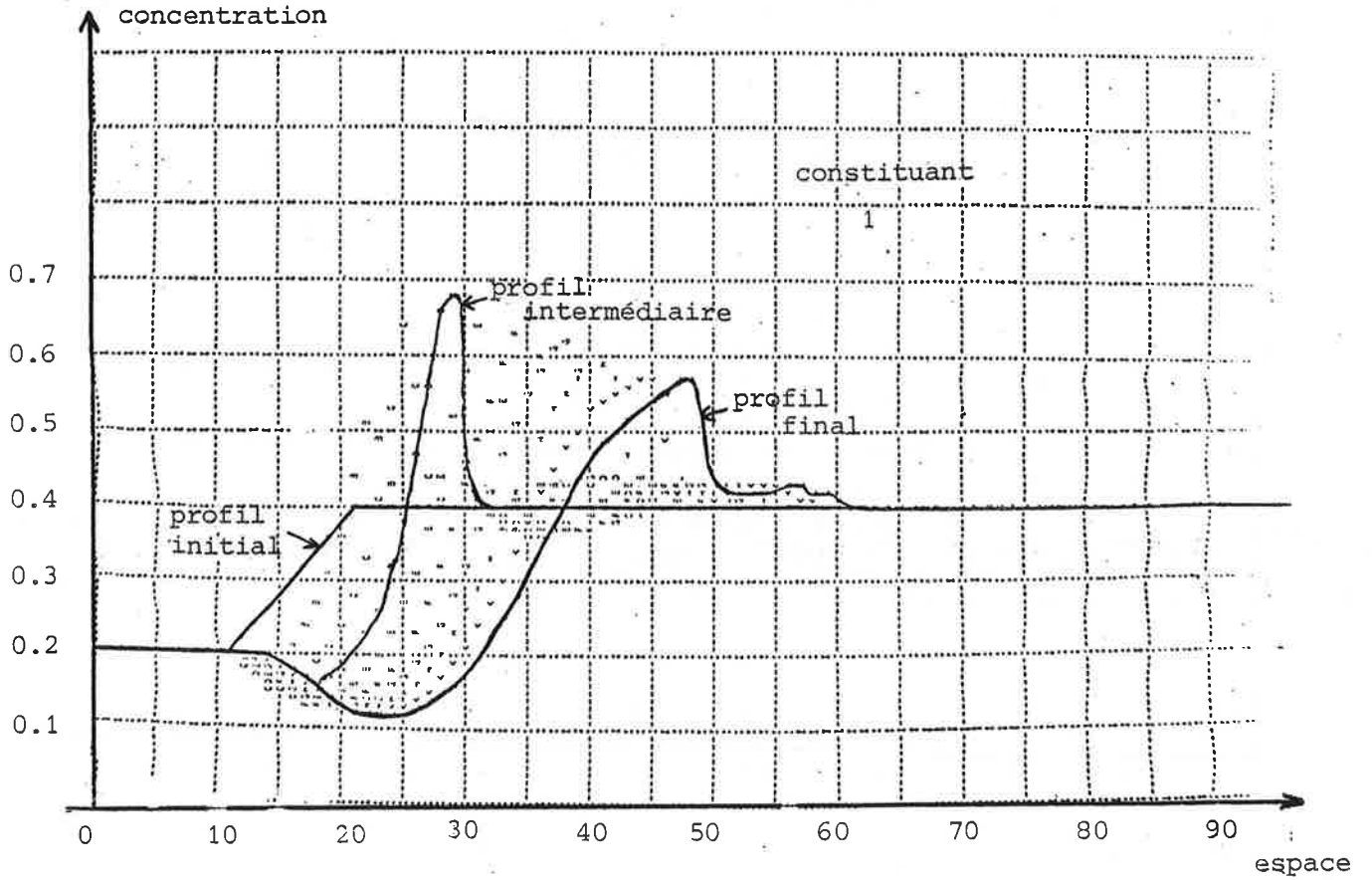


FIGURE 3.6

(gradient positif) de 1.

L'augmentation est plus localisée et plus forte en même temps du fait du fort gradient dans le cas du choc; au contraire pour la partie gauche qui montre une montée plus douce pour 1, le constituant 2 diminue mais de façon relativement moindre et sur une région plus étalée.

La partie croissante du profil du constituant 2 ($x > 65$) tend à s'adoucir avec le temps. Les profils se raccordent au point (0,0) du fait du choix des teneurs dans le fluide source.

Sur la figure 5.2, de façon analogue à l'exemple précédent un choc tend à apparaître sur la partie descendante pour le constituant 1; une augmentation corrélative du constituant 2 est observée.

Sur la figure 5.3, les profils initiaux et corrélativement (f et g sont symétriques en u et v) finaux sont identiques. Les concentrations des deux constituants montent dans la région d'abscisse égale à 20. Un choc croissant très net se forme (à l'abscisse 10 sur le profil final) entre les concentrations 0.3 et 0.5.

Sur la figure 5.4 et les suivantes le fluide source a la concentration correspondant à $x = 0$ du profil initial.

Sur la figure 5.4, les comportements sont quelque peu plus complexes à analyser: les deux parties croissantes de la condition initiale se renforcent et font baisser plus vite les concentrations (profil final pour $x < 30$): la baisse de l'arche du constituant 2 est ici beaucoup plus rapide que dans le cas de la figure 5.1. Une montée très forte du constituant 1 est observée de façon transitoire: elle s'étale et s'abaisse en formant un choc sur son flanc droit.

Sur la figure 5.5, les deux profils s'adoucissent avec le temps. Enfin, la figure 5.6 présente un exemple analogue à celui donné en 5.4.

5. ISOTHERMES POUR PLUSIEURS CONSTITUANTS

Donnons quelques exemples d'isothermes $f(u,v)$ et $g(u,v)$ pour le cas de deux constituants. Nous désignerons encore par u et v les concentrations c_{s1} et c_{s2} et par f et g les concentrations c_{f1} et c_{f2} . On signale dans la littérature (Glueckauf, 1949) que l'on doit s'attendre, du point de vue thermodynamique, à ce que l'on ait

$$f'_u > 0, g'_v > 0 \text{ et } f'_v, g'_u > 0.$$

Je n'ai pas fait le lien explicite avec les lois thermodynamiques; la

troisième inégalité assure la condition de stricte hyperbolicité (voir paragraphe 3).

$$\begin{aligned} \text{a. } f(u, v) &= u(u + v) \\ g(u, v) &= v(u + v) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } f(u, v) &= f(u) \\ g(u, v) &= a(u) \cdot v \end{aligned}$$

où f est monotone croissante, et a monotone.

Par exemple $f(u) = u^2$, $f(u) = u^{1/2}$, $f(u) = u^3 - u^2 + u$;
 $a(u) = u$, $a(u) = u^2$, $a(u) = a_1$ pour u compris entre 0 et u_1 et $a(u) = a_2$ pour u plus grand que u_1 ou u_2 (avec $u_2 > u_1$), avec raccord entre a_1 et a_2 pour la portion $u_1 u_2$; $a(u)$ est le coefficient de partage (voir paragraphe 2 et et figures 2a et 2b ci-dessus).

c. Isothermes de Langmuir (Rhee et al., 1970, les utilisent dans leur article):

$$\begin{aligned} f(u, v) &= au/(1 + bu + cv) \\ g(u, v) &= a'v/(1 + bu + cv) \end{aligned}$$

On peut prendre par exemple $a = a' = 1$; $b = c = -1$.

d. Equilibre d'une solution liquide idéale avec une solution solide régulière.

$$f(u, v) = 1/K_1 \frac{u}{1-u-v} e^{a(1-2u-v) + bv}$$

$$g(u, v) = 1/K_1 \frac{v}{1-u-v} e^{a'(1-2v-u) + b'u}$$

où $a = \omega/RT$ et u, v sont des fractions molaires; on pourra prendre $a = 1/4, 1/2, 1, 2$. Le cas à un constituant est discuté dans l'annexe 13.

e. On peut aussi imaginer des cas du type:

$$\begin{aligned} f(u, v) &= f_1(u) + vf_2(u, v) \\ g(u, v) &= g_1(u) + ug_2(u, v) \end{aligned}$$

où f_1 et g_1 sont par exemple des cubiques: $f_1 = u^2$, $g_1 = v^3 - v^2 + v$; et $f_2(u, v) = g_2(u, v)$, égales par exemple à $u; v, uv, u^2 + v^2$.

f. Loi d'action de masse

Celles-ci s'expriment par un jeu de relations du type:

$$\text{si } (c_{f1})^{a1} (c_{f2})^{a2} \dots = K_i$$

$$\text{alors } c_{s1} = a_{1i}$$

$$c_{s2} = a_{2i} \text{ etc.}$$

$$\text{si } (c_{f1})^{a1} (c_{f2})^{a2} \dots < K_i$$

$$\text{alors } c_{s1} = 0 \text{ etc.}$$

i indiquant les différentes lois d'action de masse. Dans leur article, Tondeur et Klein (1967) discutent des relations (c_f, c_s) d'un type comparable (simplifié).

6. AUTRES CAS DE SYSTEMES D'EQUATIONS

Outre le cas des échanges de plusieurs constituants chimiques, on peut envisager divers systèmes hyperboliques plus ou moins analogues pour les cas suivants.

a. Métasomatose avec transfert de chaleur

En se donnant deux fonctions $h_f(c_f)$ et $h_s(c_s)$ qui sont les enthalpies volumiques de la phase fluide et de la phase solide respectivement (cas à un constituant), on peut ajouter au bilan matière classique un bilan enthalpique. On peut dans un premier temps faire l'hypothèse (qui doit être discutée) que le transfert de chaleur se fait principalement par convection, c'est à dire grace au mouvement du fluide, et non par conduction. Ce bilan enthalpique ne contient pas alors de terme du second ordre et s'écrit simplement, après différentiation:

$$p_f \frac{\partial h_f(c_f)}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial h_s(c_s)}{\partial t} + p v_f \frac{\partial h_f(c_f)}{\partial x} = 0$$

équation qui se rajoute à celle du bilan:

$$p \frac{\partial c_f(c_f)}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial c_s(c_s)}{\partial t} + p v \frac{\partial c_f(c_f)}{\partial x} = 0$$

Les fonctions h peuvent être données par des tables thermodynamiques et des modèles de solutions solides. La connaissance des capacités calorifiques permet alors d'accéder à la température; celle-ci intervient comme variable dans la fonction isotherme $c_f = f(c_s, T)$.

Le système ainsi construit doit être assorti de conditions initiales: pour les concentrations comme pour les températures, on peut se donner des distributions $c(x, 0)$ et $T(x, 0)$.

Un tel système peut être intéressant à étudier dans le cas où l'on veut voir l'effet thermique des échanges; cela peut servir en particulier dans le cas de la cristallisation des roches magmatiques avec mouvement relatif du liquide fondu par rapport aux cristaux solides; les effets de solidification se traduisent alors aussi par un changement de porosité.

b. Cas de déséquilibre local: intervention de la cinétique

En abandonnant l'hypothèse de l'équilibre local $c_f = f(c_s)$ on peut découpler c_f et c_s , ce qui donne le système suivant:

$$\left. \begin{aligned} p \frac{\partial c_f}{\partial t} + p v \frac{\partial c_f}{\partial x} &= p v_1(c_f, c_s) \\ (1-p) \frac{\partial c_s}{\partial t} &= (1-p) v_2(c_f, c_s) \end{aligned} \right\}$$

où v_1 et v_2 représentent des vitesses de réaction. Ce système se ramène à l'unique équation classique lorsque l'échange est instantané. On peut donner comme exemple de lois de vitesse celui où intervient une autocatalyse et où les v_i ont la forme:

$$v = k_1 c_s^2 c_f + k_2 c_s^2 (1-c_f) e^{-v_1 c_s} \\ + k_3 (1-c_s)^2 c_f e^{-v_2 (1-c_s)} + k_4 (1-c_s)^2 (1-c_f)$$

où les k_i sont des constantes, de même que v_1 et v_2 .

Ce système est hyperbolique et nous pressentons que pour certaines valeurs des paramètres de contrôle (vitesse du fluide, grandeurs cinétiques) il puisse donner des solutions oscillantes (voir annexe 12).

ANNEXE 12

LES PRECIPITATIONS
OSCILLANTES DE MINERAUX DANS
LES ROCHES METASOMATIQUES

RESUME

On observe parfois dans les roches métasomatiques et en particulier dans les skarns que des groupes de minéraux se sont développés en structures oscillantes aux dépens de substrats pourtant homogènes. Divers exemples sont donnés qui suggèrent pour la plupart que l'explication de telles structures doit être replacée dans le contexte d'ensemble de la formation des skarns "ordinaires".

Il semble que l'on soit dans une situation "critique" portant sur la valeur des paramètres de transport (transport "peu efficace" et importance relative de la cinétique) et des paramètres définissant les concentrations des constituants dans le fluide (voisinage de la valeur d'équilibre entre plusieurs phases) où certains effets perturbateurs, au niveau de la croissance cristalline par exemple, peuvent avoir un effet déstabilisant, et être responsables de la bifurcation vers un régime de type périodique (cf la bifurcation de Hopf).

Un modèle très simplifié et partiel est proposé, fondé sur l'effet autocatalytique des surfaces sur les vitesses de croissance. On y montre en particulier que les longueurs d'onde des oscillations sont en relation avec l'amplitude du changement chimique séparant les groupes de phases mises en jeu.

On est dans une situation où l'analyse de type Korzhinskii (annexes précédentes) montre ses limites.

1. INTRODUCTION

Je commence par présenter ici trois textes.

Le premier a été publié aux Comptes Rendus de l'Académie des Sciences: "Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine: un rapprochement" (292, II, 413-416, 1981).

Le second, écrit en anglais, reprend le contenu du premier avec davantage de détails et avec des illustrations.

Le troisième a aussi été publié aux Comptes Rendus: "Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques: l'effet autocatalytique des surfaces" (J.J. Gruffat et B. Guy, 299, II, 961-964, 1984).

A la suite, j'apporte quelques précisions et indique brièvement des orientations de recherche.

2. CERTAINES ALTERNANCES RÉCURRENTES RENCONTRÉES DANS LES SKARNS ET LES STRUCTURES DISSIPATIVES AU SENS DE PRIGOGINE: UN RAPPROCHEMENT

PÉTROLOGIE. — *Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine : un rapprochement.* Note (*) de **Bernard Guy**, transmise par Maurice Roques.

On observe parfois dans les skarns des roches à rubanements alternés ABAB, etc. de deux assemblages minéralogiques. Nous suggérons ici leur analogie avec les structures dissipatives chimiques (Prigogine) qui montrent des traits semblables et apparaissent dans un contexte et par des mécanismes analogues. Ceci nous engage à étudier la formation des skarns elle-même à la lumière des développements thermodynamiques menés dans ce domaine.

One may sometimes observe in skarns recurrent alternations ABAB and so on, of two groups of minerals. We suggest here that they may be compared with the chemical dissipative structures (Prigogine) that show similar features and appear in a context and by mechanisms that look analogous. This invites us to study the very formation of skarns in the light of the thermodynamic concepts relating to these questions.

INTRODUCTION. — L'objet de cette Note est de proposer un rapprochement entre certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et ce que I. Prigogine et l'École de Bruxelles appellent structures dissipatives.

Par structure dissipative on entend une organisation spatiale susceptible d'apparaître dans les systèmes ouverts loin de l'équilibre et siège d'une dissipation d'énergie [1].

Les skarns quant à eux rentrent typiquement dans la catégorie des systèmes que l'on vient de définir; ils résultent de la transformation chimique de roches sous l'action d'un fluide aqueux qui les traverse et est en franc déséquilibre avec elles ([2], [3], [4]). Ils montrent parfois des structururations remarquables sous la forme de « strates » répétées ABAB, etc. d'assemblages de différents minéraux.

Nous commencerons par donner quelques éléments de description de tels exemples, tirés en partie de la bibliographie et en partie d'observations personnelles. Nous indiquerons ensuite de façon qualitative, sans entrer dans le détail des équations, les points de similitude remarquables entre le contexte de formation des skarns et celui où peuvent apparaître des structures dissipatives.

1. DESCRIPTION DE QUELQUES ALTERNANCES RÉCURRENTES OBSERVÉES DANS DES SKARNS. — En 1908, A. Knopf [5] décrit, en prolongement de skarns massifs à idocrase et grenat dans un marbre, des veines montrant des bandes alternantes noires et blanches, d'épaisseur millimétrique, de direction parallèle à celle de la veine et indépendante de la lithologie du marbre. Les bandes claires sont constituées de fluorine, avec éventuellement du plagioclase calcique, les bandes sombres de magnétite, hornblende et idocrase.

Selon l'auteur, et nous pouvons souscrire à ses hypothèses, ces veines et les skarns massifs auxquels elles se raccordent ont été formées par des fluides (émanant de granites proches) s'infiltrant sous pression dans des fissures à l'intérieur du massif calcaire. D'intenses transformations ont produit les minéraux observés et l'apparition des alternances elles-mêmes est à expliquer dans ce contexte. L'auteur ne va pas plus loin et signale l'analogie avec les anneaux de Liesegang où a été mis en évidence le rôle de la diffusion.

D'autres cas sont mentionnés, dont nous ne faisons pas la liste exhaustive ([6], voir plus récemment [7]).

Enfin, nous avons pu nous-mêmes récemment observer de tels phénomènes sur le terrain : à l'Empire Mine (Nouveau Mexique), à Rio Marina et Calamita (Ile d'Elbe) il s'agit

d'alternances centimétriques de pyroxène et d'ilvaïte formant de belles roches litées se développant dans des marbres homogènes; à San Leone (Sardaigne), les alternances claires de grenat andradite et noires de magnétite + quartz sont particulièrement spectaculaires (voir [8], [5] et [10] pour des indications sur ces gisements).

2. ANALOGIE AVEC LES STRUCTURES DISSIPATIVES CHIMIQUES, TYPE RÉACTION DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII. — Les roches métasomatiques que nous venons de décrire peuvent être rapprochées des structures dissipatives et plus précisément avec celles produites par le jeu de réactions chimiques associées, en compétition avec les phénomènes de transport, particulièrement la diffusion, ce qui est bien le cas de la transformation des calcaires à partir des veines le parcourant.

L'analogie toute qualitative entre la réaction de Belousov-Zhabotinskii ([1], [11]), qui a été analysée comme le type de réaction produisant des structures dissipatives, et les alternances observées dans les veines de skarns, est particulièrement frappante. Dans les deux cas en effet :

(a) on a la compétition entre deux milieux : le calcaire encaissant et le fluide parcourant le centre de la veine dans le cas des skarns; la solution contenue dans le tube à essai, que nous appellerons A (acide malonique, sulfurique et bromate de potassium) et celle que l'on dépose en son sommet (B, sulfate cérique) dans le cas de la réaction de Belousov-Zhabotinskii, selon le mode opératoire donné dans [12] (cette expérience a été réalisée devant nous par M. Cournil). Les conditions aux limites sur les milieux antagonistes sont les mêmes, les paramètres définissant ces milieux étant supposés constants;

(b) il y a diffusion des constituants d'un milieu dans l'autre, et, par réaction chimique, production de nouveaux composés, dans une situation globale de déséquilibre. Dans le premier cas on constate le développement des skarns dans les calcaires à partir des veines; dans le second on observe une avancée globale d'un front d'oxydation (solution B colorée en rouge par un indicateur) dans un milieu réduit (solution A colorée en bleu);

(c) les nouveaux produits se distribuent en strates alternantes, en arrière du front de transformation. Dans les skarns, nous avons décrit les bandes parallèles de minéraux en assemblages ABAB [silicates, oxydes, etc. qui associent les éléments apportés par le fluide (Si, Al, F, ...) au Ca du marbre]. Dans la réaction de Belousov-Zhabotinskii, de fines strates rouges et bleues apparaissent. Elles correspondent aux états Ce^{4+} et Ce^{3+} du cérium en relation avec les formations d'anhydride carbonique et acide dibromoacétique, et d'acide bromo- et dibromomalonique.

3. VERS UNE ANALYSE DE LA FORMATION DES SKARNS A L'AIDE DE LA THERMODYNAMIQUE NON LINÉAIRE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES. — Les conditions mises en évidence dans le paragraphe précédent pour l'apparition de structurations semblent nécessaires mais ne sont pas suffisantes car le phénomène qui produit les zonations récurrentes produit généralement des zonations qui ne le sont pas, les mêmes minéraux pouvant être impliqués dans les deux types de zonations.

L'existence exceptionnelle des structurations doit être posée dans le cadre général de la formation des skarns : elles sont une solution particulière dans des conditions critiques qu'il reste à préciser, d'un problème dont les skarns non stratifiés sont la solution la plus courante.

Ceci pourra être examiné en utilisant précisément les développements menés autour des structures dissipatives et qui constituent la thermodynamique non linéaire des phénomènes irréversibles ([1] : structure, stabilité et fluctuations). C'est au terme de cette analyse qu'on

aura vraiment prouvé le rapprochement proposé ici. Indiquons en attendant quelques points de repères :

(a) Il convient ainsi de remarquer tout d'abord que les outils maintenant classiques popularisés par Korzhinskii [2] sur la formation des skarns et de leurs zonations ne font pas intervenir directement les réactions chimiques et leur cinétique [4]. Il sera alors intéressant de voir comment les conditions qu'il a énoncées (pour la suite spatiale des compositions et des phases), dans le cadre d'un simple échange des constituants entre la roche et le fluide (une condition essentielle porte sur la concavité de l'isotherme d'équilibre fluide-roche) s'adaptent aux critères de stabilité proposés par Prigogine pour les phénomènes hors d'équilibre.

(b) Dans ce cadre, on sait que le problème de la structuration est un problème de stabilité par rapport aux fluctuations des différents paramètres définissant le système, et ce au voisinage d'un point critique. Sans doute est-ce pour les skarns une association critique portant sur la température, la pression, et la composition du fluide source (on sait que ces paramètres évoluent dans le temps au cours de leur genèse) qui est responsable de la « bifurcation » des skarns vers une solution périodique. Ceci est d'ailleurs suggéré par les observations de terrain : on semble en effet se situer à un moment donné où les deux phases ou groupes de phases fabriquées dans l'alternance ABAB, par exemple le pyroxène et l'ilvaïte à Rio Marina ou encore l'andradite et l'association magnétite + quartz à San Leone (cf. 1) apparaissent comme équivalentes. Habituellement ce n'est pas le cas et, dans l'histoire d'un skarn, les minéraux qui se trouvent associés ici se présentent l'un après l'autre dans le temps, le second en altération du premier.

On peut alors supposer ici que le fluide qui fabrique aux dépens du marbre ces minéraux associés a les concentrations de ses constituants fixés au voisinage du point d'équilibre de ces deux phases à la température donnée. Ses fluctuations autour de ce niveau critique de concentration, de même celles produites par les divers phénomènes en jeu, peuvent nous faire passer d'une phase à l'autre : on est bien ramené à examiner le problème de la stabilité, par rapport aux fluctuations des paramètres, d'une distribution spatiale des minéraux dans un phénomène associant réactions chimiques et transport.

(c) Nous avons laissé sous silence jusqu'à présent le caractère hétérogène des problèmes géologiques étudiés : ils mettent en jeu une roche et ses phases solides d'une part et un fluide d'autre part, tandis que les structures dissipatives spatiales auxquelles nous nous sommes référés sont formées en milieu homogène. Cela n'enlève rien à l'analogie que nous avons proposée; signalons d'ailleurs que des structurations ont été observées dans des réactions hétérogènes solide-gaz (oxydation d'alliages [13]).

L'hypothèse de l'équilibre local [2], par l'écriture des relations d'équilibre entre le fluide et la roche pourra très probablement nous rendre service sur ce point.

4. CONCLUSION. — Nous pouvons supposer avec une bonne certitude que les skarns à alternances récurrentes ABAB constituent une illustration nouvelle des phénomènes d'organisation spatiale par structures dissipatives, ce qui, à notre connaissance, n'a pas encore été mentionné.

Cette illustration est nouvelle par la nouveauté du domaine ouvert, ce qui s'exprime ici tant par les conditions de formation (températures de 300 à 500°C, pressions de 1 à 2 kbar) que les échelles de temps (à compter sans doute en centaines de milliers d'années [4]) et d'espace (ces phénomènes peuvent concerner des masses spectaculaires de plusieurs mètres cubes ou dizaines de mètres cubes) et une certaine complexité du problème du point de vue chimique

(réactions hétérogènes) : en contrepartie les structures sont ici pétrifiées et parfaitement conservées, ce qui peut en faciliter l'étude. En tout cela leur intérêt déborde vraisemblablement le cadre de la géologie et peut venir enrichir ce qui est actuellement connu sur le sujet.

Un rapide coup d'œil dans d'autres domaines de la géologie montre que ce phénomène n'est pas isolé : les sphéroïdes d'oxydes rencontrés dans l'altération superficielle de diverses roches [14] rentrent dans le même cadre métasomatiste que celui des skarns. Et aussi, avec certaines différences, les alternances récurrentes de minéraux observés dans les pegmatites [15], dans les granites et diorites orbiculaires (voir par exemple [16] où on leur reconnaît une origine métasomatique). On observe aussi des structurations dans le cas de la solidification de roches magmatiques [17] ou, à l'échelle du cristal, dans les feldspaths [18], etc.

Dans tous ces cas, et malgré la variété des phénomènes, nous pensons que les conceptions développées par l'École de Bruxelles sur les structures dissipatives pourront apporter un éclairage tout à fait utile.

MM. Burt, Verkaeren, Cournil et Bertrand, les membres des laboratoires de géologie de l'École des Mines de Saint-Étienne et de l'Université de Louvain (Belgique) ont permis des visites sur le terrain et participé à des discussions.

(*) Remise le 26 janvier 1981.

- [1] P. GLANSORFF et I. PRIGOGINE, *Structure, stabilité et fluctuations*, Masson, Paris, 1971.
- [2] K. D. KORZHINSKII, *The Theory of Metasomatic Zoning*, Clarendon Press, 1970.
- [3] M. FONTEILLES, *Bull. Mineral.*, 101, 1978, p. 166-194.
- [4] B. GUY, *Thèse Docteur-Ingénieur*, École des Mines, Paris, 1979.
- [5] A. KNOPF, *U.S. Geol. Surv.*, 358, 1908.
- [6] R. H. JAHNS, *Econ. geol.*, XXXIX, n° 3, 1944, p. 173-205.
- [7] P. W. ASKINS, *Thèse*, University of North Queensland, Australie, 1975.
- [8] D. BURT, *Skarn Mineralization in Porphyry and Non Porphyry Environments*, Arizona state University, 1978.
- [9] F. DIMANCHE, *Riviera scientifique*, fasc. 2, 1974.
- [10] J. VERKAEREN, *Mém. Inst. géol. Univ. Louvain*, XXVII-2, 1974.
- [11] J. J. TYSON, *The Belousov-Zhabotinskii Reaction*, Springer Verlag, 1976.
- [12] R. J. FIELD, *J. Chem. Educ.*, 49, 1972, p. 308-311.
- [13] G. BERTRAND, *Synergetics*, Springer Verlag, 1979, p. 147-151.
- [14] S. S. AUGUSTITHIS, E. MPOSKOS et A. VGENOPOULOS, *Chem. Geol.*, 30, 1980, p. 351-362.
- [15] FERSMAN, *Acad. Sc. U.R.S.S.*, 1931, Pegmatites.
- [16] T. B. THOMSON et D. L. GILES, *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 1, n° 91, 1980, p. 245-246.
- [17] A. R. MCBIRNEY et R. M. NOYES, *J. Petrol.*, 20, n° 3, 1979, p. 487-554.
- [18] J. V. SMITH, *Feldspar Minerals*, 2, Springer Verlag, 1974.

Département Géologie, École des Mines,
158, Cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne Cedex.

3. THE DISSIPATIVE STRUCTURES (IN THE SENSE OF PRIGOGINE) AND CERTAIN RECURRENT ALTERNATIONS IN SKARNS: A PARALLEL

INTRODUCTION.

The purpose of this paper is to propose a parallel between what I. Prigogine and the School of Brussels call dissipative structures and certain recurrent alternations in skarns.

By dissipative structure we mean a spatial and/or temporal organization (so the word structure) that may appear in open systems far from equilibrium and where energy is dissipated (so the word dissipative) (Glansdorff et Prigogine, 1971; Nicolis and Prigogine, 1977; Prigogine et Stengers, 1979).

The skarns are rocks that are typically in the class of such systems; they result from the chemical transformation of rocks by the operation of an aqueous fluid that percolates (diffusion may play a local role) through them and is in strong disequilibrium with them (e.g. Korzhinskii, 1970; Burt, 1972; Fonteilles, 1978; Guy, 1979 and so on).

They often show a peculiar spatial organization constituted by a series of zones ABCD and so on, with sharp limits, that develop at the expense of the starting material (fig.1). This "normal" metasomatic zonation has been studied by the authors we have mentioned; it is not the one we will deal here with directly, although its features be in themselves noticeable.

More exceptionally another type of zonation is to be seen: it is constituted by repeated "strata" ABAB and so on of two different groups of minerals, forming rocks developing in the same way by a chemical transformation.

This is the type of zonation we will consider here: it has not been studied by the previous authors and does not seem at first look to have an evident explanation in the framework of the already proposed models.

We will begin to give some elements of description of such examples taken partly from bibliography and partly from personal observations. We will then indicate qualitatively the prominent points of similarity, and upon which our opinion is founded, between the context of skarn formation and that where dissipative structures are likely to appear, so as to give a preliminary interpretation of the recurrent zonation.

1. DESCRIPTION OF SOME RECURRENT ALTERNATIONS OBSERVED IN SKARNS.

Descriptions of skarns where alternating strata of several minerals have been observed are not rare, and some of them have been given at the beginning of the century. We will describe here skarns developing on homogeneous starting materials.

More generally when the transformation operates on rocks that initially showed alternations of different beds, the skarns also present alternations of minerals ; this is for instance the case for the skarns developing on metashales or hornfelses. Although in that case the role of the primary heterogeneities may not be the sole, we don't examine at present this kind of rocks, but as we have said only those which are formed at the expense of homogeneous materials, or for which the alternations are clearly independant of the starting material. This explains the word "certain" in the title of this paper.

Let us enlarge a little on one of them, made by A.Knopf in 1908, on the tin skarns of the Seward Peninsula, Alaska. These develop in a Paleozoic sedimentary sequence, in the vicinity of inferred Mesozoic granitic intrusions. They are mainly constituted of massive garnet and idocrase rocks (with fluorite, calcite, magnetite, pyroxene, hornblende and plagioclase more or less accessory) that cross-cut the calcareous beds of the sequence.

The recurrent alternations may be observed at the border of the previous skarns, on the marble's side, in orbicular structures and veins (fig.2a,b,c).

The veins are the extension of the skarns in the marbles; they show alternating black and white strips, of millimetric thickness, and that appear in relief because of the differential meteoritic weathering; the direction of those strips is parallel to that of the vein and independent of the lithology of the marble.

The orbicular structures have a more or less spheroidal shape like onion skins and show the same type of alternations as for the veins. They develop in the marbles that are sometimes to be found in the core of some of them, in places where the geometry of the veins is more complicated.

The white strips are constituted of fluorite, with possible calcic plagioclase, the black ones of magnetite, hornblende and idocrase with accessory garnet, pyroxene and fluorite (in thin section, according to Knopf, the strips are less distinct than macroscopically). More rarely, strips of garnet + pyroxene + fluorite alternating with magnetite are to be seen.

The geometric connection (fig.2c) between the veins and the orbicular structures is noticed and an explanation for their genesis that we can take for our own is proposed: all these rocks, including the massive skarns of which they are an extension, have been made by fluids emanating from the nearby granites and infiltrating by pression in veinlets within the calcareous wall-rock. An intense metasomatic action produced the observed minerals and the very formation of the alternations is to be understood in such a context.

Fig.1

Example of a normal metasomatic zonation, with sharp limits, observed at Costabonne (Pyrénées, France):

Dolomite / Association calcite + forsterite / Diopside
 Diopside (P) forms veins in a rock now mainly constituted of an association of calcite and forsterite (C) within which are remnants of dolomite (D).
 (B.Guy, 1979, fig.5b).

Fig.2a

A.Knopf (1908), pl.IV-C.

Orbicular structure with concentric black and white bands of millimetric thickness.

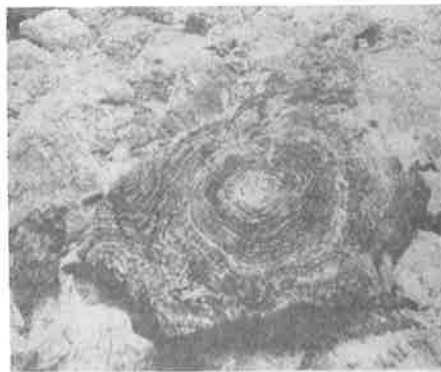
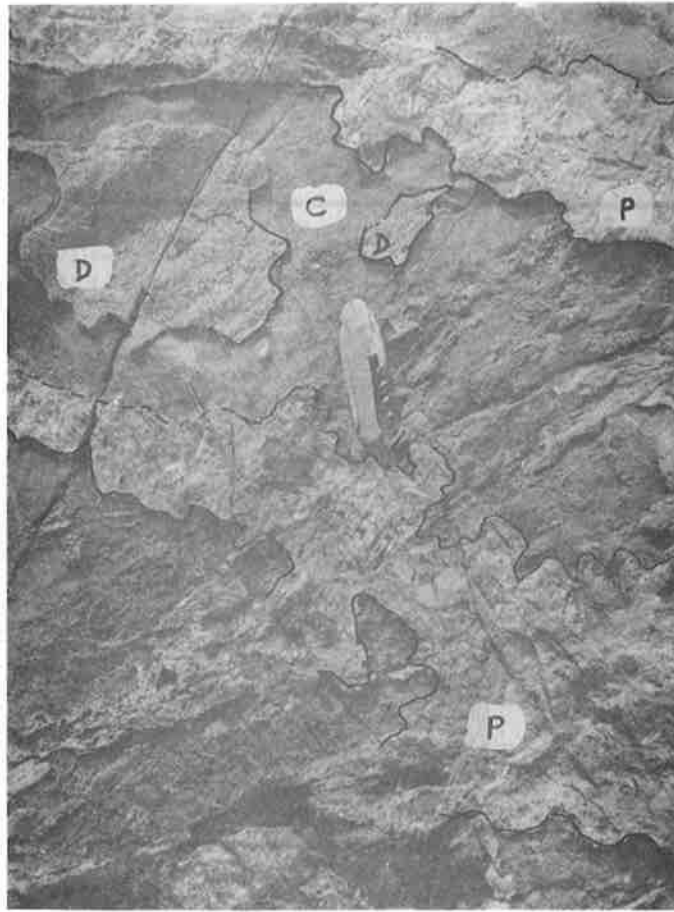
The light coloured bands consist of mutual intergrowths of fluorite and plagioclase; the dark bands consist of fluorite with hornblende and/or vesuvianite and commonly some magnetite.

The maximum diameter is of about 10 to 15 centimeters.

Fig.2b

A.Knopf (1908), pl.VII-B.

"Surface exposure showing occurrence of fluorite-silicate rock adjoining veinlets in limestone". The width of the main vein is 20 to 30 centimeters.



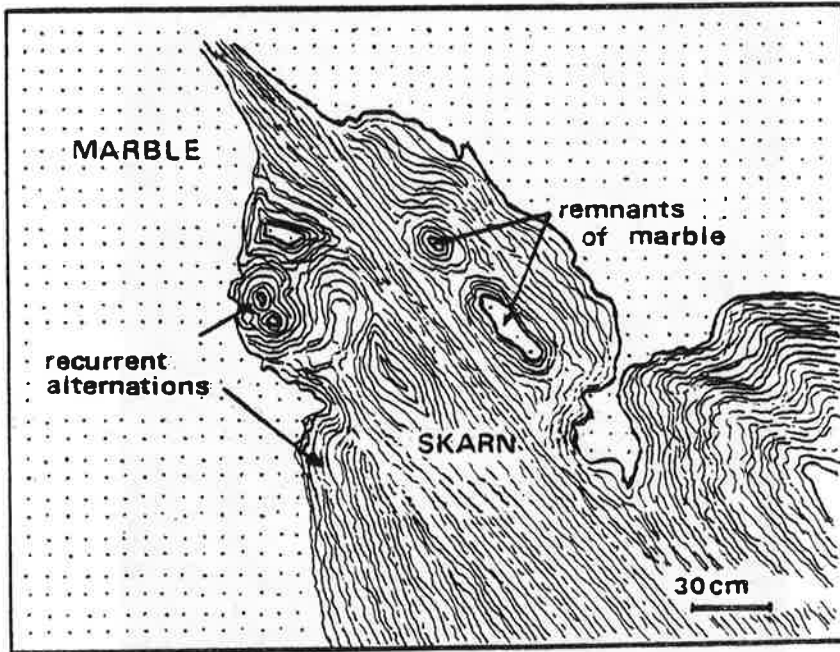


Fig.2c

Drawing, after the photographs given in A.Knopf (1908), particularly that of pl.VI-B: "orbules in marble matrix; showing mode of origin".

Knopf does not go further and points out the analogy with the rings described by the chemist Liesegang (fig.3a,b) where the role of diffusion has been established (refer to the books written in 1907 and 1913 by this last person).

Other descriptions are reported in the literature: Trüstedt (1907) and Jahns (1944) describe quite similar alternations in identical contexts (skarns developing on marbles) and are led to roughly the same conclusions. In the latest case these are thin alternations of magnetite and silicates associated to fluorite. A petrographical observation of the ordinary non stratified skarns allows one to distinguish primary minerals such as garnet and magnetite from secondary ones, in alteration of the first ones, that are hydroxylated or fluorinated minerals. Jahns notices that, in the ribboned rocks, the proportion of "secondary" minerals is more important than in the massive rocks and suggests that their formation occurred at a well defined instant in a general trend corresponding (perhaps) to a decrease of temperature (in that case the "secondary" minerals are no longer secondary or alteration minerals as all minerals develop in the same time).

Other cases are mentioned, strictly in the same context, but we don't give here an exhaustive list. Let us mention a recent study by Askins (1975) in Australia.

At last, we observed recently ourselves such phenomena on the field: in the Empire Mine (New Mexico), at Rio Marina and Calamita (Elba Island) these are centimetric alternations of clinopyroxene (hedenbergite) and ilvaite giving beautifully stripped rocks developing within homogeneous marbles (fig.4a,b,c and d); at San Leone (Sardinia) the clear bands of andradite and dark ones of magnetite + quartz are particularly spectacular (fig.5a,b,c,d); at Costabonne (Pyrenees, France) talc draws thin parallel lines within calcite in skarn veins cross-cutting dolomites; or alternations of zones with and without biotite (+ chlorite) within schists (quartz, feldspars, biotite, chlorite); these develop perpendicular to the initial lithology (Van Marcke, pers. comm., fig.6). One will find in Burt (1978), Dimanche (1974), Verkaeren (1974), Guy (1979,1980) and Van Marcke (1980) indications on these deposits. We don't give more elements of description.

2. ANALOGY WITH THE CHEMICAL DISSIPATIVE STRUCTURES, TYPE BELOUSOV-ZHABOTINSKII REACTION.

The rocks showing recurrent alternations ABAB and so on that we have described are metasomatic, as indicated at first by the geometrical relationships and the context (cross-cutting veins within marbles, connection with massive skarns of same mineralogy). If the relationships with the enclosing rocks were missing, the alternating character would perhaps be taken for sedimentary. A petrological reasoning would perhaps eliminate this interpretation.

Fig.3a and 3b

Liesegang (1907) fig.1 and 9.

Rings of silver chromate obtained by depositing a drop of silver nitrate in a mixture of gelatin and potassium bichromate.

The rings may develop on 4 cm or more.

In this paper, Liesegang describes in details the mode of operation and gives several photographs of rings, particularly some showing interferences of different systems.

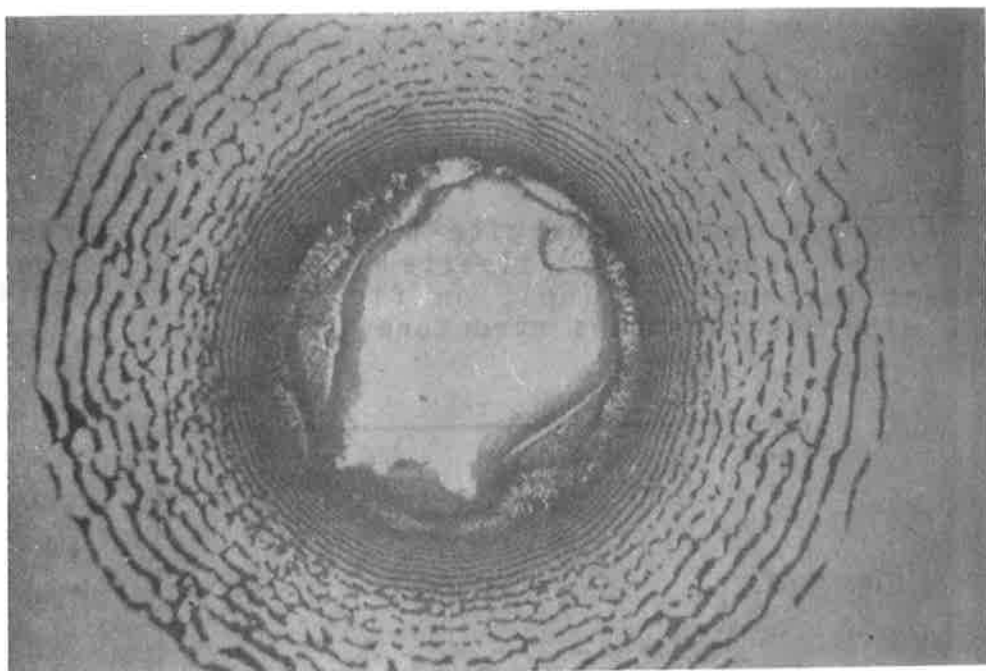
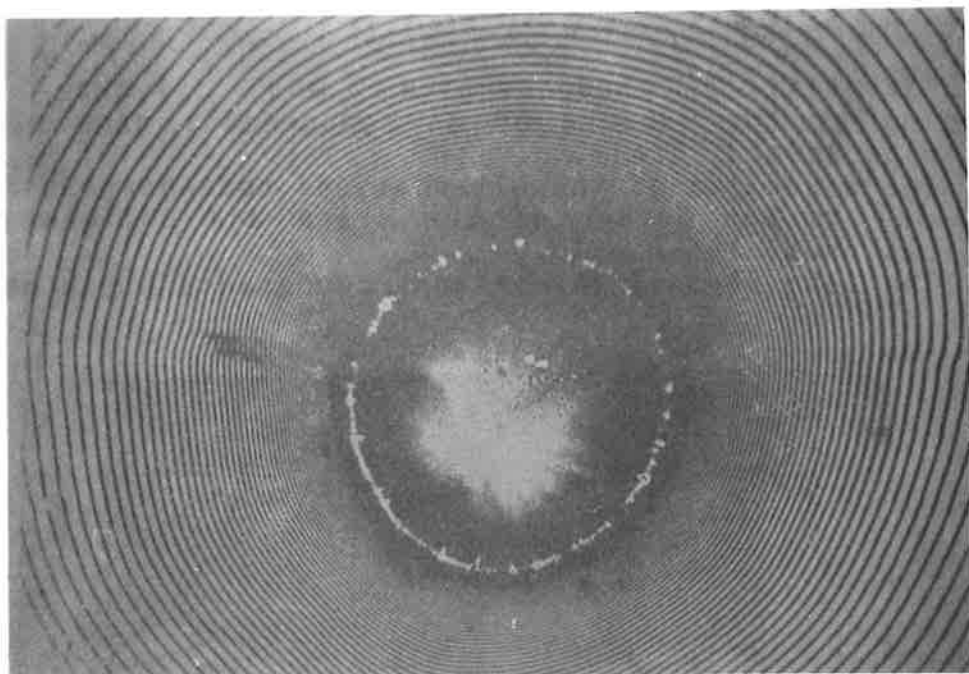
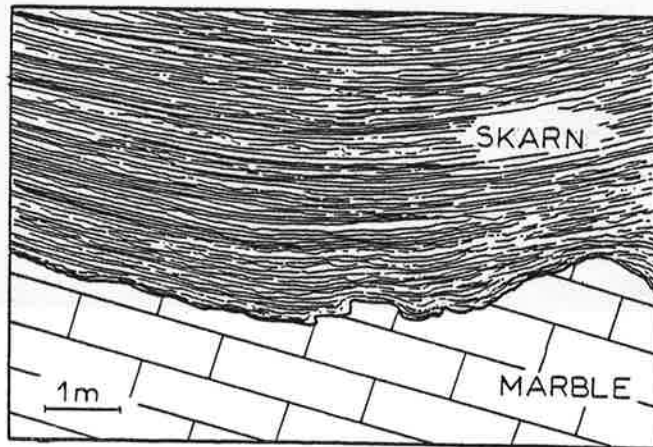


Fig.4a

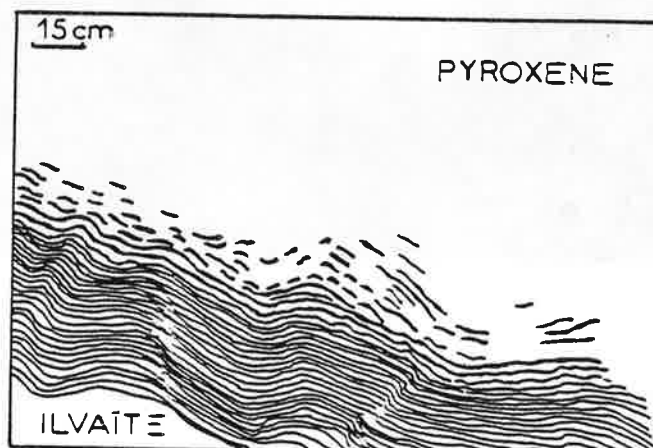
"Stratified" hedenbergite and ilvaïte skarn developing at the expense of an homogeneous marble at Rio Marina, Elba Island, Italy.

The direction of the alternations hedenbergite-ilvaïte is parallel to the border of the skarn and oblique on the stratification of the marble.

The long side of this figure represents a few meters.

Fig.4b and 4c

Alternations hedenbergite-ilvaïte at the border of a domain with predominant ilvaïte (down) and one with predominant hedenbergite (up); on fig. 4c the transition is gradual, with discontinuous structures.



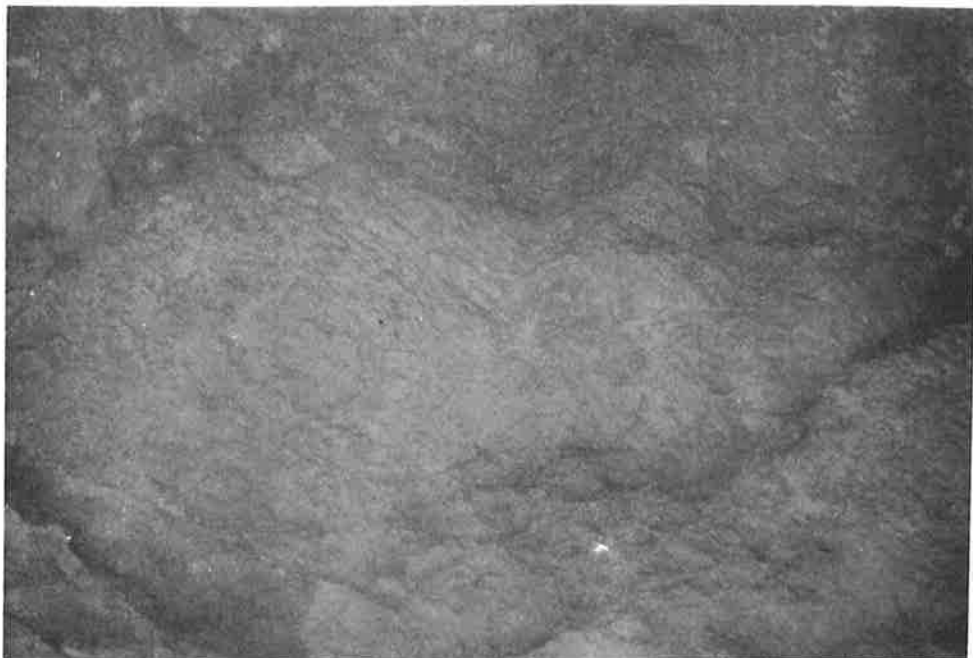
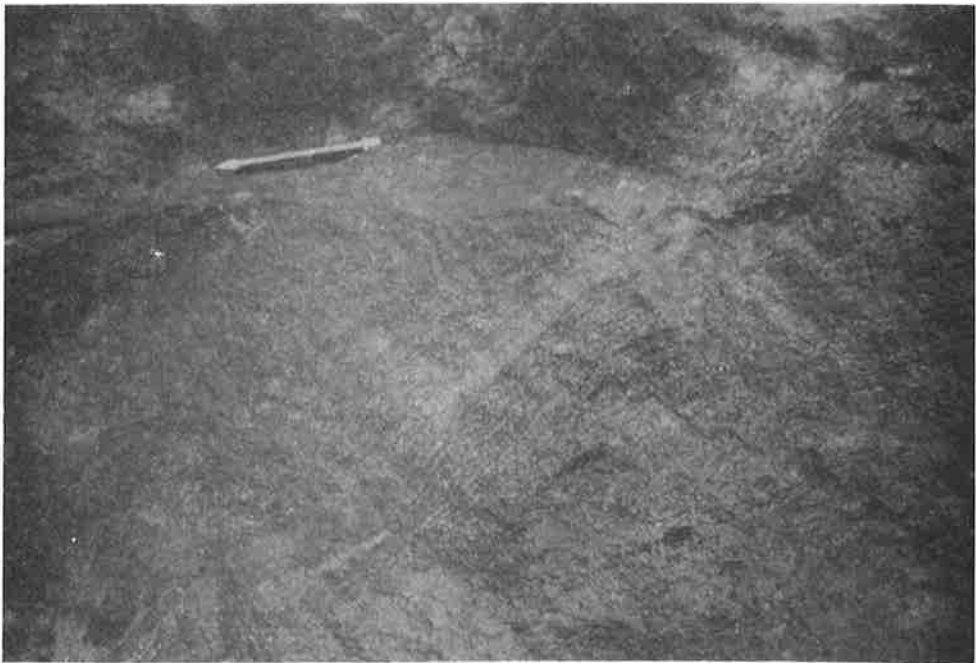
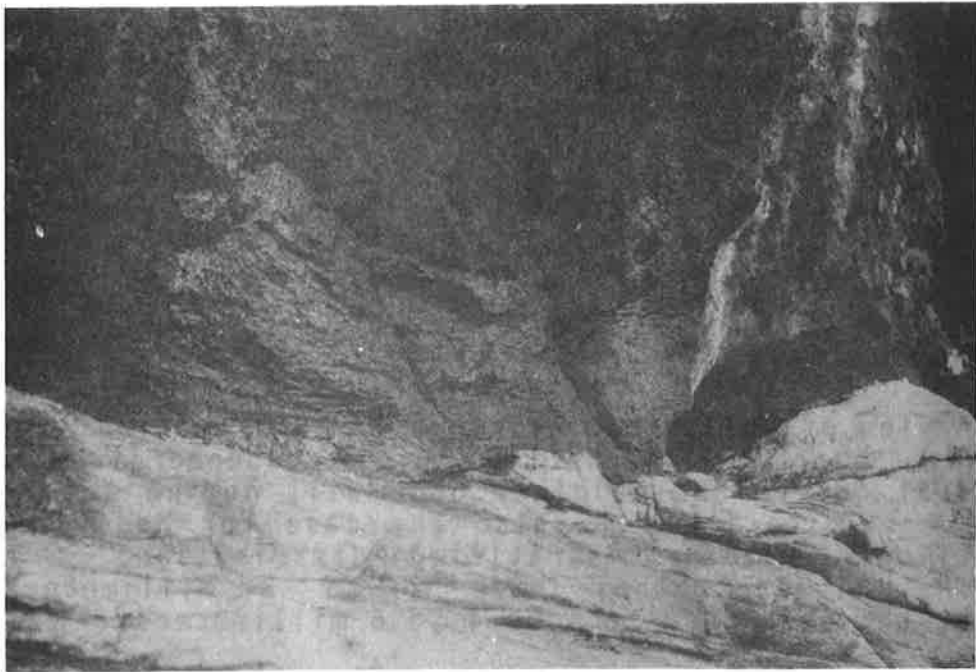


Fig.4d

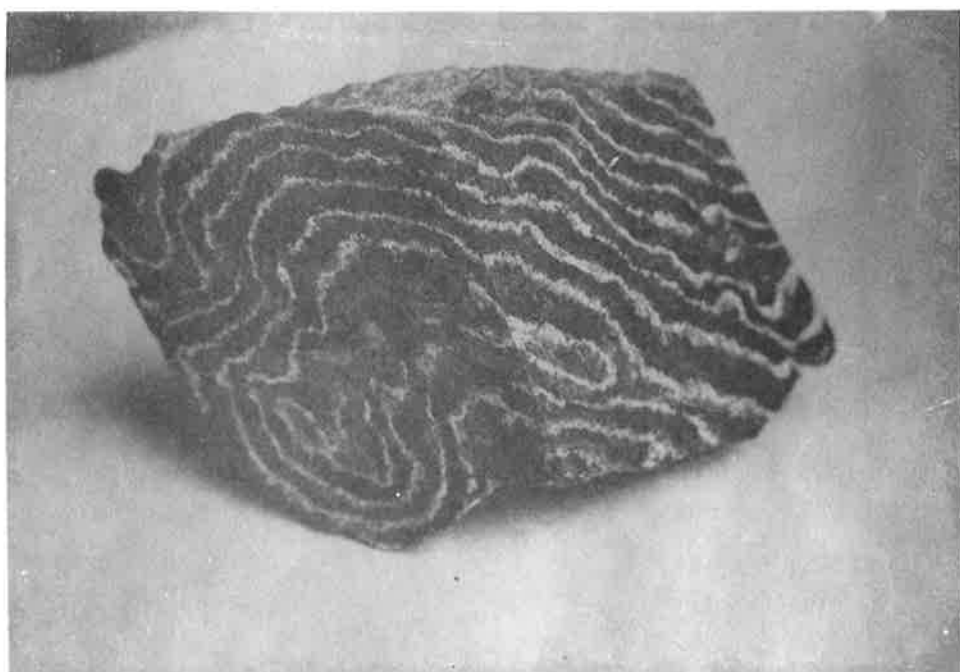
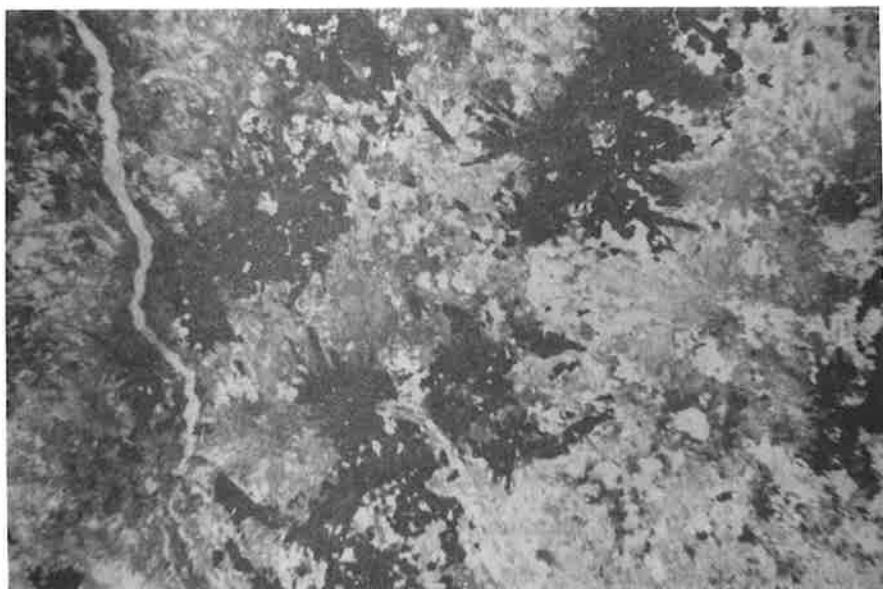
A view of the preceding rocks in thin section: ilvaïte bands (in black) alternating with hedenbergite (with interstitial quartz and calcite). One will notice the radial texture of ilvaïte (this is also the case for hedenbergite, less distinctly) within a "stratified" distribution.

The ilvaïte bands have 2 to 3 millimeters of thickness, the hedenbergite ones 4 to 6 millimeters.

Fig.5 a

Alternations of andraditic garnet (light) and magnetite + quartz (dark), San Leone, Sardinia.

The andradite bands are 1-2 mm thick and the magnetite + quartz ones 5 to 8 mm.



FIGURES 5 b, c and d

Alternations of andraditic garnet (light) and magnetite + quartz (dark), San
Leone, Sardinia.

The andradite bands are 1-2 mm thick and the magnetite + quartz bands 5 to
8 mm.

Figure 5 d is a view in thin section.

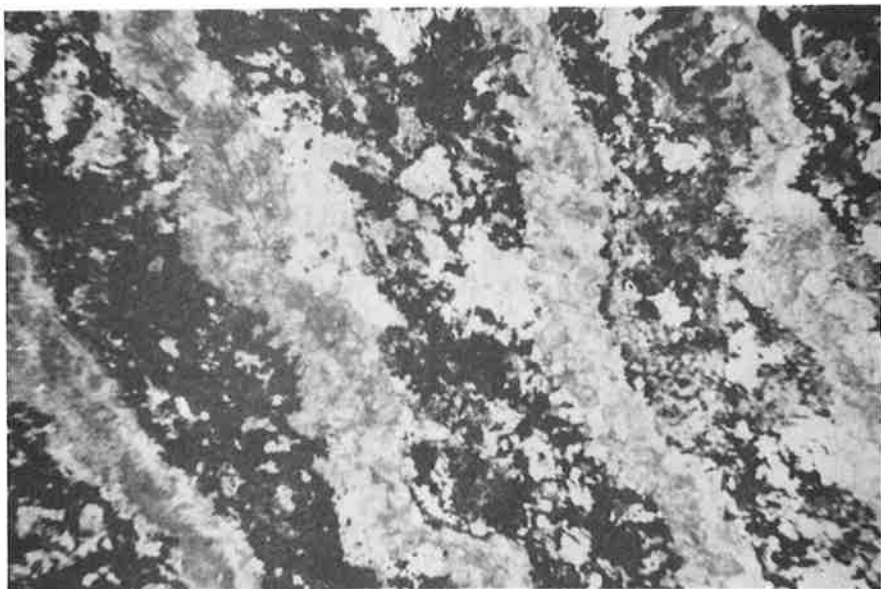
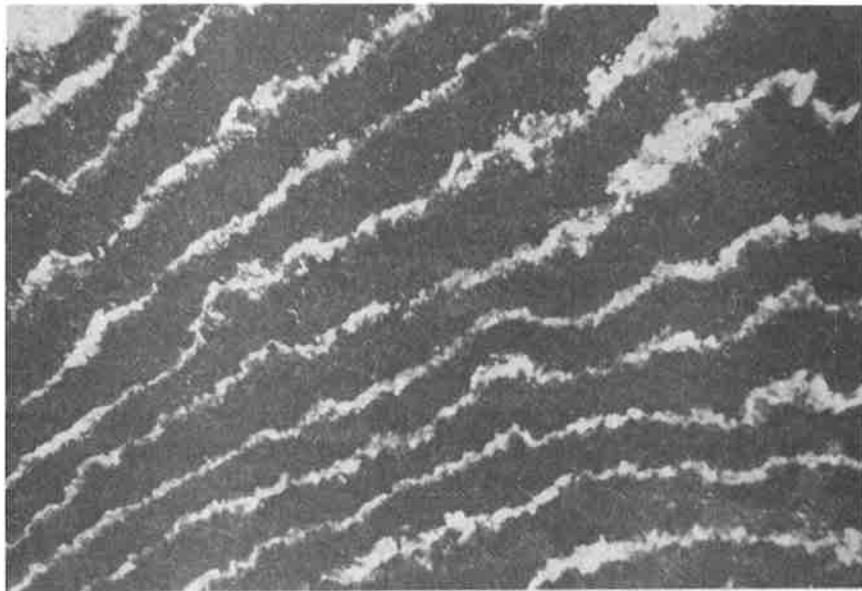
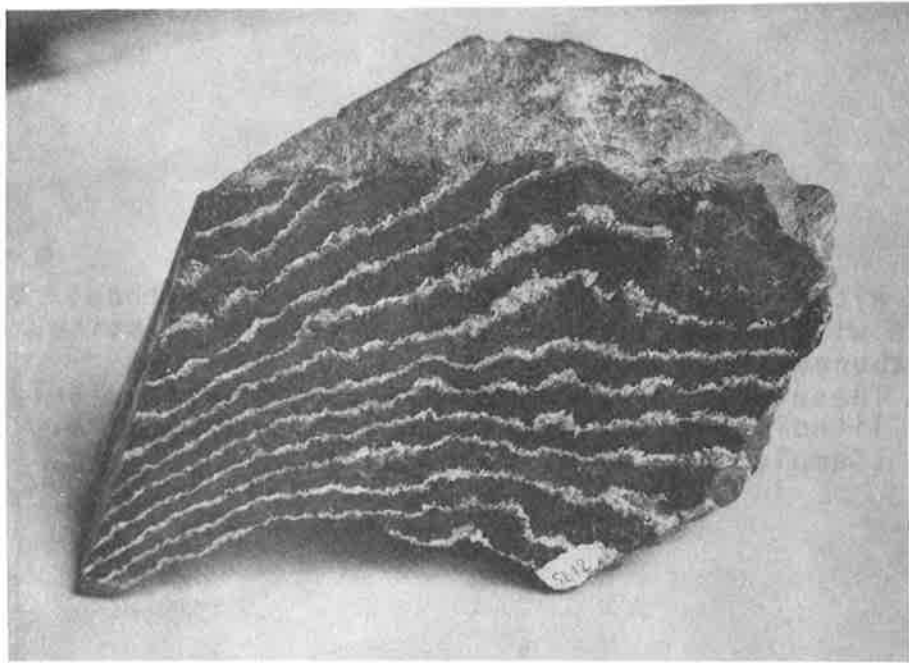


Fig.6

Alternations of zones with and without biotite + chlorite within schists (quartz, feldspars, biotite, chlorite) at Costabonne (Pyrenees, France).

These alternations develop perpendicularly to the initial lithology that is still recognizable here.
(Sample lent by G.Van Marcke).

Fig.7

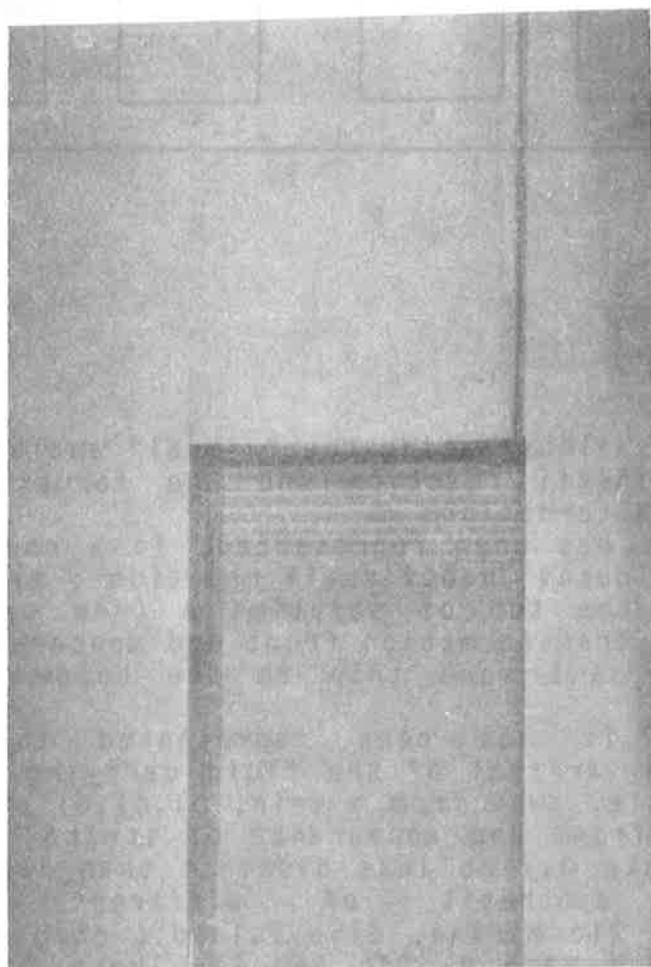
Dissipative structure for the Belousov-Zhabotinskii reaction with boundary conditions similar to those that may be prevalent in skarns (see text). Experiment made by M. Cournil, Ecole des Mines, St Etienne. The test tube is about 3 cm wide.

The reaction of Belousov-Zhabotinskii is basically a reaction of oxydation of the malonic acid by alkaline (Na or K) bromates, in the presence of cerium ions.

"In 1958 B.P.Belousov discovered that this reaction does not proceed to equilibrium methodically and uniformly but rather oscillates in time (for homogeneous medium); A.M.Zhabotinskii followed up on Belousov's original observations and in 1964 his first investigations appeared in the russian journal Biofizika" (Tyson, 1976).

The spatial structurations have been initially reported by Büsse (1969, J.Phys.Chem.73, 750) in a medium made inhomogeneous by a concentration gradient.

Light bands (of red colour) indicating an excess of Ce^{3+} ions, are here to be seen, against a blue background (excess of Ce^{4+}).



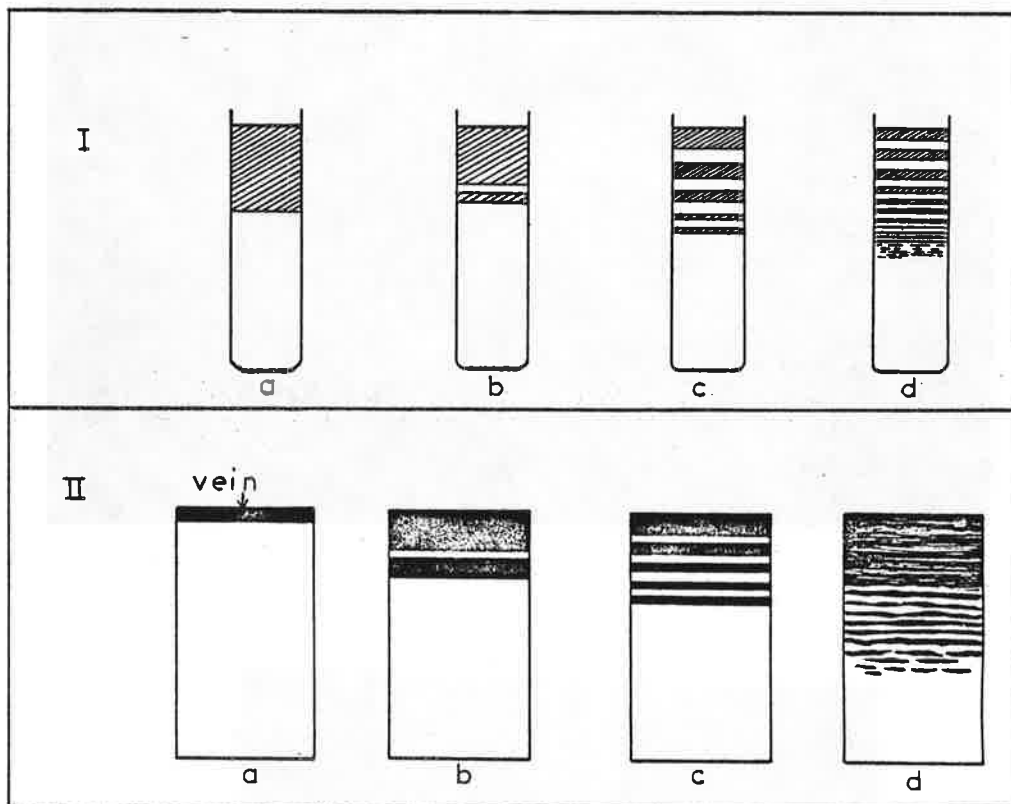


Fig. 8

Drawings illustrating the "visual" analogy between the Belousov-Zhabotinskii reaction and the formation of skarns with recurrent alternations.

In I it has been represented, in a rough way, a few steps of the Belousov Zhabotinskii reaction : a) deposition of solution B at the top of solution A (see text); b),c),d) progress of the transformation front and appearance of strata; these are more and more thin in the border region (from observations).

In II it has been represented the "geological equivalent" : a) arrival of the fluid carrying silica and so on, in the marble, away from a vein; b),c),d) progress of the skarnification front and appearance of strata. In the border region the strata may be less distinct than inside the skarn (hypothetical synthesis of different observations, particularly at Rio Marina, Elba Island); compare fig.8-I and II-d with fig.3 (a and b), 4b and 7). There is no scale for these drawings.

To explain these alternations it seems difficult to invoke a series of metasomatic flows or a chemical oscillation of the source : that would lead to an impossible scenario or one with inextricable complexity. Let us notice moreover that the sporadic existence of the alternations at the scale of one deposit precludes this hypothesis (fact underlined by P.Sonnet, pers.comm.). The understanding of such rocks must rather be founded on a single phenomenon . We are somewhat in the situation of Korzhinskii facing the zonations (non recurrent) of skarns, he who showed that these could be synchronous, in the course of a single phenomenon.

Now it happens that in the recent chemical and thermodynamical litterature have been described and studied such structures having in the same time the features of alternation and overall unity: the dissipative structures (Prigogine) .

Of course these structures were already known -we have quoted the Liesegang rings and there are many others- but the spirit in which they are studied at present is deeply new and that is what we will underline here.

Without detailing the subjacent formalism, we will see that the analogy is very narrow : among the numerous structures described in various classes of phenomena, we will deal with those observed in chemical kinetics, that are produced by coupled chemical reactions, in competition with transport (diffusion or convection); and that is well the case for the metasomatism of marbles away from the cross-cutting veins.

The very qualitative analogy between the Belousov-Zhabotinskii reaction (fig.7) (cf. the references given above, and Tyson, 1976) which has been analysed as a typical one giving dissipative structures, and the alternations observed in the skarns, is particularly striking. In both cases indeed (fig.8):

a) there is a competition between two environments : the enclosing marble and the fluid flowing in the vein in the case of skarns; the solution contained in the test-tube and the other deposited at its top, in the case of the Belousov-Zhabotinskii reaction (following the mode of operation given by Field, 1972 -this experiment has been realised in front of us by M.Cournil- the first solution contains malonic and sulfuric acid and potassium bromate, and the second one ceric sulfate).

The boundary conditions bearing on the antagonist media are the same, the parameters defining those media being supposed to be constant at the extremities; this must be more valid in the case of the skarns, because of the renewal of the fluid flowing in the vein, than in the laboratory experiment.

b) components are transported from one medium to the other, and by chemical reaction, make new products appear, in a situation of overall disequilibrium. In the first case skarns are made at the expense of the marbles ; in the second, an oxydation front moves in a reduced medium (this may be seen by the colored indicator : the solution in the tube is colored in blue, the one deposited in red).

Let us notice that the spatial dissipative structures of the Belousov-Zhabotinskii reaction are made in a fluid medium, whereas, in the geological examples, the reactions involve a rock and its solid phases on one side and a fluid on the other. The connection between the concentrations of the components in the solid and in the fluid through ^{local} local equilibrium may help us to do similar reasonings in both cases. Besides, let us mention that structurations have been observed too in heterogeneous reactions solid-gaz (oxydation of metals: Bertrand, 1979, Chaix et Bertrand, 1980).

c) the new products are distributed in alternating strata, behind the front (more or less sharp) of transformation : in skarns we have described the parallel bands of minerals in groups ABAB and so on (silicates, oxydes... combining the elements brought in by the fluid -Si, Al, Fe, F and so on- to the Ca of the marble).

In the Belousov-Zhabotinskii reaction, thin red and blue strata appear (they correspond to the states Ce^{3+} and Ce^{4+} of cerium in relation with the formation of carbonic anhydride and dibromo-acetic acid, and bromo- and dibromo-malonic acid).

We don't go further in analysing the phenomena ; let us underline in brief the broad similarity of the contexts and mechanisms for these two examples, mainly the association of chemical reactions with transport.

3. DISCUSSION.

The conditions previously stated (competition of chemical reactions with transport) and that seem necessary for the appearance of structures are not sufficient. For the phenomenon which produces the recurrent alternations more generally produces zonations that are not repeated, and in skarns the same minerals are involved in both types of zonations.

The exceptional and somewhat paradoxal existence of these structures must thus be set in the general problem of the formation of skarns : they are a particular solution, in critical conditions that are to be defined, of a problem for which the skarns without recurrent strata are the most common solution; on the contrary, the previous authors rather imagined clever, but very particular mechanisms -why are there non stratified skarns then?- ; see for instance Salvinien, 1947, in a paper which contains an important bibliography on the subject of oscillating reactions and Liesegang rings. The advantage of such explanations is perhaps to give us a visualization of what occurs, though not explaining why *with respect to non recurrent behaviours.*

On this matter, the analogy we have proposed in section 2 will give a new approach to the problem: we can examine the question by using the theoretical concepts elaborated around the dissipative structures and that constitute the Non Linear Thermodynamics of Irreversible Processes (see for instance Glansdorff et Prigogine, 1971 : Structure, Stabilité et Fluctuations).

We must study the formation of skarns in the same spirit: not before this analysis will be made, will the parallel we propose be really demonstrated. In the following lines and in Section 4 we will indicate possible non-linearities (the effect of the surfaces on crystal growth; the nonlinearity effect of the isotherm on the diffusion term); let us make some additional comments.

a) It is known that the problem of the appearance of structures is that of the loss of stability of the "ordinary" evolution of the system, at the proximity of some critical point; the stability being expressed with regard to the fluctuations of the different parameters that define the system.

The genesis of skarns usually takes place along an evolution of the physical conditions (for instance a decrease of temperature) and/or chemical conditions (composition of the fluid); then it is perhaps a critical combination bearing for instance on temperature and composition that is responsible for the "bifurcation" of the skarns toward a periodic solution (cf. the Hopf bifurcation, Hopf, 1942).

Besides this is already suggested by the field observations (refer to the remarks of Jahns quoted in 1.) : the situation indeed seems to be such that the two phases -or groups of phases- that are created in the alternation ABAB, for instance pyroxene and ilvaïte at Rio Marina, or andradite and the association magnetite + quartz at San Leone (cf.1.) appear as "equivalent" from a chemical point of view.

Usually this is not the case and, in the evolution of a skarn, the minerals that are found in such an association, are met one after the other in time (or in space), the second in alteration of the first (ilvaïte in alteration of hedenbergite, or magnetite + quartz in alteration of andradite).

We may then infer here that the fluid that makes these associated minerals at the expense of the marble has the concentrations of its components fixed at the proximity of the equilibrium point of the two phases (or groups of phases) at the given temperature.

Its fluctuations around this critical concentration, as well as those produced by the different phenomena that occur, may make the system oscillate from one phase to the other -this is instability-: we are actually led to consider the problem of the stability, with respect to the fluctuations of the parameters, of a spatial distribution of minerals, in the course of a phenomenon coupling chemical reactions and transport.

The ordinary skarns themselves, showing non recurrent alternations, are stable with respect to such fluctuations.

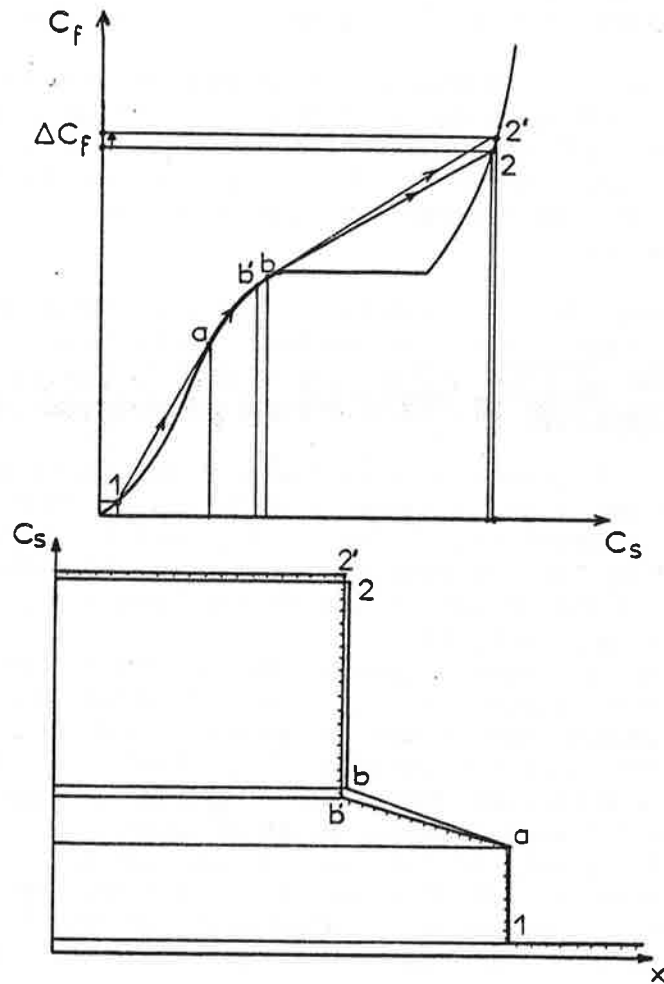


Fig.9 Illustration in (C_f, C_s) diagrams of the questions relating to stability.

9a. Stability of a metasomatic column in the case when the boundary concentrations c_1 and c_2 are far from the equilibrium level of the two phases: on the isotherm (fig.9a-1) point 1 represents the starting material, point 2 the source fluid. The metasomatic column is represented on fig.a-2 : it passes through the points 1, a, b, 2. A little variation of the composition of the source fluid from 2 to 2' does not change qualitatively the column, which becomes 1-a-b'-2'.

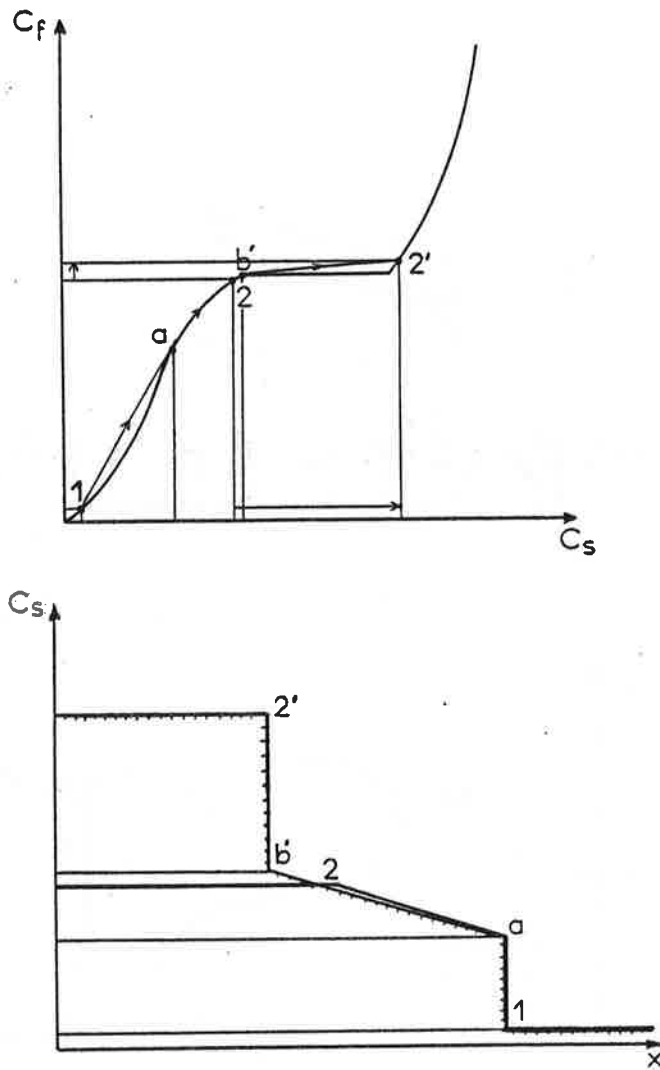


FIGURE 9B

Instability of the column in the case when c_2 is at proximity of the equilibrium 2-2': a little variation of c makes the system swing from one phase to the other and the column is qualitatively changed (new column 1-a-b'-2').

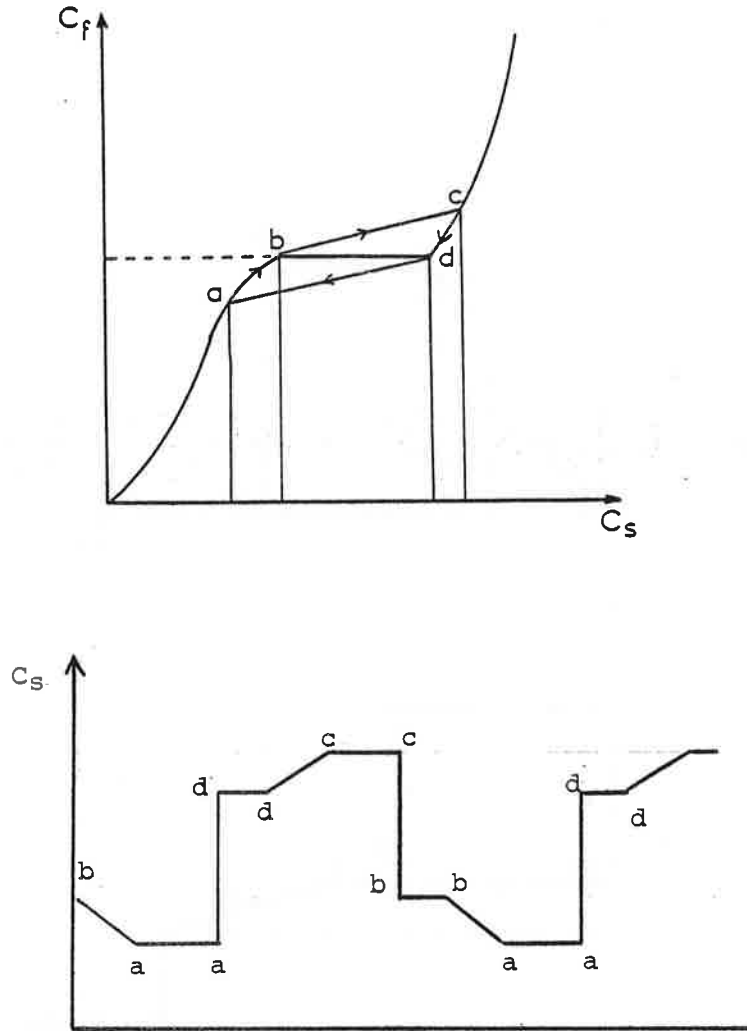


FIGURE 9C

Limit cycle illustrating the possible evolution of the system showing recurrent alternations. The concavities with opposite signs for the two phases on both sides of the b-d level (this is observed for experimental isotherms) may insure some consistency, in the sense of the speeds of advance of the compositions (Korzhinskii) in the possible limited variations of the compositions.

Other phenomena (such as nucleation barriers) are necessary to explain the apparent discontinuities in the speeds of this figure and the perennity of the different bands in the percolation system: the reasoning on the isotherm is valid only at first order.

A a whole, the velocity of the association of both phases in the percolation system is close to zero and the alternations must be nearly immobile: their onset must then be mainly due to the phenomena occurring at the first transformation front (when b and d are both developed at the expense of another starting mineral: hedenbergite and ilvaite on marble for instance) as in the model set forth in the following section. This immobility also explains the texture of the minerals associated in the banding.

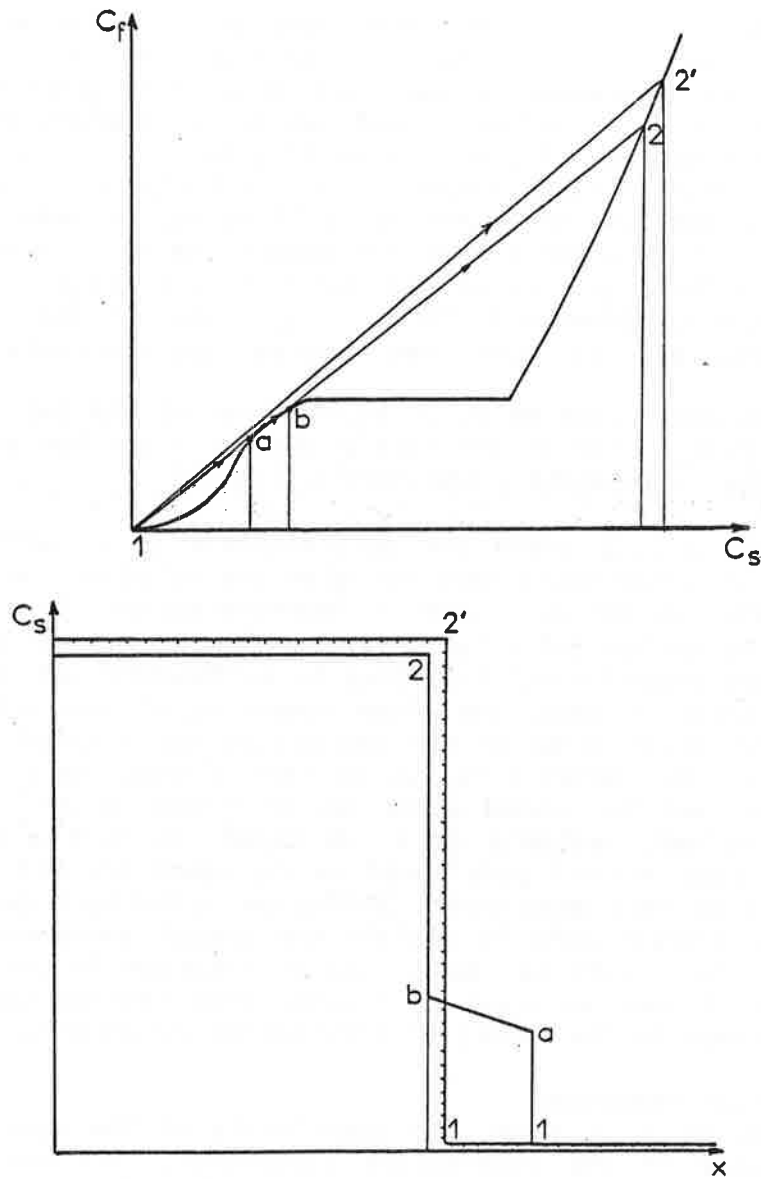


FIGURE 9D

Other type of instability caused by the tangency of the envelope to the isotherm: part 1-a-b of the zonation may or may not appear depending on the composition of the inflowing fluid 2. There is a level of this composition for which part 1-a-b of the column is unstable.

b) We can visualize the preceding considerations by using a diagram (c_f, c_s) (or isotherm: c_f is the concentration in the fluid, c_s in the solid for a one component system) such as used by Korzhinskii (1970). On such a diagram, an equilibrium between two phases appears as an horizontal level connecting two distinct curves (fig.9a,b,c,d). As long as the concentration of the incident fluid is not strictly at this level, the solution given by the russian author is still valid. We mean that the line of evolution connects the point that represents the wall rock (1) to that for the incident fluid (2) so as the curve in the (c_f, c_s) space has an appropriate concavity (downward for $c_2 < c_1$), and if the concentration c_2 or c_1 fluctuates, it does not change qualitatively the result (fig.9a).

But if we are at the point of equilibrium of the two phases we see that it is not stable, for an infinitely small fluctuation of the concentration may change qualitatively the result (fig.9b).

We are in a case where the deterministic (i.e. without fluctuations) approach of Korzhinskii does not give the solution: at the point of equilibrium of the two phases, there is indetermination since there is not a single point c_2 but an infinity, corresponding to the mixing of the two phases in various proportions. According to Korzhinskii we could say that only the first phase is made, the other remaining at the entrance of the column, since the association of the two phases has a speed equal to zero (horizontal line). But physically, as we have already told, we oscillate around that level and the second phase may be formed as well, and may move forward in the column, probably at a low speed. In such a situation the other phenomena that are not considered in the equations (in Korzhinskii's model), and that we have mentioned (diffusion, cinetics, germination and so on) may play a great role to explain the actual appearance of the two phases. Finally the result may be a kind of rotation in the plane c_f, c_s around the point 2 such as drawn on fig.9c; that reminds the limit cycle (or attractor) known in the theory of dissipative structures.

c) Chemical réactions

The chemists have shown the specificity of the reactionnal paths for the appearance of the dissipative structures, and particularly the necessity of auto-catalytic steps. We are very far of the mere writing of the reactionnal paths in the geological examples we have given. Let us mention anyway that the existence of coupled chemical reactions producing intermediate products in competition, starting from the affrontment of two compounds of constant composition -this is an essential feature of the reactions type Belousov-Zhabotinskii- is also a feature of the reactions observed in skarns.

Thus the reaction of the incident fluid F with the wall-rock A (both of them are supposed to be of constant composition) produces a series of zones usually non recurrent, B,C,D and so on that develop the one at the expense of the other, (each one appears downstream before being destroyed upstream).

d) Transport phenomena.

Two extreme mechanisms are usually distinguished for the formation of skarns : convection (or infiltration) and diffusion. In the equations proposed till now in the literature for the chemical dissipative structures, only diffusion has been taken into account. It is sure that it plays an important role, perpendicularly to the veins that cross-cut the marble (or for the orbicular structures that are made away from veins embodying marble polyedra). But convection (of a fluid in over-pressure with respect to the enclosing rocks) is likely to play a role, in order to increase the volume of the transformed rocks and allow a perennity of the structures : it maintains, by the influx of new components, the disequilibrium in a more largely open system. In these conditions, we are led to postulate a stability of the alternations with respect to the movement of the fluid itself.

e) The previous lines have shown the necessity of a "tool" able to express the stability of the skarn evolution. In appendix 10 we have written an entropy balance in the case of the local equilibrium situation: this is no longer valid here as additional terms are needed to explain the oscillations ; but this approach expresses the stability of the "ordinary" skarns: for an "ordinary" skarn some intermediate compositions may or may not be stable with regard to the fluctuations that make them appear depending on the stability condition we have written in (appendix 10). In that respect we could say that ordinary skarns, are also dissipative structures (discussion with P.Sonnet).

4. CONCLUSION.

The skarns with recurrent alternations ABAB seem to constitute a new illustration of the phenomena of spatial organization by dissipative structures , which, to our knowledge, has not yet been mentioned.

The illustration is new by the novelty of the field thus open, and this is expressed as well by the conditions of formation (300 to 500°C, 1 to 2 kb) as by the time scale (that is likely to be measured in hundreds or thousands of years, Kerrick, 1977, Guy, 1979) as by the spatial scale (these phenomena involve spectacular masses of several m³ or tens of m³) and by a somewhat complexity of the problem from the chemical point of view (heterogeneous reactions) : per contra the structures are here "petrified" and perfectly preserved, which may facilitate their study.

A quick glance at other parts of geology shows that this phenomenon is not unique: the sphaeroids of oxydes met in the meteoritic weathering of severals rocks (Fritz and Ragland, 1980, Augustithis et al., 1980) typically belong to the same metasomatic framework.

And also, with some differences, the recurrent alternations of minerals observed in pegmatites (Fersman, 1931) and in orbicular granites and diorites (Sederholm, 1928, Thomson and Giles, 1980 : these authors admit a metasomatic origin for these).

The alternations observed in the case of the solidification of magmatic rocks (Mc Birney and Noyes, 1979) or, at the scale of the mineral, the recurrent zonations in feldspars (Smith, 1974, Bottinga et al., 1966) and of garnets in skarns (Verkaeren, 1971) involve different phenomena.

4. UN MODELE POUR LES PRECIPITATIONS ALTERNANTES DE MINERAUX DANS LES ROCHES METASOMATIQUES: L'EFFET AUTOCATALYTIQUE DES SURFACES

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 299, Série II, n° 14, 1984

PÉTROLOGIE. — Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques : l'effet autocatalytique des surfaces.

Note de Jean-Jacques Gruffat et Bernard Guy, présentée par Georges Millot.

Remise le 4 juin 1984, acceptée après révision le 20 août 1984.

Les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques sont expliquées par un modèle simple où chaque minéral accélère sélectivement sa propre formation. La longueur d'onde des oscillations est en relation directe avec l'amplitude du changement chimique séparant les minéraux mis en jeu, outre la valeur des paramètres de transport et de cinétique.

PETROLOGY. — A Model for the Oscillatory Precipitations of Minerals in Metasomatic Rocks: the Autocatalytic Role of Surfaces.

The chemical transformation of rocks by pervading aqueous solutions may sometimes lead to the precipitation of minerals in the form of recurrent alternations of different "strata" [1].

The model we set forth is based on the autocatalytic role of surfaces ([13], [11]). The following conditions for the appearance of such structures must be fulfilled: two different minerals may coexist, the transport is slower than chemical kinetics and imposes the concentration of components around the equilibrium value of the two phases; each phase grows at a velocity in proportion to its concentration (autocatalytic effect).

We show semi-quantitatively how the wave-length is related to the parameters and particularly to the amplitude of the chemical change between the two minerals involved.

1. INTRODUCTION. — La transformation chimique de roches sous l'action de solutions aqueuses peut parfois conduire à des précipitations alternantes de minéraux sous la forme de strates répétées ABAB etc. [1].

Les « oscillations chimiques » sont bien connues dans le cas des changements de composition d'un même minéral, en particulier du plagioclase [2]. On connaît aussi des précipitations alternées de minéraux dans d'autres contextes géologiques, comme celui de la cristallisation des roches magmatiques [3] (voir aussi une revue d'ensemble dans [4]).

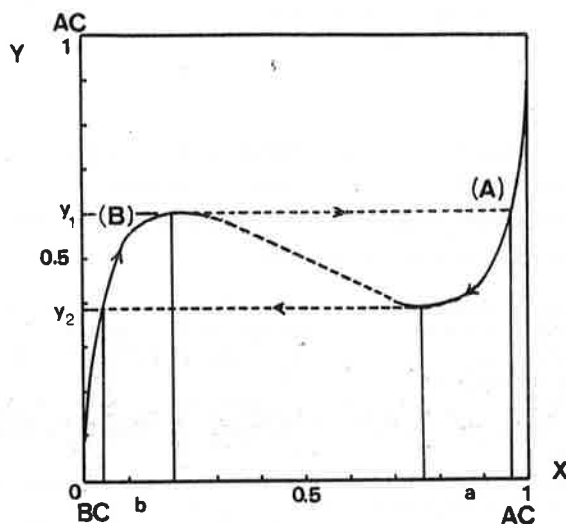
Les deux derniers cas mentionnés ont été particulièrement bien étudiés dans la littérature récente et divers modèles ont été proposés. Par contre, le premier ne l'a pas été.

Dans le présent travail, nous proposons un modèle simple pour la précipitation alternante de différents minéraux dans les roches métasomatiques et le confrontons aux modèles existants par ailleurs.

2. UN APERÇU SUR LES MODÈLES EXISTANTS. — Les modèles proposés pour expliquer les oscillations de composition dans les feldspaths reposent sur divers points : la sur-saturation de constitution ([5], [6], [7]), ou la simple sur-saturation [8], l'introduction d'un terme de retard dans les équations [9]; l'intervention de termes d'autocatalyse dans la cinétique [8], reposant en particulier sur l'effet autocatalytique d'un minéral sur sa propre formation [10]. Chaix, pour un problème relevant de l'oxydation d'alliages [11] a proposé un modèle assez semblable.

3. LE MODÈLE PROPOSÉ. — (a) *Première approche.* — Notre problème, qui met en jeu des réactions entre solides et liquides, relève au premier chef de la cinétique hétérogène : le rôle des surfaces y est fondamental ([10], [11], [12]).

Les réactions entre fluides aqueux et roches se font le plus généralement par dissolution-reprécipitation : situons nous au moment où un fluide apportant certains constituants (nous prendrons ici deux constituants A et B) a mis en solution une roche, qui contenait un autre constituant C. Plaçons nous dans le cas où deux minéraux de compositions respectives $(A_a, B_{1-a})C$ et $(A_b, B_{1-b})C$ sont susceptibles de cristalliser. L'existence de deux minéraux de ce type peut se représenter par un modèle de solution solide avec lacune de miscibilité entre a et b , ce qui correspond à une isotherme avec



Le long de l'axe des abscisses : composition des phases solides; le long de l'axe des ordonnées : composition du fluide aqueux. Voir légende détaillée dans le texte.

Abscissa: composition of the solid phases; co-ordinates: composition of the aqueous fluid. See detailed caption in text.

double changement de concavité comme sur la figure. Outre le cas des solutions solides, la coexistence de deux ou plusieurs phases solides différentes en équilibre avec un même fluide est un fait fréquent qui peut se représenter par une généralisation du diagramme du type de celui de la figure ([17], [18]). La composition du fluide en équilibre est définie ici simplement par les fractions molaires y et $1-y$ de A et B. Pour le solide, la composition peut varier dans des intervalles plus ou moins larges suivant les cas et est mesurée par la fraction molaire x de A dans le solide. Sur l'isotherme $y=f(x)$, il y a ici un domaine (plus ou moins étendu) de composition de la solution correspondant à la stabilité de deux solides possibles, nous gardons les parties métastables.

Nous considérerons enfin que le régime de transport n'impose pas de façon instantanée la valeur de y dans le fluide et que le problème repose donc d'abord sur la cinétique locale. Nous nous écartons de l'hypothèse d'équilibre local du type de celle admise dans [16].

Si l'on considère alors que chaque minéral catalyse sélectivement sa propre formation, on voit, en partant par exemple de la branche (A) que l'on précipite le premier minéral tandis que le fluide s'appauvrit en le constituant A, jusqu'à ce qu'on soit obligé de passer sur l'autre branche (B) : c'est alors le deuxième minéral qui se forme le plus vite, jusqu'à ce que le fluide soit trop appauvri en B; on repart alors sur l'autre branche, dans la mesure où le transport et les réactions de dissolution du substrat continuent de mettre localement à disposition les constituants, et ainsi de suite. Nous voyons que nous pouvons par ce modèle simple expliquer l'apparition de précipitations alternées.

(b) *Expression de la cinétique.* — En référence au modèle de Temkin [13] repris dans [11], nous pouvons écrire plusieurs types de réactions de précipitation : ainsi, en reprenant les notations précédentes, le pôle AC peut précipiter soit sur du AC déjà présent [réaction (1)] soit sur du BC [réaction (2)]; de même BC peut précipiter soit sur du BC [réaction (3)] soit sur du AC [réaction (4)]; on exprimera le caractère autocatalytique des réactions en disant que la précipitation de AC sur du AC est beaucoup plus rapide que

la précipitation de AC sur du BC, et de même pour BC. Ceci peut s'exprimer par les vitesses des réactions suivantes :

$$\begin{aligned} (1) \quad & v_1 = k_1 xy, \\ (2) \quad & v_2 = k_2 y (1-x) e^{-n_1(1-x)}, \\ (3) \quad & v_3 = k_3 (1-x)(1-y), \\ (4) \quad & v_4 = k_4 x(1-y) e^{-n_2x}, \end{aligned}$$

où les k_i sont des constantes de vitesses et les termes en exponentielles traduisent (de façon inhibitrice, ce qui est équivalent) l'effet indiqué. Le constituant C n'intervient pas dans la cinétique et est supposé en quantité constante.

Nous nous situons dans un repère mobile lié à la surface du nouveau solide : sur celle-ci la composition en AC par exemple ne peut changer que par le jeu des précipitations croisées des réactions (2) et (4). Nous nous plaçons en régime quasi stationnaire (que nous supposons exister) pour lequel on a $v_2 = v_4$. Ceci nous donne alors la relation : $(1-y)/y = K \cdot (1-x)/x \cdot e^{mx}$, où $K = k_2/k_4 e^{-n_1}$ et $m = n_1 + n_2$. Cette relation peut aussi s'écrire : $y = x/(K(1-x)e^{mx}) + x$.

Pour $m > 4$, cette loi $y = g(x)$ a la forme de la courbe de la figure (nous ne discuterons pas ici la similitude entre $g(x)$ donnée par cette approche cinétique et $f(x)$ des solutions régulières par exemple, voir aussi [14]). La courbe $g(x)$ est représentée ici (fig.) pour $m = 6$ ($n_1 = n_2 = 3$) et $k_2/k_4 = 1$. Sur la branche (A) on vérifie que v_1 est bien supérieure à toutes les autres vitesses, tandis que sur l'autre branche c'est v_3 qui domine. On obtient de cette façon un cycle limite tel que celui commenté précédemment.

Si l'on suppose que la longueur molaire des minéraux est indépendante de la concentration et égale à h , l'épaisseur de la « strate » correspondant à l'arche (A) est donnée par l'intégrale :

$$I = \int h (v_1 + v_2 + v_3 + v_4) dt,$$

où t est le temps, l'intégration étant faite sur toute l'arche (A) (en considérant de plus une porosité de la roche négligeable).

(c) *Ordres de grandeurs des longueurs d'ondes.* — Pour calculer l'intégrale précédente, il faut ajouter au modèle cinétique un modèle sur le transport des constituants. De façon approchée nous pouvons en tirer cependant des renseignements intéressants. Supposons par exemple que l'on amène les constituants au taux j constant : sur la branche où v_1 domine on a la relation simple entre $dy - y$ est une fraction molaire — et dt :

$$dy/dt = j - v_1.$$

Une valeur approchée de l'intégrale est :

$$I = \int_{y_1}^{y_2} \frac{h v_1}{j - v_1} dy.$$

Des calculs montrent que cette intégrale est en première approximation proportionnelle à $(m-4)^{1/2}$, le facteur de proportionnalité valant $h k_1 xy / (j - k_1 xy)$ qui est en gros constant pour chaque arche. On voit ainsi très simplement que l'effet autocatalytique exprimé par

le paramètre m joue de façon proportionnelle sur la longueur d'onde des oscillations. Ainsi dans le cas où l'on a seulement à faire à de petites différences de comportement entre les deux pôles de la solution solide on aura une longueur d'onde bien inférieure au cas où la variation de composition sera plus importante et correspondra à des minéraux de structures différentes. C'est ce qui est observé dans la nature : les oscillations de compositions d'un même minéral ont des longueurs d'onde en général de la dizaine ou centaine de microns (outre les plagioclases, un des auteurs a observé des oscillations de composition du même type dans des minéraux de skarns comme grenat et épidote) alors que les longueurs d'onde des alternances de différents minéraux sont en général de l'ordre du centimètre (voir les exemples cités dans [1]).

(d) *Rôle bifurcant des phénomènes de transport.* — L'intégrale définie plus haut montre aussi simplement le rôle du transport sur la longueur d'onde de l'oscillation : si j est très faible devant le terme cinétique, on a une oscillation de longueur d'onde constante et en relation directe avec m et les paramètres cinétiques. Mais si j augmente, on voit que I diminue. A la limite pour un transport suffisamment efficace il n'y a pas d'oscillation possible et l'on retrouve alors un modèle d'équilibre local tel que celui de Korzhinskii ([15], [16]). On voit au total que c'est une relation critique entre les paramètres cinétiques et de transport qui est responsable de la possible apparition d'oscillations; un effet d'échelle se cache aussi là; il faut en outre que les concentrations des constituants à la source soient fixées au voisinage de l'équilibre des deux phases (cf. l'analyse proposée dans [1]).

3. COMMENTAIRES ADDITIONNELS ET CONCLUSIONS. — Nous avons dans ce travail utilisé des ingrédients relativement simples et généraux que sont les isothermes non idéaux ou la simple coexistence de plusieurs phases solides et l'effet autocatalytique des surfaces et montré dans quelles situations pouvaient apparaître des précipitations alternantes.

Dans les skarns, on observe généralement des alternances récurrentes de minéraux dans des zones où le transport par percolation est d'importance réduite ou a dû l'être (attaque par diffusion de blocs entourés de tous côtés par des fractures, ou en bordure de veines; frontière entre deux zones métasomatiques dans des skarns très épais, etc.). Dans le domaine des altérations superficielles, une cinétique lente a le même rôle favorisant : les « sphéroides » d'oxydes sont très fréquents.

Ce travail a bénéficié d'un financement du C.N.R.S. (A.T.P. Géochimie).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] B. GUY, *Comptes rendus*, 292, série II, 1981, p. 413-416.
- [2] J. V. SMITH, *Feldspar Minerals*, 2, Springer-Verlag, 1974, p. 207-247.
- [3] A. R. MCBIRNEY et R. M. NOYES, *J. Petrol.*, 20, n° 3, 1979, p. 487-554.
- [4] E. MERINO, *Survey of Geochemical Self-patterning Phenomena, Chemical Instabilities*, G. NICOLIS et J. S. TURNER éd., Reidel Publishing Co., 1984.
- [5] Y. BOTTINGA, A. KUDO et D. WEILL, *Amer. Miner.*, 51, 1966, p. 792-806.
- [6] J. A. VANCE, *Am. J. Sc.*, 260, 1962, p. 746-760.
- [7] D. F. SIBLEY, T. A. VOGEL, B. M. WALKER et G. BYERLY, *Am. J. Sc.*, 276, 1976, p. 275-284.
- [8] R. C. FISHER et A. C. LASAGA, *Irreversible Thermodynamics in Petrology, Reviews in Mineralogy*, 8, *Miner. Soc. Amer.*, 1981, p. 171-209.
- [9] C. J. ALLÈGRE, A. PROVOST et C. JAUPART, *Nature*, 294, 1981, p. 223-228.
- [10] C. S. HAASE, J. CHADAM, D. FEINN et P. ORTOLEVA, *Science*, 209, 1980, p. 272-274.
- [11] J. M. CHAIX, *Thèse Doct.*, Univ. Dijon, 1983, 190 p., annexes 33 p.
- [12] J. P. BARD, *Microtexture des roches magmatiques et métamorphiques*, Masson, 1980, 192 p.
- [13] M. SLIN'KO et M. SLIN'KO, *Catal. Rev. Sc. Eng.*, 17, (1), 1978, p. 119-153.
- [14] LI RU SHENG, *Thèse Doct.*, Univ. libre de Bruxelles, 1981, 230 p.
- [15] B. GUY, *Bull. Minér.*, 107, 1984, p. 93-105.
- [16] D. S. KORZHINSKII, *Theory of Metasomatic Zoning*, Clarendon Press, Oxford, 1970, 162 p.
- [17] J. T. IYAMA, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 89, 1966, p. 442-454.
- [18] E. UCHIDA, *Thesis*, Univ. Tokyo, 1979 (non publié).

5. PRECISIONS

A la suite de questions de M. Fontelles, il importe de souligner l'originalité des textures vues au microscope pour les roches montrant des précipitations oscillantes. Les minéraux (ou groupes de minéraux) mis en jeu dans une alternance ABAB sont juxtaposés sans que l'on puisse voir ni un développement de A sur B ni un développement de B sur A.

On pourra se reporter aux exemples des figures 4d, 5d et 6 du texte de la section 3 et qui montrent respectivement des alternances ilvaite / hedenbergite, andradite / magnétite + quartz et chlorite + biotite / absence de chlorite et biotite.

Ces observations ne paraissent pas compatibles avec l'idée d'un développement tardif d'un des deux minéraux dans une géométrie guidée par la texture du premier minéral: cela aurait pu être le cas par exemple de l'ilvaite altérant une hedenbergite qui aurait initialement poussé en gerbes successives dessinant dès le départ des bandes plus ou moins régulières, comme cela peut s'observer parfois; l'ilvaite poussant à partir des frontières entre les bandes peut alors donner une structure grossièrement répétitive. Dans les cas où cela se produit, les textures sont nettement différentes: il y a bien développement d'un minéral sur l'autre et non juxtaposition, et ne présentent pas la même régularité.

Dans les minéraux mis en jeu dans une alternance, certains d'entre eux peuvent être les mêmes que les minéraux dits d'altération de l'histoire de nombreux gisements, où il se développent dans une phase de rétrogenèse aux dépens des premiers minéraux. Ainsi l'ilvaite aux dépens de l'hedenbergite, magnétite + quartz aux dépens de l'andradite etc.

Dans le cas des alternances, les groupes de phases apparaissent comme "équivalents" ou en compétition l'un avec l'autre, sans que l'un n'altère l'autre (au sens précédent). C'est pour cette raison que j'ai insisté sur le moment particulier où ce type de roche se forme.

Lorsque, dans l'histoire d'un gisement, les paramètres physiques (pression et température) et chimiques (composition du fluide à la source) évoluent, on peut passer du domaine de stabilité d'un minéral au domaine de stabilité d'un autre minéral qui va alors se développer aux dépens du premier en donnant des textures d'altération. Mais si pour une raison ou pour une autre, les paramètres séjournent au point d'équilibre entre les deux phases alors même que le fluide continue d'arriver et de transformer la roche de départ, on peut s'attendre à des phénomènes du type de ceux observés. Tel est le sens du mot "critique" écrit dans les textes précédents.

Les raisonnements proposés montrent que dans ce type de situation il peut y avoir une perte de stabilité, dans le sens premier que l'évolution "ordinaire" peut être bouleversée pour de légères fluctuations des paramètres (par exemple un paramètre de composition du fluide). Ceci est illustré par l'analyse des évolutions reconstituées à partir de l'isotherme. Dans ces cas on doit tenir compte de termes habituellement négligés qui interviennent au second ordre (cinétique de germination ou de croissance) et dont l'importance dans ces situations critiques devient prépondérante: c'est la raison pour laquelle le raisonnement sur l'isotherme ne peut dans ces cas là qu'être un point de départ et n'est pas complet (en particulier il y a perte de l'équilibre local strict et les équations de bilan doivent être réécrites avec tous les termes).

Enfin, je voudrais insister sur le fait que l'épaisseur des roches montrant de telles structures peut être importante (plurimétrique) ce qui exclut à mon avis que le transport des constituants n'ait pu se faire que par diffusion dans ces cas. Certes la vitesse de percolation était sans doute plus faible que dans les cas habituels (les structures en question se développent préférentiellement là où la diffusion semble avoir un rôle relatif plus important: bordure de veines, attaque de blocs entourés de veines de tous cotés etc.). Des comportements oscillatoires peuvent être rencontrés dans les réacteurs chimiques où il y a des flux convectifs de matière (voir par exemple Hlavacek, 1984).

6. ORIENTATIONS DE RECHERCHE

Une équation très générale portant sur les problèmes qui nous préoccupent pourrait être la suivante:

$$c_t + (pvf(c))_x - pDf(c)_{xx} + g(c) = 0$$

1 2 3 4

Elle comprend deux termes de transport: un terme de transport par convection et un terme de transport par diffusion; et un terme de cinétique chimique $g(c)$ que nous ne précisons pas pour l'instant.

Plusieurs combinaisons de ces termes peuvent rendre compte d'oscillations mais il reste à préciser comment l'on passe d'un type de comportement à un autre: par exemple comment le comportement hyperbolique donné par les deux premiers termes et responsable des fronts etc., "bifurque"-t-il vers un comportement oscillant si le poids du troisième ou du quatrième terme devient plus important. Les cas couramment étudiés dans la littérature concernant la cinétique (termes 1 et 4) et, à un moindre degré, la diffusion (termes 1 et 3) comme on le commente brièvement dans les paragraphes suivants.

Intervention de la cinétique

Ce que nous avons proposé dans la section 4 revient à associer transport et cinétique: dans la mesure où nous avons affaire à des questions de croissance cristalline nous avons souligné le rôle des surfaces qui introduisent des termes autocatalytiques. Nous n'avons pas examiné dans ce cas le rôle possible limitant de la germination. On retrouve là tout un domaine très étudié par les auteurs (e.g. Nicolis

et Prigogine, 1977). Chez les géologues, l'autocatalyse est parfois postulée sans qu'on n'en voie l'origine (par exemple dans Lasaga et al., 1981).

Dans une variante de l'approche cinétique on introduit des termes de non-idéalité (Li Ru Sheng, 1981).

Diffusion non linéaire

Comme nous l'avons signalé (annexe 10), le terme de diffusion lui-même n'est pas classique en ce sens qu'il fait intervenir une fonction $f(c)$ de la concentration. Hazewinkel (Stichting Mathematisch Centrum, Amsterdam) a montré (comm. pers.) que la perturbation de l'équation

$$c_t + f(c)_{xx} = 0$$

pouvait produire des oscillations. C'est là aussi une situation simple et qui paraît bien adaptée à notre cas.

Enfin, je vois dans la littérature récente (par exemple Bonnefille, 1987) que certains systèmes hyperboliques peuvent avoir des solutions oscillantes (est-il donc possible donc d'obtenir des oscillations dans nos problèmes sans ajout de termes supplémentaires de diffusion ou de cinétique ?).

ANNEXE 13

SIMULATIONS NUMERIQUES

RESUME

Pour simuler numériquement l'évolution dans le temps et l'espace de la concentration d'un constituant qui s'échange entre la portion solide d'une roche et un fluide interstitiel en migration, deux méthodes ont été suivies.

Dans la première, on remplace l'équation aux dérivées partielles du problème par un schéma aux différences finies, après discrétisation de l'espace et du temps: nous avons utilisé plus précisément le schéma de Godunov. A chaque étape on est amené à résoudre un problème de Riemann pour déterminer la fonction inconnue sur les cotés du pavé de discrétisation: le choix des valeurs inconnues fait intervenir la condition d'entropie établie antérieurement (annexe 10).

Diverses expériences numériques ont été effectuées (obtentions des profils à différents temps) à partir de différents types d'isothermes et de conditions initiales rentrées par l'utilisateur. On y voit l'apparition et la propagation de fronts, de paliers, la disparition d'hétérogénéités etc. en accord avec ce qui est attendu.

L'algorithme est soumis à une condition de stabilité régissant le rapport entre pas d'espace et de temps, faute de quoi on voit apparaître des oscillations numériques.

Dans la deuxième méthode dite de "transport-écroulement", on transporte simplement sur un intervalle de temps choisi la condition initiale par la méthode des caractéristiques: on peut ainsi obtenir une fonction multivaluée que l'on transforme en la bonne solution par "écroulement" des parties en surplomb.

Des expériences numériques analogues aux précédentes ont été effectuées.

1. INTRODUCTION

Les résultats présentés dans cette annexe s'appuient sur les travaux de diverses personnes: pour la simulation par le schéma de Godunov (section 2) la base du programme informatique en Fortran a été écrite par Francois Kalaydjian lors de son travail d'option (1983). Le programme a été modifié par Martine Savard (Université Laval, Québec), lors d'un stage à l'Ecole (Savard, 1983).

Pour la simulation par la méthode de transport - écroulement (section 3) les programmes informatiques ont été écrits par Bernard Valour (thèse de 3^e cycle, Université de Saint-Etienne, 1983) dans le cadre d'une collaboration

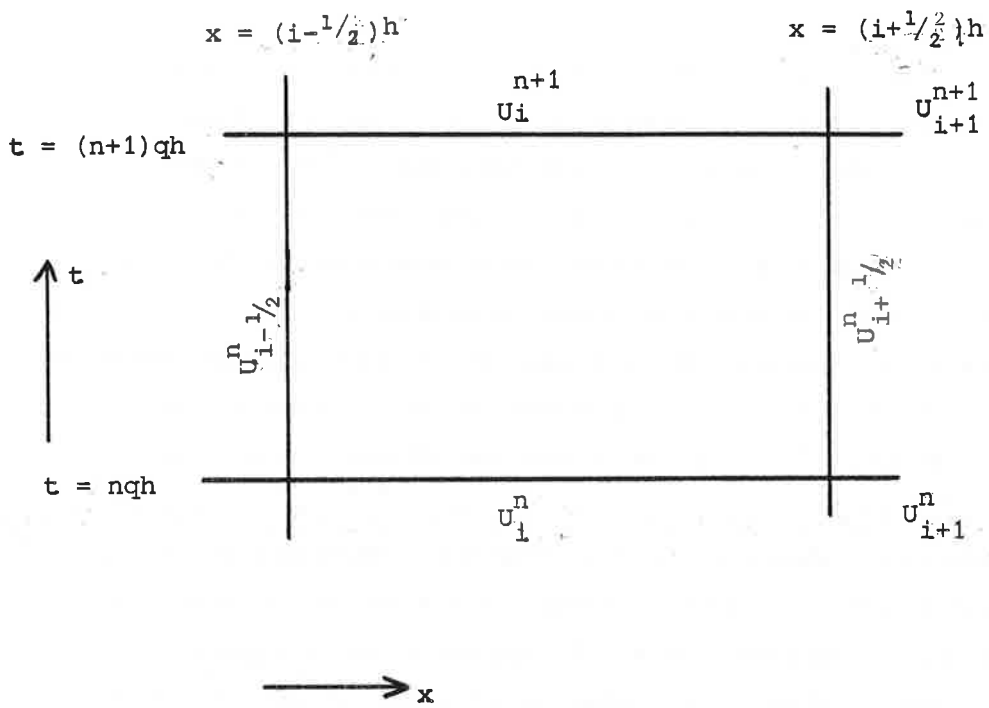


FIGURE 1 MAILLAGE DU PLAN (x, t) POUR LE SCHEMA NUMERIQUE

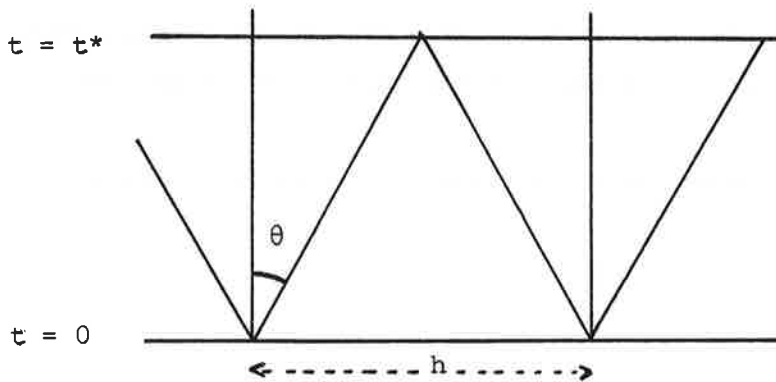


FIGURE 2 NECESSITE DE NON INTERFERENCE ENTRE PROBLEMES DE RIEMANN VOISINS
(CONDITION SUR Q).

avec l'Equipe d'Analyse Numérique de Claude Carasso. Leur utilisation à l'Ecole a bénéficié du travail de Dagmar Fuxova (Université d'Ostrawa, Tchécoslovaquie) au cours d'un stage à l'Ecole (1984).

Ces travaux ont profité des conseils et de l'aide de E. Ahronowitz, F. Conrad, B. Jullien, V. Séguda et des membres du Centre de Calcul de l'Ecole des Mines.

Les simulations numériques concernant les systèmes hyperboliques à deux constituants sont données dans l'annexe 11.

Signalons en outre qu'un autre programme de simulation par la méthode de Godunov a été mis au point par D. Eizadian (1981) en collaboration avec l'Université de Saint-Etienne; c'était le premier travail de ce type effectué à Saint-Etienne; je n'en parlerai pas ici.

2. SIMULATION PAR LE SCHEMA DE GODUNOV (LE ROUX, 1979)

2.1. Indications sur le schéma

Nous cherchons à simuler l'équation

$$u_t + f(u)_x = 0$$

$$\text{avec } u(x, 0) = u_0(x)$$

où u est la fonction inconnue (se reporter à l'annexe 10).

Le plan (x, t) est divisé en pavés $I_i \times J_n$, où i indice l'espace et n le temps (figure 1). Les intervalles J_n (temps) sont définis par

$$J_n = \left[(n - 1/2)qh, (n + 1/2)qh \right] \quad (1)$$

où qh est le pas de discrétisation en temps, et les intervalles I_i (espace) sont définis par

$$I_i = \left[(i - 1/2)h, (i + 1/2)h \right] \quad (2)$$

où h est le pas de discrétisation en espace.

On prend u_i^n constant par morceaux sur les intervalles J_n ; pour u_0 les valeurs constantes sont données par des intégrales du type

$$u_i^0 = 1/h \int_{I_i} u_0(x) dx \quad (3)$$

On suppose connaître les valeurs à l'instant n et on cherche à les connaître à l'instant $n+1$. Dans un premier temps on cherche les valeurs sur les cotés verticaux du pavé (figure 1): celles-ci apparaîtront lorsque l'on intègre l'équation sur le pavé; ce sont $u_{i-1/2}^n$ et $u_{i+1/2}^n$. Pour cela on est amené à résoudre deux problèmes de Riemann; par exemple pour $u_{i+1/2}^n$

$$u_t + f(u)_x = 0$$

$$\text{avec } u_0 = u_i^n \text{ pour } x < (i + 1/2)h$$

$$\text{et } u_{i+1}^n \text{ pour } x > (i + 1/2)h \quad (4)$$

Les considérations développées dans l'annexe 10 montrent que $u_{i+1/2}^n$ appartient à l'intervalle (u_i^n, u_{i+1}^n) et réalise

$$\text{Min} (\text{signe}(u_{i+1}^n - u_i^n) \cdot f(k)) \quad (5)$$

où k appartient à l'intervalle (u_i^n, u_{i+1}^n) . Cette relation dérive directement de la condition d'entropie qui conduit à prendre l'enveloppe convexe de l'isotherme pour une condition initiale décroissante (ou concave dans le cas croissant) dans le problème de Riemann: les solutions obtenues dans les différents cas vérifient la relation (5).

Par intégration de l'équation de départ sur le pavé $I_i \times J_n$ et en utilisant la formule de Green, on aboutit à la relation

$$u_i^{n+1} = u_i^n - q (f(u_i^n) - f(u_{i-1}^n)) \quad (6)$$

pour f croissante et

$$u_i^{n+1} = u_i^n - q (f(u_{i+1}^n) - f(u_i^n)) \quad (6')$$

lorsque f est décroissante.

2.2. Rapport entre pas d'espace et de temps

Le rapport $q = \Delta t / \Delta x$ entre le pas de temps Δt et le pas d'espace Δx doit être tel que les problèmes de Riemann sur deux pavés voisins n'interfèrent pas. C'est à dire que les caractéristiques à un temps donné issues des différents segments $u = \text{constante}$ ne se coupent pas avant le pas de temps suivant. Si l'on pose

$$M = \sup (f'(u)) = \sup (\tan \theta) \quad (7)$$

car on sait que $f'(u) = dx/dt$ donne la pente de la caractéristique; on voit (figure 2) qu'il est nécessaire que

$$t^* \sup (f'(u)) \leq \Delta x / 2$$

ou encore

$$M \cdot q < 1/2 \quad (8)$$

en prenant les pentes maximales dans les deux sens; où $t^* = \Delta t$. Ou, si f' est de signe constant (ce qui est en général le cas pour les problèmes qui nous concernent) $M \cdot q < 1$.

Cette condition est appelée condition de stabilité de Courant - Friedrichs - Lewy; elle est dans une certaine mesure contraignante car les isothermes peuvent avoir des pentes raides et on s'intéresse en général au comportement de la solution pour des temps assez grands: si l'on veut une certaine précision sur les x , il faut donc des volumes de calcul importants. La méthode de transport-écroulement (voir section suivante) n'a pas en principe ces inconvénients. De façon analogue on voit que la connaissance d'un intervalle d'espace à l'instant t exige la connaissance d'un intervalle plus grand à l'instant zéro.

2.3. Architecture du programme

Dans le programme tel que nous l'avons conçu, l'utilisateur se donne une condition initiale et un isotherme et le programme calcule les profils à divers instants. Par souci de simplification dans un premier temps, le fluide qui rentre dans la roche a une composition constante et égale à 1.

L'architecture du programme est figurée sur la figure 3 reprise de

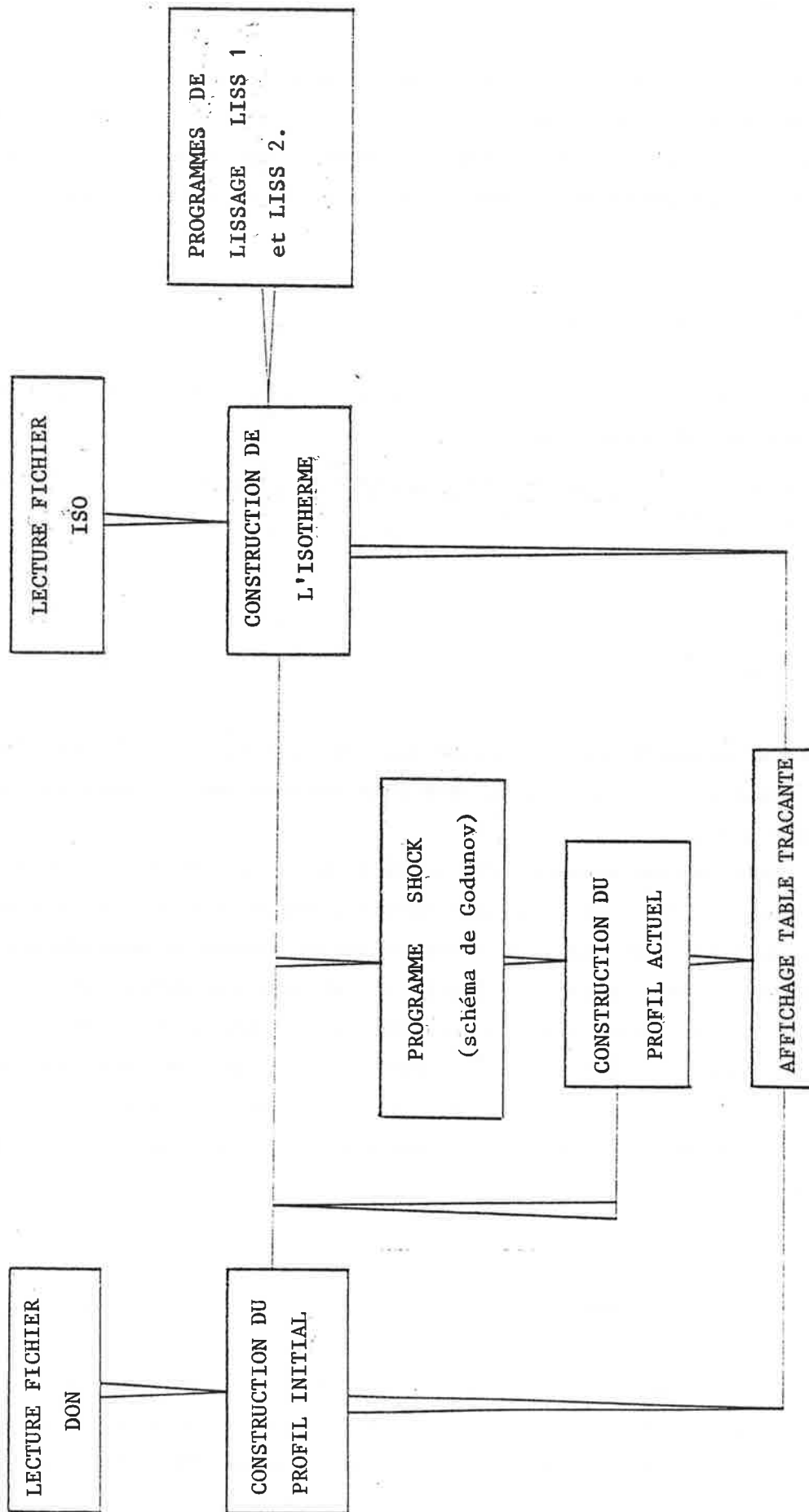


FIGURE 3 ARCHITECTURE DU PROGRAMME INFORMATIQUE (SCHEMA DE GODUNOV),

KALAYDJIAN (1983)

Kalaydjian (1983):

-le profil initial est défini point par point sur un espace de 100 points (fichier DON rempli avant l'exécution du programme);

-l'isotherme est quant à lui rentré sur l'écran en conversationnel au cours de l'exécution du programme: l'utilisateur rentre les points expérimentaux, en nombre arbitraire (c_f et c_s sont considérés comme appartenant à l'intervalle $(0, 1)$).

-les valeurs de paramètres utiles à l'exécution du programme sont demandées en cours de route par le programme: valeur du rapport q ; degré du polynome de lissage utilisé pour la construction de l'isotherme (voir plus loin); nombre de courbes que l'utilisateur veut voir imprimer et intervalle de temps les séparant; c'est à dire: nombre d'itérations demandé et pas d'affichage des courbes.

Avec tout cela, le programme définit un isotherme complet par lissage à partir des quelques points rentrés, puis calcule les valeurs de la fonction au pas de temps suivant par la formule (6). Les résultats sont stockés dans le fichier RESULT. L'isotherme construit est accessible dans le fichier ISO. Pour le lissage et l'affichage des courbes, il est fait appel à des sous-programmes de bibliothèque.

2.4. Les expériences numériques effectuées

De nombreuses expériences ont été faites en combinant diverses formes d'isothermes (figure 4) et divers types de conditions initiales (figure 5). Les choix des isothermes et des conditions initiales ont été guidés par la connaissance des grands types de comportements attendus après l'analyse donnée dans l'annexe 10 ainsi que par l'inspiration fournie par les cas naturels. Les résultats des expériences sont donnés sur les figures 6-1 à 6.14.

Les isothermes (figures 4.1 à 4.8)

L'isotherme 1 est convexe. L'isotherme 2 est linéaire. L'isotherme 3 est concave. L'isotherme 5 présente un palier horizontal reliant deux portions de concavités de signes différents. L'isotherme 6 est proche d'une droite entre les points $(0,0)$ et $(1,1)$: il est légèrement convexe dans son ensemble avec deux parties concaves aux deux extrémités. L'isotherme 7i enfin est concave dans sa première partie avec une forte pente; il a ensuite une partie à pente négative (non physique) avant de se relier au point $(1,1)$.

ISOTHERME 1.

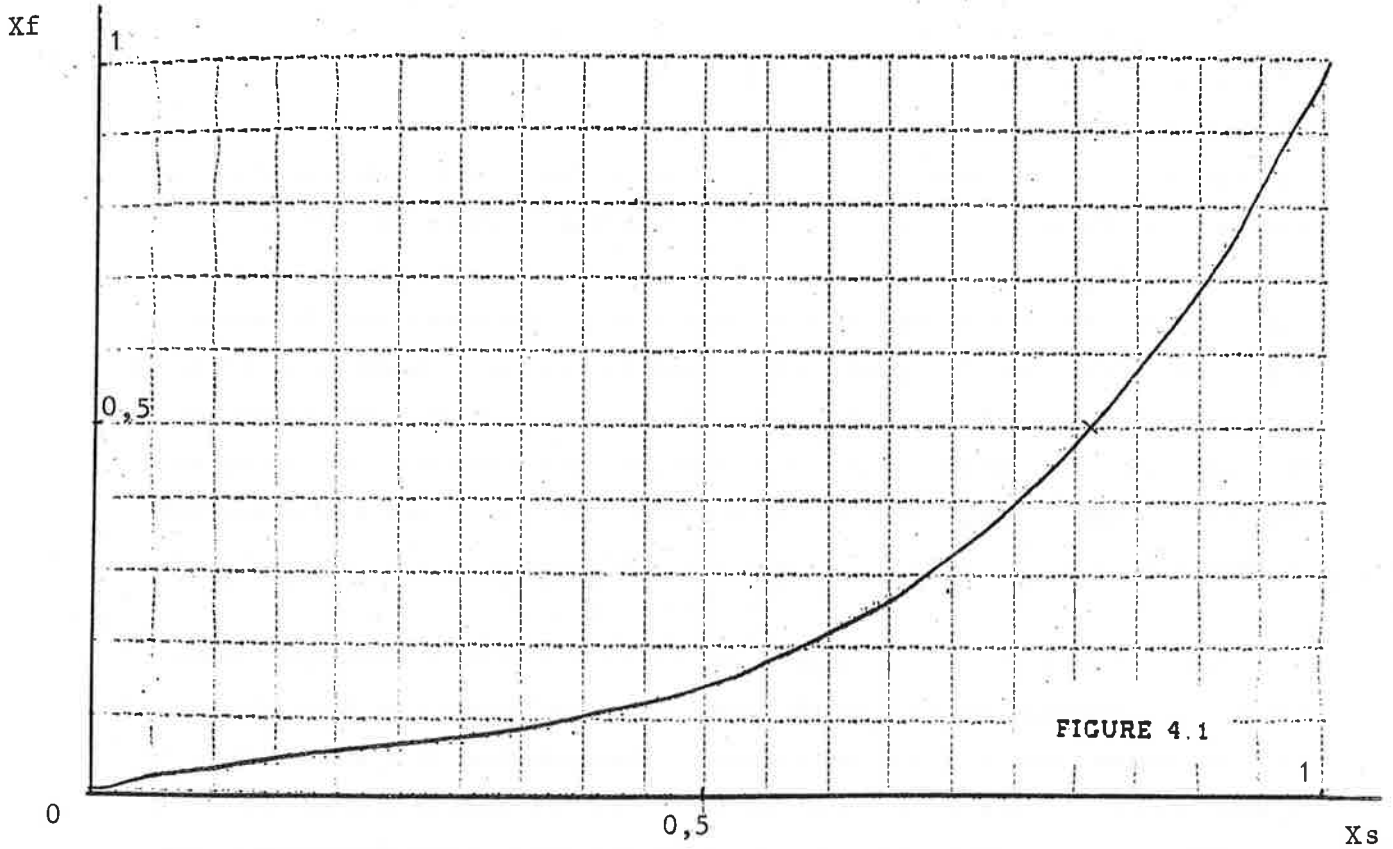


FIGURE 4.1

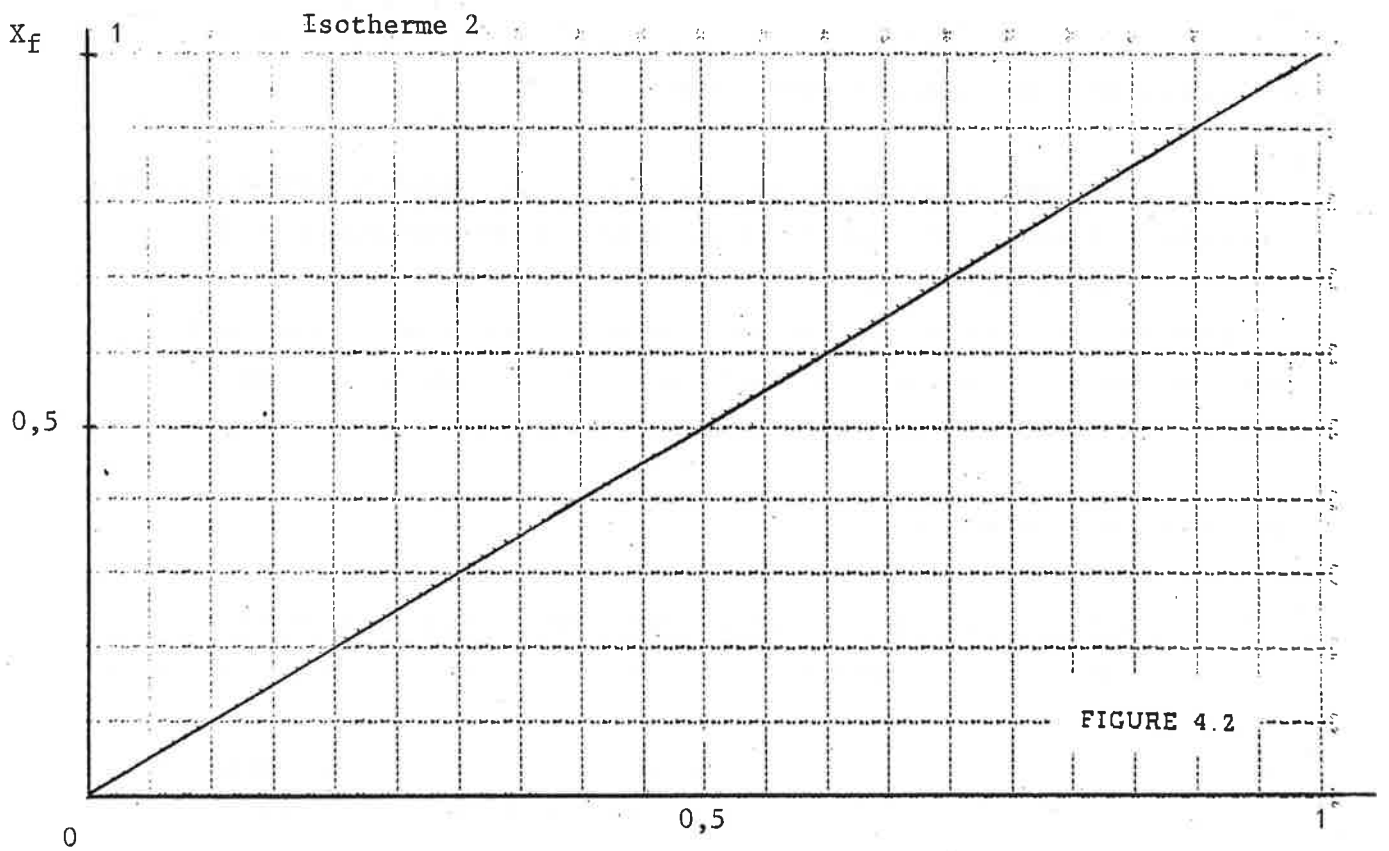
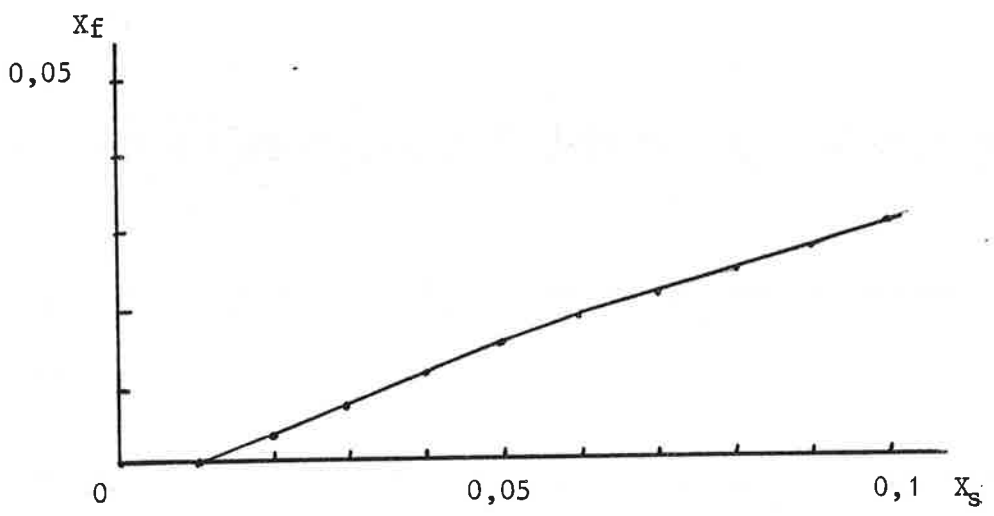


FIGURE 4.2

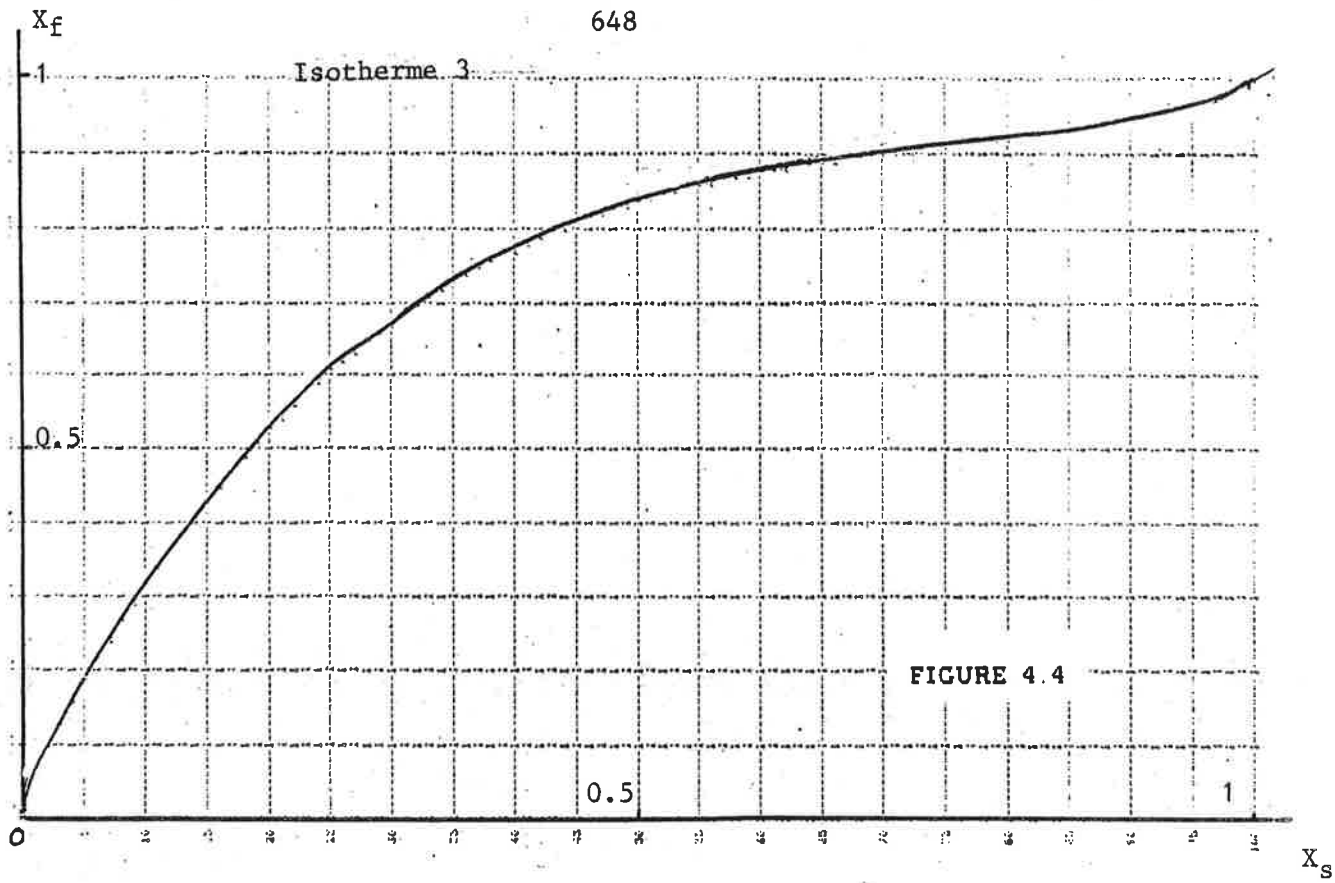
FIGURE 4 DIVERS TYPES D'ISOTHERMES UTILISES (SIMULATION. PAR LE SCHEMA DE GODUNOV)

 X_s

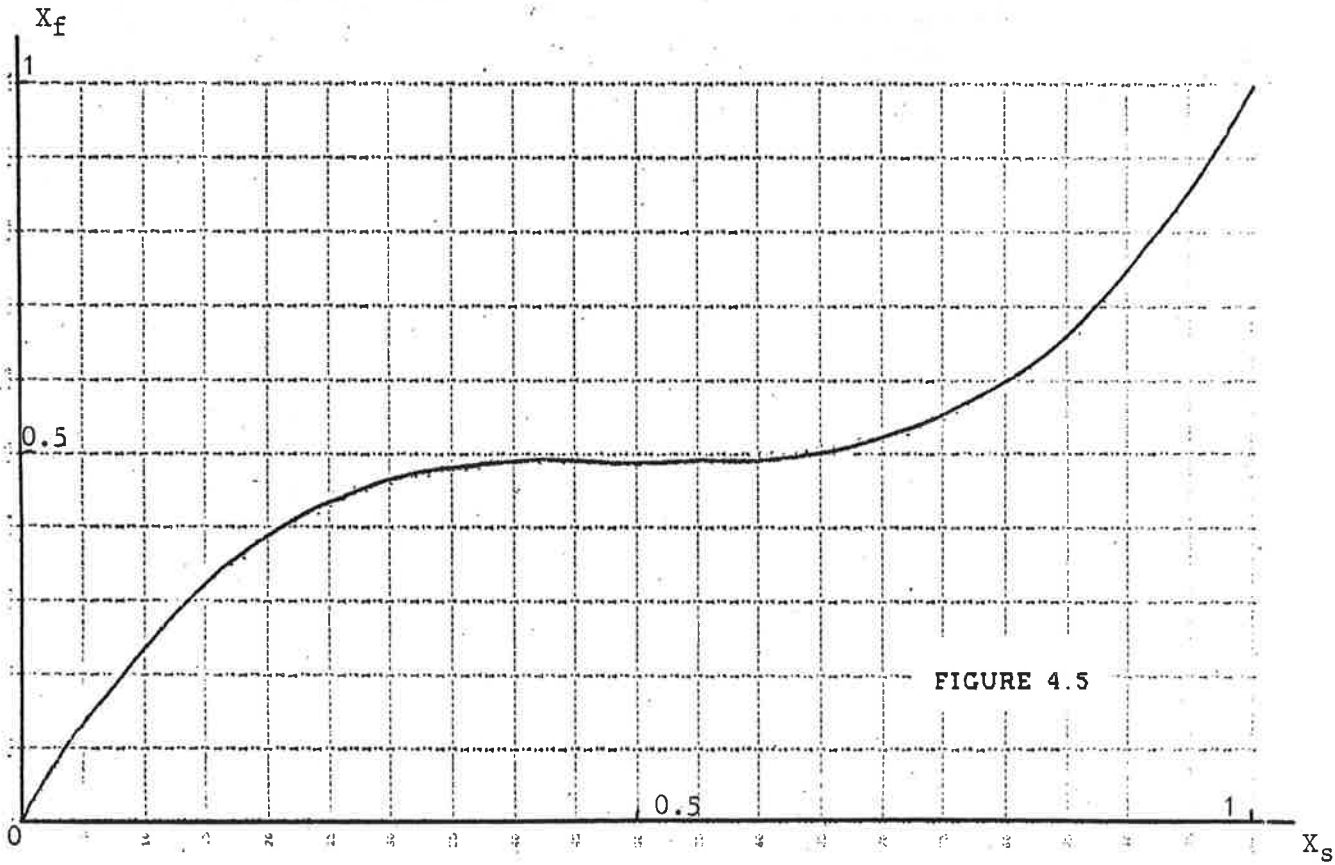


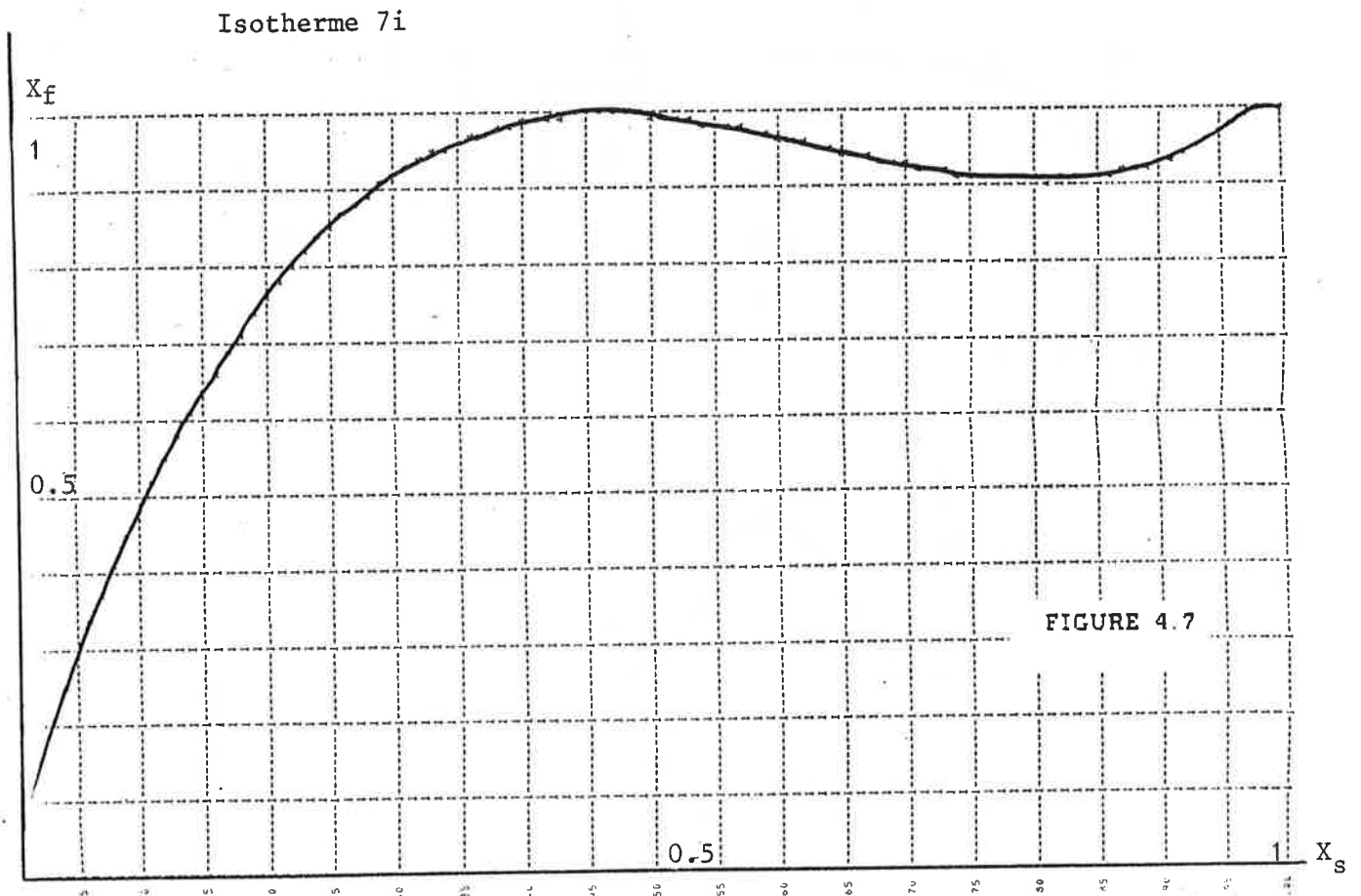
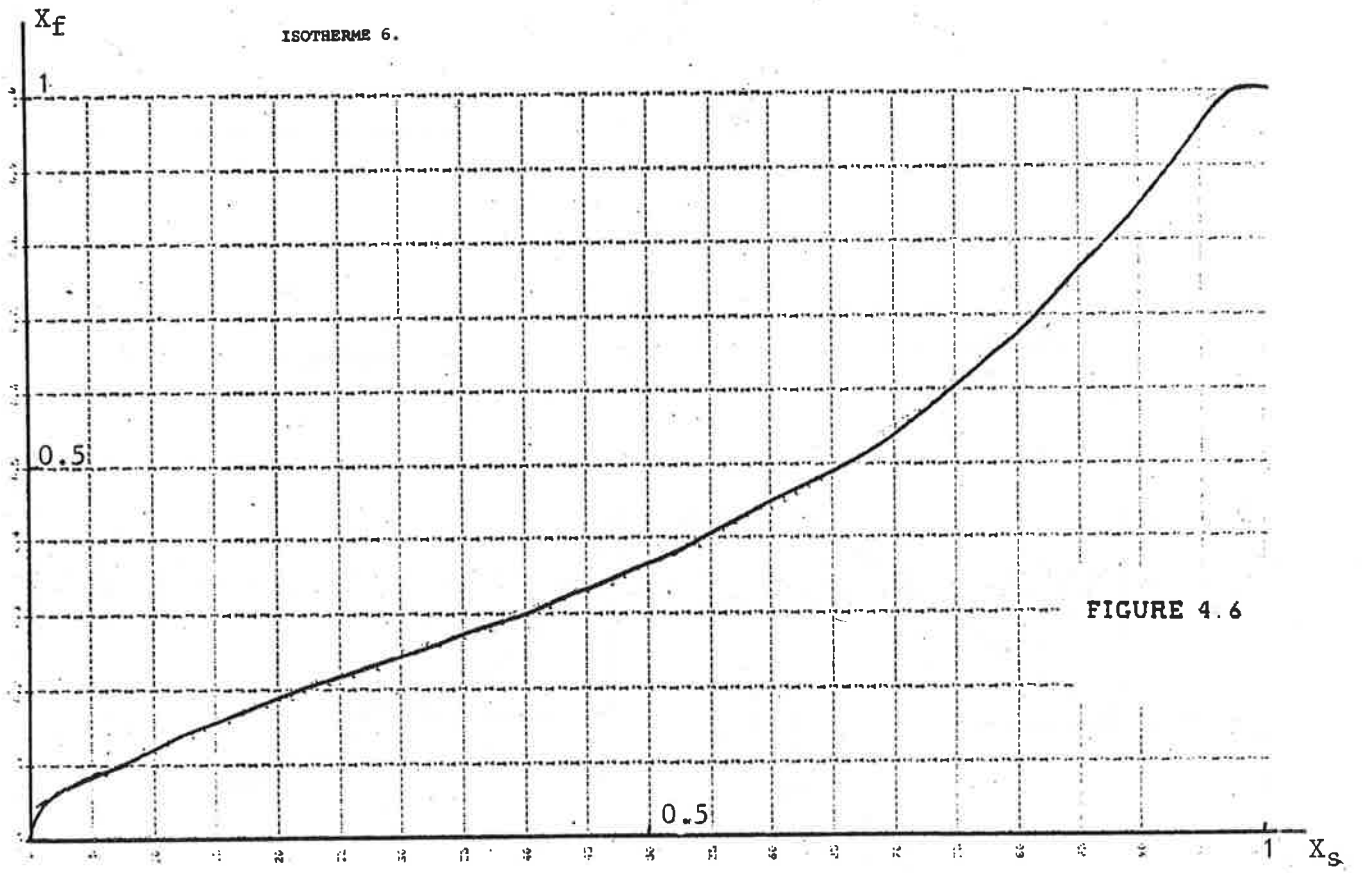
Isotherme 1
(détail)

FIGURE 4.3



ISOTHERME 5.





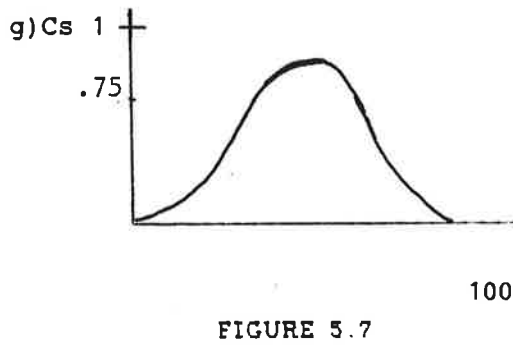
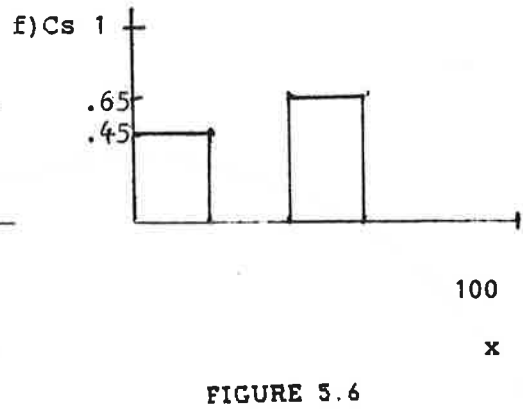
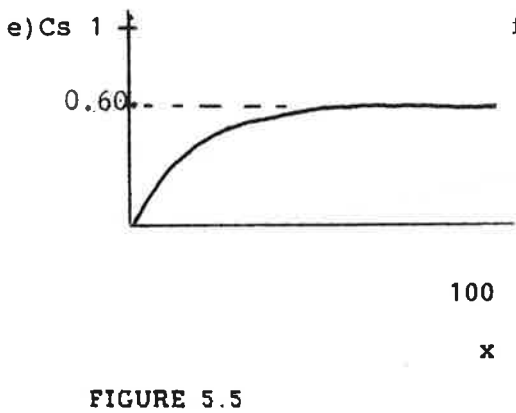
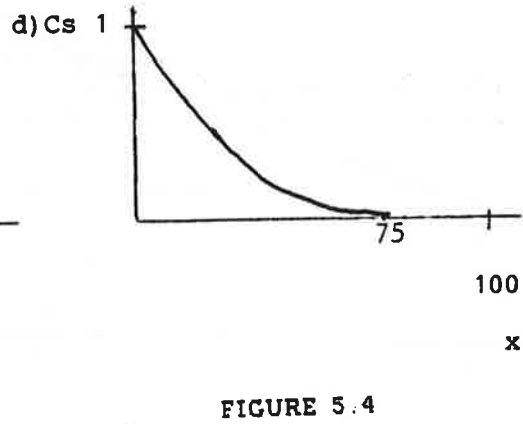
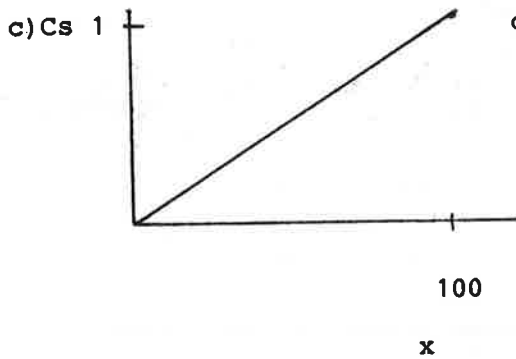
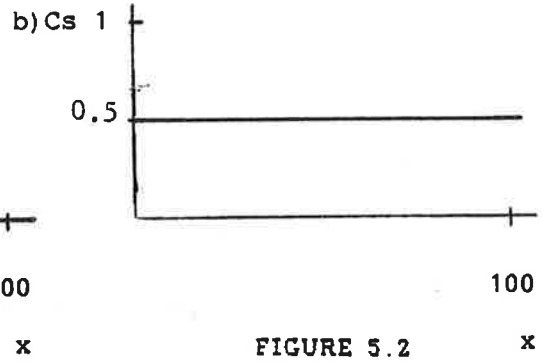
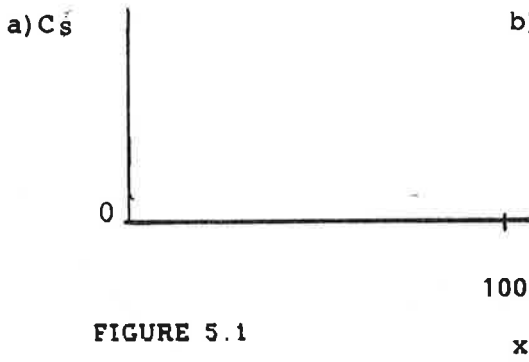


FIGURE 5 CONDITIONS INITIALES (SCHEMA DE GODUNOV)

Les points de l'isotherme ont été obtenus par ajustement d'une cubique au mieux à partir de la donnée des points (0,0), (1,1) et d'une série de points expérimentaux. Dans le lissage, les points (0,0) et (1,1) n'ont pas été privilégiés par rapport aux autres, ce qui fait que les isothermes peuvent ne pas passer strictement par eux et ce qui explique certaines petites anomalies. On peut se reporter dans chaque cas aux valeurs numériques utilisées dans le programme (non redonnées ici).

Les conditions initiales (figures 5.1 à 5.7)

La condition initiale a) est prise constante et égale à zéro. Pour b) on a une condition initiale constante et égale à 0.5. Pour c) on a pris une fonction croissante et linéaire. Pour d) une condition décroissante, pour e) une condition croissante mais non linéaire et aboutissant à une valeur de 0.6. Pour f) on a envisagé une roche hétérogène avec deux "strates" à deux niveaux différents (respectivement 0.45 et 0.65). Pour g) enfin on a pris une hétérogénéité aux contours progressifs en forme de cloche.

Les expériences

Les diverses expériences ont été faites avec une même valeur du paramètre $q = \Delta x / \Delta t$, soit 0.8. C'est à dire que toutes les vitesses doivent être multipliées par 0.8 pour être traduites en espace sur le listing (par rapport à l'échelle qui est donnée). D'une façon générale, nous avons pris $pv = 1$. Ceci peut correspondre par exemple à $p = 10^{-1}$ et $v = 10$ (en cm/ siècle par exemple) compte tenu des corrections faites sur la concentration totale (cf annexe 10). Les temps sont alors mesurés en siècles et les abscisses en centimètres.

Pour l'expérience zéro (figure 6.1) (isotherme 1, condition initiale a) on a fait 50 itérations et affiché 5 courbes toutes les 10 itérations.

D'après la théorie on doit avoir un choc de vitesse 1 reliant les points (0,0) et (1,1). C'est à dire que pour un temps égal à 10 (entre deux courbes), le choc avance de $Q.v(t_2 - t_1) = 0.8 \times 1 \times 10 = 8$

La vitesse observé est de 8, ce qui est en bon accord.

De façon équivalente on peut dire que l'avancée est de 10 mais que l'unité d'espace vaut 0.8

Pour l'expérience 1 (figure 6.2), la condition initiale pour c_s est prise constante à égale à 0.5 avec une arrivée brutale d'un fluide à $c_f =$

$c_s = 1$. D'après l'isotherme (en prenant le point défini par $c_s = 0.5$ (d'où $c_f = 0.15$)) on a

$$\Delta c_f / \Delta c_s = 1 - 0.15 / 1 - 0.5 = 1.70$$

(vitesse de choc) et le Δx correspondant à 10 pas de temps est $10 \times 1.70 \times 0.8 = 13.6$. Le déplacement correspondant de 10 est en accord.

Pour l'expérience 2 (figure (6.3)) l'intervalle entre deux courbes est de 25. Comme on pouvait s'y attendre, un choc se forme et son amplitude augmente au cours du temps. Sa vitesse est d'abord très forte (il relie le point (1,1) à des points voisins, puis diminue, ce qui se voit qualitativement en regardant l'espacement des courbes). On doit s'attendre à ce qu'il ait en fin de compte une vitesse de l'ordre de 1 (ce qui donne un espacement spatial de 25×0.8 c'est à dire de l'ordre de 20, ce qui correspond bien à ce qu'on observe).

Une petite ondulation est visible pour les faibles valeurs de la concentration et l'on voit l'ébauche d'un palier autour de $c_s = 0.05$ précédé d'une détente. Cela peut provenir du fait que l'isotherme n'est pas parfaitement convexe: le grossissement de l'isotherme 1 (figure 4.3) montre effectivement un changement de concavité pour les faibles valeurs de c_s . Il y a cassure de l'isotherme autour de $c_s = 0.05$. Ceci tient au problème du lissage.

Mais au niveau interne du programme les imperfections sur la définition de l'isotherme peuvent être aussi responsables de l'apparition des faux paliers. Ceci est du au fait que la découpe de l'isotherme de départ $c_{si}, c_{fi} = f(c_{si})$ ne correspond pas exactement à la découpe donnée par la condition initiale $c_{si} = c_{si}(x_i)$. Le calcul d'un $f(c)$ pour un x donné par une interpolation linéaire peut faire apparaître des points anguleux sur l'isotherme effectivement utilisée dans les calculs. Dans les zones de détente ces points anguleux font apparaître des paliers (voir l'analyse dans Eizadian, 1981). L'apparition de ces paliers une fois comprise est intéressante et s'intègre bien dans la théorie.

Si l'on prend davantage de points pour définir la condition initiale et l'isotherme, ces problèmes d'apparition de paliers s'estompent (essais faits avec J.F. Collet, 1987). Ces problèmes ne se posent pas pour les programmes où l'on rentre l'isotherme sous forme analytique (Valour, 1983, Fuxova, 1984).

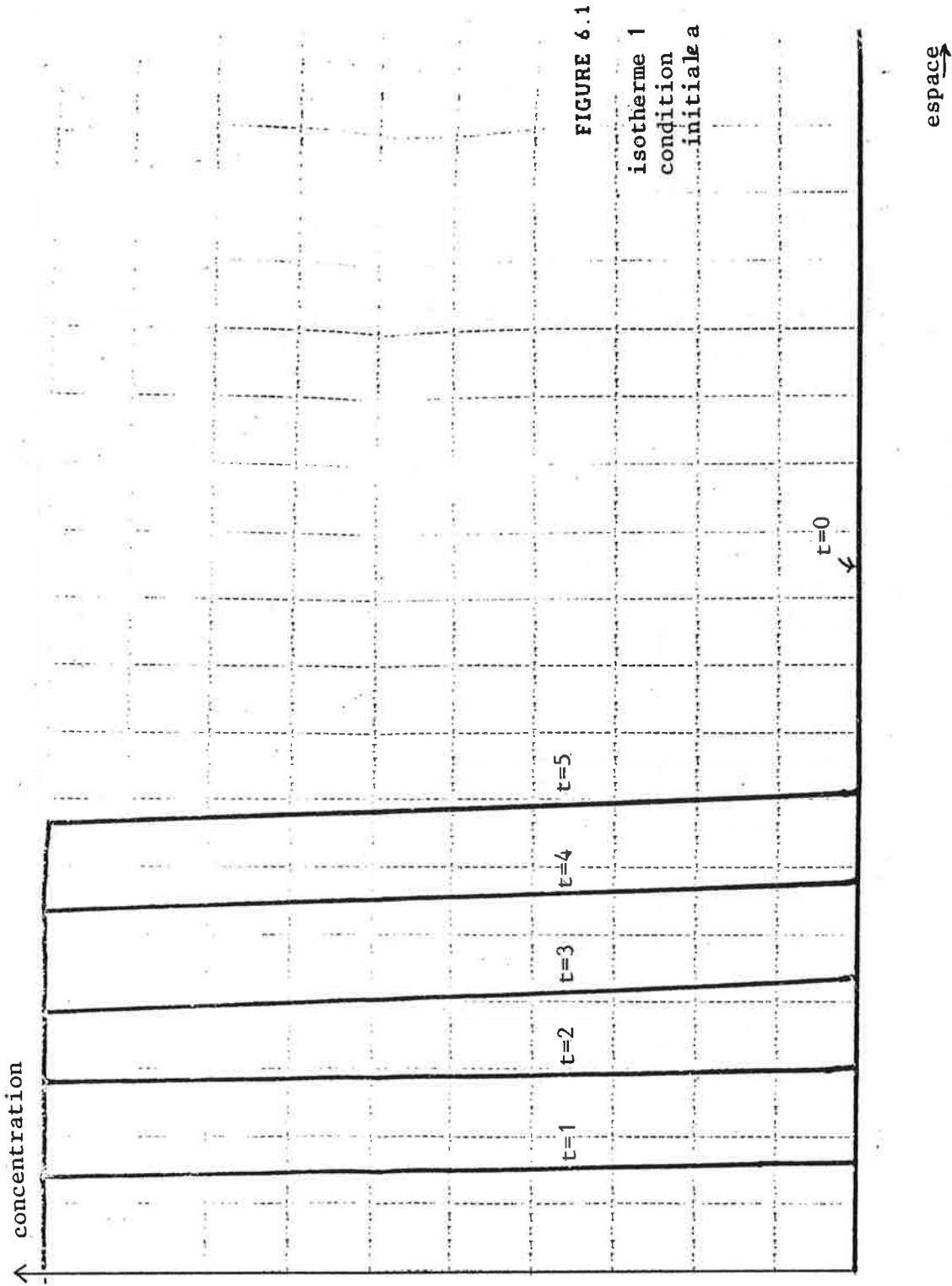
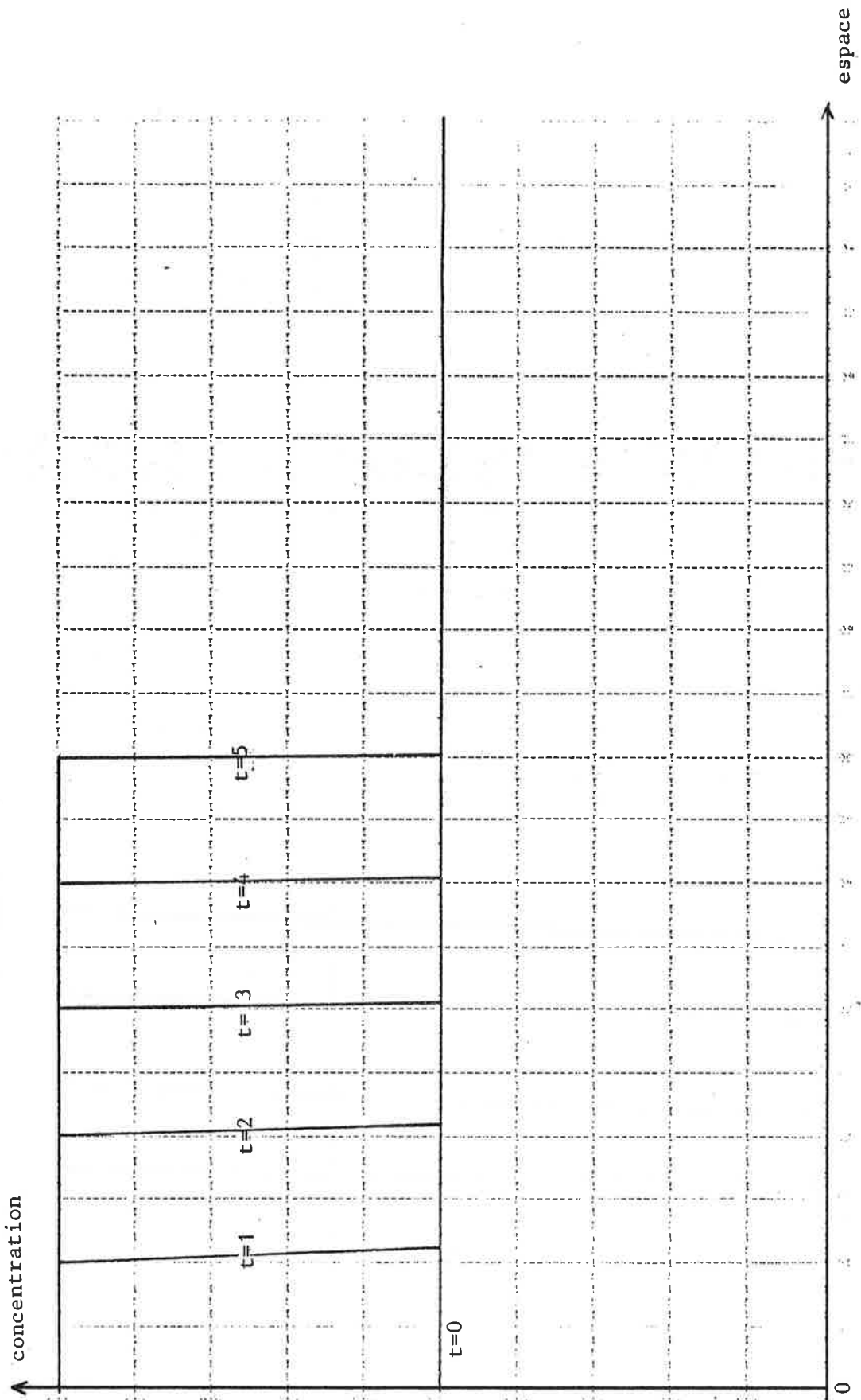


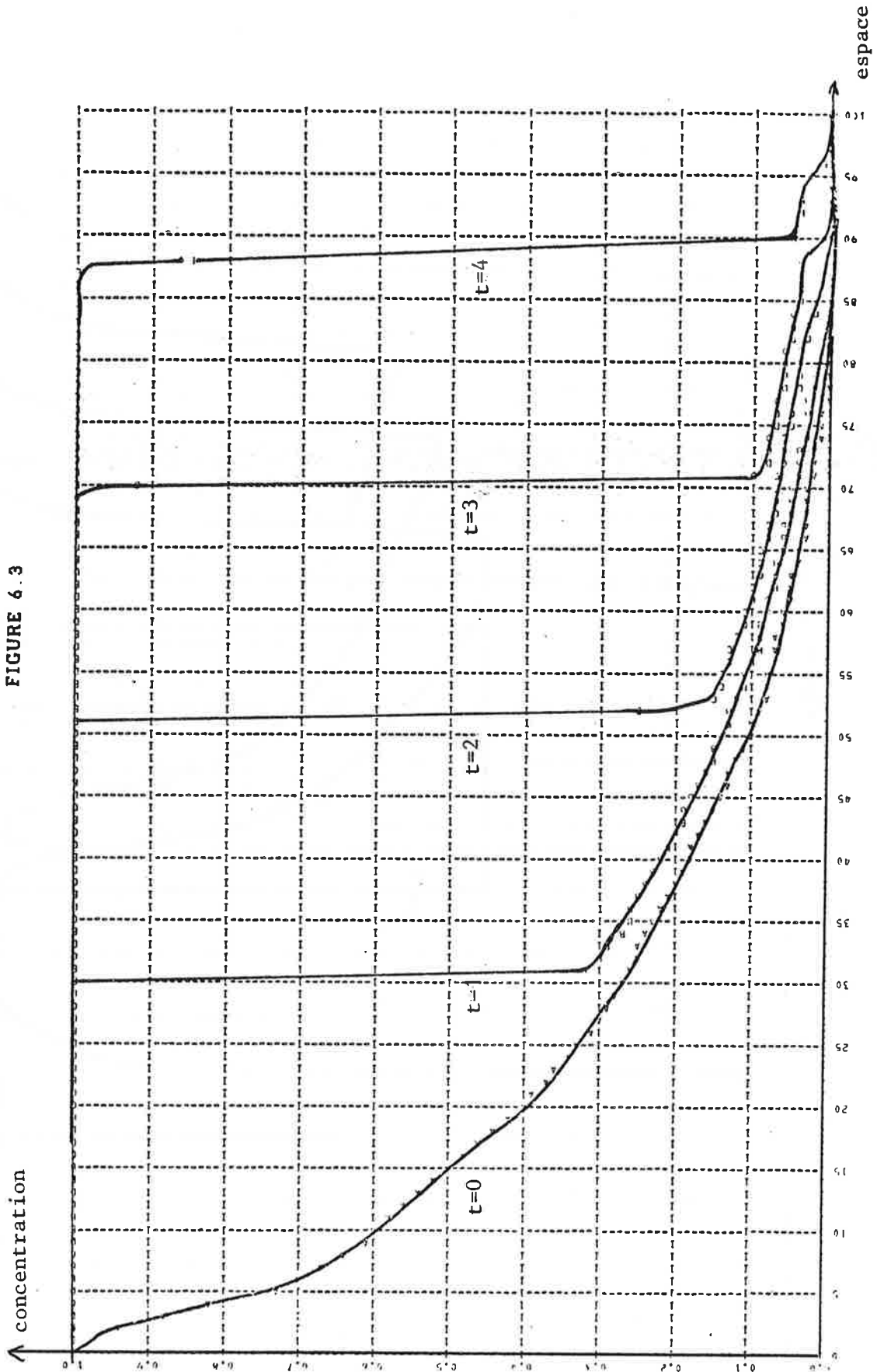
FIGURE 6 EXPERIENCES NUMERIQUES (SCHEMA DE GODUNOV): ON INDIQUE POUR CHACUNE LE NUMEROS DE L'ISOTHERME ET DE LA CONDITION INITIALE (VOIR FIGURES 4 ET 5)

FIGURE 6.2

Exemple 1: iso: -1 vect ini -b
50 itérations pas: 10

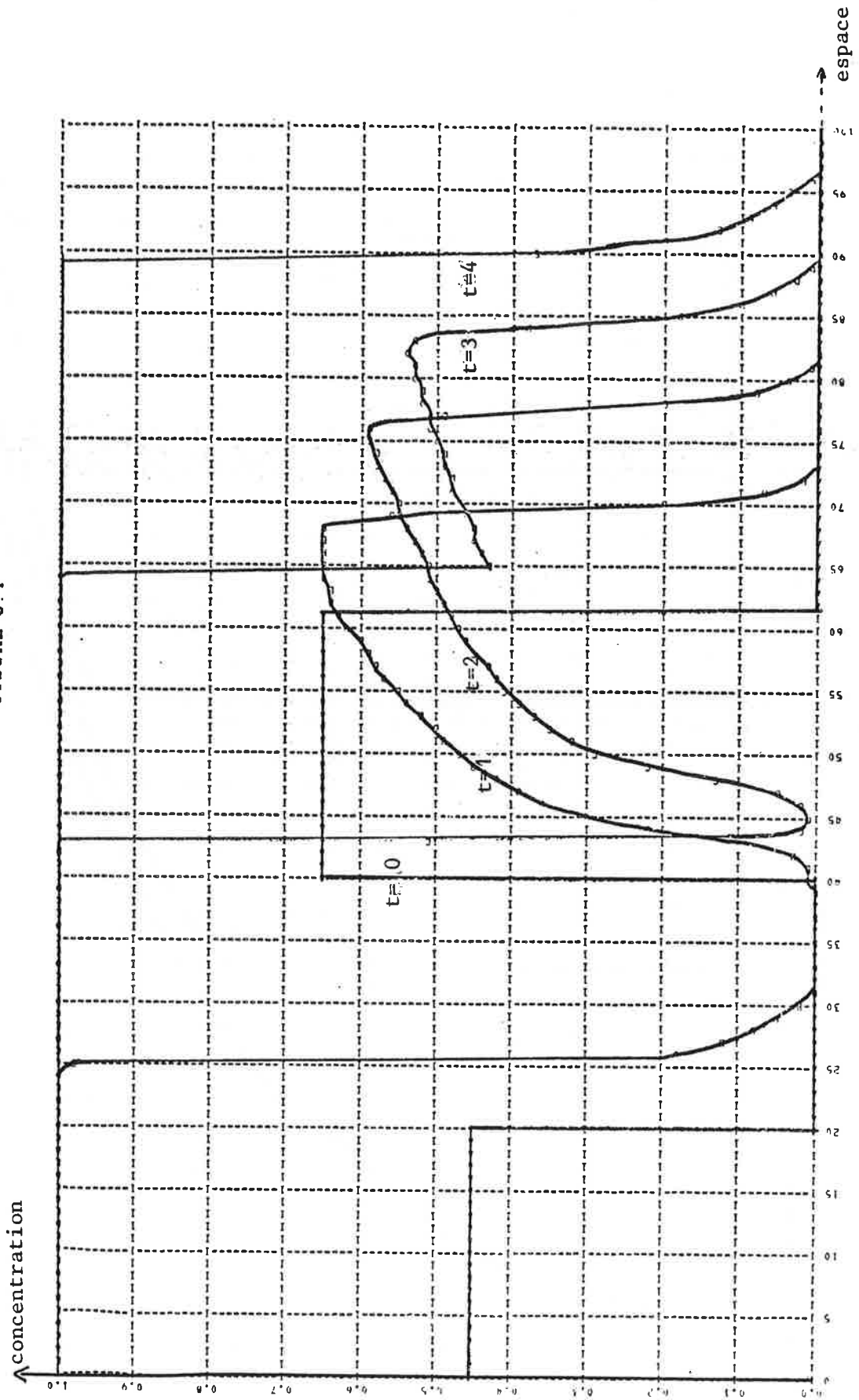


Exemple 2: iso:1 vect ini:-d
100 itérations pas: 25



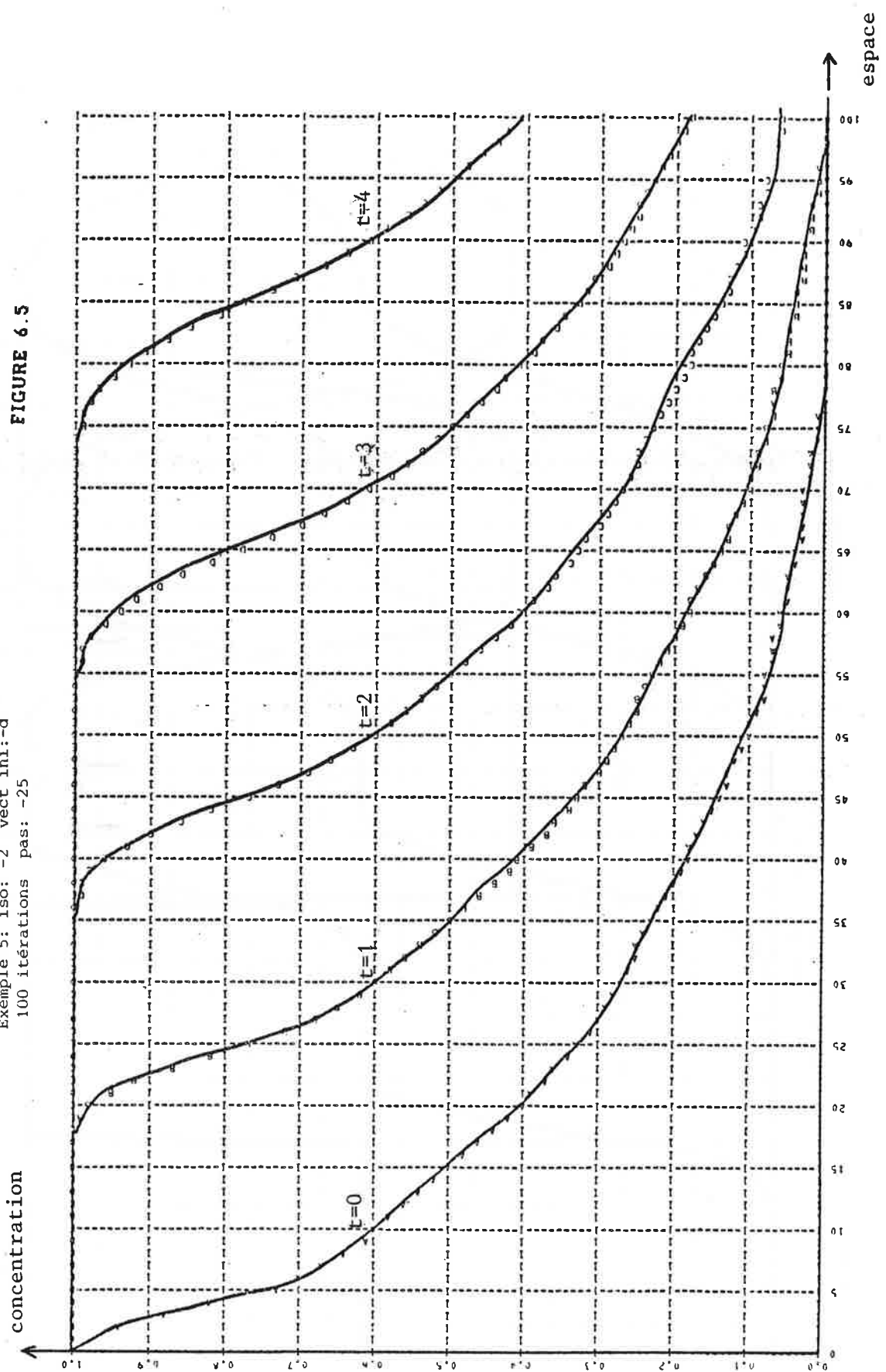
Exemple 3: iso:-1 vect init:-f
100 itérations pas:25

FIGURE 6.4



Exemple 5: iso: -2 vect ini:-d
100 itérations pas: -25

FIGURE 6.5



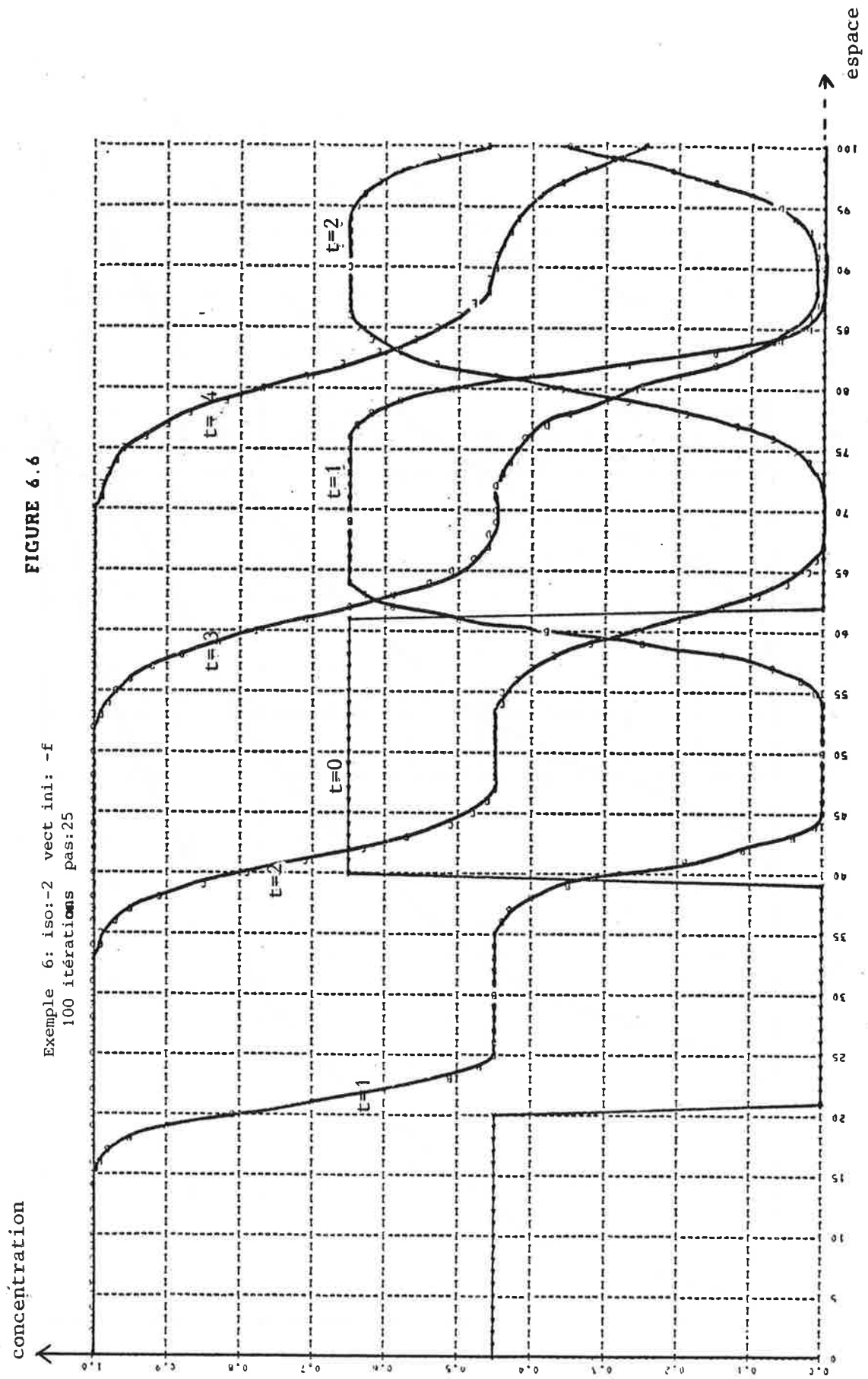
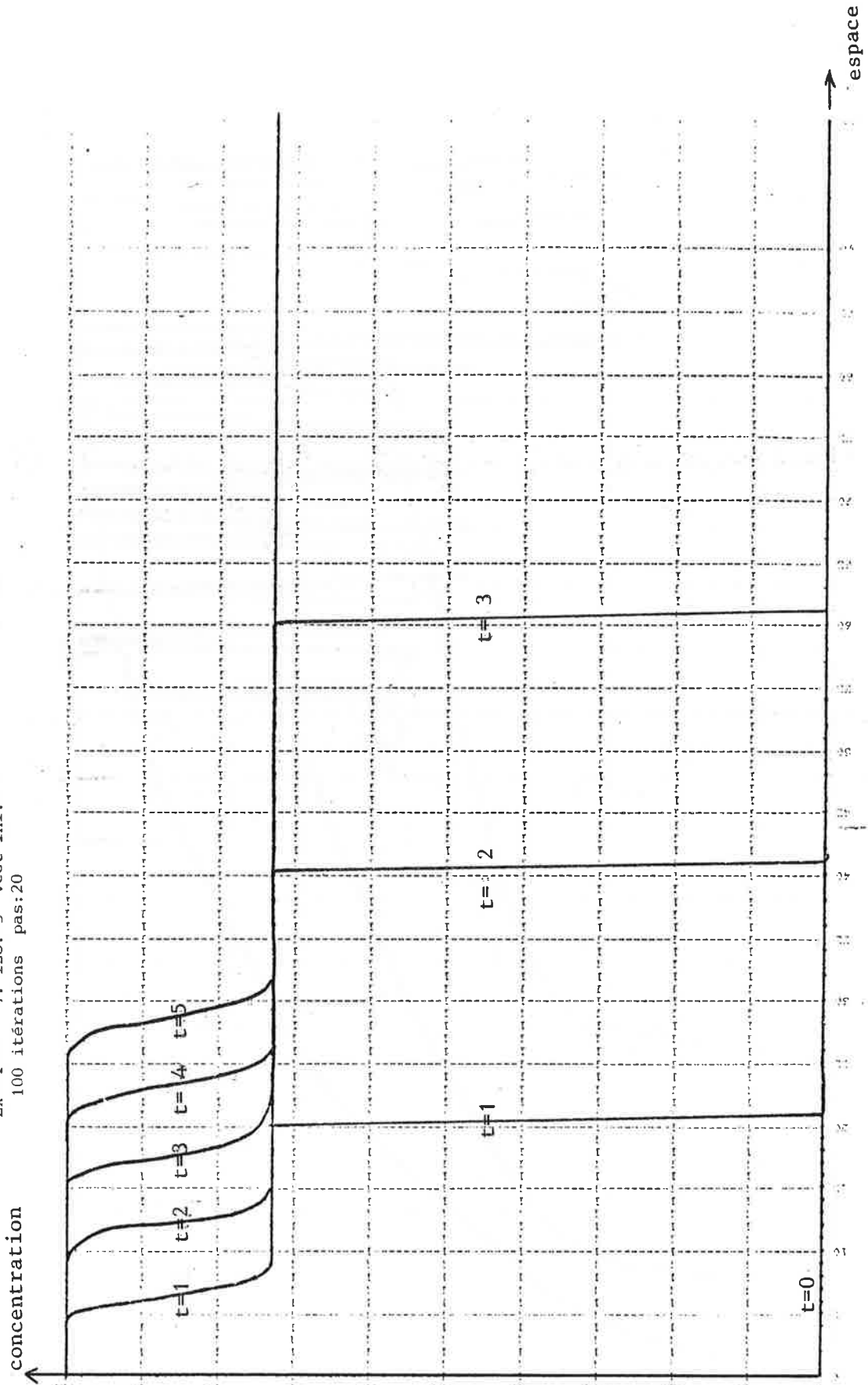


FIGURE 6.7

Exemple 7: iso:-3 vect ini:- a
100 iterations pas:20



isotherme 3, condition initiale d

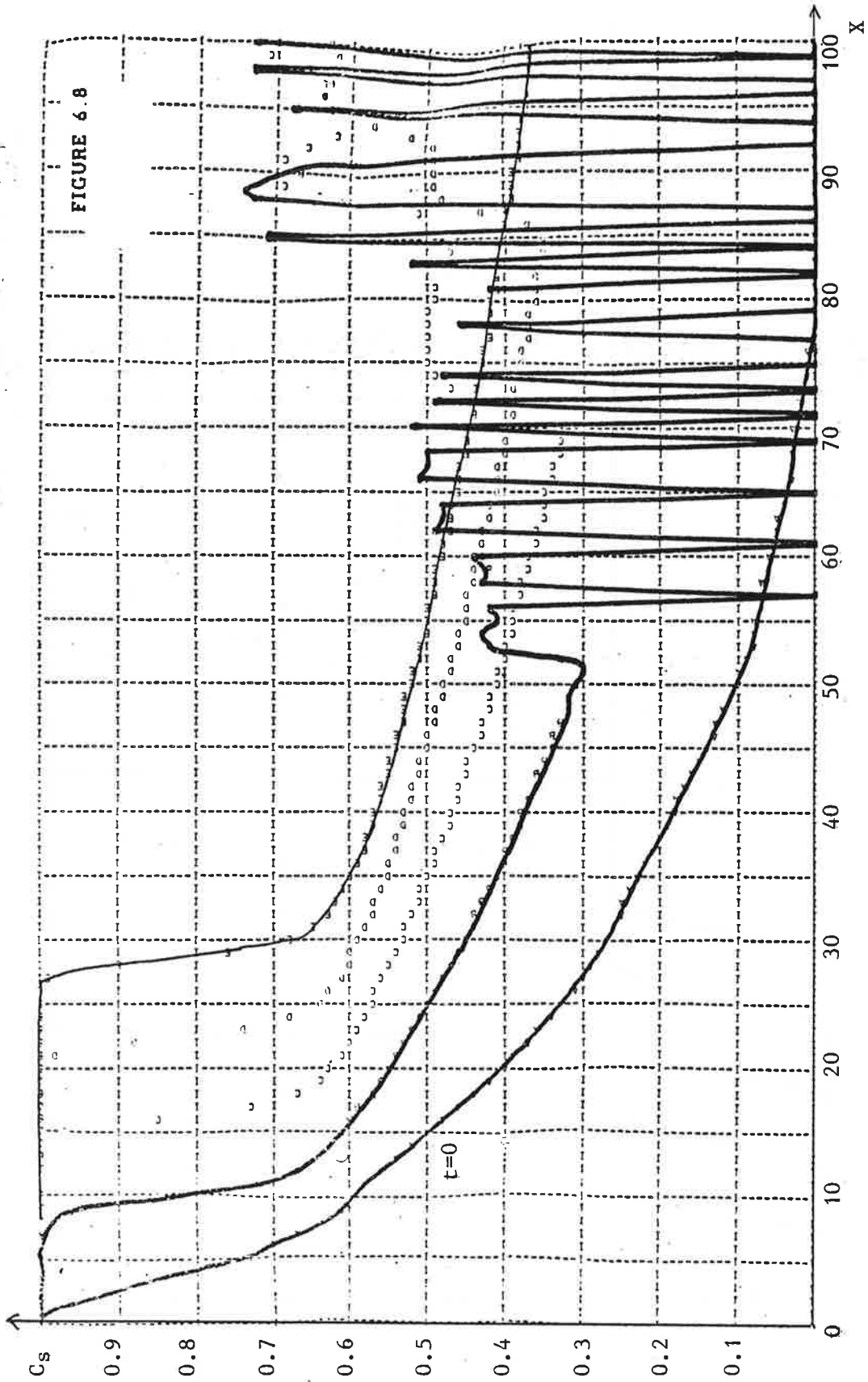
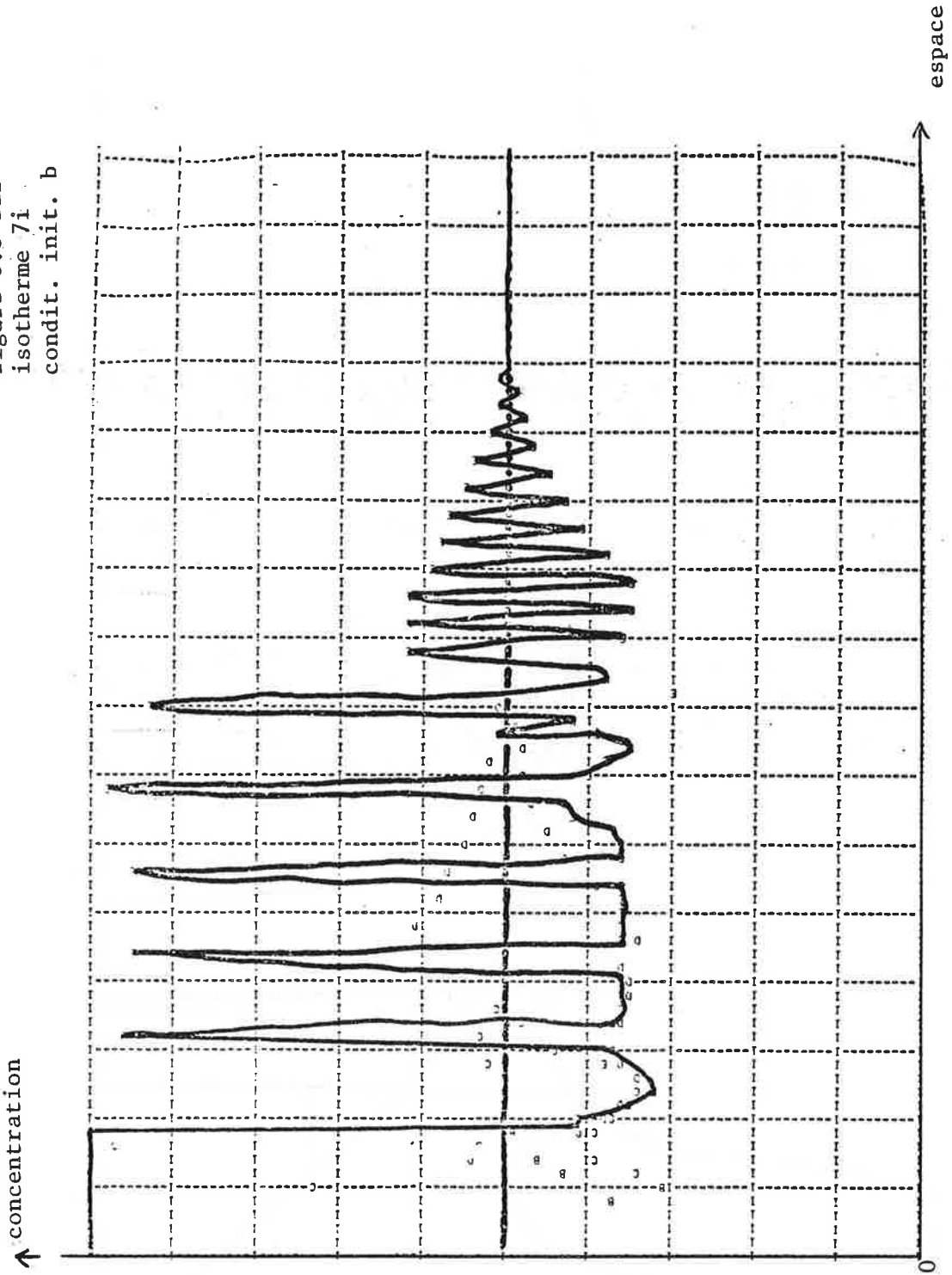


figure 6.8 bis
isotherme 7i
condit. init. b



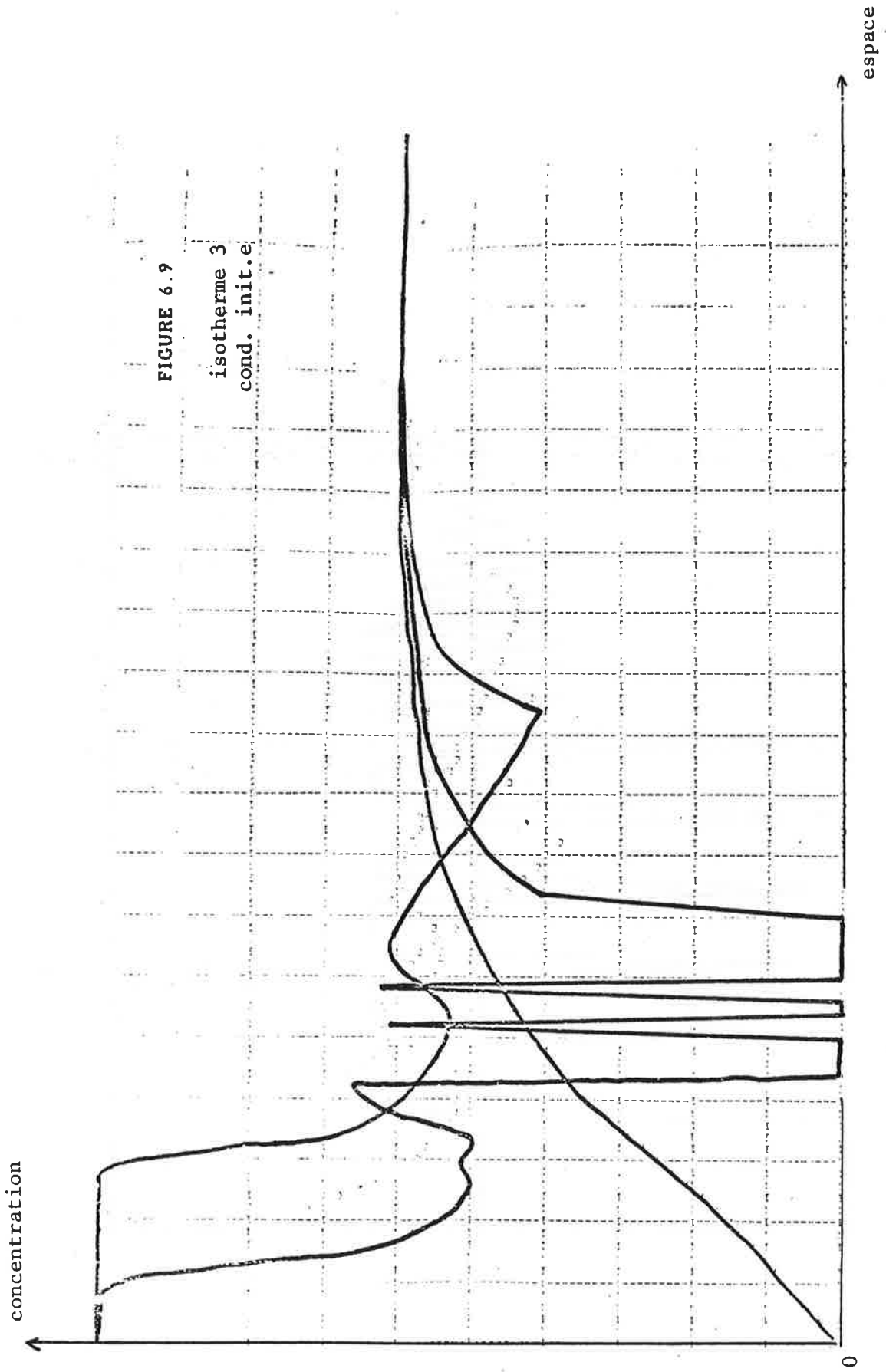
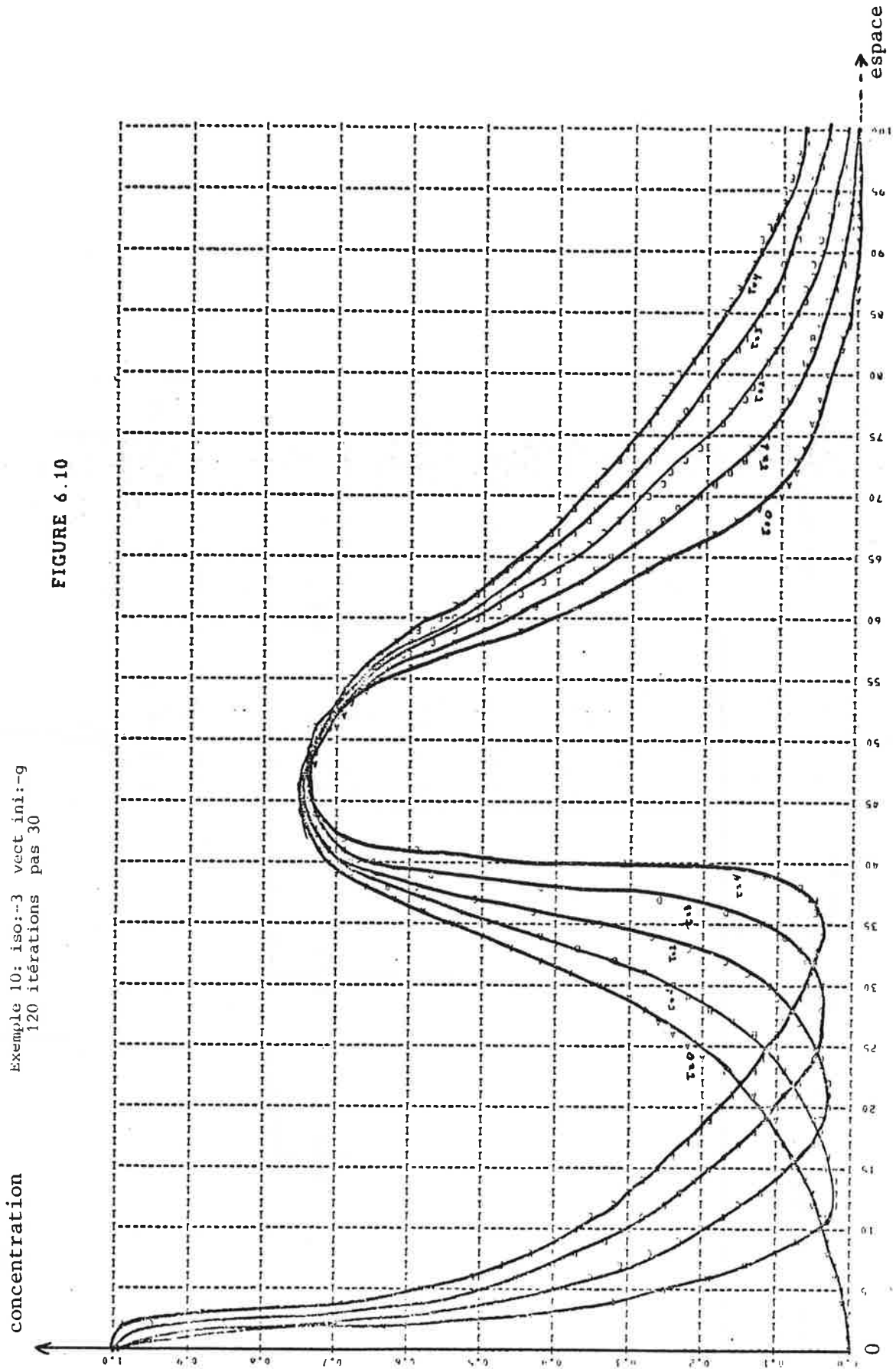


FIGURE 6.9

isotherme 3
cond. init.e

Exemple 10: iso:3 vect ini:-g
120 itérations pas 30



Exemple 11: iso:-5 vect'ini:-a
100 itérations pas:25

FIGURE 6.11

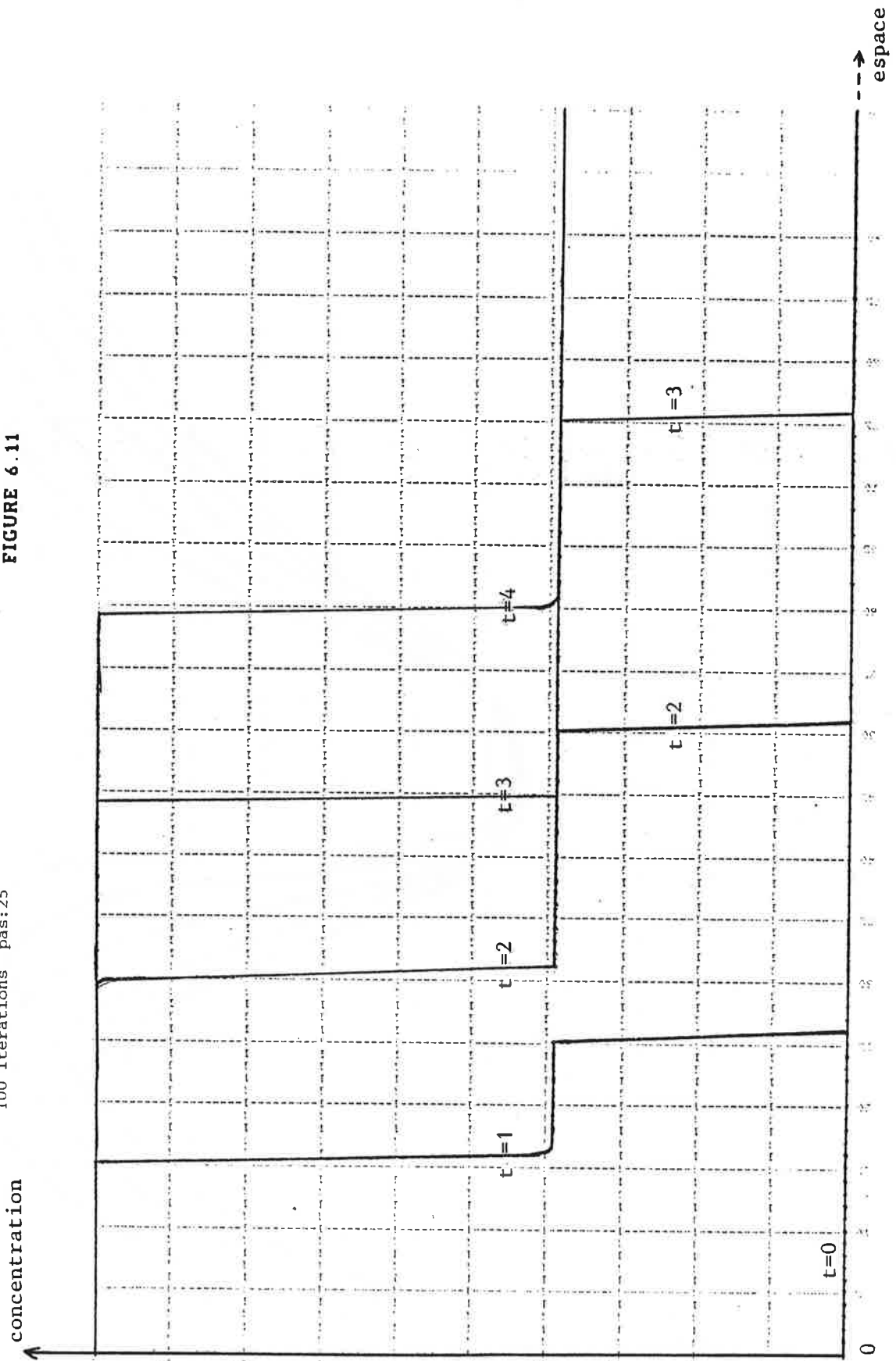


FIGURE 6.12

Exemple 12: iso:-5 vect ini:-9
100 itérations pas:25

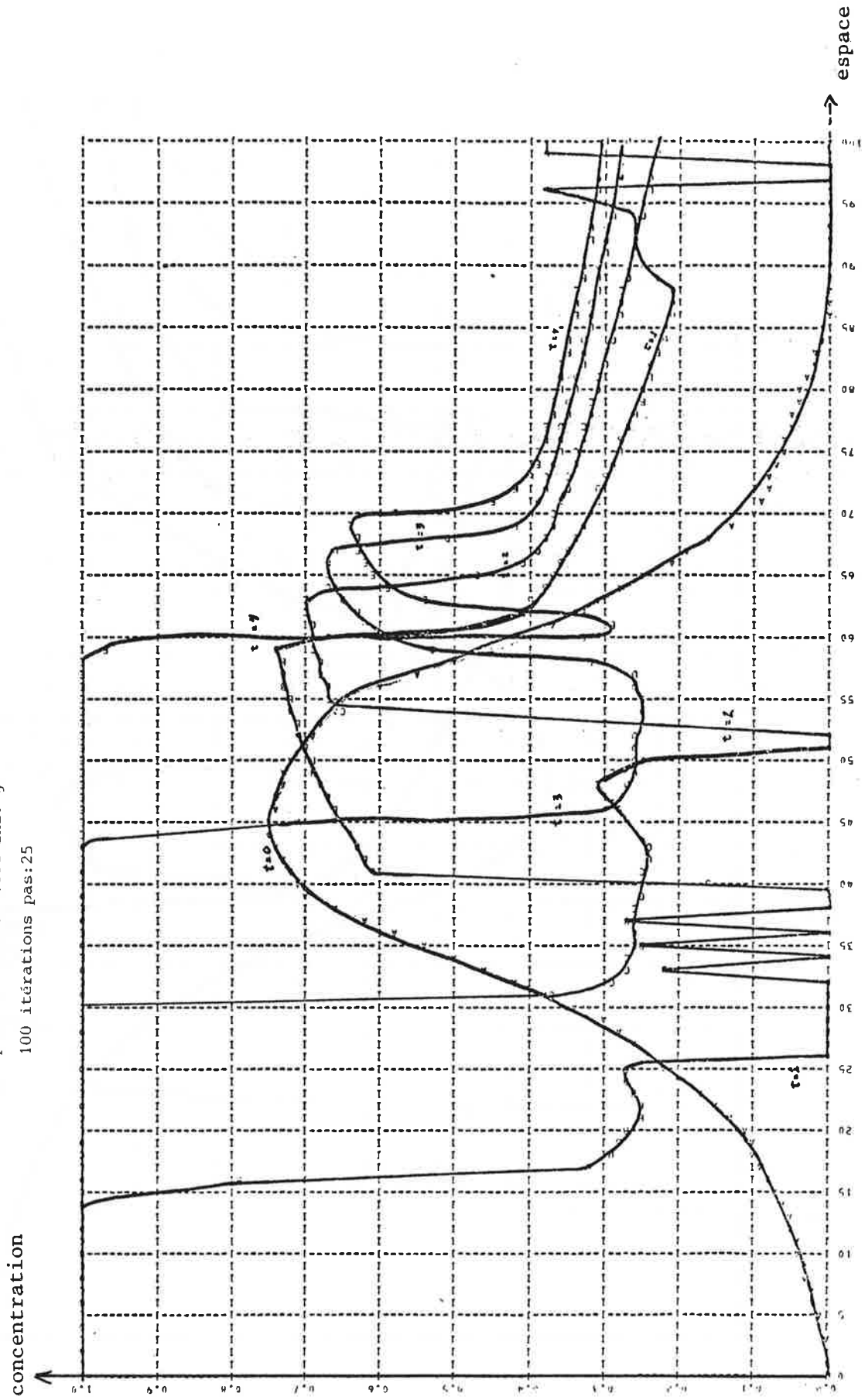
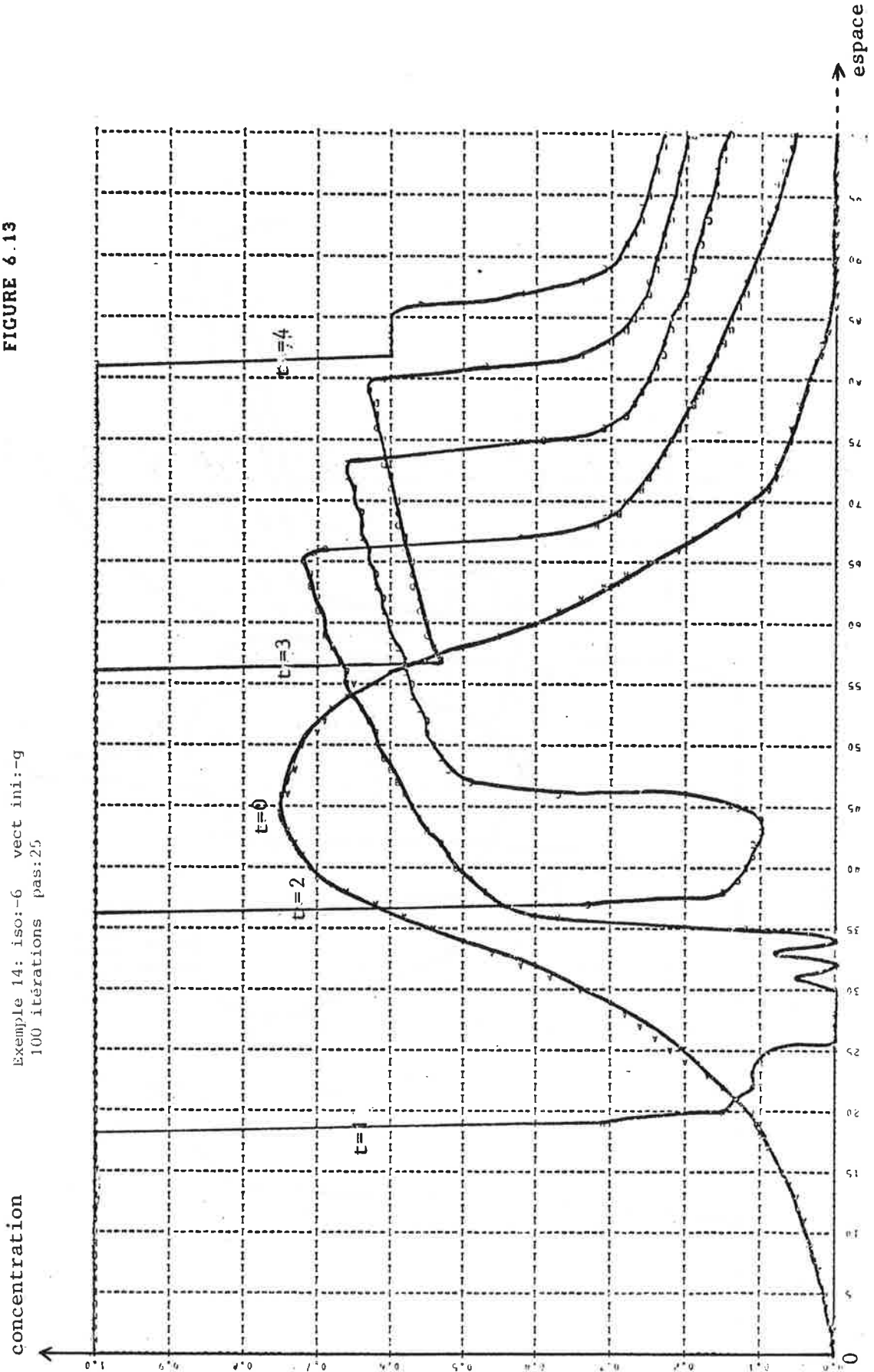


FIGURE 6.13

Exemple 14: iso:-6 vect ini:-g
100 itérations pas:25



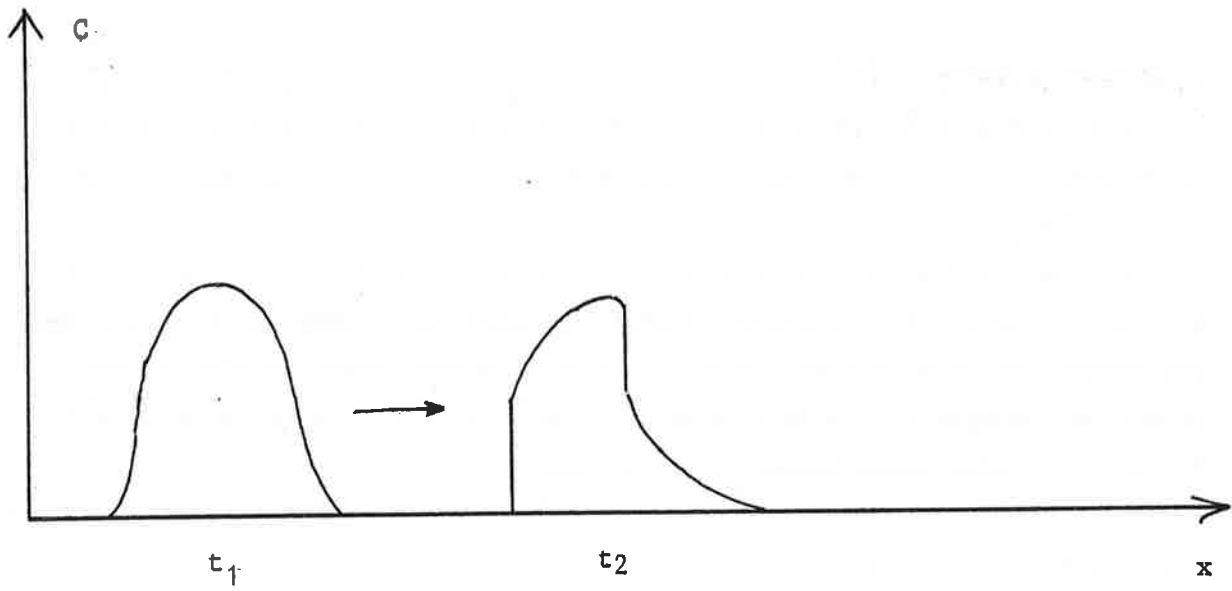
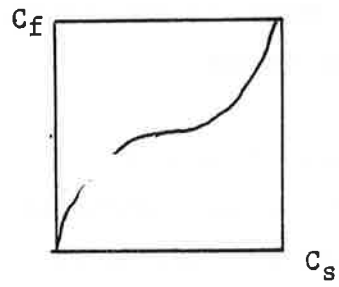


FIGURE 6.14



Expérience 3 (figure 6.4)

Le front principal finit par effacer les deux hétérogénéités. On remarquera comment la deuxième arche se déforme en avançant: son flanc droit reste raide, son flanc gauche s'adoucit tandis que son altitude diminue, du fait que les compositions les plus fortes ont la vitesse la plus forte et viennent disparaître dans le choc du flanc droit. Indépendamment du front principal une hétérogénéité peut donc disparaître par simple transport.

Ces divers caractères sont bien conformes à ce que l'on peut attendre d'après la théorie.

Expérience 5 (figure 6.5)

L'isotherme étant linéaire, on a une simple translation du profil initial à la vitesse 1 (25x0.8 peu différent de 20 entre deux courbes) comme on pouvait s'y attendre.

On remarquera un certain lissage du profil initial du à ce que l'on appelle la diffusion numérique: quand on approche en effet un $\partial u / \partial x$ par une expression du type $u(x+h) - u(x) / h$, il manque des termes en $\partial^2 u / \partial x^2$ qui jouent en somme un rôle de diffusion car on a: $u(x+h) - u(x) = h \partial u / \partial x + h^2 / 2 \partial^2 u / \partial x^2 + \dots$ (voir aussi Leroux, 1979, p. 108).

Expérience 6 (figure 6.6)

L'isotherme de départ étant linéaire les forts gradients qui sont simplement imposés par les conditions initiales mais ne correspondent pas à de vrais chocs ne sont pas maintenus, du fait de la diffusion numérique dont on a parlé ci-dessus.

Expérience 7 (figure 6.7)

On a ici l'isotherme 3 qui présente un changement de concavité. Il apparaît un choc entre (1,1) et (0.73, 0.91) de vitesse $1 - 0.91 / 1 - 0.73 = 0.33$. Donc entre deux courbes de $\Delta t = 20$ on a $\Delta x = 0.8 \times 20 \times 0.33 = 5.33$, ce qui correspond bien à ce qui est observé.

Le reste de l'isotherme (pour les valeurs plus faibles des concentrations) se comporte comme une droite.

On a un palier à $c_g = 0.73$, précédé par un front de vitesse telle que $v \times 20 \times 0.8$ soit de l'ordre de 20, c'est à dire $v = 1.25$, en bonne cohérence avec $0.91/0.73 = 1.25$.

Les conditions initiales sont discontinues et le programme devrait tourner plus longtemps pour faire apparaître la détente qui doit normalement se voir à

la place du deuxième front (ceci mettra longtemps à apparaître car on est dans une région à forte pente de l'isotherme). Il est possible que ce phénomène de deuxième front et de palier soit accentué par d'éventuels points anguleux de l'isotherme dans le programme évoqués ci-dessus à propos de l'expérience 2.

Expérience Theta (figure 6.8)

Les fortes pentes de l'isotherme 3 pour les faibles valeurs de c_s nous permettent ici de discuter de la stabilité numérique.

On voit apparaître des oscillations pour une valeur de c_s inférieure à 0.3 environ, valeur pour laquelle la pente de l'isotherme est estimée à 1.225. On voit que l'on atteint la valeur limite admissible pour la pente de l'isotherme et qui est, pour $q = 0.8$, $\sup f' < 1/0.8 = 1.25$.

Pour les valeurs de c_s plus faibles que 0.3 les pentes sont encore plus fortes et les oscillations d'amplitude plus grande. L'apparition des oscillations peut s'expliquer de la façon suivante: dans les calculs, les erreurs, en particulier les erreurs d'arrondi, ont un caractère aléatoire (en + ou en -) et existent toujours quelle que soit la méthode; dans certains cas, ce qui se produit ici, elles s'amplifient. Pour qu'il y ait oscillation, il faut qu'il y ait à la fois erreurs et amplification, mais il faut remarquer que les instabilités peuvent conduire à une explosion sans qu'il y ait forcément oscillation.

Il est intéressant de remarquer enfin que, pour $t = 4$ (dernier profil) les oscillations ont disparu du champ de vision avec les valeurs de c_s inférieures à 0.3. Un front se dessine dans la bonne région pour les valeurs élevées de c_s , précédé d'une détente, celle que l'on attend sur l'exemple précédent; dans le cas présent la condition initiale présente toute la gamme des compositions intermédiaires nécessaires à la bonne visualisation de la détente.

Du point de vue des oscillations, on voit des choses analogues sur la figure 6.8 bis. Une situation homogène constante donne naissance à des oscillations.

Expérience Eta (figure 6.9)

De même que pour l'exemple précédent il y a des instabilités numériques pour la partie inférieure du profil. On peut penser que leur coalescence est responsable de la montée des concentrations en une bosse inexplicable autrement et en avant du plateau final.

Expérience Iota (figure 6.10)

La dissymétrie de la déformation de l'arche est bien visible ici.

Expérience 11 (figure 6.11)

L'isotherme 5 présente un changement de concavité. Il y a ici un choc entre (1,1) et (0.39, 0.49) précédé d'un palier et d'un "faux" front du à la discontinuité de contact des conditions initiales. On est dans une situation semblable à celle de la figure 6.7 (exp. 7).

Expérience 12 (figure 6.12)

Des oscillations parasites sont visibles pour les faibles concentrations dues au fait que pour elles la condition de stabilité n'est pas respectée.

Ce qui est intéressant ici est l'apparition de deux fronts modifiant la forme de la cloche initiale que se raidit sur ses deux bords.

On voit la même chose sur la figure 6.13.

Ceci est illustré de façon schématique sur la figure 6.14.

2.5. Commentaires

En bref, les expériences permettent d'observer divers caractères attendus et en particulier: l'apparition de forts gradients et de chocs ou fronts qui se propagent en se maintenant, l'apparition de paliers de composition et leur croissance et l'apparition de détentes. On note des évolutions plus complexes: effacement d'hétérogénéités, déformations de profils sans atteindre d'état asymptotique (pour un état asymptotique le profil se déplace semblable à lui-même, ce qui se rencontre dans le cas des chocs), dissymétrie de l'évolution des hétérogénéités, et leur possible disparition par simple transport.

3. SIMULATION PAR LA METHODE DE TRANSPORT-ECROULEMENT

3.1. Indications sur le schéma

La méthode dite de transport-écroulement est proposée par Brenier (1981). En bref elle se définit de la façon suivante (Valour, 1983; Conrad, 1982 dont je reprends ci-après le texte): à partir de la condition initiale, on utilise la méthode des caractéristiques; ceci peut conduire en général comme on l'a vu à une solution multivaluée. On transforme celle-ci en une vraie solution en supprimant les surplombs par la phase dite d'écroulement.

Soit l'équation de départ:

$$c_t + f(c)_x = 0$$

pour x appartenant à \mathbb{R} , $t > 0$ et $c(x, 0) = g(x)$

On part du sous-graphe de la condition initiale

$$A = (x, w / w \leq g(x)) \quad (9)$$

Après transport, on définit pour $t > 0$ par la méthode des caractéristiques le graphe suivant (figure 7)

$$B = (x, w / w \leq g(x - f'(w)t)) \quad (10)$$

où le point $(x_0, g(x_0))$ est transporté en $(x_0 + f'(g(x_0))t, g(x_0))$.

Phase d'écroulement: à x fixé on considère la section

$$B^* = (w / (x, w) \text{ appartenant à } B)$$

qui n'est en général pas connexe (figure 7). On pose

$$C^* =]-\infty, d], \text{ avec}$$

$$d = b_1 + (b_2 - a_2) + \dots + (b_n - a_n), \text{ où}$$

$$B^* =]-\infty, b_1] \cup [a_2, b_2] \dots \cup [a_n, b_n].$$

Ce graphe définit une vraie fonction notée $T(t)g$. Pour approcher la solution $c(x, t)$ on peut alors utiliser cette méthode sur $(0, t/n)$, puis sur $(t/n, 2t/n)$ avec pour condition initiale $T(t/n)g$, ce qui donne $T(t/n) \cdot T(t/n)g$. On montre que

$$c(x, t) = \lim_{n \rightarrow \infty} T(t/n)^n g \quad (11)$$

où c est l'unique solution entropique (c'est à dire au sens de Krushkov, 1969, 1970) du problème de départ. On montre également (Brenier, 1981) une continuité de la solution par rapport aux conditions initiales g et à l'isotherme f , ce qui permet en particulier de construire un schéma numérique convergent à condition d'approcher la condition initiale correctement.

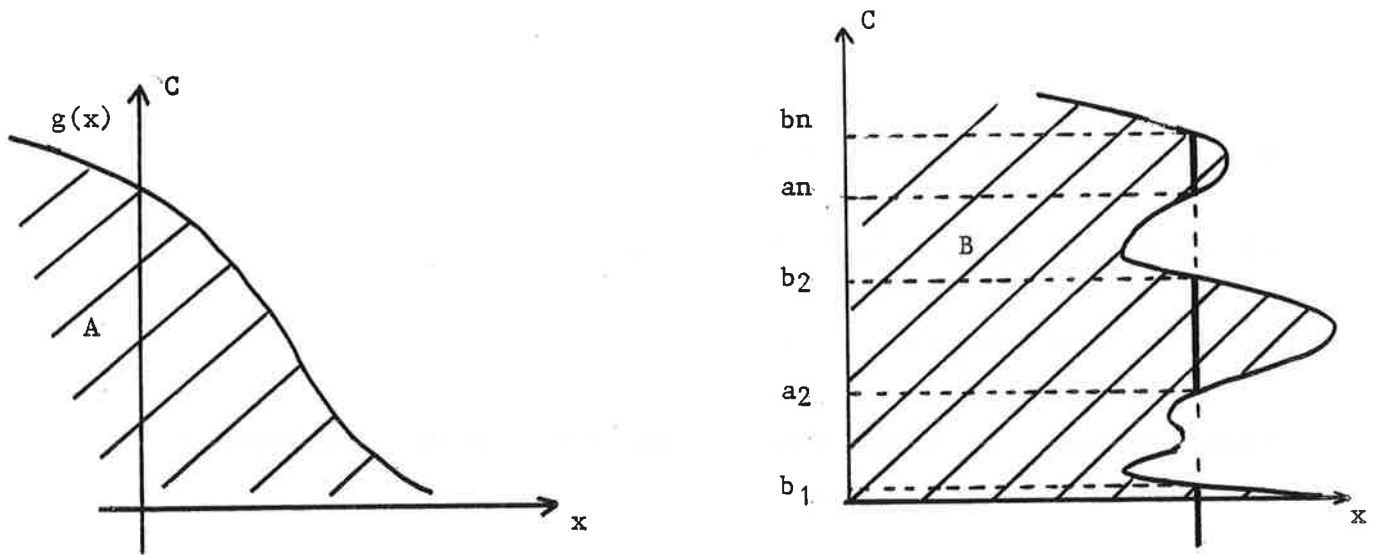


FIGURE 7 METHODE DE TRANSPORT-ECROULEMENT: PHASE DE TRANSPORT

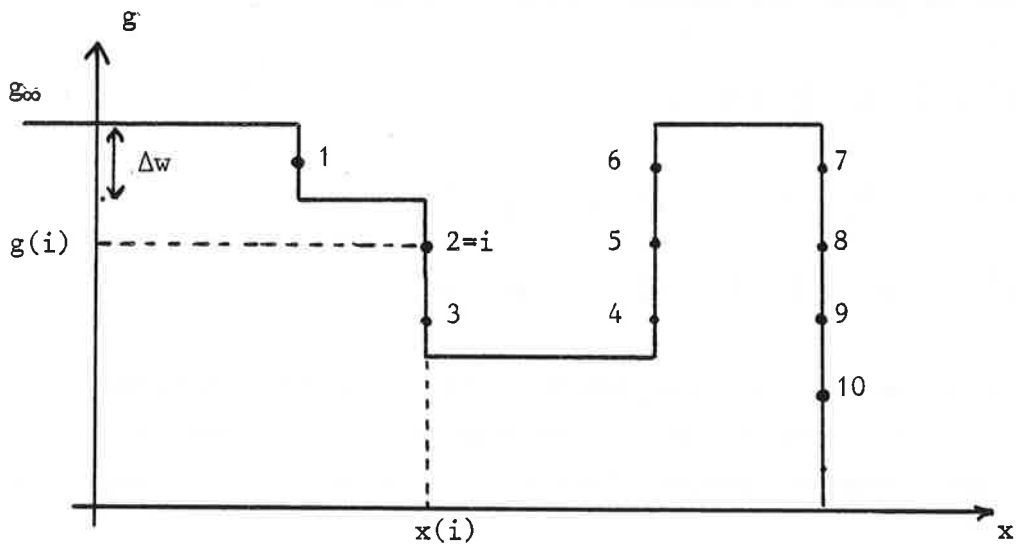


FIGURE 8 METHODE DE TRANSPORT-ECROULEMENT: DISCRETISATION DES DONNEES

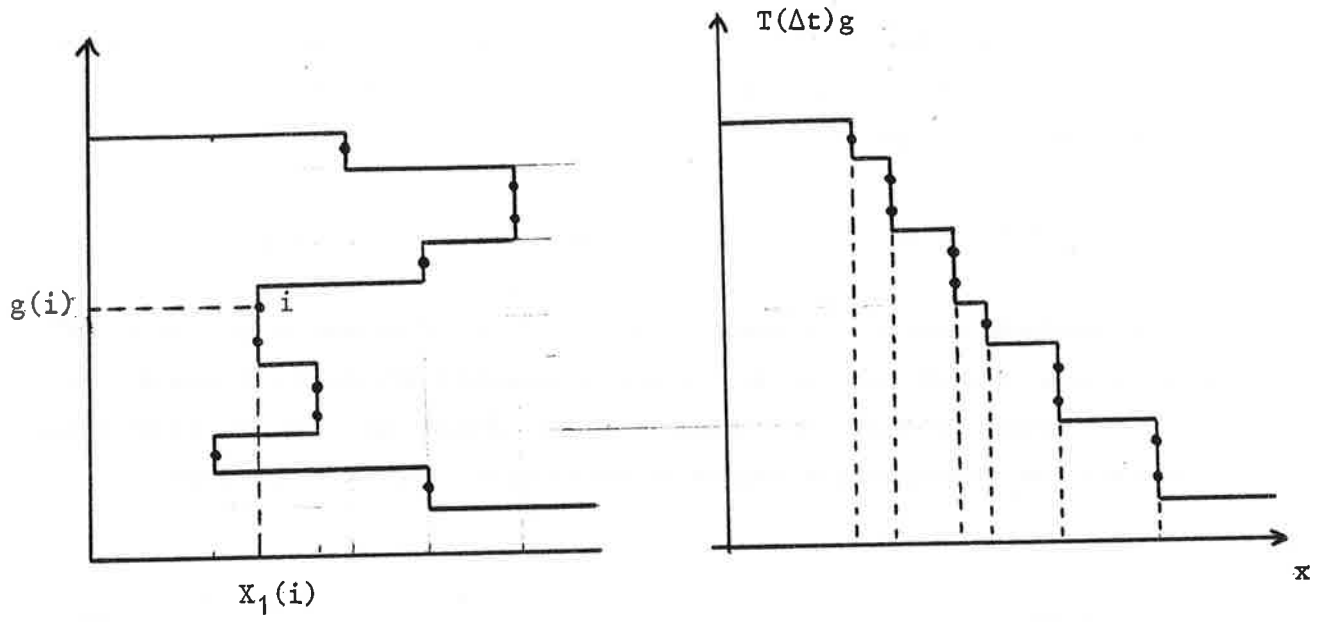


FIGURE 9 PHASE D'ECROULEMENT

On peut remarquer enfin que la méthode de transport-écroulement définie par Brennier ne permet pas de traiter le problème complet avec fonction au deuxième membre du type:

$$c_t + f_x = h(c, x, t)$$

La méthode telle que l'a revue B. Valour (1983) le permet au contraire, de même qu'elle permet de traiter le cas de plusieurs dimensions d'espace. Cet auteur a aussi examiné le problème, non abordé par les mathématiciens jusqu'alors, de conditions aux limites variables dans l'espace et le temps.

3.2. Le schéma

1. discrétisation des données: on suppose la condition initiale g constante par morceaux, les sauts étant multiples d'un réel Δw ; on discrétise par des tranches horizontales d'épaisseur Δw (figure 8) et on numérote les marches verticales de l'escalier, l'abscisse d'une marche i étant notée $x(i)$ ($i \rightarrow x(i)$ est une multiapplication). On a

$$f(x) = f_{\infty} + \Delta w \sum_{i: x(i) < x} s(i) \quad (12)$$

où $s(i)$ vaut ± 1 selon que le saut $n^\circ i$ est croissant ou décroissant.

2. phase de transport: pendant le temps Δt , la marche $n^\circ i$ ($x(i)$, $g(i)$) se déplace horizontalement pour arriver à

$$(x(i) + \Delta t f'(g(i)), g(i)) = (x_1(i), g(i)) \quad (13)$$

3. phase d'écroulement: on laisse tomber les morceaux en surplomb (figure 9); cela correspond à la formule

$$T(\Delta t) g(x) = g_{\infty} + \Delta w \sum_{i: x_1(i) < x} s(i) \quad (14)$$

On re-numérote ensuite le nouveau profil correctement et on recommence pour avoir des approximations de $c(x, 2 \Delta t)$ etc.

Ce schéma a en principe l'avantage de ne pas faire intervenir de condition de stabilité liant les pas d'espace et de temps (au contraire du schéma de

Godunov)

3.3. Architecture des programmes

Les divers programmes mis au point par B. Valour sont les suivants; de façon générale, si cela n'est pas précisé, on prend pv , produit de la porosité par la vitesse d'avancée du fluide égal à 1.

1. CALCUL résoud le problème

$$u_t + f(u)_x = 0$$

avec $u(x, 0) = u_0(x)$

2. CALCUZ résoud le problème

$$g(u)_t + f(u)_x = 0$$

avec une condition initiale; dans ce cas la porosité n'est pas négligeable et

$$g = pc_f + (1 - p)c_s = pf(c) + (1-p)c \text{ où } f \text{ est l'isotherme (voir annexe 10)}$$

La porosité est maintenue constante dans le programme; on peut aussi faire varier la vitesse d'avancée du fluide dans le temps. Nous n'avons pas vérifié que l'on obtient dans ces conditions la solution entropique: dans le programme en effet on transforme l'équation de départ en $u_t + g^{-1}f_x = 0$ (ce qui demande une résolution intermédiaire faite ici par la méthode de Newton) dont on sait que les chocs diffèrent de $g_t + f_x = 0$, (cf annexe 10).

3. CALCUX permet de traiter le problème précédent pour des conditions aux limites variables.

Enfin deux programmes existent qui permettent de traiter les problèmes 1. et 2. pour le cas de deux dimensions d'espace.

Dans ces divers programmes l'isotherme et la condition initiales sont définies par des sous-programmes. Deux fichiers de données contiennent divers paramètres:

PARAM les valeurs de:

-Omgraf ou "oméga de référence" (oméga est désigné par w dans le texte ci-dessus) qui est la valeur plancher pour les ordonnées (concentrations) à partir de laquelle on effectue la découpe à un pas égal à:

-Delto ou Delta oméga.

Il y a encore

-Deltt ou Delta t qui est l'intervalle de temps utilisé pour une phase de transport

-MR est le nombre de découpe en x pour la condition initiale uzéro

-NOMBRE est le nombre de fois que l'on fait tourner le programme (et qui définira le nombre de courbes affichées) à des intervalles Delta t , 2 Delta t , jusqu'à $n = \text{NOMBRE} \times \text{Delta } t$. MR et NOMBRE varient dans les divers exemples données plus loin. A titre indicatif, nous avons pris Delto = .01 et MR = 100 dans le programme calcul.

Dans le programme CALCUX, d'autres paramètres interviennent et sont relatifs à la porosité, à l'isotherme et à la vitesse de migration du fluide que l'on peut faire varier dans le temps.

BORN contient les valeurs de Born1 et Born2 qui définissent le domaine d'espace où l'on envisage le problème. Lorsque l'on fait tourner le programme plusieurs fois et que la région intéressante se déplace vers la droite (entraînée par le mouvement du fluide) on peut être amené à déplacer les deux valeurs de Born1 et Born2. On met dans Born autant de lignes (contenant chacune les valeurs des deux bornes) que de fois où l'on fait tourner le programme (cf NOMBRE).

Les sorties (profils à divers instants) sont contenues dans le fichier GRAPH qui commande la table tracante.

3.4. Les expériences numériques effectuées

Les sorties graphiques sont données sur les figures 10.1 à 10.5 pour le programme Calcul. L'isotherme est définie de façon analytique. Nous avons pris des équations simples: $c_f = c_s^2$, $c_f = (c_s)^{1/2}$ destinées à retrouver des grands types de comportement; le programme est aussi prévu pour intégrer des lois du type

$$C_f = \frac{1}{K} \cdot \frac{C_s}{1-C_s} e^{w/RT (1-2C_s)}$$

illustrant l'échange du constituant entre une solution idéale dans le fluide et une solution régulière dans le solide.

Nous choisissons quelques expériences représentatives.

Dessin 1 (figure 10.1)

L'isotherme utilisée est $c_f = 1/2c_s^2$ et l'intervalle de temps entre deux courbes est 15. La condition initiale est constante $c_s = 0.1$; on voit la propagation d'un choc entre les valeurs 1 et 0.1 de c_s .

Dessin 13 (figure 10.2)

On a là encore une isotherme donnée par $c_f = 1/2c_s^2$. La condition initiale présente une hétérogénéité qui se fait effacer par un choc de vitesse égale à celle de l'exemple précédent (l'intervalle de temps entre deux courbes est encore de 15).

Dessin 20 (figure 10.3)

On voit ici la déformation d'une vague qui se brise en s'abaissant (même isotherme et même intervalle de temps entre deux courbes que dans l'exemple précédent).

Dessin 30 (figure 10.4)

Au contraire des exemples précédents, on a pris ici une isotherme concave $c_f = (c_s)^{1/2}$ et il y a détente du profil initial (intervalle de temps 15).

Dessin 50 (figure 10.5)

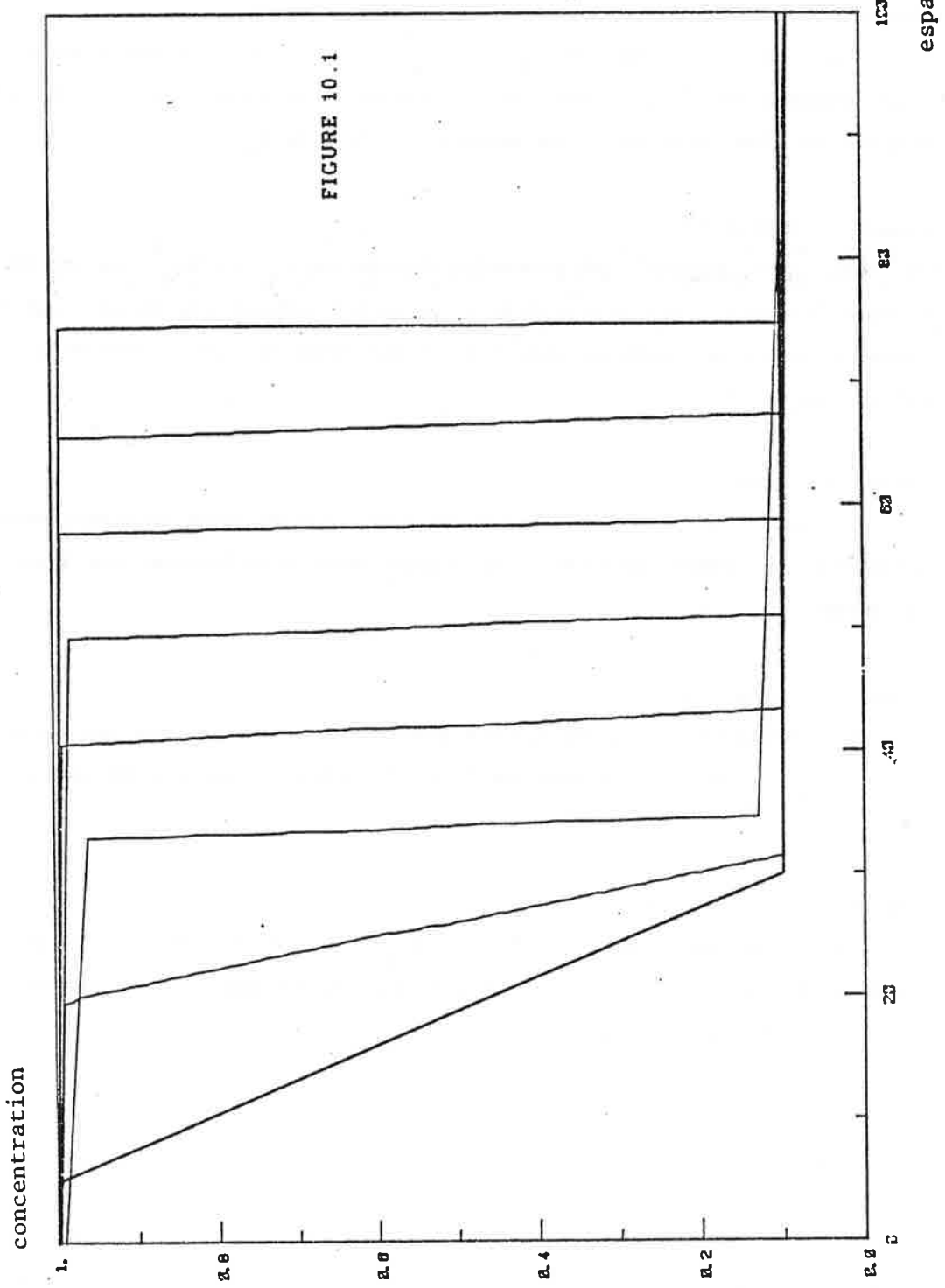
On a encore l'isotherme $c_f = (c_s)^{1/2}$ et un intervalle entre deux courbes de 5. Cette fois-ci, au contraire de l'exemple donné figure 10.3, la vague se brise dans l'autre sens.

3.5. Commentaires

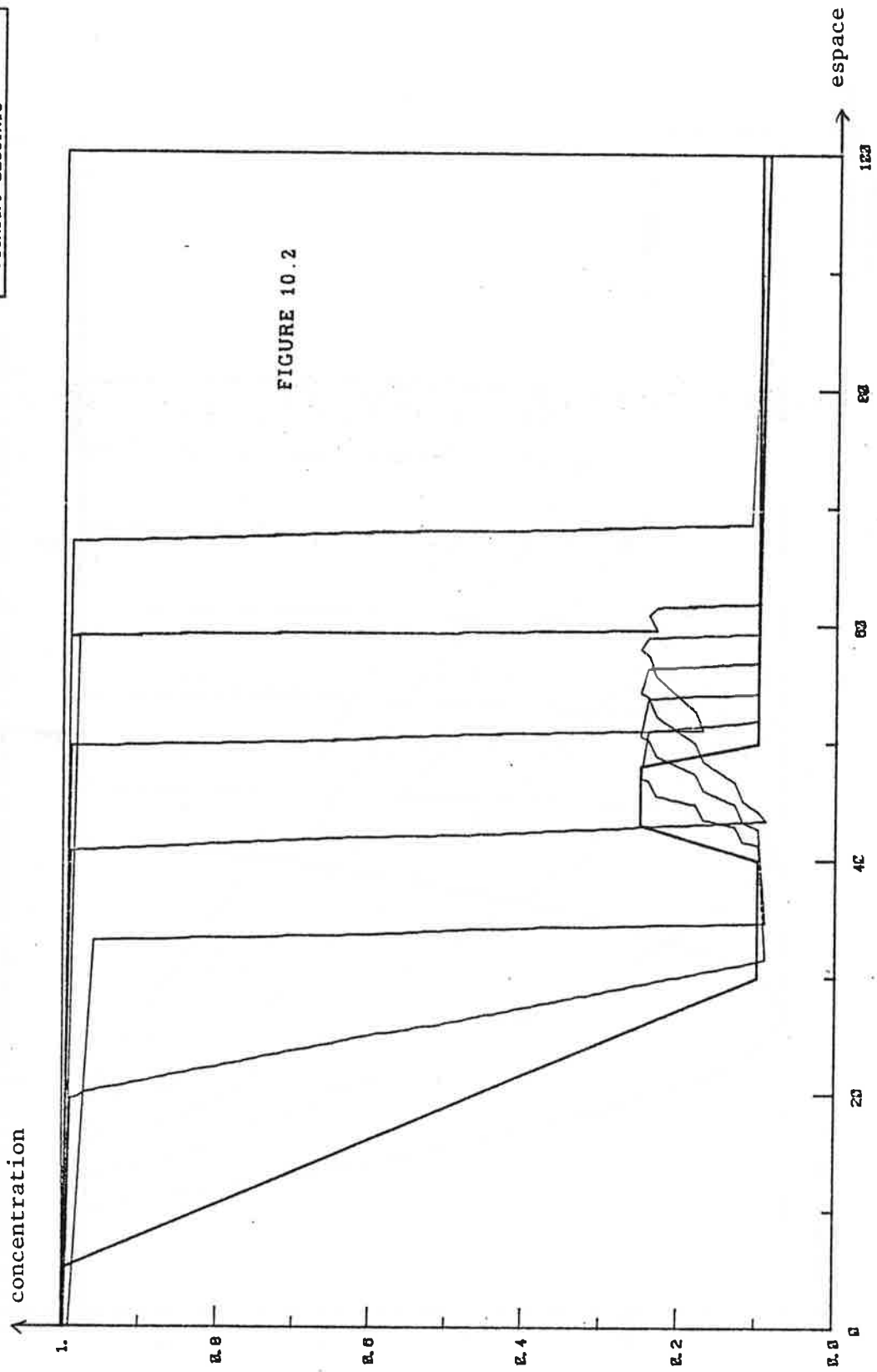
Par rapport au schéma de Godunov, la méthode de transport-écroulement peut donner d'autres types d'instabilités à mettre en relation avec la précision demandée pour la découpe des courbes: des écroulements parasites sont responsables des petites remontées vues sur certains profils (voir par exemple figures 10.2 et 10.3); sur les figures, les ondulations des courbes sont dues à la grossièreté choisie ici pour le paramètre de découpe Delta Oméga.

FIGURES 10 EXPERIENCES NUMERIQUES (METHODE DE TRANSPORT -ECROULEMENT):
PROGRAMME CALCUL

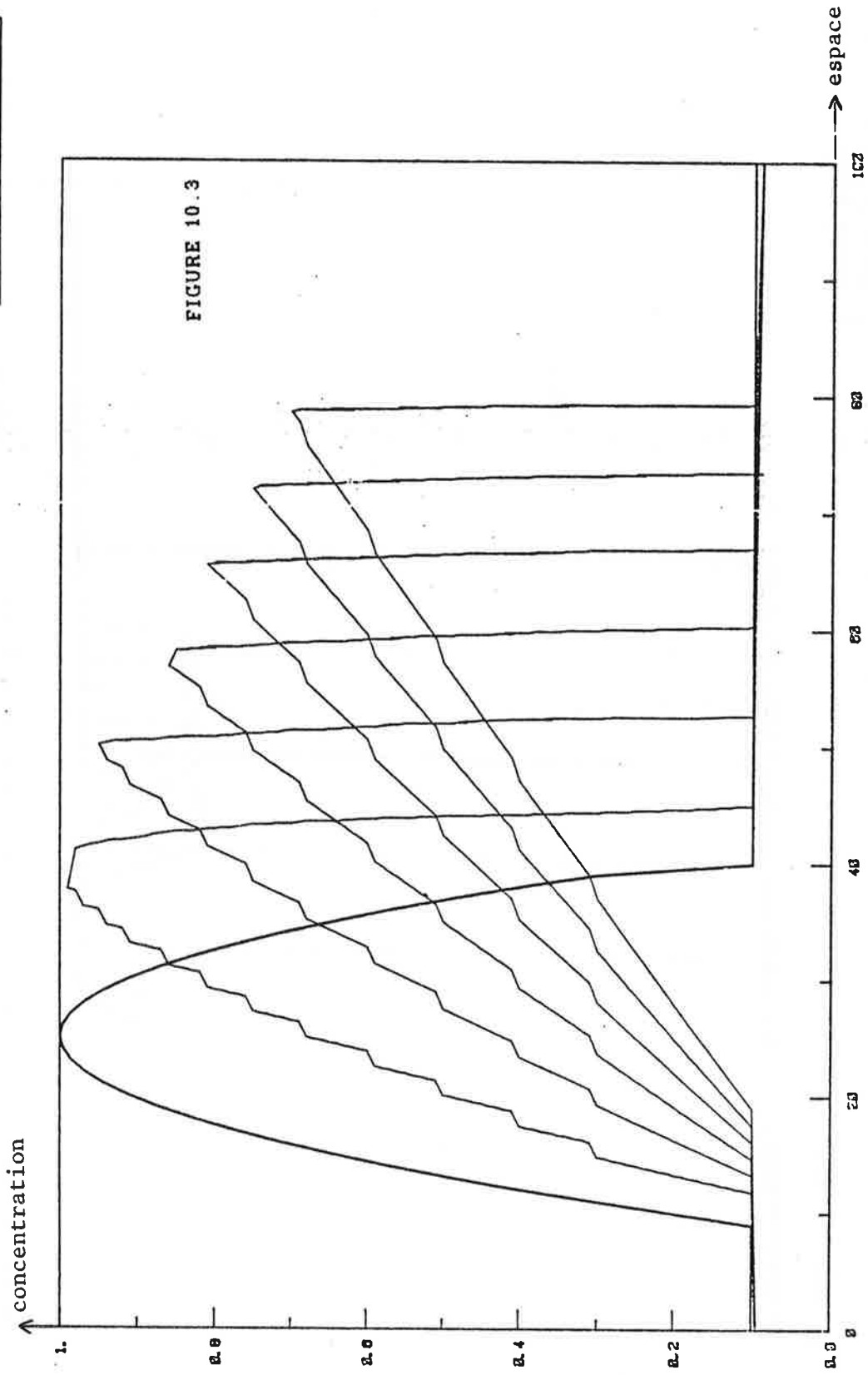
GUY. ECOLE, ABS 1984/06/12 1804:04
fichier DESSINI



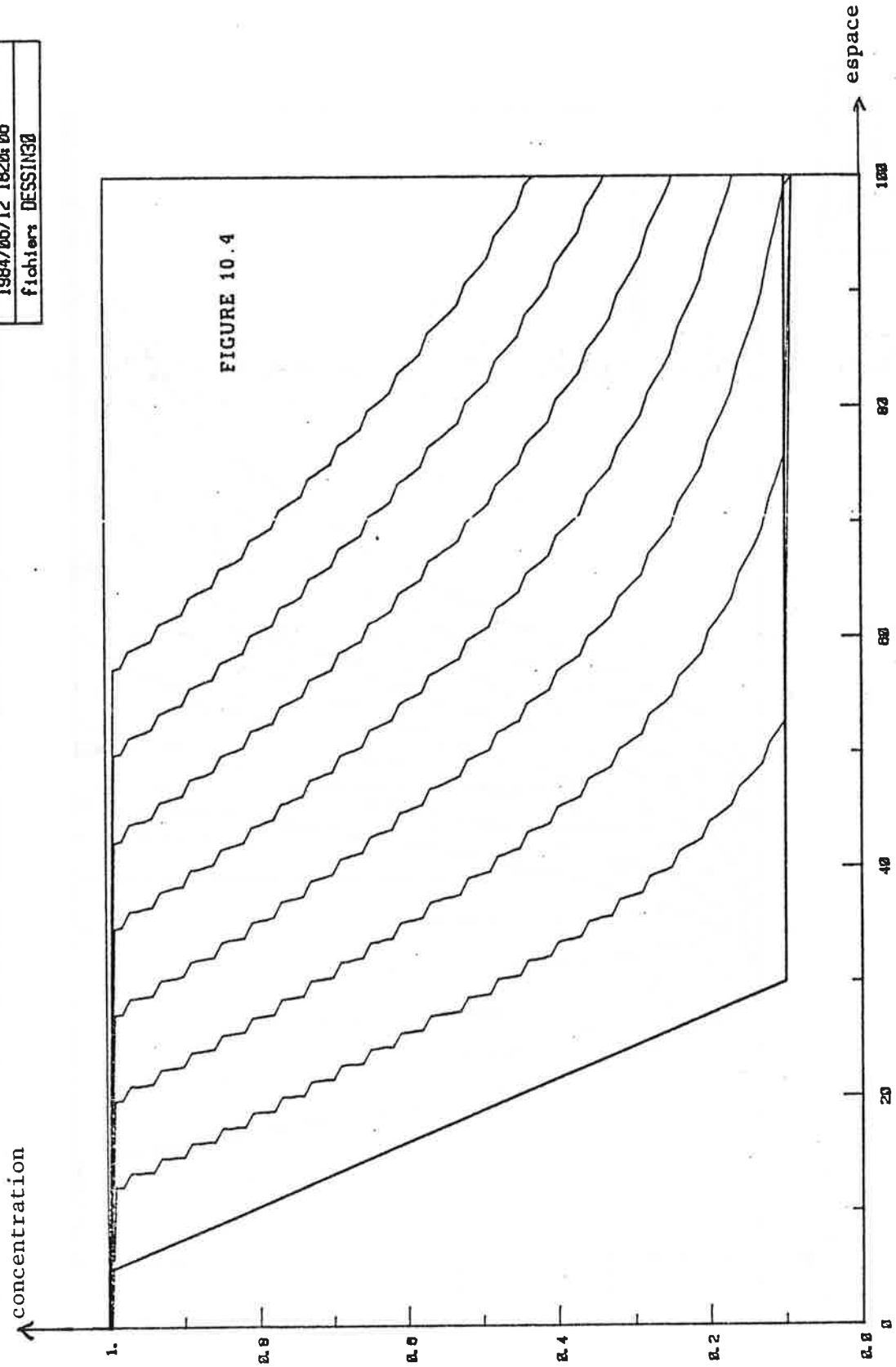
GUY. ECOLE. ABS
1984/06/08 1854:14
fichiers: DESSINI3



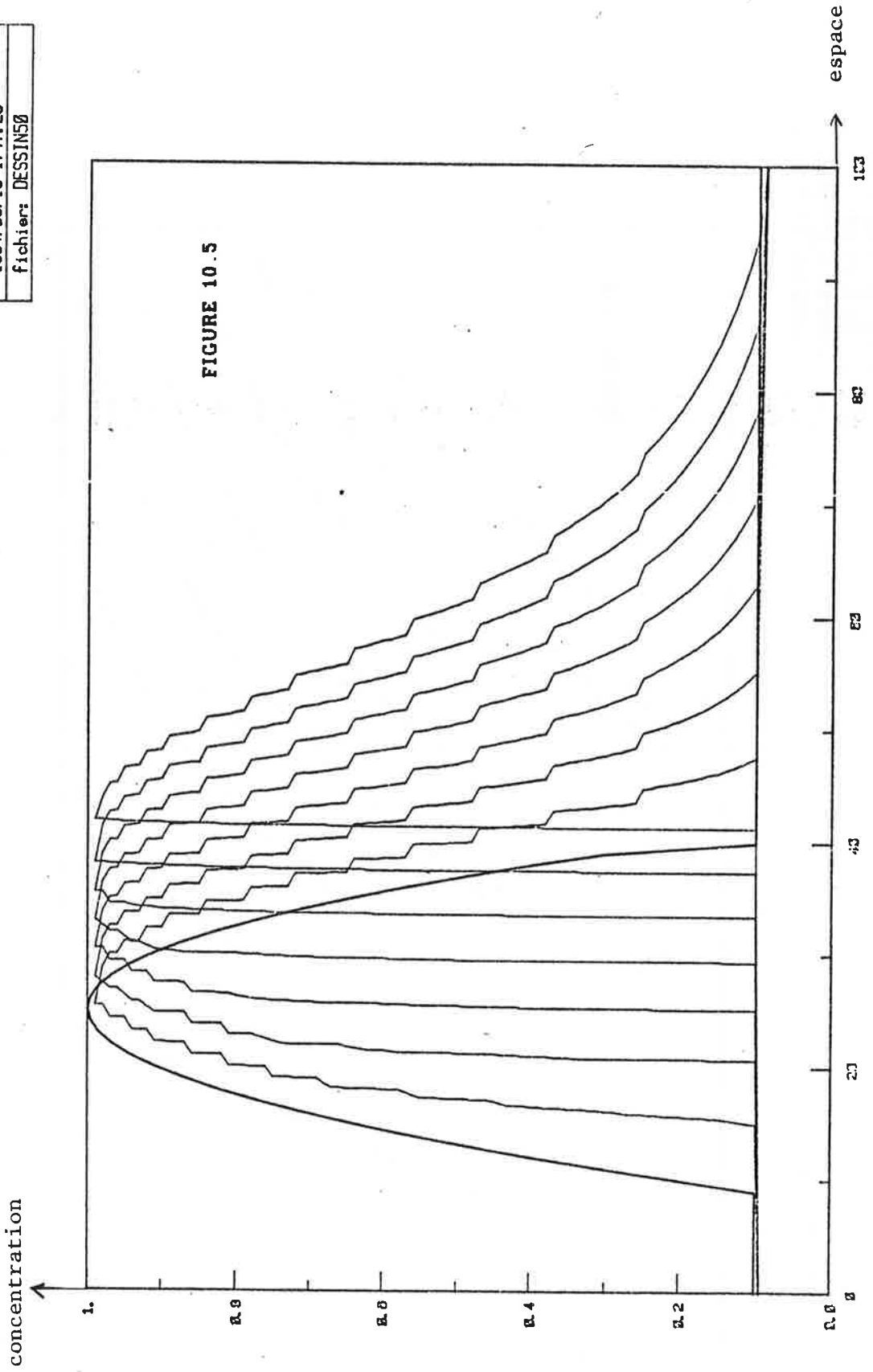
GUY. ECOLE. ABS
1984/06/12 1727:52
fichiers DESSIN20



GUY. ECOLE. ABS
1994/06/12 1820:06
fichiers DESSIN30



GUY. ECOLE. ABS
1984/06/13 1747:25
fichier: DESSIN50



ANNEXE 14

**LA REGLE DES PHASES APPLIQUEE
A UN SYSTEME DE ZONES METASOMATIQUES**

RESUME

La transformation chimique d'une roche sous l'action d'un fluide percolant en déséquilibre chimique avec elle peut produire une série de zones à minéralogie différenciée, depuis le terme de départ jusqu'à des roches complètement nouvelles.

Cet ensemble montre a priori une unité: nous l'envisagerons comme un tout et le désignerons sous le nom de système de zones métasomatiques.

Les fronts séparant les zones correspondent à l'occurrence en un même point des échanges affectant les divers constituants dont les variations de composition sont reliées. Cette constatation, assortie de l'hypothèse de l'équilibre local fluide-roche conduit au résultat que le système de zones dans son ensemble est un système lié.

On généralise pour lui la notion de variance comme étant le nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer de façon arbitraire au fluide source et/ou à la roche de départ sans produire de modification dans le nombre et la nature des zones présentes.

Je montre que la variance en question est donnée par:

$$v = c + z - \text{phi} - 1$$

où c est le nombre de constituants, z le nombre de zones et phi le nombre total de phases comptées a priori autant de fois que de zones où elles sont présentes.

Cette règle fournit diverses contraintes en particulier sur l'excès du nombre de phases au nombre de zones et sur le nombre des constituants inertes et parfaitement mobiles. Sur ce point elle apporte des améliorations par rapport à la règle exprimée dans le passé pour les systèmes ouverts, dont le défaut était de faire croire que la mobilité était une propriété locale alors qu'elle est mise en évidence par l'analyse du système tout entier. On peut dire ici que:

$$\text{phi} - z \leq \sum_i c_i - 1$$

où les c_i sont les constituants inertes.

Au delà de ces aspects quantitatifs, cette règle exprime simplement le fait somme toute évident que le système de zones résulte des influences à la fois du fluide et de la roche, ce qui limite dans le choix du nombre de paramètres que l'on peut décider de se fixer de l'extérieur dans l'étude des systèmes métasomatiques. Le total d'arbitraires est toujours inférieur à $c - 1$

(et non $2(c - 1)$ si le système n'était pas lié) que l'on doit "répartir" entre le fluide et la roche de départ dans une discussion sur chaque cas particulier.

La règle explique de la même façon l'apparente répercussion "vers l'amont" de l'influence de la roche de départ.

On examine dans le texte l'expression de v lorsqu'on détaille les divers statuts des fronts métasomatiques. Des exemples d'utilisation sont donnés.

1. INTRODUCTION: LE "SYSTEME" DE ZONES.

Divers auteurs ont commenté et illustré l'utilisation de la règle des phases en géologie. Parmi d'autres, citons Korzhinskii (1950 a. et b., 1957), Thomson (1959, 1970), Fonteilles (1981), Barton et Skinner (1979), Demange (1982), Pichavant et al. (1982), Weisbrod (1984).

La règle des phases fournit dans une première approche (et tant que l'on manquera de données quantitatives sur les solutions solides par exemple) un dénombrement des degrés de liberté des systèmes: elle donne ainsi des contraintes aux raisonnements que l'on peut faire sur les associations polyminérales.

Dans le texte qui suit nous abordons l'utilisation de la règle des phases à l'étude des systèmes ouverts.

La transformation chimique d'une roche sous l'action d'un fluide percolant en déséquilibre chimique avec elle peut produire une série de zones à minéralogie différenciée, depuis le terme de départ non transformé jusqu'à des roches complètement nouvelles. Ces zones traduisent l'adaptation progressive du milieu de départ au fluide.

Cet ensemble montre une unité: nous l'envisagerons comme un tout et le désignerons sous le nom de système de zones métasomatiques. On trouve dans la littérature de nombreuses descriptions de tels systèmes, dont les skarns (Guy, 1979, 1980) fournissent une illustration souvent spectaculaire. M. Fonteilles, dans son article de synthèse de 1978, rappelle les hypothèses de base de leur étude.

2. APPLICATION DE LA REGLE DES PHASES A LA METASOMATOSE: LA REGLE DE KORZHINSKII.

Un morceau de roche fixé à un endroit donné constitue une autre entité que le système d'ensemble défini plus haut.

Korzhinskii a appliqué la règle des phases de Gibbs à ce petit système ouvert (on pourra se rapporter à ses textes de 1957 et 1970, à Thomson, 1959, ou encore à l'article de Fonteilles cité précédemment): il a fait pour cela la distinction entre des constituants "parfaitement mobiles" dont le potentiel chimique est imposé de l'extérieur du petit système par le fluide, et des constituants "inertes", qui ne possèdent pas cette propriété: leurs potentiels sont fixés par l'ensemble des phases présentes et leur quantité est fixée par le système au départ (M. Fonteilles, 1978, discute certains cas particuliers). Ceci posé, l'auteur montre que le nombre de phases observé localement est inférieur ou égal au nombre de constituants inertes.

Cette règle, sur laquelle nous ne revenons pas, a deux inconvénients majeurs: d'une part elle n'exprime pas la connexion d'ensemble du système de zones telle que nous l'avons rappelée au paragraphe précédent; et ce d'autant que la distinction entre constituants inertes et mobiles ne peut être faite localement mais résulte bien de l'analyse du système tout entier (voir aussi D. Rumble, 1982). D'autre part elle fait apparaître le rôle distinctif du fluide dans le système qui serait toujours arbitraire par rapport à une roche de départ elle totalement fixée. Comme on le verra, on peut envisager les choses de façon symétrique, c'est à dire laisser des degrés de liberté aussi bien à la roche qu'au fluide.

3. EXTENSION DE LA NOTION DE VARIANCE AU SYSTEME DE ZONES DANS SON ENSEMBLE

A la suite des remarques précédentes, il m'est apparu qu'il fallait chercher une variance pour le système dans son ensemble dans la mesure justement où ses différentes parties sont connectées.

Il s'agit d'une généralisation de la variance pour un système hors d'équilibre mais possédant malgré tout une certaine "stationnarité". Nous pouvons définir cette variance comme le nombre de paramètres intensifs que l'on peut imposer de façon arbitraire à l'entrée et/ou la sortie du système sans produire de modifications dans le nombre et la nature des zones présentes, une zone étant définie par une association particulière de phases.

Nous nous placerons ici du point de vue chimique et ne compterons pas la pression et la température; dans ce cas les paramètres indiqués pourront être des pressions partielles et concentrations de constituants dans le fluide et/ou la roche de départ, dont on peut s'attendre à ce qu'il présentent des variations à l'échelle où l'on observe les roches métasomatiques, sans pour cela compromettre l'existence du système de zones.

Dans le cadre que nous adopterons dans la section 4 pour formuler la règle

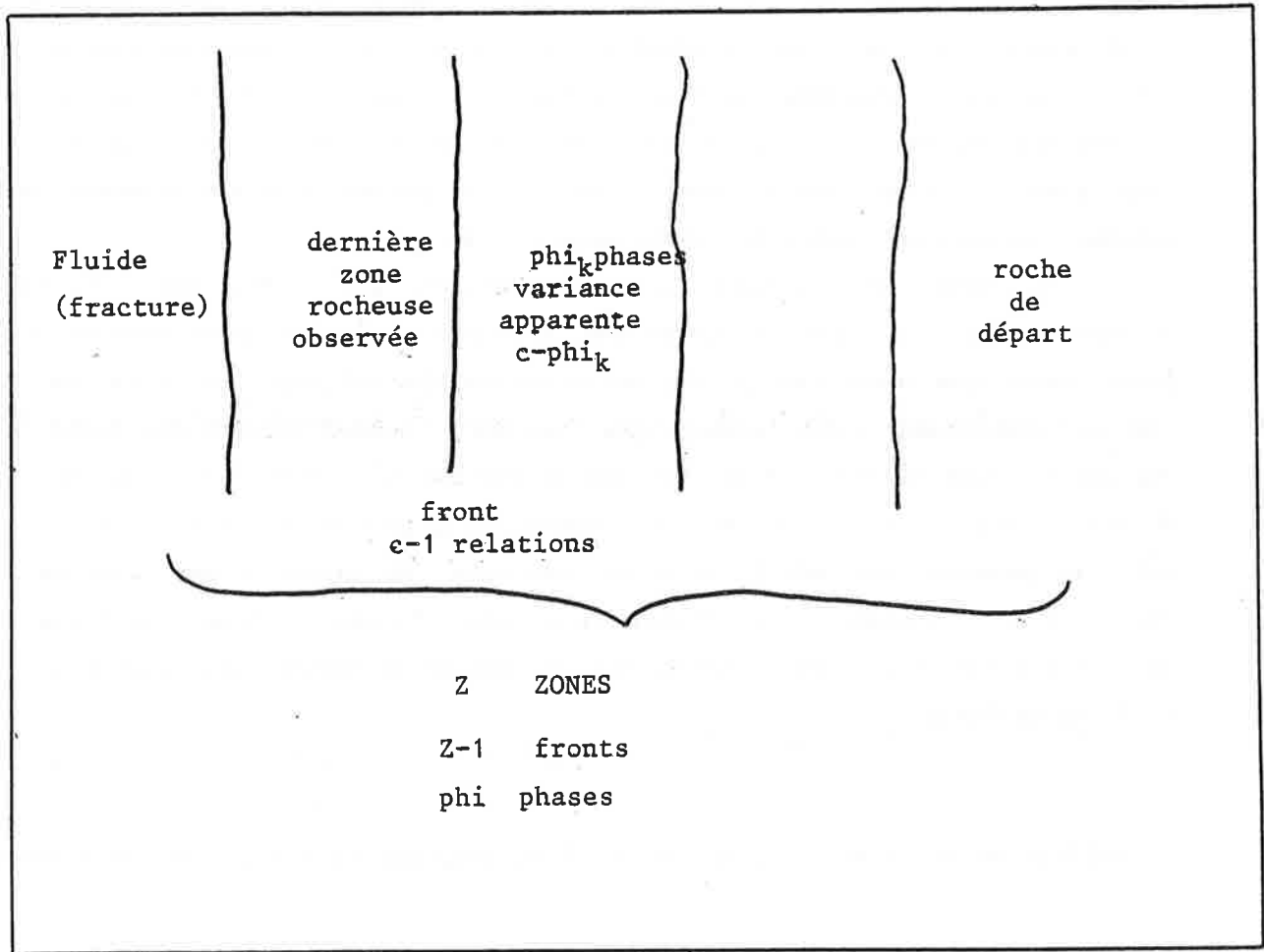


FIGURE 1: LE SYSTEME "LIE" DE ZONES METASOMATIQUES

des phases chaque phase de composition déterminée impose une relation entre les concentrations des espèces en solution, quelle que soit son abondance dans le système. Deux phases de même structure mais de compositions différentes, comme c'est le cas des solutions solides, imposent dans ces conditions deux relations. Une zone doit être ainsi décrite par un assemblage de phases de compositions déterminées et indépendamment de leurs proportions.

Comme nous l'avons dit, nous ne considérerons pas ici les facteurs physiques P et T, dans la mesure où les phénomènes étudiés ne sont pas en première approximation liés à des variations de P et T; si l'on veut une expression complète, on peut simplement rajouter les facteurs physiques dans la variance d'ensemble de façon indépendante.

Dans le cas général, s'il y a des gradients de P et T imposés et ayant une influence sur les changements de phases définissant les zones, la discussion doit associer tous les facteurs intensifs. A l'intérieur d'une zone définie par un assemblage de phases, P et T sont deux degrés de liberté. Si on admet que de part et d'autre de chaque front pression et température sont reliées (par exemple par une relation sur l'énergie mise en jeu par la réaction et le flux de chaleur pour T; et par une relation sur les paramètres hydrodynamiques et les contraintes pour P) on a en principe une méthode pour calculer les connexions entre tous les paramètres.

4. ETABLISSEMENT DE LA VARIANCE: $V = C + Z - \text{PHI} - 1$.

La variance est donnée par $v = c + z - \text{phi} - 1$ où c est le nombre de constituants, z le nombre de zones et phi le nombre total de phases présentes dans le système de zones, en comptant chaque phase autant de fois que de zones différentes où elle est rencontrée (figure 1).

Un système de zones présente a priori cz inconnues qui sont les concentrations dans le fluide des c constituants indépendants dans chacune des z zones.

Ces cz inconnues sont reliées par un certain nombre de relations:

-d'une part les relations imposées par l'existence des phases: chacune impose une relation (par exemple le produit de solubilité régissant les concentrations en solution dans chaque zone); cette relation est en général différente pour chaque composition de solution solide; d'autre part chacune de ces relations portant sur les inconnues de la zone où se trouve la phase qui les définit, il faut compter ces relations pour chacune des zones, même si une phase identique est présente dans des zones différentes; le nombre de ces relations est

$$\text{phi} = \sum_z \left(\sum_i \varphi_i \right)$$

où l'on somme à l'intérieur de chaque zone puis sur toutes les zones (je proposais dans Guy, 1979, un résultat erroné en disant qu'il ne fallait compter

qu'une seule fois une phase présente dans plusieurs zones).

-d'autre part les relations aux $z-1$ fronts séparant les zones. Ce sont les équations de bilan que l'on peut écrire:

$$\Delta c_{jf} - v \Delta (pc_{jf} + (1-p)c_{js}) = 0 \quad (1)$$

ou dans le cas simplifié (p petit)

$$\frac{\Delta c_{F1}}{\Delta c_{S1}} = \frac{\Delta c_{F2}}{\Delta c_{S2}} = \dots = \frac{\Delta c_{Fc}}{\Delta c_{Sc}}$$

pour tous les constituants, k variant de 1 à c ; Δ désigne la variation des concentrations au front de vitesse v , p la porosité (qui peut éventuellement varier), c_{jf} et c_{js} les concentrations des constituants j dans le fluide (f) et le solide (s) respectivement. Dans la mesure où l'hypothèse de l'équilibre local nous assure de relations biunivoques généralisées entre les concentrations dans le fluide et dans la roche (nous désignerons par (r) ces relations) les relations (1) peuvent être considérées comme ne concernant qu'un seul groupe de variable c_f .

L'élimination de v entre les relations (1) en un même front, compte tenu des relations (r) entre les c_{jf} et c_{ks} , conduit à $c-1$ relations entre les concentrations de part et d'autre du front.

Les $z-1$ fronts imposent donc $(z-1)(c-1)$ relations.

Au total la variance, ou différence entre le nombre d'inconnues et le nombre de relations est:

$$v = cz - \phi - (c-1)(z-1) = c + z - \phi - 1 \quad (2)$$

comme annoncé (les facteurs physiques n'étant pas comptabilisés).

Remarquons que si les concentrations des constituants varient à l'intérieur des zones (au sens minéralogique habituel où on définit les zones), il faut dans notre optique considérer que l'on a une suite continue de zones paramétrée par la variable d'espace x .

Si la dernière (ou première) zone envisagée est remplie par le fluide seul: avec $p = 1$ pour cette zone, la relation (1) relie toujours les concentrations de la première zone solide à celles du fluide et la règle continue de s'appliquer. Il faut alors compter l'eau parmi les constituants et

la phase fluide parmi les phases.

D'une façon générale si la porosité p varie, on peut la rajouter dans les inconnues à condition de rajouter à chaque front une relation liant $\Delta(p)$ aux $\Delta(c_i)$ ce qui ne change pas le nombre d'arbitraires total.

5. CONSEQUENCES:

a) rôles associés du fluide et de la roche de départ; caractère non arbitraire du fluide.

Korzhinskii (1970) a établi la relation (2): elle n'est pour lui qu'une relation intermédiaire -qu'il ne numérote d'ailleurs pas dans son texte- dans laquelle il porte immédiatement la valeur maximale pour la variance, comme imposée par le seul fluide complètement arbitraire, indépendamment du système de zones observé. Il en déduit une relation entre z et ϕ sur laquelle nous ne revenons pas.

Pour nous au contraire, la formule (2) ne fait pas apparaître de façon privilégiée le fluide ou la roche de départ. Nous y voyons une règle des phases généralisée, permettant d'accéder, directement à partir de l'observation (données de z , ϕ et c) au nombre d'arbitraires portant sur le système de zones.

Plus précisément dans cette règle, et c'est cela qu'il convient de souligner, les arbitraires sur le fluide et la roche de départ ne sont pas indépendants. En effet, comme il y a au moins autant de phases que de zones c'est à dire que

$$\phi \geq z \quad (3)$$

on a, avec (2),

$$v \leq c - 1 \quad (4).$$

La variance du système d'ensemble est donc limitée à la valeur qu'elle a localement par l'existence d'une phase solide et n'est pas égale à la somme des nombres maximaux d'arbitraires sur l'entrée et la sortie qui serait $2(c - 1)$.

Il est intéressant de remarquer que, dans le cas de la résolution déterministe (à partir d'équations aux dérivées partielles) d'un problème de transformation à c constituants, le nombre d'arbitraire sur les conditions aux limites est limité au rang du système (soit $c - 1$) comme ici (Whitham, 1979).

Si l'on adopte une vue symétrique des rôles du fluide et de la roche de départ, on peut accepter que cette dernière puisse être elle aussi définie avec un certain nombre d'arbitraires (ce qui s'exprime aussi par le fait qu'il puisse y avoir dans cette roche de départ un nombre de phases inférieur aux c phases que lui impose Kozhinskii: cet auteur considère en effet comme cas général celui de c constituants inertes dans la roche de départ).

Dans ces conditions, (4) indique que le nombre d'arbitraires du côté du fluide sera diminué d'autant par rapport au maximum $c - 1$. C'est dire que le fluide ne pourra être quelconque et aura certaines de ses concentrations fixées par l'ensemble du système. C'est là un résultat totalement nouveau, mais sans être pour autant étonnant, par rapport à la conception exprimée dans Kozhinskii. Notons que c'est une fixation logique, non causale: plutôt que de dire: tel paramètre est fixé dans le fluide par le système, il faudrait mieux dire ici: compte tenu du système observé et compte tenu des contraintes, tel paramètre du fluide ne peut être arbitraire.

Mais nous ne pouvons préciser davantage: nous n'avons obtenu qu'une variance globale qu'il reste à répartir entre le fluide et la roche de départ dans une discussion sur chaque cas particulier. L'on devra examiner quels paramètres sont libres du côté de la roche de départ et quels sont ceux qui sont au contraire fixés pour le fluide par l'ensemble du système (et s'interroger sur les raisons de cette fixation, pouvant tenir à la source du fluide, à son tamponnage le long de son trajet).

b. Une première compréhension de la variance obtenue.

Comme nous l'avons dit la règle (2) exprime l'existence d'un fluide qui ne peut être complètement arbitraire (cf remarques ci-dessus); ceci, quoique surprenant, ne l'est pas à la réflexion: le système de zones provient en effet déjà d'une association des influences de la roche de départ et du fluide; il n'existe lui-même que par la compétition des deux (fluide et roche de départ) sans que l'un ne domine sur l'autre; si la roche avait été au contraire en quantité infinie devant le fluide celui-ci n'aurait pu la modifier; inversement, un grain de roche plongé dans une grande quantité d'un fluide indépendant d'elle s'y dissout sans rémission.

Dans le cas d'un fluide complètement arbitraire par rapport à la roche de départ, la dernière zone est un trou qu'on ne voit évidemment plus (ou sous la forme de roches constituées de quartz par remplissage postérieur si ce trou a pu rester ouvert): la dernière zone visible (la grenatite dans le cas des skarns par exemple) contient donc bien encore quelque chose de la roche de départ. A ce niveau là le fluide n'est déjà plus arbitraire. C'est

essentiellement ce qui a été formalisé par la règle et dont nous allons ci-après tirer toutes les conséquences.

Au voisinage des roches encaissantes le fluide dans la fracture peut même encore "savoir" la nature de celle-ci: on constate ainsi fréquemment des précipitations de minéraux dont la nature et la composition sont fonction de l'encaissant (D. Garcia, comm. pers.).

c. Nombre de zones.

La relation (4) s'écrit aussi, avec $v \geq 0$:

$$0 \leq \phi - z \leq c - 1 \quad (5)$$

Nous avons là une condition portant, non sur le nombre de zones, mais sur l'excès du nombre de phases au nombre de zones. Nous intégrons ici tous les types de fronts, fronts de réaction et fronts de limite de mobilité de constituants (voir section 6).

Le nombre de zones lui-même ne dépend pas seulement de la variance mais de considérations chimiques qui débordent le cadre de cet exposé. Remarquons également que la variance n'est pas modifiée par l'existence d'un nombre arbitraire de zones monominérales (cela peut en particulier s'adapter à certains cas d'alternances récurrentes).

d. Cas de la diminution régulière du nombre de phases.

Pour le cas de la réduction régulière, à partir de la roche de départ du nombre de phases, on a a priori d'après ce qui précède

$$z = \phi_0$$

et

$$\phi = \phi_0 + (\phi_0 - 1) + (\phi_0 - 2) + \dots + 1 = \phi_0 \cdot (\phi_0 + 1) / 2$$

où ϕ_0 est le nombre de phases de la roche de départ. Si le nombre de phases de la roche de départ est maximal et égal à c , on a

$$v = c + z - \phi - 1 = c + c - c \cdot (c+1) / 2 - 1$$

Cette expression ne correspond en général pas à la réalité que l'on peut analyser avec certaines approximations: dans le cas précédent le plus souvent

il ne faut pas compter les phases autant de fois que de zones: une seule fois suffit pour tout le système.

En effet l'on est dans une situation où chaque constituant est déterminé sélectivement par une phase. A un front où disparaît une phase, il n'y a pas de changement pour les autres constituants. Ceci est une approximation où l'on considère que les phases restantes ne sont pas modifiées par la mise en solution de la phase définissant le front. Le nombre d'inconnues est alors égal à $c + (z-1)$ (c concentrations inconnues dans la roche de départ, $z - 1$ de ces concentrations changeant par la suite une par une à chaque front) et on a ϕ relations (à un front on a $1 - 1 = 0$ relation) et donc ici

$$v = c + (z-1) - \phi = c + z - \phi - 1$$

ce qui revient alors dans l'expression (2) à ne compter chaque phase qu'une seule fois.

En comptant alors chaque phase une seule fois pour l'ensemble du système on a $z = \phi$ et la variance est maximale et égale à $c-1$. Si dans ce cas le nombre de phases est maximal dans la roche de départ, il n'y a pas d'arbitraire de ce côté et tous ceux-ci sont reportés du côté du fluide.

Dans le cadre de telles conditions aux limites sur le fluide et la roche de départ, on voit inversement, compte tenu des contraintes sur la variance, que l'on ne peut se donner à la fois un nombre maximal de phases $\phi = c$ dans la roche de départ et une variance maximale $v = c-1$ dans le fluide sans imposer l'existence de zones en nombre au moins égal à c . Ces deux résultats sont cohérents avec ceux de Korzhinskii qui adopte de telles conditions aux limites sur le fluide et la roche de départ. Mais cet auteur n'a pas vu qu'il n'a pas appliqué la formule qu'il avait trouvée (formule de type (2)) dans toute sa généralité, c'est à dire en comptant les phases présentes dans plusieurs zones autant de fois que de zones.

Le premier résultat s'applique à la règle de la réduction du nombre de phases, le second donne une sorte de démonstration de l'existence des zones et leur dénombrement minimal.

Mais remarquons qu'il s'agit là aussi de cas particuliers du point de vue de la variance, la généralité correspondant à un nombre quelconque d'arbitraires répartis entre le fluide et la roche de départ, et un nombre de phases aussi quelconque, pourvu que (2) soit vérifié. La "loi" de diminution du nombre de phases à partir de la roche de départ peut ne pas être vérifiée et ce n'est donc pas une loi (ou tout au plus il faut bien dire dans quelles hypothèses on l'applique).

e. retour sur les constituants inertes et mobiles

Le nombre des constituants mobiles c_m reste inférieur ou égal à la variance mais dans sa nouvelle forme (variance d'ensemble):

$$c + z - \phi - 1 \geq c_m,$$

ce qui avec $c = c_m + c_i$ (où i désigne les constituants inertes) donne

$$\phi - z \leq c_i - 1 \quad (6)$$

Pour $z = 1$, on retrouve la règle de Korzhinskii.

Sur l'expression générale, pour $z = 1$ on a $v = c - \phi$ qui redonne aussi bien la règle de Gibbs (sans les facteurs physiques).

6. EXPRESSION DE LA VARIANCE EN FONCTION DES DIVERSES CATEGORIES DE MINERAUX

Examinons les résultats généraux précédents en détaillant les "statuts" des diverses phases dans le système d'ensemble (le texte qui suit résulte de propositions de M. Fonteilles).

a) catégories de phases et de fronts (figure 2).

Soit ϕ_1 le nombre de phases dans la zone externe amont et ϕ_2 le nombre correspondant pour la roche de départ (milieu aval).

Soit ϕ_0 le nombre de phases communes à ϕ_1 et ϕ_2 ; posons $\phi_1 = \phi_0 + \phi'_1$ et $\phi_2 = \phi_0 + \phi'_2$. Soit aussi ϕ'_3 le nombre de phases du système de zones qui n'apparaissent ni dans ϕ_1 ni dans ϕ_2 (les phases de de type apparaissent puis disparaissent).

On a alors

$$\phi \geq \phi_0 + \phi'_1 + \phi'_2 + \phi'_3 \quad (7)$$

La valeur donnée par (7) est un minimum car certaines phases peuvent être à compter plusieurs fois si elles sont présentes dans plusieurs zones. Il ne me paraît pas utile de distinguer les phases apparaissant ou disparaissant par précipitation ou dissolution plutôt que par réaction: une réaction pouvant être considérée comme la simultanéité entre la dissolution d'un minéral et la précipitation d'un autre.

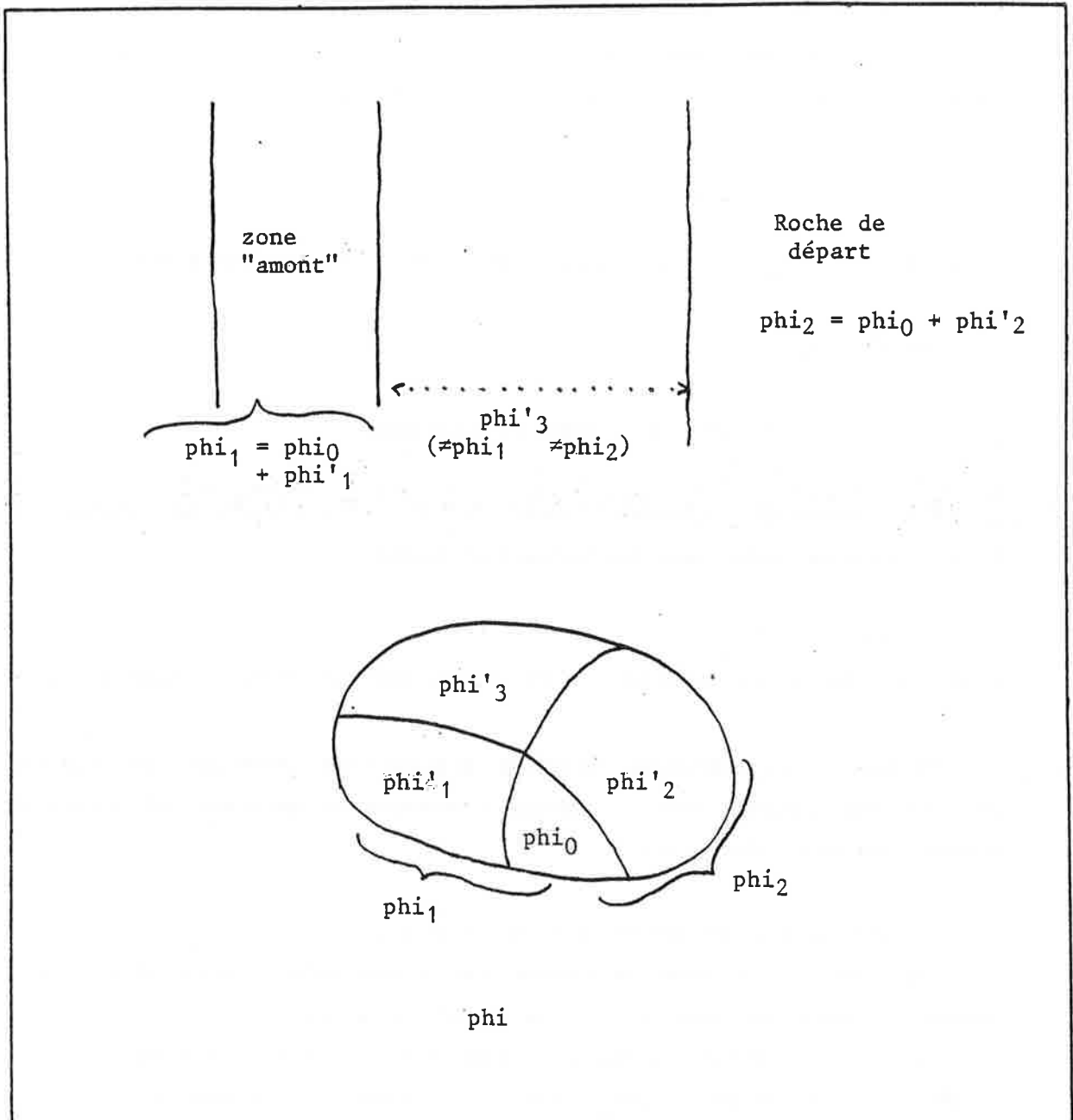


FIGURE 2: CATEGORIES DE MINERAUX ET DE FRONTS

Fronts de type:

- a. ϕ'_1 , ϕ'_3 apparaissent
- b. ϕ'_2 , ϕ'_3 disparaissent
- c. ϕ'_0 : simple remplacement

Evaluons z . On peut avoir apparition d'une zone par: a) apparition d'une phase qui n'était pas dans la roche de départ; b) disparition d'une phase sans apparition d'une phase nouvelle; c) remplacement d'une phase par une phase nouvelle (ce que l'on ne va pas compter comme équivalent à a + b).

Appelons ϕ'_0 le nombre de phases qui se trouvent simplement remplacées selon le mécanisme c. ϕ'_0 est déjà compté dans les phases précédentes mais il est intéressant de le considérer à part pour le dénombrement des zones. On a en effet:

$$z \leq 1 + (\phi'_1 + \phi'_3) + (\phi'_2 + \phi'_3) - \phi'_0 \quad (8)$$

roche de départ
mécanisme a
mécanisme b
mécanisme c

On enlève ϕ'_0 car à chaque fois qu'un événement correspondant se produit il ne faut compter qu'un changement de zone et non deux (comme amené par $\phi'_1 + \phi'_2$).

Les relations (7) et (8) entraînent:

$$z - \phi \leq 1 + \phi'_3 - \phi_0 - \phi'_0 \quad (9)$$

et d'après la relation (2)

$$v \leq (c - \phi_0) - \phi'_0 + \phi'_3 = (c - \phi_0) - (\phi'_0 - \phi'_3) \quad (10)$$

ou encore

$$v \leq c - (\phi_0 + \phi'_0) + \phi'_3$$

b) Interprétation de (10):

$(c - \phi_0)$ est simplement ce que l'on désigne habituellement par c après simplification: les phases du type ϕ_0 sont celles qui traversent inchangées le système, comme l'eau ou des minéraux non touchés par les réactions chimiques (zircon apatite etc. par exemple).

Comme on l'a dit, ϕ'_0 est le nombre des minéraux qui subissent une transformation de remplacement du type c, par exemple $\phi'_1 \rightarrow \phi'_2$, ce qui ne modifie pas la variance comme on l'a déjà dit au paragraphe 5b. Ces minéraux sont ajoutés à ϕ_0 : en somme ils persistent, mais modifiés (exemple sphène \rightarrow rutile dans les albitites, Pascal, 1979).

Cependant parmi ces minéraux, certains sont destinés à disparaître, ce

sont les minéraux ϕ'_3 ; ϕ'_3 vient donc comme correction de ϕ'_0 .

Au total $(\phi'_0 - \phi'_3)$ est une correction de ϕ_0 pour les phases qui persistent tout en se modifiant (modification n'introduisant pas de changement dans le dénombrement des phases associées). On soustrait les ϕ'_3 qui apparaissent puis disparaissent pour ne compter qu'une fois les phases de départ qui se transforment.

c) Comparaison avec la variance "intuitive".

On aurait pu penser que la variance fut

$$v \leq v^* = 2c - \phi_1 - \phi_2 \quad (11)$$

qui correspond à la somme des degrés de liberté maxima du côté de la roche de départ et du côté du fluide. Ceci peut aussi s'écrire:

$$\begin{aligned} v^* &= 2c - \phi_1 - \phi_2 \\ &= 2c - 2\phi_0 - \phi'_1 - \phi'_2 \\ &= (c - \phi_0) + (c - \phi) + \phi'_3 \\ &= (c - \phi_0) - (\phi - c) + \phi'_3 \end{aligned} \quad (12)$$

que nous comparons à (10).

Le terme $(\phi - c)$ serait égal à ϕ'_0 si toutes les transformations étaient du type c). En général ce n'est pas le cas et l'expression intuitive de la variance qui conduit à (12) ne doit donc pas être retenue.

d) Une autre interprétation de v

La quantité $\phi'_0 - \phi'_3$ est le nombre des minéraux de la zone source qui sont le produit de transformation des minéraux de la roche de départ. Dans le langage de Korzhinskii, c'est le nombre des constituants déterminants qui restent inertes au niveau de la source.

Donc $v = c - \phi_0 - (\phi'_0 - \phi'_3)$ est le nombre de constituants qui restent inertes à la source du fluide, déduction faite des minéraux précipités, mais compris les accessoires et minéraux en excès.

7. REFLEXIONS GENERALES

a) Les paramètres que l'on peut fixer de l'"extérieur".

La règle que nous avons énoncée exprime le rôle de la roche de départ sur

la nature des associations des roches métasomatiques sans qu'il soit besoin de postuler des mouvements à contre courant. Simplement les influences se répercutent (Guy, 1979). Ceci peut avoir une grande importance pour la compréhension des skarns par exemple.

D'un autre côté, les auteurs se permettent fréquemment de fixer comme imposés de l'extérieur, divers paramètres (comme fO_2 ou fCO_2) à un niveau constant dans l'ensemble des zones: si ce paramètre intervient dans les échanges, on ne peut le fixer au même niveau partout. En tout état de cause il faut discuter sur l'ensemble des paramètres.

b) Variance et stabilité

On peut interpréter le nombre de degrés de liberté du système comme un signe de santé: s'il est trop petit, un changement des paramètres risque de le faire changer d'allure (cf. Thom, 1977).

8. EXEMPLES

Costabonne: skarns sur dolomie (Guy, 1979).

Considérons la zonation:

fluide - grenat - pyroxène - calcite + forstérite - dolomie

On a $z = 5$, $\phi = 6$, $c = 8$ (Al_2O_3 , MgO , CaO , FeO , Fe_2O_3 , SiO_2 , CO_2 , H_2O).

On a donc $v = c + z - \phi - 1 = 8 + 5 - 6 - 1 = 6$, soient 6 degrés de liberté, à répartir entre le fluide source et la roche de départ.

Si par exemple on se fixe fCO_2 dans la dolomie, il reste alors 5 degrés de liberté du côté du fluide: on pense par exemple à μSiO_2 , μAl_2O_3 , μFeO et μFe_2O_3 (μ désigne le potentiel chimique; ces éléments ne rentrant pas dans la composition de la roche de départ, on peut penser au contraire que c'est le fluide qui les impose). Il reste par exemple une relation entre μCaO , μMgO et fCO_2 par exemple.

Tout le reste est alors fixé par les valeurs précédentes et le système de zones:

- en particulier fCO_2 , μCaO et μMgO dans le fluide
- en particulier μSiO_2 , μAl_2O_3 , μFeO et μFe_2O_3 dans la dolomie en plus de μCaO et μMgO maintenant complètement déterminés. On voit alors que fO_2 est fixé par les potentiels μFe_2O_3 et μFeO et qu'il l'est dans tout le système de zones.

Il y aurait sans doute d'autres façons de concevoir les degrés de liberté à répartir entre le fluide et la dolomie. Si l'on voulait se fixer fO_2 de

façon extérieure à la fois à la source et la dolomie, on aurait un degré de liberté de moins. On n'aurait plus de relation possible entre μCO_2 , μCaO et μMgO dans le fluide par exemple; ou encore, on ne pourrait plus se donner qu'une relation entre $\mu\text{Fe}_2\text{O}_3$ et μFeO à la source, sans se donner leur valeurs absolues.

Cette approche montre que le fluide n'est pas quelconque et que, de façon symétrique, certaines concentrations (en SiO_2 , Al_2O_3 etc.) ne peuvent pas dans le cadre de ce raisonnement être quelconques dans la dolomie (tout au moins dans le cadre d'une formulation en terme d'équilibre local comme ici).

Salau: skarns sur marbres (Soler, 1977)

On a la zonation:

fluide - grenat - pyroxène - calcite - calcite + graphite

On a $z = 5$, $\phi = 5$, $c = 8 - 1$ (Al, Fe^2 , Fe^3 , Ca, C, O, Si, H; on est obligé de faire la distinction entre C et O à cause du graphite; il y a une relation entre Fe^2 , Fe^3 et O, ce qui donne 7 constituants indépendants).

On a donc $v = c + z - \phi - 1 = 7 + 5 - 5 - 1 = 6$ en ne comptant la calcite qu'une seule fois.

Si on se donne un degré de liberté dans le marbre de départ (relation $f\text{O}_2 - f\text{CO}_2$ dans le marbre graphitique), il reste 5 arbitraires du côté du fluide: μSi , μFe^2 , μFe^3 , μAl par exemple et une autre relation liant μCa , μO et μC .

Alors tout le reste est déterminé, $f\text{O}_2$ notamment dans tout le système de zones par les valeurs à la source et la roche de départ.

Ceci exprime assez simplement l'influence de la roche de départ sans faire intervenir de mécanisme particulier, contrairement à ce que nous avons jadis imaginé (diffusion de l'hydrogène, Fontelles, Guy et Soler, 1978). Les relations aux fronts imposent des décalages $\Delta(c)$ qui se répercutent à travers l'ensemble du système. La formation de pyroxène aux dépens de marbre implique un certain décalage en oxygène, le niveau lui-même en oxygène étant plus bas s'il se trouve imposé à un niveau plus bas dans la roche de départ.

Roches de départ polyminérales

Dans le cas de roches de départ polyminérales où un assemblage de ϕ phases se réduit progressivement à 1 phase, on a (dans le cadre des approximations du paragraphe 5.d ci-dessus) $z = \phi + 1$ et $v = c - 1$ (la variance est maximale car il n'y a pas de phase nouvelle). Les degrés de liberté du côté de la roche de départ diminuent d'autant les arbitraires sur le fluide. On pourra se rapporter à Pascal (1979) pour ce genre de colonne.

A la suite de ces exemples il peut être intéressant de regarder la compatibilité de deux colonnes métasomatiques adjacentes, développées sur deux substrats différents à partir du contact lithologique qui les sépareit (le lecteur est invité à y réfléchir à titre d'exercice).

9. EXTENSIONS

a. Application de la variance à une association hors d'équilibre: erreurs possibles

Si l'on applique la règle des phases à une association de phases à cheval sur un front (par manque de réflexion ou parce que celui-ci ne serait pas net par exemple) on trouve $v = c - \phi$ alors que la variance réelle, d'après la règle est $v = c + z - \phi - 1$, ce qui ici avec $z = 2$, donne $v = c + 1 - \phi$. Le fait d'être hors d'équilibre laisse donc un degré de liberté de plus.

Réciproquement, avec le même nombre de constituants, les mêmes conditions et la même variance d'ensemble, on peut se permettre d'avoir une phase de plus que si l'on était à l'équilibre.

b. Extension à la diffusion produite entre deux zones rocheuses adjacentes.

Dans le cas de la diffusion, il continue d'exister $c-1$ relations aux fronts (elles sont différentes des relations (1) -voir leur expression dans Fonteilles, 1978) et on peut en première approche considérer que la règle énoncée s'applique pour un système de zones englobant les deux roches de départ et les zones formées entre elles. Au total, une colonne métasomatique associant des zones de diffusion et des zones de percolation (voir annexe 3) peut être traitée de façon unique du point de vue de la variance.

Signalons enfin^{9^{ue}} certaines des conceptions exprimées ici peuvent s'appliquer à l'étude des zones métamorphiques: nous le ferons ailleurs.

ANNEXE 15

TRAJETS D'EVOLUTION DANS LES
DIAGRAMMES DE PHASES: UN PRINCIPE DE
MOINDRE DISTANCE BASE SUR LA METRIQUE L_{ij}

RESUME

L'utilisation des diagrammes en potentiels chimiques pour la prévision des séquences de phases rencontrées dans les systèmes métasomatiques est examinée dans un premier temps pour le cas de la diffusion de plusieurs constituants chimiques entre deux points fixes 1 et 2 de l'espace où leurs concentrations sont maintenues constantes; le principe de minimum de production d'entropie à l'état stationnaire et pour des coefficients phénoménologiques L_{ij} constants, définit alors pour le trajet d'évolution dans l'espace des potentiels chimiques de ces constituants une droite: nous l'interprétons comme une moindre distance.

Dans le cas général où les coefficients L_{ij} varieraient en fonction des valeurs des variables, il est proposé que le trajet stationnaire soit défini par le principe extrémal suivant (moindre distance dans l'espace des potentiels)

$$\delta \int_{M_1}^{M_2} \sqrt{\sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_j}{\partial x}} dx = 0$$

Ceci propose une extension du rôle donné aux L_{ij} et qui est justifiée par le caractère défini positif de la forme qu'ils définissent.

Ce principe se raccorde avec le principe de minimum de production d'entropie dans le cas où les L_{ij} sont constants et se présente comme une forme équivalente du "Critère Général d'Evolution" de Glansdorff et Prigogine.

Dans ce cadre, les lois stationnaires de la diffusion sont comprises comme l'expression locale du principe extrémal et, pour la cohérence de l'ensemble, il est postulé qu'elles s'écrivent dans le cas général:

$$\frac{\partial J_j}{\partial x} = \sum_i L_{ij} \frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x^2} + \sum_{i,k} \Gamma_{ik,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} = 0$$

où les $\Gamma_{ik,j}$ sont les symboles de Christoffel associés à la métrique L_{ij} , x la variable d'espace et J_j les flux.

1. INTRODUCTION

Nous abordons dans cette annexe le problème de l'utilisation des diagrammes en potentiels chimiques pour la prévision des séquences de phases rencontrées dans les systèmes métasomatiques.

Je commence par présenter un texte intitulé: "Trajets d'évolution dans les digrammes de phases: un principe de moindre distance basé sur la métrique L_{ij} ", paru dans: "13^e Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, Lyon, Avril 1987, J.J. Cournieux et M.T. Saugier-Cohen-Adad éditeurs, Université de Lyon I, p. 49-54.

Le type de conditions aux limites adopté n'est pas le plus général et le texte qui suit ne présente qu'une première étape. A la suite j'indique les orientations de travail qui doivent permettre d'étendre la portée du point de vue proposé.

TRAJETS D'EVOLUTION DANS LES DIAGRAMMES DE PHASES:
UN PRINCIPE DE MOINDRE DISTANCE BASE SUR LA METRIQUE L_{ij}

Bernard GUY

Département Géologie, U.A. C.N.R.S. n°384, Ecole des Mines
158 Cours Fauriel, Saint-Etienne Cedex 2.

1. INTRODUCTION

Le géologue est souvent amené à comparer des situations contrastées qu'il repère sur des diagrammes de phases. Par exemple sur un diagramme (P, T) on opposera les conditions de la surface (basses P et T) aux conditions du métamorphisme (hautes P et T) ⁽⁵⁾. Ou encore, sur des diagrammes de potentiels chimiques de divers constituants, on opposera deux milieux géologiques différents réagissant chimiquement entre eux ^(4, 8, 9). Les processus naturels définissent des évolutions qui représentent la suite des états que l'on rencontre lorsqu'on passe d'une situation extrême à l'autre, ce qui définit sur le diagramme un chemin.

La relativement grande constance des chemins ainsi définis pour des systèmes géologiques de tailles variées suppose une certaine "stationnarité topologique" des phénomènes: c'est à dire, quelles que soient les dimensions du système, on passe par la même suite de compositions.

Nous avons voulu donner une signification thermodynamique à ces chemins, et ceci demande de définir dans les diagrammes une métrique. Dans ce texte, nous illustrerons la démarche pour un problème théorique de diffusion de deux constituants selon une variable d'espace; la stationnarité sera garantie ici par le choix de faire correspondre aux deux points extrêmes fixés de l'évolution dans le diagramme, deux points fixes dans l'espace physique. L'approche pourra ultérieurement être étendue à des systèmes se développant dans l'espace au cours du temps dans certaines conditions d'autosimilarité permettant de définir des chemins invariants sur les diagrammes. Balian et al. ⁽¹⁾ ont proposé pour une autre utilisation la définition d'une métrique différente.

2. EXAMEN D'UN PROBLEME STATIONNAIRE DE DIFFUSION

Soit un système composé de deux constituants 1 et 2 et représenté par le plan (μ_1, μ_2) de leurs potentiels chimiques. Il se peut que dans ce plan on puisse définir différents domaines A, B, C etc. où le système est représenté par des phases ou associations de phases différentes (figure 1).

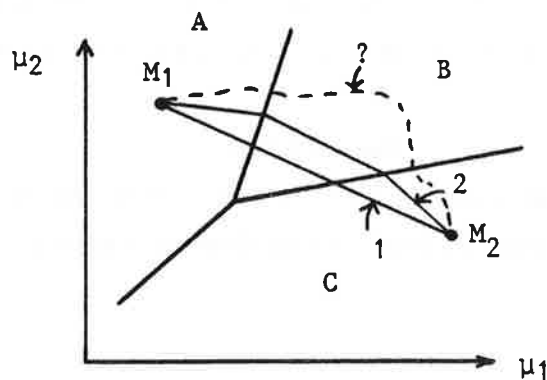


FIGURE 1

Diagramme de phase dans le plan (μ_1, μ_2) pour deux constituants chimiques. Problème du trajet stationnaire reliant deux points fixes M_1 et M_2 dans cet espace. Trajet 1: droite (métrique constante); trajet 2 réfracté (métriques différentes pour les domaines A, B et C -voir texte infra-).

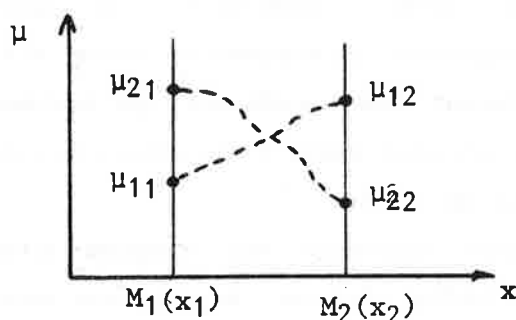


FIGURE 2

Contrepartie du problème posé dans la figure 1 dans l'espace physique décrit par une variable d'espace x . Les valeurs des potentiels des constituants sont fixés aux abscisses x_1 et x_2 correspondant aux points M_1 et M_2 de la figure 1 et les constituants¹ diffusent entre ces deux points. On cherche aussi les trajets reliant les points extrêmes dans le cas stationnaire.

Envisageons la diffusion des constituants 1 et 2 selon une seule direction, l'axe des x ; nous considérerons que les potentiels des constituants 1 et 2 sont fixés à des valeurs μ_{11} et μ_{21} et μ_{12} et μ_{22} respectivement aux points M_1 d'abscisse x_1 et M_2 d'abscisse x_2 (figure 2). Les points M_1 et M_2 sont aussi portés sur la figure 1.

Nous posons alors le problème suivant: nous laissons diffuser les constituants entre M_1 et M_2 et attendons qu'un état stationnaire (indépendant du temps) s'établisse; peut-on alors déterminer, dans le plan (μ_1, μ_2) de la figure 1, le chemin reliant M_1 à M_2 . La détermination des courbes $\mu_1(x)$ et $\mu_2(x)$ dans le plan (μ, x) de la figure 2 est un problème associé.

Nous allons examiner ce problème à travers la production d'entropie. Celle-ci est donnée (pour une surface unité perpendiculaire à Ox et à un facteur $1/T$ près) par

$$(1) \quad P(S) = \int_{x_1}^{x_2} \sum XJ \, dx = \int_{x_1}^{x_2} - (J_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + J_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x}) \, dx$$

où les X et J sont les forces et flux thermodynamiques (les forces sont les gradients de potentiels chimiques).

Considérons maintenant que nous sommes dans une situation non trop éloignée de l'équilibre où l'on peut considérer que les flux sont liés linéairement aux forces par l'intermédiaire des coefficients phénoménologiques L_{ij} par:

$$(2) \quad J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \quad \text{et} \quad (3) \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

Dans le cas stationnaire et dans le cas linéaire (c'est à dire dans la décomposition de type (2), (3)) et avec des L_{ij} constants, c'est à dire ici indépendants des potentiels, on sait (6, 7, 11) que le régime vérifie le minimum de la production d'entropie, c'est à dire:

$$(4) \quad \delta P = \delta \int_{x_1}^{x_2} \sum_{i,j} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \, dx = \delta \int_{x_1}^{x_2} f(\mu_i, x, \frac{\partial \mu_i}{\partial x}) \, dx = 0$$

où l'on a utilisé (2) et (3). Le problème d'optimisation (4) consiste à trouver la fonction $\mu_1(\mu_2)$ que l'on peut paramétrer en x (elle est définie alors par $\mu_1(x)$ et $\mu_2(x)$) et vérifiant (4). Sa résolution revient à écrire la nullité de la dérivée de P par rapport à un paramètre définissant toutes les évolutions mathématiquement possibles entre les deux extrémités (indépendamment de leur sens physique). On remarquera que, pour le terme, les deux écritures $dP/dx = 0$ et $dP/dt = 0$ exprimant la stationnarité, sont identiques: et t étant deux paramètres muets par rapport à l'évolution qui est la solution du problème.

Les équations d'Euler relatives à ce problème sont:

$$(5) \quad \frac{\partial f}{\partial \mu_i} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial \frac{\partial \mu_i}{\partial x}} = 0$$

pour $i = 1, 2$, où f est la fonction sous l'intégrale. Les L_{ij} étant ici indépendants des potentiels, f ne dépend que des "vitesses" $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ et les relations (5) se réduisent aux deuxièmes termes donnant des sommes pondérées de laplaciens égales à zéro. Elles s'intègrent facilement et définissent dans le plan (μ_1, μ_2) la droite $M_1 M_2$ liant les deux points extrêmes.

Arrêtons nous quelque peu sur ce résultat classique: nous pouvons constater que, pour des L_{ij} constants, le trajet obtenu est une droite entre les points M_1 et M_2 , c'est à dire la moindre distance entre M_1 et M_2 pour une métrique constante: les L_{ij} jouent ici en quelque sorte le rôle des coefficients d'une métrique. Rappelons en effet qu'ils définissent une matrice définie positive, ce qui nous autorise à parler de métrique à leur propos. Mais

il convient de remarquer que le critère (5) se définit ici comme la minimisation d'une somme de carrés d'éléments de distance.

Si les L_{ij} varient en fonction de μ_1 et μ_2 dans le plan (μ_1, μ_2) le résultat précédent (moindre distance) va continuer de s'appliquer dans de petits domaines où on prendra les L_{ij} constants, mais non pour l'ensemble.

3. PROPOSITION D'UN PRINCIPE DE MOINDRE DISTANCE

Pour l'évolution d'ensemble dans le cas général (L_{ij} non constants), nous sommes amenés à postuler sur la base de ce qui précède que celle-ci vérifie le critère suivant:

$$(6) \quad \delta \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\sum_{i,j} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_j}{\partial x}} dx = \delta \int_{x_1}^{x_2} g(\mu_{i,x}, \frac{\partial \mu_i}{\partial x}) dx = 0$$

(c'est à dire si L est la distance: $dL/d\lambda = 0$ (λ paramètre définissant les trajectoires) ou encore pour le terme à l'état stationnaire $dL/dt = 0$). Montrons que ce critère (6) se raccorde aux développements connus en thermodynamique à deux niveaux.

Premier niveau: raccord avec le critère $\delta P = 0$ valable pour les L_{ij} constants. On vérifie en effet que les équations d'Euler sur la fonction g dans (6) en prenant les L_{ij} constants conduisent au même résultat que l'on obtient pour $f = g^2$ dans (4). Ceci peut aussi se voir directement sur la formulation locale classique équivalente de (6) et qui est (2, 10):

$$(7) \quad L_{ij} \frac{\partial^2 \mu_j}{\partial x^2} + \Gamma_{jk,i} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} = 0$$

pour $i = 1, 2$ avec sommation ^{sur} les indices répétés; les coefficients $\Gamma_{jk,i}$ sont les symboles de Christoffel associés à la métrique L_{ij} et qui sont nuls lorsque les L_{ij} sont indépendants des variables; (7) donne alors bien les équations stationnaires de la diffusion en laplaciens obtenues par le minimum de production d'entropie.

Deuxième niveau: raccord avec le "Critère Général d'Evolution" de Glansdorff et Prigogine (6). On peut attendre un tel raccord car le Critère Général d'Evolution englobe le théorème de minimum de production d'entropie et est général, c'est à dire, comme se propose de l'être le principe (6), qu'il n'est pas soumis à la restriction L_{ij} constants. Il est d'autre part vérifié pour des conditions aux limites fixées ce qui est aussi le cas dans notre problème. On l'exprime à l'état stationnaire sous la forme

$$(8) \quad \frac{dxP}{dt} = 0$$

Rappelons que si $P = \int \sum XJ dx$, dP/dt se divise en deux parties et le critère général d'évolution à l'état stationnaire correspond à la partie "à flux

constants". Exprimons ici (8) en explicitant la valeur des X_i :

$$(9) \quad \frac{d_x P}{dt} = \int_{x_1}^{x_2} \sum_i J_i \frac{\partial}{\partial t} X_i dx = \int_{x_1}^{x_2} \sum_i J_i \frac{\partial}{\partial t} \left(- \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) dx = 0$$

ce qui peut s'écrire, après une intégration par parties où les termes intégrés s'annulent du fait de la constance des bornes (le terme intégré est $\sum J_i \partial \mu_i / \partial t$ mais aux bornes les μ_i sont fixes et indépendants de t et $\partial \mu_i / \partial t = 0$) et en utilisant les propriétés des dérivées croisées:

$$(10) \quad \frac{d_x P}{dt} = \int_{x_1}^{x_2} \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \frac{\partial J_i}{\partial x} dx = 0$$

Ce passage est possible car les X_i sont des $\partial \mu_i / \partial x$.

Gardons ce résultat de côté et montrons maintenant que notre critère (6) peut se mettre sous une forme analogue. Les développements mathématiques conduisant à l'expression locale (7) de l'équation différentielle équivalente au problème d'optimisation montrent que (6) s'écrit également:

$$(11) \quad \frac{1}{V} \int_{x_1}^{x_2} \sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \left(L_{ij} \frac{\partial^2 \mu_j}{\partial x^2} + \Gamma_{jk,i} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} \right) dx = 0$$

La comparaison de (10) et (11) montre que, à un facteur près (voir plus loin):

- dans le cas linéaire avec L_{ij} constants où l'on a $J_i = L_{ij} X_j = -L_{ij} \partial \mu_j / \partial x$, (10) et (11) sont bien équivalents;

- dans le cas général cette équivalence est respectée si l'on propose la correspondance X, J donnée par l'équation:

$$(12) \quad \frac{\partial J_i}{\partial x} = L_{ij} \frac{\partial X_j}{\partial x} + \Gamma_{jk,i} X_j X_k$$

en remplacement de $J = LX$ (équivalent à $\partial J / \partial x = L \partial X / \partial x$ avec $J(X=0) = 0$) du cas linéaire avec coefficients L_{ij} constants. Les relations (12) reposent sur une extension du rôle donné aux L_{ij} ; elles se raccordent au premier ordre aux formulations classiques; x est la variable d'espace décrivant le système.

Ceci se résume dans l'écriture condensée

$$(13) \quad dL/dt = -1/V d_x P/dt = 0 \quad \text{à l'état stationnaire}$$

Le facteur V représente la norme du vecteur "vitesse"

$$(14) \quad V = \sqrt{\sum_{i,j} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \frac{\partial \mu_j}{\partial x}}$$

L'écriture du principe de moindre distance exprime aussi ⁽³⁾ la constance de la norme de V . Sa valeur dépend du choix des unités. Si on le prend égal à 1, alors la longueur du trajet parcouru dans l'espace des

potentiels est directement égale à la variation de x . Sinon la longueur du trajet est proportionnelle à x . Le facteur V définit les dimensions du système et permet une normalisation des systèmes semblables à un facteur d'échelle près: il provient de ce que le principe (6) est posé dans l'espace des potentiels alors que les principes de type (4) ou (8) font a priori intervenir l'extension spatiale.

4. ELEMENTS DE DISCUSSION

Nous ne faisons ici que proposer de façon préliminaire une approche qui devra être mise à l'épreuve dans ses diverses conséquences. Faisons quelques remarques additionnelles.

4.1. Réfraction des trajets d'évolution

L'établissement d'un critère de moindre distance dans le cas général tel que (6) nous montre que, si le diagramme de phases est morcelé en différents domaines caractérisés par des métriques différentes (des L_{ij} correspondant à des caractéristiques cinétiques et thermodynamiques différentes) le trajet d'évolution subira des réfractions aux frontières des domaines (ou bien sera courbe si les L_{ij} varient de façon continue).

4.2. Extensions

La démarche que nous avons suivie pour la diffusion peut être étendue tout d'abord à des évolutions concernant d'autres variables d'état. Le cas de la conduction de la chaleur permet des visualisations intéressantes de phénomènes apparaissant dans le métamorphisme.

On pourra aussi étendre l'approche présentée ici aux problèmes concernant plusieurs variables d'espace. Il conviendra alors de définir les capacités tensorielles associées à la métrique L_{ij} , ce qui ne paraît pas a priori contenir d'autres difficultés que celles relatives à la complexité des calculs. On sera alors amené à minimiser des surfaces ou des volumes s'appuyant sur des courbes ou des surfaces des espaces des variables.

Par rapport à cette approche générale, celle que nous avons présentée ici, à 1 dimension d'espace, peut être considérée comme ayant une valeur locale. On pourra dans ce cadre introduire les phénomènes de caractère tensoriel plus élevé que l'ordre 1 de la diffusion etc. et concernant la viscosité, les déformations anisotropes etc.

4.3. Le choix du type des variables

Le choix du type de variable est important et, pour notre problème de diffusion la moindre distance est réalisée dans un espace de potentiels chimiques. On peut revenir à des concentrations par des changements de variables adéquats et tracer le trajet d'évolution en concentrations: celui-ci ne vérifiera pas forcément dans le cas général une moindre distance.

Nous ne nous sommes pas arrêtés ici sur le type tensoriel des variables: on peut envisager de le faire varier par l'utilisation des tenseurs dérivés de L_{ij} .

4.4. Comparaisons avec la mécanique

Les développements exposés ici laissent entrevoir d'intéressantes comparaisons avec la mécanique où diverses lois sont déduites de principes tels que (6). Grâce au parallèle métrique - L_{ij} , on peut suggérer prudemment que, en se plaçant du point de vue du déplacement le long de la trajectoire, l'augmentation de la distance parcourue est une forme semblable au Deuxième Principe sous sa forme Critère Général d'Evolution (avec l'incorporation des L_{ij} proposée ici). Ceci sera précisé par l'examen des évolutions temporelles.

REFERENCES

- (1) Balian R., Alhassid Y. et Reinhardt H. (1982) C.E.N. Saclay.
- (2) Bass J. (1978) Cours de mathématiques, Masson.
- (3) Brillouin L. (1938) Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Masson.
- (4) Burt D. (1972) Unpubl. Ph.D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass.
- (5) Guitard (1985) Le métamorphisme, Encyclopaedia Universalis.
- (6) Glansdorff P. et Prigogine I. (1971), Structure, stabilité et fluctuations, Masson.
- (7) Groot de S.R. and Mazur P. (1961) Non-equilibrium thermodynamics, North Holland Publishing Company.
- (8) Guy B. thèse Doct. d'Etat en cours.
- (9) Korzhinskii D.S. (1959) Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals, New York, Consultants Bureau.
- (10) Landau L. et Lifshitz (1967) Traité de Physique, Mir.
- (11) Nicolis G. et M. Sanglier (1980) Thermodynamique des Processus Irréversibles, Cours Université de Bruxelles.

3. PRECISIONS ET ORIENTATIONS

3.1. Précisions sur le texte qui précède

a. Le texte qui précède donne une première justification à la pratique qui consiste à dessiner des droites entre les points extrêmes sur les diagrammes en potentiels chimiques pour déterminer les séquences de minéraux rencontrées dans les évolutions métasomatiques (sans préciser pour l'instant par quel mécanisme: c'est au moins valable dans le cas de la diffusion et pour les conditions aux limites choisies). Dans la plupart des cas les L_{ij} ne sont pas suffisamment différents d'un domaine à l'autre pour qu'il y ait des réfractions du trajet d'évolution, la diffusion se faisant dans un même milieu fluide interstitiel.

b. Comme je l'ai dit dans le texte, Balian et al. (1982) ont proposé pour une utilisation différente la définition d'une métrique différente de celle adoptée ici. J'avais moi-même pensé à la même métrique, à savoir $-\delta^2 S$, mais elle n'était pas adaptée à ce que je voulais en faire. Une correspondance avec le premier auteur m'en a clairement fait prendre conscience.

c. J'ai parlé dans mon texte de deux constituants 1 et 2, mais du point de vue de la règle des phases, on doit supposer qu'il en existe au moins un troisième: en effet dans le diagramme un domaine divariant à $v = 2$ suppose, d'après $v = c - \phi$ (je ne compte pas ici P et T) que $\phi = c - 2$. Il faut donc au moins $c = 3$ pour que $\phi = 1$. On peut considérer que cet autre ou ces autres constituants n'interviennent pas dans les évolutions que nous avons examinées, c'est à dire ne diffusent pas. La notion de constituant inerte en pétrologie correspond en partie à ce caractère. On peut encore dire que seulement $n - 1$ potentiels peuvent être choisis comme variables d'état dans un système de n constituants du fait que le jacobien $D(\mu)/D(c)$ est nul à cause de la condition $\sum c_i = 1$.

d. L'extension du lien flux-forces $J - X$ proposée dans la relation (12) ouvre au domaine non linéaire. Dans ce cadre, les J et surtout les X n'apparaissent que comme des intermédiaires de calcul (dans le cas classique lui-même, le choix des X et J n'est pas toujours univoque) dont le sens est fixé dans le domaine linéaire auquel nous nous raccordons.

Dans le cas général ce qui est important, ce sont les équations qui régissent directement les variables μ sans qu'il soit besoin de définir des

forces. Ces équations ne se ramènent pas à $d(LX) = 0$ pour des coefficients L variables car les symboles de Christoffel ne sont pas égaux aux dérivées partielles des L_{ij} par rapport aux μ_k $\frac{\partial L_{ij}}{\partial \mu_k}$.

3.2. Orientations

Faute de temps je n'ai pu mettre au point les développements nécessaires à une extension du point de vue adopté ici au cas de systèmes plus généraux et en particulier au cas de systèmes de percolation. Je me contente d'indiquer quelques orientations, un peu comme "justification" de la présentation de ces développements dans cette thèse.

a. Une première extension concerne le cas de la diffusion entre deux milieux adjacents où les concentrations aux limites sont maintenues constantes non à distance finie mais à l'infini seulement. C'est le problème classique de diffusion entre deux milieux différents semi infinis en contact. On sait que dans ces conditions le système évolue (il n'y a pas d'état stationnaire au sens où nous l'avons vu précédemment) mais il présente la propriété d'autosimilarité et peut être décrit par le seul paramètre $x/t^{1/2}$. Cette propriété justifie la possibilité de définir encore un trajet invariant dans le diagramme de phases en potentiels chimiques (au moins dans le cas où cette autosimilarité est établie c'est à dire pour des coefficients de diffusion constants).

On peut penser que le trajet ainsi défini ne sera pas différent de ce qu'il était dans le cas que nous avons traité. Un argument qui fait pencher dans ce sens est de remarquer que la production d'entropie dans le cas du système en évolution est proportionnelle, à un facteur $1/t^{1/2}$ près, à sa valeur dans le cas que nous avons étudié (je ne redonne pas le calcul qui est long). Les variations (au sens du calcul des variations) de ces deux fonctions sont donc proportionnelles et nulles en même temps.

L'étude du cas général (coefficients non constants) mettra en jeu les extensions des lois d'évolution sous la forme des relations (12).

b. Le cas des trajets pour des colonnes métasomatiques de percolation pourra être abordé dans le même esprit, où l'on cherche à définir un trajet par une intégrale. Les développements présentés dans l'annexe 10 montrent que la suite des compositions rencontrées dans une colonne de percolation est telle que la production d'entropie par percolation est égale à ce qu'elle est par diffusion. On peut conjecturer que cette méthode permet de définir un même trajet dans le cas de la diffusion et de la percolation, le trajet dans le cas de la

percolation pouvant être discontinu du fait de l'existence de fronts (lorsque le coefficient de diffusion "tend" vers zéro), mais sur le même support que celui de la diffusion.

TROISIEME PARTIE

DIVERS

ANNEXE 16

**APPLICATION DU MODELE
DE LA CHROMATOGRAPHIE
A DIVERS PROBLEMES DE TRANSPORT
+ REACTION EN GEOLOGIE**

RESUME

Le modèle de la chromatographie exposé dans les chapitres précédents peut trouver des applications:

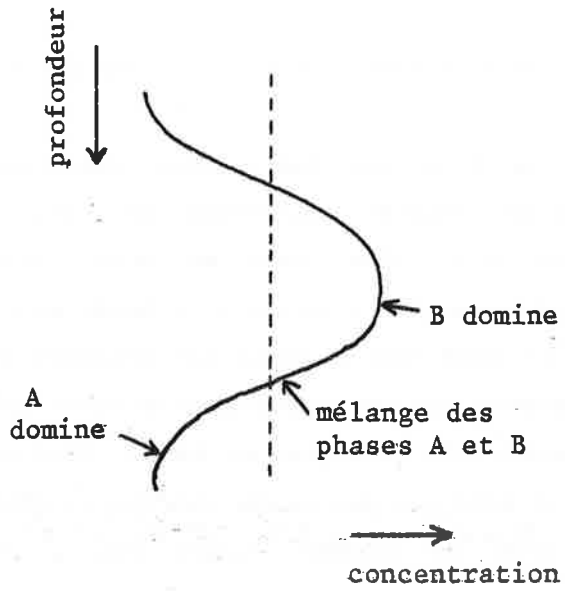
- dans le domaine de la diagénèse des roches sédimentaires: la consolidation d'une roche en effet suppose l'expulsion de l'eau qu'elle contenait; cette eau la traverse donc. Ceci peut se faire suffisamment lentement pour qu'il y ait des échanges chimiques entre le fluide en migration et la partie solide, et l'on se retrouve dans le cadre métasomatiste qui nous est familier. Ceci a pour conséquence que des discontinuités entre différentes entités minéralogiques, qui pouvaient être mélangées au départ, vont pouvoir se créer, discontinuités qui n'auront donc pas une valeur relative au dépôt. Ceci peut dans certains cas apporter un nouveau regard sur la notion de stratification.

- dans le domaine des roches magmatiques où des migrations relatives solides - liquides fondus ont lieu dans de multiples situations: anatexie (expulsion d'une phase liquide), transport et cristallisation des magmas. On est en droit d'attendre des quantifications, qui, vues les échelles où se font les phénomènes, peuvent sans doute avoir une ampleur importante. Ceci pourrait apporter un nouvel élément dans les discussions sur les magmas, leur diversité et leur mise en place dans un endroit donné.

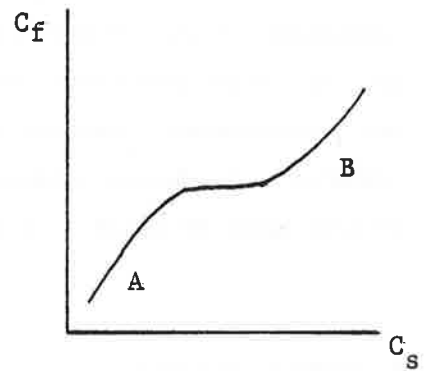
1. INTRODUCTION

Je me propose dans cette annexe d'examiner comment le modèle de la chromatographie peut trouver certaines applications dans des domaines autres que celui des skarns et des altérations hydrothermales, et qui sont ceux concernant les roches sédimentaires et les roches magmatiques, domaines dont je ne suis pas spécialiste. Aussi ce sont là des hypothèses de travail: leur portée ne sera vraiment appréciée que dans une discussion faisant intervenir des ordres de grandeurs (je resterai ici qualitatif).

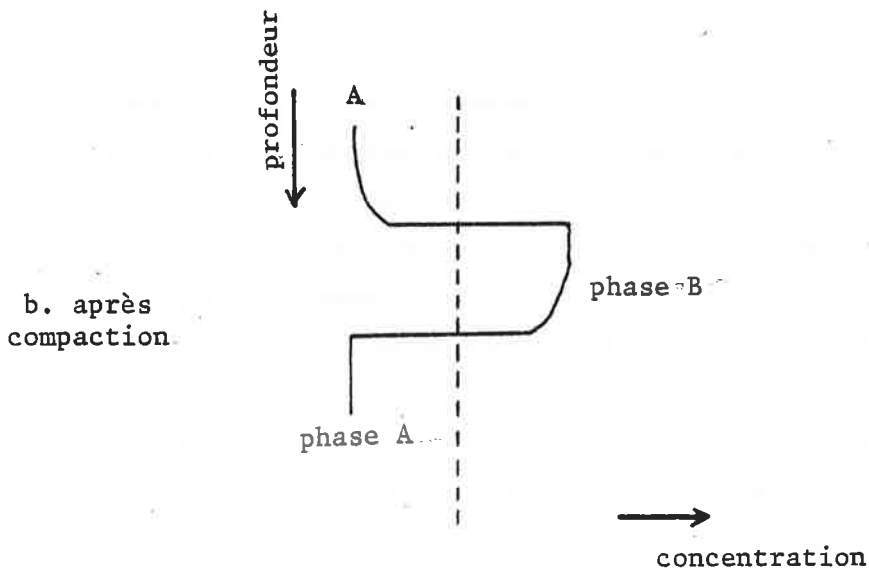
A la suite, je rajoute un texte en cours de mise au point avec J.F. Collet (A modified model of chromatography applied to differential movements magmas-rocks during fusion or solidification: preliminary approach) qui développe certains aspects de ces questions, en particulier pour des porosités variables. Ce texte présente un rappel du modèle standard de la chromatographie qui peut être omis par ceux qui ont lu les annexes précédentes.



a. après dépôt



c. isotherme



b. après compaction

FIGURE 1

Apparition de discontinuités au cours de la compaction d'un sédiment constitué au départ d'un mélange en proportions variables de deux espèces minérales (voir commentaire dans le texte).

2. PROBLEMES DE TRANSPORT + REACTION DANS LES ROCHES SEDIMENTAIRES

2.1. L'expulsion de l'eau au cours de la compaction d'un sédiment

Le modèle de transport + réaction que j'ai développé dans la deuxième partie de cette thèse peut à mon avis venir éclairer certains problèmes relatifs aux roches sédimentaires. Et plus précisément pour des phénomènes qui interviennent entre le moment où un sédiment (une boue) plus ou moins gorgé d'eau se dépose à un endroit donné et le moment où la roche dure -telle que nous la voyons aujourd'hui- est constituée, c'est à dire la diagénèse.

L'idée est en effet simple: après dépôt les sédiments se compactent et expulsent l'eau qu'ils retenaient: ils se voient donc traversés d'un flux d'eau ascendant venant de tous les niveaux inférieurs.

Ces phénomènes de compaction ont des durées sans doute variables mais sont considérés par les auteurs (par ex. Beaudoin, 1977) comme relativement lents (cet auteur cite un chiffre de quelques millions d'années avant la lithification complète).

On peut ainsi imaginer une migration d'eau suffisamment lente pour que des échanges chimiques entre la partie cristallisée de la "roche" et le fluide interstitiel puissent avoir lieu: on se retrouve dans un cadre métasomatiste semblable à celui dans lequel nous nous sommes placés. On ne sait pas dans ces conditions de faible température si l'équilibre local est parfaitement réalisé: divers auteurs pensent que celui-ci est mieux approché qu'on ne pourrait le penser a priori (Bernier, 1980, M. Fontelles, comm. pers.).

2.2. Apparition possible de discontinuités lors de la compaction

La migration en question s'accompagne ici d'une diminution sensible de la porosité (Beaudoin, op. cit., parle de diminution de volume de près de 40% dans certains cas); ceci ne change pas les conclusions qualitatives que l'on tirera ici de notre modèle (voir la justification en fin de cette annexe).

En particulier les deux traits qualitatifs essentiels pouvant se manifester dans de telles conditions sont d'une part l'apparition de discontinuités franches de composition, et d'autre part la possible augmentation localisée de certaines concentrations.

Le sédiment qui se dépose à un endroit donné n'est pas supposé ne contenir qu'un seul constituant: au contraire il peut en contenir en général plusieurs

de concentrations significatives, correspondant aussi souvent avec l'équilibre possible du fluide avec plusieurs phases minéralogiques (que ces phases soient déjà exprimées lors de l'apport du sédiment ou qu'elles précipitent à partir du matériau plus ou moins colloïdal qui est apporté).

On voit donc que l'on peut typiquement être fréquemment dans les conditions où les phénomènes que j'ai mentionnés plus haut peuvent se manifester. C'est à dire:

- des associations polyminérales (dont l'origine est due au dépôt lui-même et dont nous ne discutons pas ici) peuvent ne pas être stables dans le processus de compaction: elles peuvent se séparer et des discontinuités peuvent apparaître.

- d'autre part (et j'insisterai moins là dessus) l'effet précédent peut même s'accompagner de la concentration localisée de tel constituant dispersé au départ, pouvant en particulier faire apparaître des phases minéralogiques nouvelles (par rapport à celles correspondant à l'équilibre avec le matériau de départ).

L'apparition de discontinuités à partir de variations continues des teneurs des constituants est illustré sur la figure 1: en a) on a supposé un dépôt constitué d'un mélange de deux espèces minérales A et B avec variation progressive de leurs proportions: on part d'une situation où A domine, puis on enrichit en B avant de revenir à la situation de départ au dessus.

Nous nous sommes placés dans une situation où deux espèces minérales peuvent exister, ce qui se représente -figure 1C- par une isotherme avec double changement de concavité (ou un isotherme avec palier).

En 1.c nous avons figuré le profil après compaction: les deux phases A et B sont séparées par deux fronts ou discontinuités nettes.

Ce type d'évolution a été représenté dans l'annexe 13 où l'on voit comment une "vague" peut se briser -pour ce type d'isotherme- et des deux cotés (voir les figures 6.13 et 6.14).

Les volumes de fluide mis en jeu dans ces processus peuvent être moins importants relativement (en les comptant par rapport au volume des roches par exemple) que dans les processus hydrothermaux: ils sont a priori limités par les quantités au départ. Les effets attendus peuvent au moins être restreints à un niveau local où les gradients préexistants ont déjà une certaine importance.

2.3. Regard sur le problème des alternances marno-calcaires

Ce type de processus peut venir éclairer certains problèmes sédimentologiques et en particulier nous aider à faire la part entre plusieurs types de discontinuités sédimentologiques.

Examinons à titre d'exemple le problème des alternances marno-calcaires des chaînes subalpines sur lequel j'ai travaillé dans le passé (Guy, 1974) dans l'équipe de B. Beaudoin.

Rappelons en bref que dans la série Jurassique - Crétacé des chaînes subalpines françaises, on trouve, en plusieurs niveaux, à l'intérieur de domaines à dominante calcaire, ou à la transition entre domaine à dominante calcaire et domaine à dominante marneuse, des faisceaux à alternances décimétriques de bancs calcaires et de bancs marneux (Beaudoin et al. 1974).

L'analyse sédimentologique menée par Beaudoin (1977) sur les niveaux calcaires conduit cet auteur à conclure que les discontinuités entre bancs, lorsqu'elles sont entre les bancs calcaires, correspondent à autant d'interruptions du dépôt; celui-ci se fait lui-même par arrivées brutales et irrégulières du sédiment (courant turbide). Cet auteur fait la liste de tous les caractères qui authentifient cette hypothèse:

- ondulation de la base du banc, ravinée par les courants (cf apport du matériel sus-jacent) et marquée de diverses figures sédimentaires

- présence de grano-classement à l'intérieur des bancs etc.

L'observation du passage parfois quasi-continu de calcaire à marne peut suggérer une sorte de grano-classement entre ces deux termes et conduit à associer en un même couple un banc calcaire et le banc marneux susjacent (ce que peuvent indiquer aussi les variations se suivant dans ce sens des épaisseurs des bancs calcaires et des bancs de marnes, Beaudoin et al. 1974).

Par analogie avec le dépôt des calcaires eux-mêmes, les auteurs précédents sont conduits à supposer des apports brutaux et intermittents d'un sédiment marno-calcaire qui se séparerait (sur place ou sur quelque distance) par décantation pour donner en fin de compte une alternance de bancs calcaires et de bancs marneux.

Cette explication ne semble pas complètement satisfaisante, en particulier en ce qui concerne la nature des discontinuités entre les bancs calcaires et les bancs marneux dans une alternance marno-calcaire.

En effet en général dans les alternances marno-calcaires, on est dans un cas où les caractères énumérés ci-dessus à propos des bases de bancs calcaires, et supposant manifester l'association de la discontinuité à des lacunes de dépôt suivies de nouvelles arrivées brutales sont absents:

- pas d'ondulation ni dissymétrie des surfaces (cf les ravinements)

- absence de figures sédimentaires

Le caractère parfaitement rectiligne des limites calcaire-marne est au contraire un caractère très frappant. L'arrivée brutale de calcaire dans une marne, qu'on peut imaginer fort tendre- devrait pour le moins se manifester avec autant d'ampleur que celle qui se manifeste à l'intérieur de la sédimentation des bancs calcaires.

On est ainsi conduit à mettre en doute, au moins localement, le caractère brutal de l'arrivée du sédiment marno-calcaire. Mais s'il est calme il coexiste malgré tout avec une parfaite netteté des contacts entre calcaires et marnes.

D'autre part, la parfaite similitude des passages marne-calcaire et calcaire-marne, alors qu'on envisage deux processus différents pour les expliquer (nouvelle arrivée et dépôt dans le premier cas ou décantation dans le second) est aussi intrigante.

La formation des alternances marno-calcaires reste un sujet très controversé (par exemple Ferry et al., 1983, suggèrent l'influence d'oscillations climatiques; en relation avec des causes astronomiques: House, 1985 ou Foucault et Clerc-Renaud, 1986; Jouchoux, 1982, parle de conditions de milieu cycliquement changeantes etc.). La solution proposée par Beaudoin et son équipe ne semble pas non plus les satisfaire complètement, la formation des alternances gardant pour cet auteur (Beaudoin, 1977) un "caractère énigmatique".

Le modèle rappelé ci-dessus me conduit à imaginer des nuances aux interprétations proposées pour la formation des alternances marno-calcaires, de la façon suivante:

un sédiment de composition marno-calcaire se dépose à un endroit donné d'une façon qui n'est pas spécialement brutale. Cette arrivée peut être intermittente et cela peut expliquer les corrélations des mouvements des courbes des épaisseurs des calcaires et des marnes déjà signalé. Du fait du dépôt, il peut déjà y avoir une relative séparation entre les parties du sédiment plus calcaires (vers le bas) et des parties plus marneuses au dessus. Il peut aussi s'agir d'arrivées de sédiments de composition oscillante pour les raisons climatiques invoquées par certains auteurs.

La compaction, accompagnée des échanges avec le fluide interstitiel (cf ci-dessus) est susceptible de faire ensuite que le mélange marno-calcaire se sépare plus complètement (cela peut être plus ou moins bien réalisé suivant les endroits) et fait apparaître des discontinuités comme autant de "bancs" calcaires et de "bancs" marneux (à la manière de la figure 1: figure 2).

S'il en est ainsi, les discontinuités entre calcaires et marnes n'auraient pas ici la même valeur que les discontinuités sédimentologiques décrites ailleurs. Ce modèle n'est pas en contradiction avec ceux cités: il vient simplement proposer que l'explication des ruptures nettes n'est pas forcément à relier aux caractéristiques des sources et des dépôts, qui pouvaient au départ être responsables d'évolutions non discontinues. Une telle discussion doit être approfondie du point de vue minéralogique.

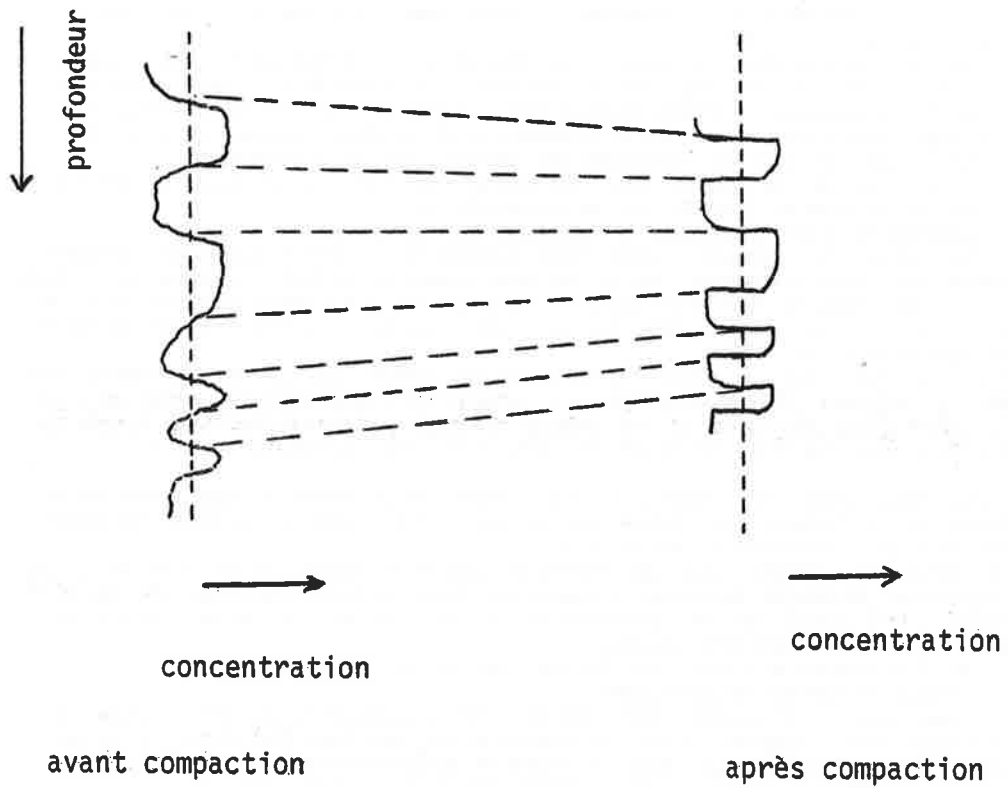


FIGURE 2

Formation d'alternances marno-calcaires: une hypothèse.

2.4. La notion de stratification: hypothèses

Les développements précédents ont peut-être une portée plus générale. Il est vrai que la notion de stratification est essentiellement liée chez les auteurs à la notion de dépôt, ou de sédimentation (ou de non-dépôt et de non-sédimentation). Pour Lombard (1956) par exemple, la notion de banc (qui "détermine la stratification") correspond à des "phases positives et actives de la sédimentation"; ou encore: "le plan ou surface de stratification -cf nos discontinuités- correspond à une lacune de déposition"; ... "une série stratifiée se forme par apports successifs de sédiments (la stratification est bien marquée lorsque les apports se manifestent par à coups)". Dans ces diverses acceptions, la compaction n'est qu'un homéomorphisme (on change d'échelle sans changer les frontières) et les discontinuités entre les bancs et révélant cette stratification sont donc toujours en relation avec les caractères du dépôt. Pour Beaudoin et Haccard (1972) "Les surfaces limites manifestent encore la rupture de sédimentation" (ces surfaces sont pour eux un objet essentiel pour définir la séquence, ou tranche de sédiment comprise entre deux discontinuités).

Il est sur que cela fonctionne dans la plupart des cas mais l'on est amené à suggérer ici la remise en cause possible du caractère toujours primaire des discontinuités sédimentologiques et proposer que certaines d'entre elles puissent être d'origine postérieure et en relation avec les processus qui accompagnent l'expulsion de l'eau des sédiments. Dans ce cadre la notion de superposition de couches différentes comme en relation avec autant d'événements différents peut perdre de sa généralité, les discontinuités pouvant parfois apparaître par l'effet d'un processus synchrone aux différentes "couches".

De nombreux problèmes peuvent être regardés dans cette optique: les bancs dolomitiques dans les séries carbonatées, certaines laminations de minéraux dans certains gisements sédimentaires, les rubans de silex, de sulfures etc. On peut aussi penser à une application à l'étude des différenciations métamorphiques, en relation avec la déshydratation métamorphique (M. Fontailles, comm. pers.).

En ce qui concerne les périodicités sédimentologiques mises en relation avec des causes climatiques ou astronomiques, on voit que de simples fluctuations autour de "seuils" entre deux groupes de composition minéralogique peuvent donner en fin de compte, si les processus de séparation sont suffisamment efficaces, l'apparence d'événements discrets et se répétant, donc

de "cycles"; ceci conduisant à privilégier l'alternance elle-même alors qu'au départ il n'y en a pas. Le phénomène pourrait aussi donner l'impression de plusieurs sources de sédiments non forcément existantes.

3. PROBLEMES DE TRANSPORT + REACTION DANS LES ROCHES MAGMATIQUES

3.1. Déplacements différentiels magmas-roches

La formation des roches magmatiques est aussi un domaine où se manifestent des déplacements différentiels entre diverses entités géologiques et plus précisément entre solides et liquides fondus. S'il y a une tendance à la réaction chimique entre ces deux entités, le modèle de la chromatographie peut ici encore trouver des résonances. La littérature nous indique de nombreux exemples de tels déplacements différentiels qui vont de la genèse des magmas à leur séjour dans des chambres magmatiques où a lieu la cristallisation fractionnée en passant par leur transport.

Génèse des magmas par anatexie: il faut imaginer l'individualisation d'une phase fondue et son expulsion d'un domaine rocheux qu'elle traverse donc.

Transport des magmas: ils sont supposés traverser des épaisseurs considérables de la croûte, depuis ses niveaux inférieurs où ils se forment jusqu'aux niveaux supérieurs où ils s'épanchent ou se mettent en place. Les conduits où ils circulent peuvent être de grand diamètre, je ne sais. Toujours est-il qu'ils ont des parois où a lieu un mouvement différentiel. Vues les échelles de temps et d'espace considérées, il y a bien les deux termes: liquide fondu - solide.

Cristallisation fractionnée enfin: quel que soit le mécanisme (il y a des controverses à ce sujet) les auteurs imaginent une cristallisation des minéraux à partir d'un magma et leur séparation de celui-ci -ce qui suppose un déplacement relatif-; la cristallisation peut se faire sur les bordures ou au sein du magma: si des cristaux "tombent" dans un magma, c'est équivalent à la traversée par ce même magma d'une "roche" (très poreuse) constituée de ces cristaux.

Dans ces divers cas les déplacements relatifs qu'on peut imaginer sont importants: un domaine où a lieu de l'anatexie a facilement plusieurs kilomètres d'épaisseur; les divers produits de la cristallisation fractionnée

d'une même masse magmatique initiale supposée se retrouvent fréquemment séparées par des distances hectométriques à kilométriques (on a donc eu des déplacements relatifs de cet ordre); quant au transport des magmas dans la croûte depuis le manteau supérieur, c'est facilement sur plusieurs dizaines de kilomètres de distance qu'il se fait.

Dans ces situations, si les migrations sont relativement lentes, on peut penser qu'un équilibre local (au sens où nous l'avons examiné dans l'annexe 10) est réalisé. Les hautes températures prévalant favorisent cet équilibre. Si les déplacements sont trop rapides, ce qui peut être le cas en milieu subvolcanique, le couplage liquide - solide n'est pas réalisé et notre raisonnement ne s'applique pas.

3.2. Apparition possible de discontinuités

Plaçons-nous dans les conditions où notre modèle peut avoir quelque portée. Dans ces cas, la conséquence majeure sur laquelle je veux attirer l'attention est la possible apparition de discontinuités spatiales comme trait qualitatif essentiel de ce type de processus.

Pour le cas des roches magmatiques, signalons que le problème ne peut toujours être décrit seulement par des variables chimiques: il faut parfois rajouter la température. Cela ne change en rien les conclusions inhérentes au modèle, la température pouvant être traitée, par l'intermédiaire de l'enthalpie- comme une simple variable couplée aux autres.

Si, dans les divers problèmes que j'ai énumérés ci-dessus, il y a des gradients spatiaux préalables au processus (ceux-ci peuvent être faibles et se manifester sur de grandes distances: on peut imaginer des gradients dans la composition des roches qui vont être soumises à l'anatexie, des gradients dans la composition des magmas (ce qui peut être lié au reste) ou tout simplement des gradients de température à travers les entités de magmas + roches), on peut concevoir que ces gradients s'accusent et dégèrent en véritables discontinuités. S'il n'y a pas de gradients préexistants, des inhomogénéités peuvent néanmoins apparaître s'il y a une fusion ou une solidification différentielle (voir texte plus loin), inhomogénéités qui peuvent elles-aussi dégénérer en discontinuités.

Ceci peut se traduire par exemple par le fait que tout se passe comme si un milieu anatectique émettait une série discrète de liquides différents au cours du temps (et non pas un liquide changeant progressivement). Ou encore comme si un magma après un long transport arrivait par paquets de compositions différentes se suivant dans le temps et en quantités relatives qui ne sont

d'ailleurs pas quelconques. Le fait que le magma quitte le milieu solide qui lui a permis de se quantifier ne change rien.

3.3. Voies de recherches

J'imagine que les phénomènes invoqués peuvent avoir une importance qui est plus que locale (ils ont déjà été invoqués par Irvine et al., 1983, au niveau local). La difficulté de mettre en évidence de tels phénomènes est -outre les grandes dimensions des systèmes magmatiques- le fait qu'ils séparent si bien les choses.

Il est sur en effet que, devant les successions d'arrivées magmatiques à un endroit donné, les auteurs sont toujours tentés d'imaginer quelque part une cause active et indépendante responsable de la coupure: soit ce sont des magmas indépendants, soit, si on les considère co-génétiques, il a fallu des interruptions d'origine tectonique: le "robinet" s'est ouvert une première fois: un premier magma est monté; il s'est refermé. Le magma continuait d'évoluer ("en profondeur"), puis le robinet s'est ouvert et un autre terme est arrivé.

Dans le cas des intrusions à enveloppes concentriques les scénarios sont assez difficiles à imaginer (il faut que l'encaissant de l'intrusion s'ouvre par à coups pour laisser la place au magma suivant) et les controverses observées dans la littérature (et les modèles plus ingénieux les uns que les autres qu'on y trouve) peuvent encourager à proposer quelque chose.

Ce pourrait être une quantification des liquides magmatiques le long de leur montée. Peut-être la nécessité de chambre magmatique, où tout se différencie, serait alors moindre. Les chambres magmatiques se voient peu souvent: elles concernent en général les roches basiques et ultrabasiques, et sont plus problématiques dans le cas des granites.

Cela induit peut-être un changement de mentalité semblable à celui demandé à propos de l'examen des roches hydrothermales (où l'on sépare mise en solution, transport et dépôt alors qu'ils peuvent être continuellement associés): on peut dire ici que fusion et transport ou transport et solidification peuvent être continuellement associés.

A MODIFIED MODEL OF CHROMATOGRAPHY APPLIED
TO DIFFERENTIAL MOVEMENTS MAGMAS-ROCKS
DURING FUSION OR SOLIDIFICATION:
PRELIMINARY APPROACH

Bernard GUY and Jean-Francois COLLET

ABSTRACT

The main lines of the classical model of chromatography are first exposed: the chemical interaction of a moving fluid with respect to a solid may lead to the formation of spatial composition discontinuities or fronts (Korzhinskii, 1970).

The interaction of a moving magma with a solid is encountered in several situations: anatexis, fractional crystallization, transport. The similarity with the interaction and transport of fluids through rocks makes us suspect that spatial discontinuities are likely to appear in such contexts.

In the classical model of chromatography a chemical disequilibrium between different domains must be obtained as initial condition and this degenerates into fronts. In the case of magmatic systems, spatial inhomogeneities may be present before the migrations of the magmas occur and they may then give rise to fronts; but the compositions may also be uniform and in that case no discontinuity may appear in the classical model.

The processes of fusion and solidification are new phenomena to model with respect to the classical model of chromatography; they are simulated here by porosity variations and it is shown that, in the case of differential fusion or solidification, inhomogeneities in the composition of the magmas may appear. These inhomogeneities may afterwards degenerate into discontinuities.

A geometric representation of these phenomena is given for a simple example by the method of characteristics. The numerical modelling is then exposed and the first results show a good agreement with what is expected.

On the basis of such an analysis it is suggested that the modified model of chromatography may be associated to the presently available models to understand the formation of magmatic rocks. One particular point is the possible appearance of a "quantification" of the compositions, i.e. their separation into different groups. For instance the possibility could exist that an anatectic domain may expell different groups of magmas and not a single magma continuously changing its composition, or that a magma after a long transport progresses while being separated into different groups of compositions.

This approach is qualitative and is a basis for future work.

1. INTRODUCTION

The purpose of this paper is to propose that the model of chromatography may contribute to our understanding of the formation of magmatic rocks; we will be specially concerned with the appearance of composition discontinuities between different groups of magmatic rocks within a same context.

The starting point is the analogy between two kinds of phenomena:

- the differential movements magmas-rocks that are to be seen when a molten magma is moving with respect to a solid;
- the infiltration of a fluid moving with respect to a solid.

The first phenomenon is frequent during the formation of magmatic rocks, and the second during the formation of metasomatic hydrothermal rocks.

Provided there is a tendency toward a local equilibrium between the fluid and the solid, and provided there are spatial gradients between different domains, the appearance of discontinuities between several zones of contrasting compositions and separated by strong gradients is to be awaited in the second context (Korzhinskii, 1970; Hofmann, 1972; Fonteilles, 1978; Guy, 1984; among the many examples we can mention skarns, e.g. Guy, 1979). Owing to the similarity between both situations, we infer at first that composition discontinuities must also appear in the formation of magmatic rocks, provided there is some tendency toward a local equilibrium between the magma and the solid through which it may pervade, and provided there are initially spatial composition inhomogeneities.

The model of chromatography, first proposed by Korzhinskii (1970), is an interesting tool to understand the appearance of fronts in metasomatic rocks. It is thus our aim to try and apply it to the magmatic context. In the case of magmatic rocks the situation is complicated by the fact that fusion or solidification may take place in the same time as the differential movement magma-solid. We will simulate these phenomena by the variation of porosity i.e. of the ratio magma/ magma + solid; this is a rather important modification to the classical model.

We will first recall the basic model of chromatography and the geological framework of the magmatic phenomena we are dealing with. We will then examine

what kind of simplified model may be set forth and give some indications about its numerical study. The approach will be mainly qualitative and will propose a reflexion through which some preliminary conclusions may be drawn.

2. AN OUTLINE OF THE MODEL OF CHROMATOGRAPHY

(KORZHINSKII, 1970; GUY, 1984)

As recalled higher, the model of chromatography helps one to understand how the transformation of a starting material may be produced by steps and create a system of zones of simultaneous growth. It is necessary to give some indications about this model as it will be the basis of our present approach.

2.1. Assumptions

The model is founded on simple assumptions: the rock is divided into two parts: a solid s , and an interstitial fluid f ; this fluid is migrating through the solid at a velocity v along one spatial dimension, the x axis; the porosity of the rock is p ; v and p are first held constant.

The volumic concentrations of the chemical components in the solid and in the fluid phase are called c_s and c_f . At first one chemical component is considered.

It is assumed that v is small enough as to ensure a local equilibrium between the solid and the fluid, which is supposed in a first approach to be expressed by a law

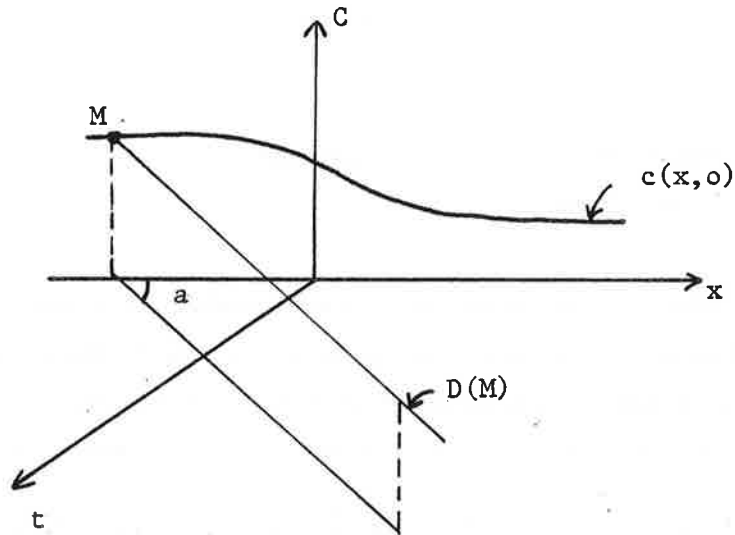
$$(1) \quad c_f = f(c_s)$$

which connects c_f and c_s ; f is also called the isotherm; the main point is that f is non-linear; chemical kinetics are thus not taken into account.

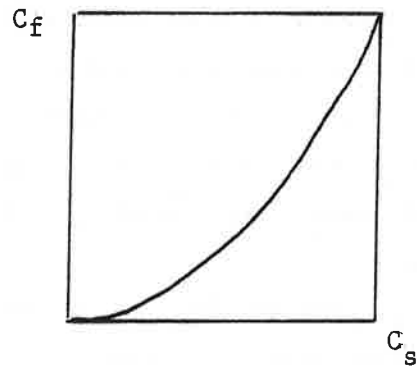
Another hypothesis concerns the transport of the chemical components which is supposed to be operated only through the convection or movement of the fluid and not by diffusion.

The two assumptions: no chemical kinetics, no diffusion are relative to the geological scale of the elementary volume to be considered (tens of centimeters to meter) as opposed to the local millimeter scale.

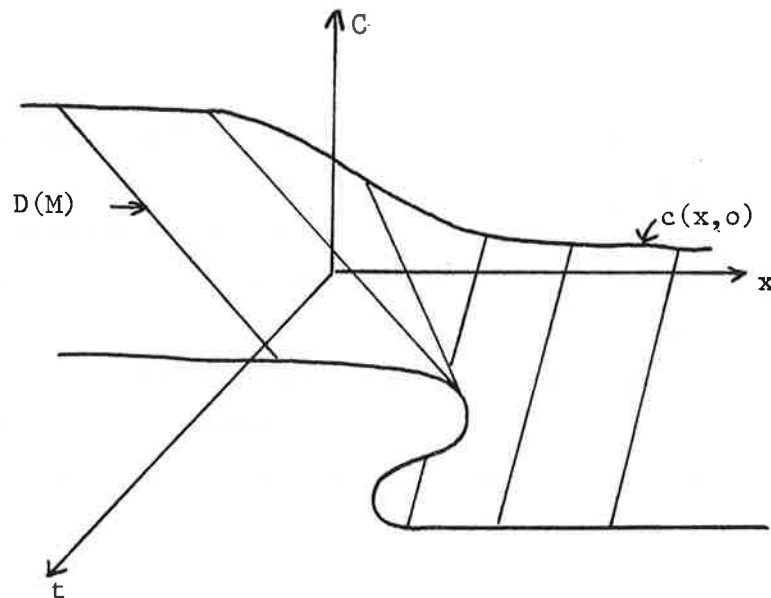
FIGURE 1



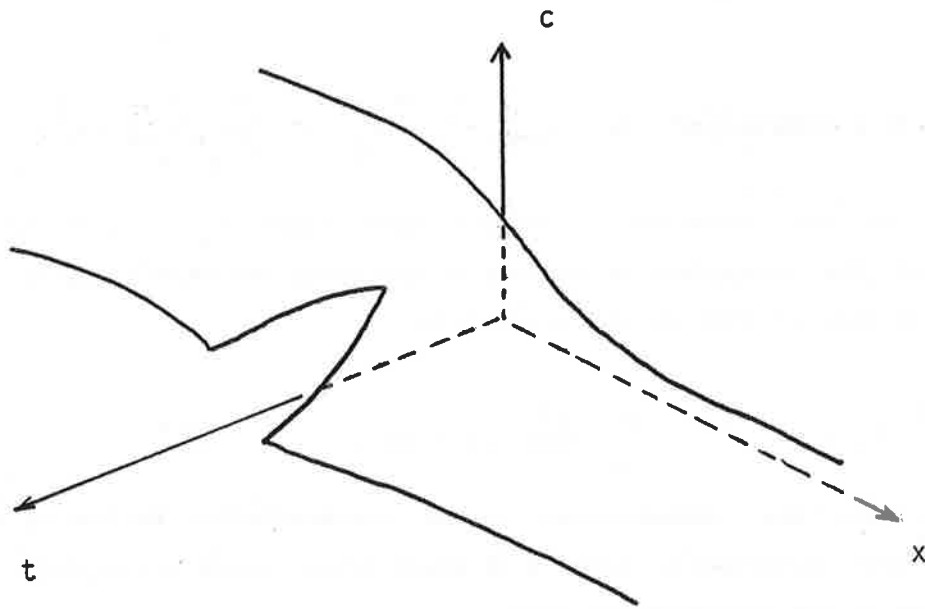
1.a. Construction of the surface $c(x,t)$. This surface is built by the lines $D(M)$ that lean on the initial profile $c(x,0)$ and the slope of which in the plane (x,t) is $dx/dt = pvf'(c_M) = tga$, where f is the isotherm.



1.b. Choice of an isotherm.



1.c. Construction of the solution for the initial condition and isotherm given in figures 1.a and 1.b. The initial profile connects two domains of different compositions that are in disequilibrium. When the interstitial fluid moves, the concentrations are transported along lines $D(M)$: the initial profile is steepened and the surface is folded.



1.d. Final surface after cutting in the multivalued surface. The appearance and propagation of a front are clearly portrayed. These figures come from Guy (1984).

2.2. Mass balance

The mass balance expresses that the temporal variation of the content of the component in the rock: $pc_f + (1-p)c_s$ is equal to the divergence of the flux pvc_f ; this is written as (Guy, 1984):

$$(2) \quad p \frac{\partial f(C_s)}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial C_s}{\partial t} + pv \frac{\partial f(C_s)}{\partial x} = 0$$

where t is the time; when p is small it merely reads

$$(3) \quad \frac{\partial C_s}{\partial t} + pv \frac{\partial f(C_s)}{\partial x} = 0$$

2.3. Velocity of a composition

We can fix our attention to a particular value $c_s = c_0$ of the composition of the component in the system and study its velocity dx/dt . This velocity may be derived from (3) and is given by:

$$(4) \quad \frac{dx}{dt} \Big|_{C_s = C_0} = pv \frac{dc_f}{dc_s} \Big|_{C_s = C_0} = pv f'(C_0)$$

which shows that any concentration c_0 is transported in the system at a velocity in first approximation (when p is small) proportional to the slope f' of the isotherm at the corresponding point.

2.4. The geometrical representation of the solution: the characteristics

This last result leads us to the geometrical representation of the solution in the (c, x, t) space. If the profile $c(x, 0)$ at $t = 0$ is known, it can be shown that the solution is constructed by a series of curves that lean on $c(x, 0)$ and are defined by:

$$(5) \quad \frac{dc}{dt} = 0$$

$$(6) \quad \frac{dx}{dt} = pv f'(c)$$

The curves figuring the transport of a concentration are called the characteristics. These are straight lines here parallel to the plane (x, t) and

transporting constant compositions, for $dc/dt = 0$.

2.5. Competition of velocities: possible appearance of sharp fronts

In general, the different compositions progress at different velocities. Let us consider the case where a disequilibrium is obtained between two media and where the velocities of the compositions coming from backward are faster than the first ones (fig. 1). This is possible for one shape of the isotherm with respect to the initial condition.

In the course of the advance of the composition, strong gradients appear and the surface $c(x,t)$ is folded; this is due to the conflict between the different velocities and this is the situation where a front appears. It can be shown that a discontinuity may be adjusted to the surface in order to cut in the non physical triple-valued solution: the final profile can be seen on figure 1.d.

As quickly seen here, the appearance of a sharp change in composition is created by the differential movement fluid-solid with continuous chemical equilibration.

Details of this analysis are given in Guy (1984); some thermodynamical aspects may be found in Guy et al. (1984), Conrad et al. (1983). The exchange of two or more components may be studied in the same way (see a first approach in Guy, 1987 a and b).

3. DIFFERENTIAL MOVEMENTS MAGMAS - ROCKS IN GEOLOGY

The formation of magmatic rocks shows many examples where differential movements between solids and molten liquids are to be seen. As we can see in bibliography this is the case for the genesis of magmas, their transport, and their stay in magmatic chambers where fractionation may occur.

Genesis of magmas by anatexis: the formation of a liquid phase is occurring by partial fusion; this is then expelled from the rock system and it thus pervades through it.

Transport of magmas: these are indeed supposed to pervade across very important thicknesses of the crust, starting from its lower levels where they are generated, up to its higher levels where they pour out and crystallize. The size of the channels where such liquids migrate may be variable, anyway there is a solid entity along which a differential movement is obtained. Crystallization may also occur during the ascent along the walls of the

channels.

Fractional crystallization: whatever the mechanism, the authors imagine the crystallization of minerals from a magma and their extraction from it, and this infers a differential movement between both; the crystallization may happen on the borders of the chamber or within the magma. We can note that if crystals fall within a magma, this is equivalent to the migration of a magma through a very porous rock constituted by these crystals.

For these different cases the differential movements that can be imagined are important: a domain where anatexis is taking place may have a thickness of several kilometers. So far as the transport of magmas through the crust is concerned, it is frequently on tens of kilometers. And the several products of the inferred fractional crystallization of a same magmatic mass find themselves separated by hectometric to kilometric distances: similar differential movements have so taken place.

Because of the time and space scales of such movements (the migrations are relatively slow) and because above all the temperatures that prevail are high, a chemical interaction between the solid and the magma must exist and a tendency toward equilibrium must be fulfilled. We are thus in a framework where the model exposed in the foregoing lines may be applied.

In some cases, and particularly in the subvolcanic range, the velocities of magmatic fluids may be large: in that case the hypothesis of local equilibrium is unrealistic and our model ceases to apply.

We cannot give exhaustive references for these topics: the reader will find for example in Allègre and Minster (1978), Fonteilles (1981), Raimbault (1984) among many others some informations on the subject and for further reading.

4. A MODIFIED MODEL OF CHROMATOGRAPHY: THE MODEL WITH VARIABLE POROSITY

4.1. The content of the model

Following and extending the classical model of chromatography, the basic characteristics we will retain in order to simulate these processes are the following ones:

- a. the system is considered as a one chemical component system divided

into two parts: a solid s and a magma m . The volumic concentrations of the component in the solid and in the magma are called c_s and c_m ;

b. there is a differential movement between the two geologic entities: the solid and the liquid or magma; this movement takes place along one spatial dimension described by the x axis; the differential movement is described by the velocity v of the liquid, which may be a function $v(x,t)$ supposed to be externally constrained; in the more general case both solid and liquid may move with respect to the geometric reference frame; it may be so in a magmatic chamber where crystals and liquid may move at different velocities or in the case where the system is diminishing its size through loss of material (compaction by mechanical forces). In that case an additional velocity w for the solid must be added. The parameters p (see infra), v and w are linked by compatibility relations that may involve the boundary conditions on the system. So far as relative displacement is concerned, the important factor is the relative velocity $v - w$ or $w - v$; it may be however more convenient to keep both v and w in the model, knowing that they are connected.

c. there is a tendency toward local equilibrium which is supposed to be described by a law $c_m = f(c_s)$. This implies considerable simplification of the conditions imposed by the chemical equilibrium between possibly several solid phases and a magmatic liquid. However it will be sufficient for our qualitative purpose to consider that such a law may be written locally, the main point being at our stage that f is non-linear.

d. there is a change in porosity p i.e. a change in the volumic proportion liquid / liquid + solid; this can be simulated by a law $p(x,t)$ that is also supposed to be given from outside; $p(x,t)$ may for instance simulate the propagation of fusion or solidification in a geologic domain, the progressive crystallization of minerals in a magma or along its walls and so on; so a pure magma (without solid) will be described by $p = 1$, whereas a pure solid (without magma) will have $p = 0$; during a process of solidification or fusion p will vary from 1 to 0 or 0 to 1.

e. the initial and boundary conditions may be variable according to the problems; initial conditions: constant or variable if we start with a uniform or inhomogeneous geologic domain; boundary conditions: they may express closed systems or open ones

Point d is basically the new point with respect to the classical model.

Many other factors are involved in the processes of solidification or fusion: chemical kinetics, surface effects (germination, crystal growth), diffusion, thermal effects and so on (e.g. Birney and Noyes, 1979), but we won't take them into account in this first approach. We will suppose they lay behind the local equilibrium at the scale we have considered. In some cases local equilibrium may not be completely achieved and zoned crystals are to be seen, as it is also the case in metasomatic rocks: the equilibrium of the magma with the border of the crystals could be incorporated in the model; we will not do it here as it does not change our qualitative conclusions.

So far as transport is considered, viscosity effects may also be important. We won't consider them and retain only the existence of a differential movement described by the sole parameters v and w .

On another hand the problem here should not be described only with chemical variables and temperature should be added. Temperature may be considered as an additional variable coupled to the others (through enthalpy balance) and we are then faced with the multicomponent problem. This may be envisaged in the future (the role of water pressure may be incorporated in the same manner). Similar qualitative features to the single component case may anyway at least be awaited (e.g. Whitham, 1974).

4.2. Mass balance equation

Let us consider a finite thickness of the system solid + magma between the abscissa x_1 and x_2 . The temporal variation of the total amount of the component within this system is due to the differences between the fluxes at x_2 and at x_1 . For the movement of the magma the flux is $pv c_m$ and for the solid the flux is $(1-p)w c_s$. The mass balance thus reads:

$$(7) \quad \frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} \{ p c_m + (1-p) c_s \} dx + p v c_m (x_2, t) - p v c_m (x_1, t) \\ + (1-p) w c_s (x_2, t) - (1-p) w c_s (x_1, t) = 0$$

where p , c_m , c_s , v and w are functions of x and t . When x_1 goes to $x_2 = x$ (7) is written as

$$(8) \quad \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial l}{\partial x} = 0$$

where

$$(9) \quad h(c, x, t) = pf(c) + (1-p)c$$

and

$$(10) \quad l(c, x, t) = pvf(c) + (1-p)wc$$

where we have taken $c_s = c$ and $c_m = f(c)$; this can also be written

$$(11) \quad p \frac{\partial f}{\partial t} + (1-p) \frac{\partial c}{\partial t} + pv \frac{\partial f}{\partial x} + (1-p)w \frac{\partial c}{\partial x} = y(c, x, t)$$

where we have taken

$$(12) \quad y(c, x, t) = - \frac{\partial p}{\partial t} (c - f(c)) - f \frac{\partial (pv)}{\partial x} - c \frac{\partial (1-p)w}{\partial x}$$

4.3. Qualitative approach (method of characteristics): the role of the variation of porosity for the appearance of inhomogeneities.

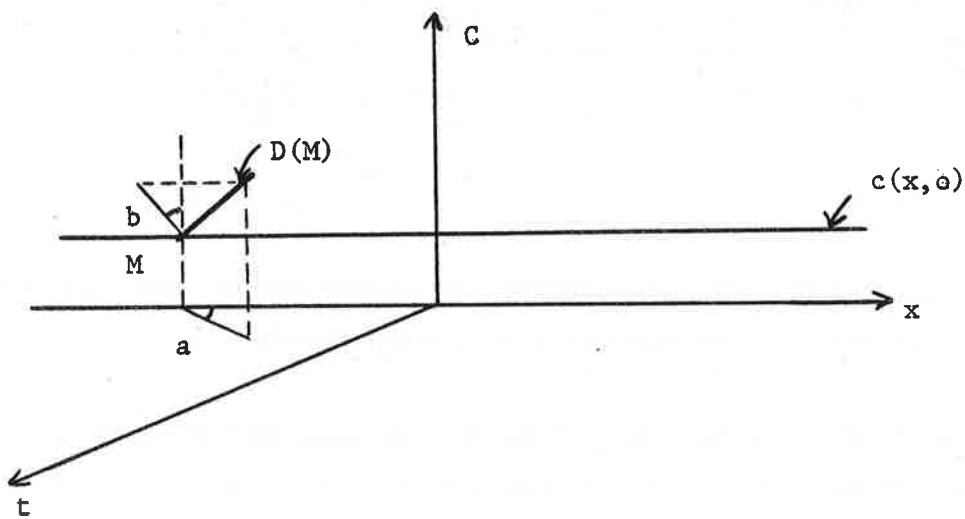
Let us first consider the problem through equation (11) for it allows a geometrical representation. If we compare eq. (2) and eq. (11), the main difference is the existence of a second member in (9) due to the variation of p (and v) with x and t (in addition to the terms with w). Without solving this equation we can use the geometrical interpretation with the method of characteristics (Witham, 1974, Guy, 1984). In the (x, t, c) space the surface solution of the problem is defined by the curves (called characteristics) that lean on an initial profile $c(x, 0) = c_0(x)$ and are defined by the two derivatives

$$(13) \quad dx/dt = \frac{pvf' + (1-p)w}{pf' + 1-p}$$

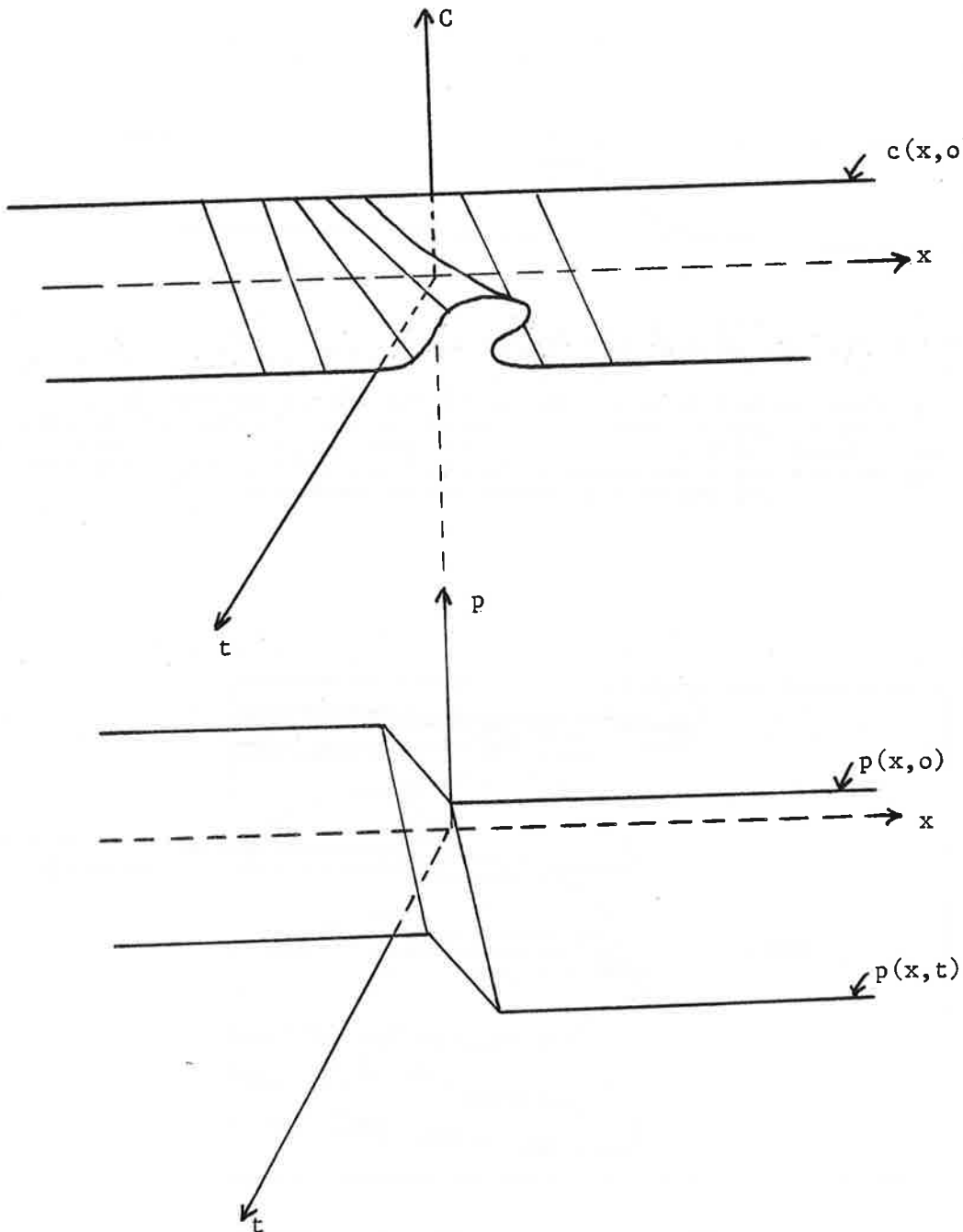
$$(14) \quad dc/dt = \frac{y(c, x, t)}{pf' + 1-p} = z(c, x, t)$$

Eq. (13) and (14) give a parametric representation of the solution with t as parameter. Let us discuss these two terms: term (13) is similar to the usual case (cf eq. (4) higher for p small) and is responsible for the possible

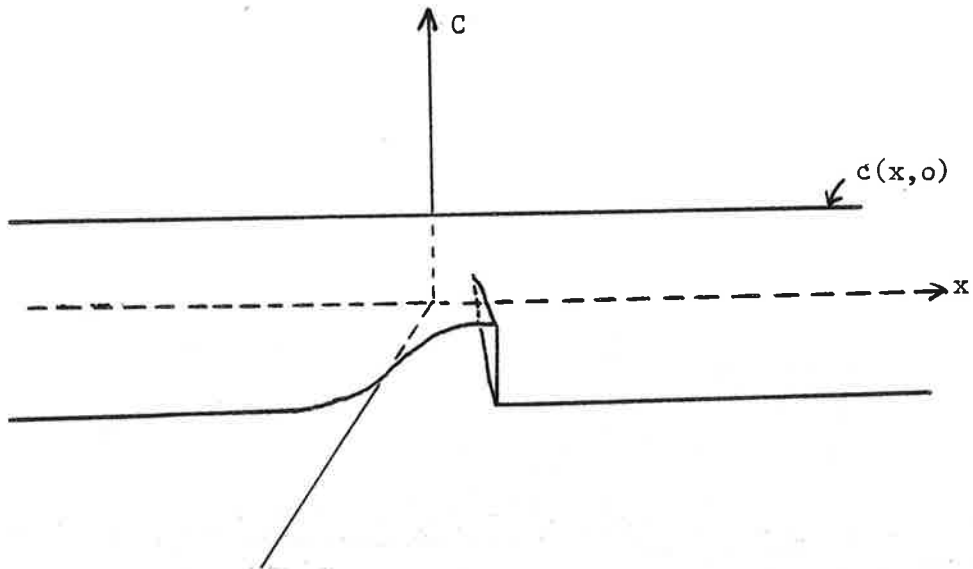
FIGURE 2



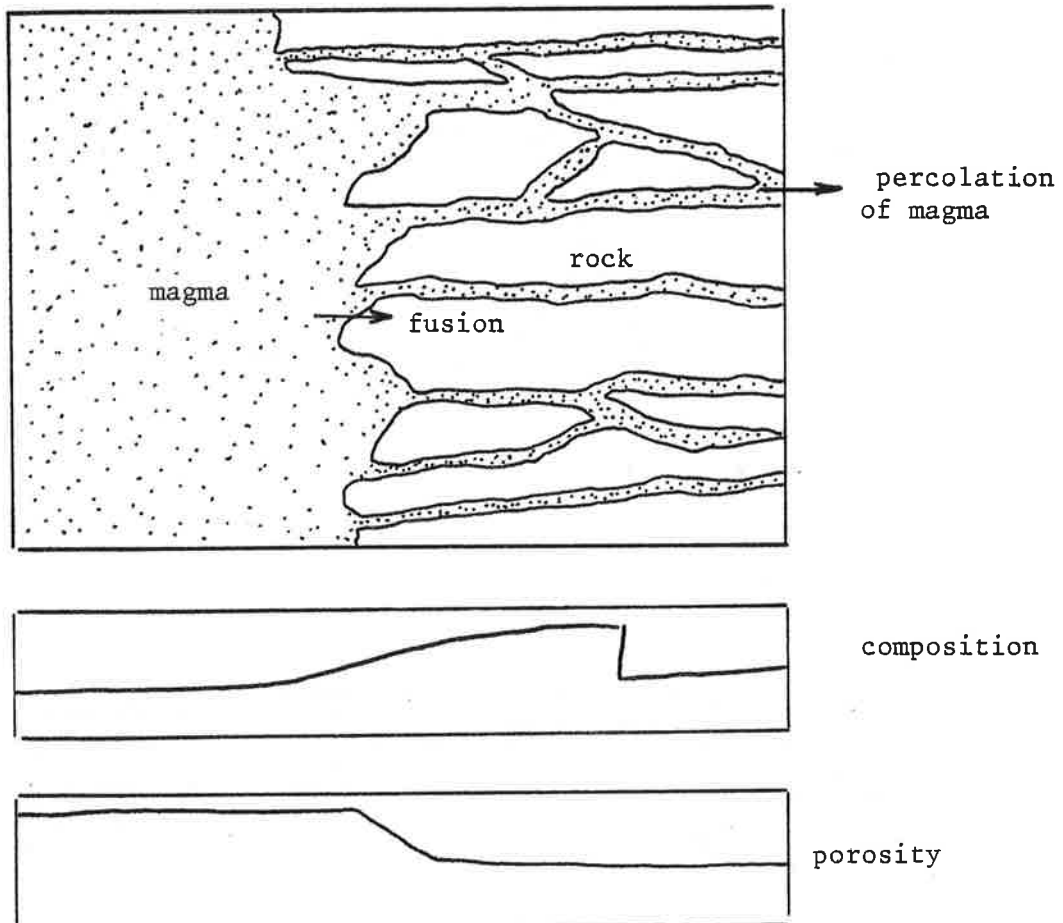
2.a. Construction of the surface $c(x, t)$ in the general case (p variable). The surface is built by the lines $D(M)$ that lean on the initial profile $c(x, 0)$ and the slope of which is $dx/dt = pvf'(c_M) + (1-p)w / pf' + (1-p)$ in the plane (x, t) and $dc/dt = z(c_M, x, t)$ in the plane (c, t) (refer to equations (13) and (14)). The difference M with the case of figure 1 is the possible variation of c along the characteristics $D(M)$. On the figure $dx/dt = tga$, $dc/dt = tgb$.



2.b. Construction of the solution for the constant initial condition given in figure 2.a. and for the convex isotherm of figure 1.b. We have chosen a porosity variation indicated in the lower part of the drawing and figuring the propagation of a fusion domain of .25 width and .5 velocity: p varies from .1 to .9. We have taken $pv = 1$ and so the velocity of the liquid may vary between about 10 and 1 (the propagation of p variation is slower than that of the liquid). A bump appears and this is then folded. The height of the bump is limited as the variation of p is limited to the domain of .25 width where it goes from .1 to .9. For the construction, we have taken $pf' + 1 - p$ constant.



2.c. Final surface after cutting in the multivalued surface. From considerations of mass balance, it can be shown that the discontinuity must divide the S shaped curve into two parts with equal areas (e.g. Whitham, 1974). The appearance and propagation of the front are visible. Here this front appears from a uniform initial condition.



2.d. Schematic illustration of the situation modelled on figure 2.c. Fusion of rock is occurring on the left and progressing to the right. The magma progresses though the rock toward the right. Even though the magma was in equilibrium with the rock at the beginning, an inhomogeneity appears in the fusion area and then propagates and sharpens. After some time two following magmas are to be seen at some distance within the rock system.

appearance of discontinuities or shocks. It is indeed ruling the spatial progression of the compositions that may be in competition with one another.

Term (14) is new; depending on the laws p , v , w and f , $z(c, x, t)$ may not be negligible and may be positive or negative; term (14) is ruling the variation of the compositions along the characteristics; these are no longer straight lines: the concentrations may increase or decrease, whereas in the classical model the concentrations remain constant and are simply transported. This is one important result here and we can then suspect that in the general case, the combination of terms (13) and (14) may lead to the appearance of composition variations and then to possible fronts, even for uniform composition at the beginning. A discussion of a simplified example is given in the following section.

4.4. Study of an example

4.4.1. Simplifications

We will consider here that $w = 0$. An additional compatibility relation between v and p may be obtained from the balance of magma and solid masses; this is

$$(15) \quad \frac{\partial}{\partial t} \{ p\rho_m + (1-p)\rho_s \} + \frac{\partial}{\partial x} pv\rho_m = 0$$

where ρ_s and ρ_m are the mass per unit volume of the solid and of the liquid (magma). If we assume in addition that these ratios do not depend on the composition and that we have approximately

$$(16) \quad \rho_m \simeq \rho_s$$

then (15) gives

$$(17) \quad \frac{\partial}{\partial x} pv = 0$$

and pv may be solely a function of t . We won't consider here uniform variations of pv with time and will take $pv = 1$ for sake of simplicity. Equations (13) and (14) are here

$$(18) \quad dx/dt = \frac{f'}{pf' + 1-p}$$

and

$$(19) \quad dc/dt = \frac{\partial p / \partial t (c - f(c))}{pf' + 1 - p}$$

We will take here simple initial and boundary conditions. We will consider in a first step a case similar to the classical case where the problem is given by an initial condition $c(x, 0)$ for the whole x axis and where $v(x, t)$ never equals zero: the use of the method of characteristics is straightforward. This allows us to simulate an open system for which we for instance want to know a local behaviour.

The study of closed systems at $x = 0$ and $x = L$ or closed at $x = 0$ and open for $x > 0$ need special boundary conditions that can be simulated by particularities of the laws $p(x, t)$ and $v(x, t)$ at the boundaries. This will be examined in the future and may simulate the behaviour of a finite rock system undergoing fusion or solidification.

Let us study the behaviour of (18) and (19) for different cases of initial conditions and choice of f and $p(x, t)$.

4.4.2. Constant initial conditions

We will discuss first the case where the initial condition is constant: as we said, new features may now appear with respect to the classical case.

- Appearance of inhomogeneities

The point is that if $\partial p / \partial t$ is not equal to zero c may vary. If $\partial p / \partial t$ is the same everywhere the whole profile $c(x, 0)$ will be raised or lowered parallel to itself and no heterogeneity will appear as $\partial p / \partial t (c - f)$ has the same value on the whole uniform profile.

If $\partial p / \partial t$ is not homogeneous but if there are variations of p in space and time (we can for instance imagine the propagation of fusion or of solidification) then there will be a differential change of the concentrations. On figure 2 we have figured the problem of the advance of a fusion domain (p increases) within a rock through which magma migrates. At the beginning the magma is supposed to be in equilibrium with the solid and the composition is uniform along the x axis. When the porosity varies and the magma migrates, we can see that the concentrations increase (in the domain where p is varying) and propagate and a bump or wave may appear as is figured on figure 2. On this wave, the velocity of the concentrations arriving from backwards is larger than the velocity of the initial concentrations: so the wave must break and a discontinuity appear. This is shown on the figure. On this simple example we can see a phenomenon that induces the propagation of "two" magmas following in space and time with a sharp change of composition. As the progression of the magma is faster than that of the fusion domain, these "two" magmas may

propagate at some distance away from the place where they have been generated. This effect will be better preserved if local equilibrium is not well achieved along the rest of the movement (if the progression is fast in large channels for instance). Note that these two magmas may also partially mix in their subsequent migration.

-Appearance of fronts

Generally speaking we see on (19) that the possible appearance of fronts involves the respective signs of dc/dt and of $c - f(c)$. We see for example that if dc/dt is positive a front may appear in the forward part of the bump if the isotherm is convex. Then $c - f(c) > 0$ and we need $\partial p/\partial t > 0$, which is the case for the advance of a fusion zone (cf figure 2). Other combinations may be envisaged: the advance of solidification for instance would imply $\partial p/\partial t < 0$; with a convex isotherm $c - f(c) > 0$, $dc/dt < 0$ and a negative bump of composition may appear and give rise to a discontinuity on its back part when it propagates (see figure 4 further). Some combinations of the parameters may give rise to no fronts at all.

4.4.3. Variable initial conditions

If the initial conditions are variable in space the same features as in the classical case may appear (gradients may degenerate into fronts); in addition this effect may be enhanced or, depending on the combination of the parameters, weakened in the parts where p is variable.

Moreover we can see that an homogenous variation of p ($\partial p/\partial x = 0$, $\partial p/\partial t$ different from zero) may also have a differential role upon dc/dt if $c - f(c)$ is variable for a spatially variable initial condition.

5. NUMERICAL APPROACH

The numerical approach will help to ascertain the conclusions of the foregoing sections and to study more complicated cases. Only the main lines of the approach will be given; details for these developments are given in Collet (1987).

5.1. The problem

The equation is taken in the form (8) which is the proper conservative form

$$(8) \quad h_t + l_x = 0$$

where h and l are both functions of c , x and t given by eq. (9) and (10). An initial function

$$(20) \quad c(x, 0) = c_0(x)$$

is supposed to be given.

The problem (8) + (20) is a hyperbolic problem. The salient feature of these problems is the appearance of discontinuities or "shocks". In order to have a correct mathematical modeling of these shocks, we must simulate them by discontinuous functions and then eq. (8) must be taken in the sense of distributions. The theory relevant to these problems shows that an equation must be added to the mass balance equation in order to select the proper physical discontinuous function: it is so-called entropy condition (see Kruzkov, 1970; Lax, 1971, 1973; Vila, 1986).

5.2. Entropy condition

Here this condition is

$$(21) \quad \frac{\partial s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} F(s) \geq 0$$

S is the entropy of the system

$$(22) \quad S = pS_m + (1-p)S_s$$

S_s and S_m are the volumic entropies of the solid and of the magma; $F(S) = pvS_m + (1-p)wS_s$ is the entropy flow. A similar condition

$$(23) \quad \frac{\partial G}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} F(G) \leq 0$$

may be written for a Gibbs Free Energy balance; (23) plays the same mathematical role as (21) and, in addition, allows more general physical use and, particularly, for the case when the chemical exchange is accompanied by thermal and volumic effects. Equations (21) or (23) are the expression of the second principle of thermodynamics. They may also be derived from the mass balance equation (8) through the concavity (convexity) and homogeneity of the entropy (Gibbs Free Energy) functions. The important here is that these

equations have the same form as in the classical case described by (3): $c_t + pvf(c)_x = 0$ and so will allow a straightforward extension of the classical numerical scheme.

5.3. Numerical scheme and stability condition

Time and space are discretised according to the figure 3; at a given time the different functions c , so $f(c)$, v , w and p , are supposed to be constant on the different intervals. Knowing the solution at time n , we want to know it at time $n+1$; this is equivalent to solve Riemann problems on the different intervals (see Leroux, 1979; Godunov, 1973; Kalaydjian, 1982). The integration of (8) on the square indicated on the figure leads to

$$(24) \quad h_i^{n+1} = h_i^n - q \left\{ l(c_{i+\frac{1}{2}}^n, (i+\frac{1}{2})h, nqh) - l(c_{i-\frac{1}{2}}^n, (i-\frac{1}{2})h, nqh) \right\}$$

where parameter q is the ratio of the time interval to the space interval

$$(25) \quad q = \frac{\Delta t}{\Delta x}$$

The problem is then to determine the values of l at abscissa $x = i - 1/2$ and $x = i + 1/2$. The theory of hyperbolic problems shows that this is done thanks to the entropy condition defined higher; locally the problem $h_t + l_x = 0$ is equivalent to the classical $c_t + f_x = 0$ as l may be seen as a function of h ; because l is increasing with h and because the same entropy expression holds the choice of the values will be the same as in the classical case and we have:

$$(26) \quad h_i^{n+1} = h_i^n - q \left\{ l(c_{i+1}^n, (i+1)h, nqh) - l(c_{i-1}^n, (i-1)h, nqh) \right\}$$

This allows us to know the values of h at time $n+1$. An inversion of h allows us to know c by

$$(27) \quad c_i^{n+1} = h^{-1}(h_i^{n+1})$$

This is another new step with respect to the classical case.

At last an additive condition of numerical stability bears on the parameter q so that the different Riemann problems on the different space intervals do not interfere. This is an extension to our particular case of the

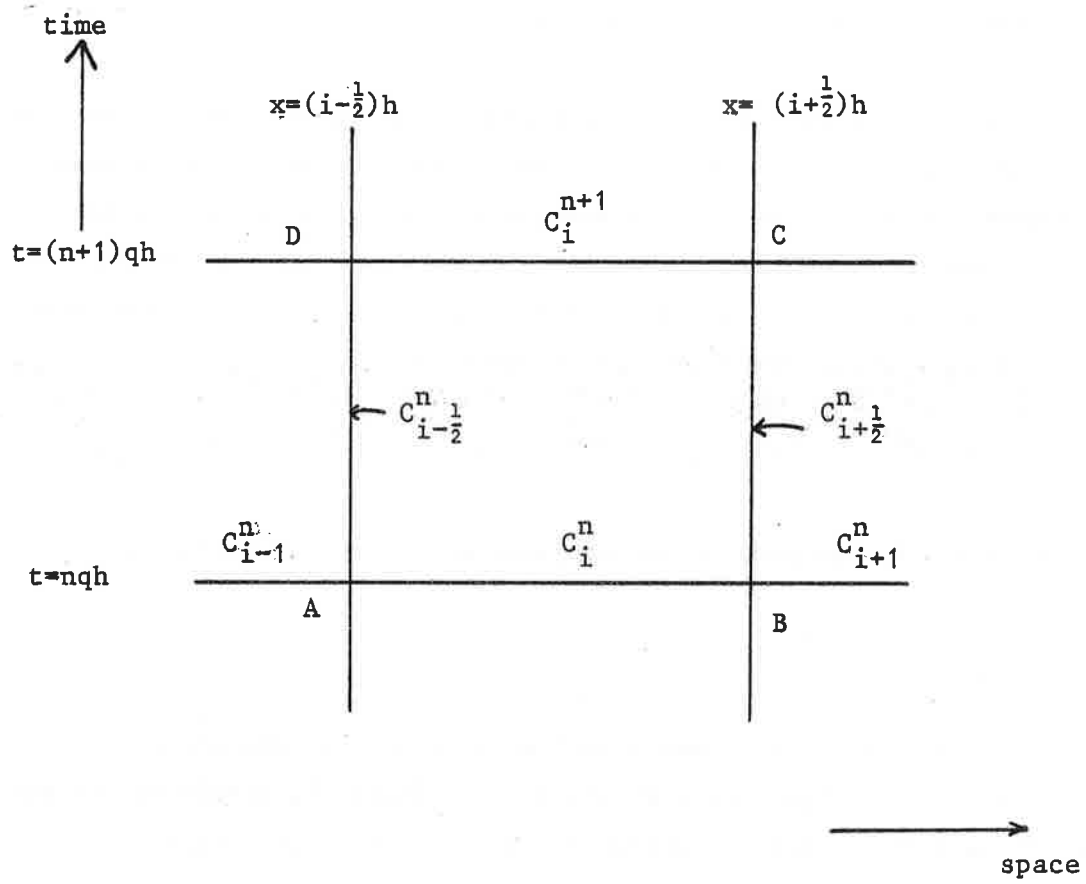


FIGURE 3

Discretisation of time (coordinate) and space (abscissa).

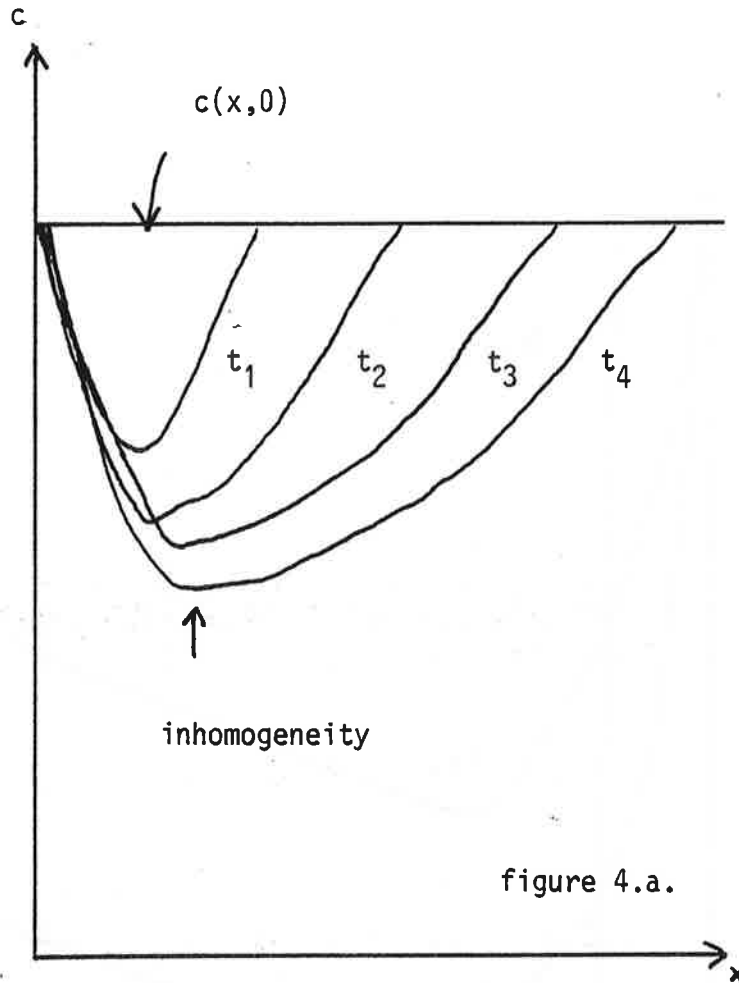


figure 4.a.

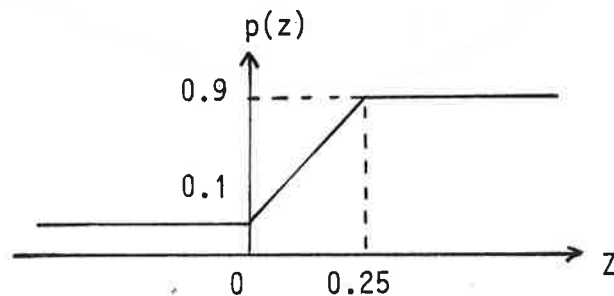


figure 4.b.

Figure 4

A numerical experiment. Space (x) is given in abscissa, concentration (c) in coordinate. A uniform initial condition has been taken. A solidification front simulated by $p(x,t) = p(x - st)$ where s is the velocity of the solidification zone (here $s = 0.5$) and $p(z)$, where $z = x - st$, is indicated on figure 4.b. We have taken $v = 10$. A convex isotherm similar to that of figure 1.b. has been taken. Concentrations decrease ($dc/dt < 0$) and an important inhomogeneity appears. On figure 4.c. the left part of the profile is detailed for the same conditions for f and p . A front is formed.

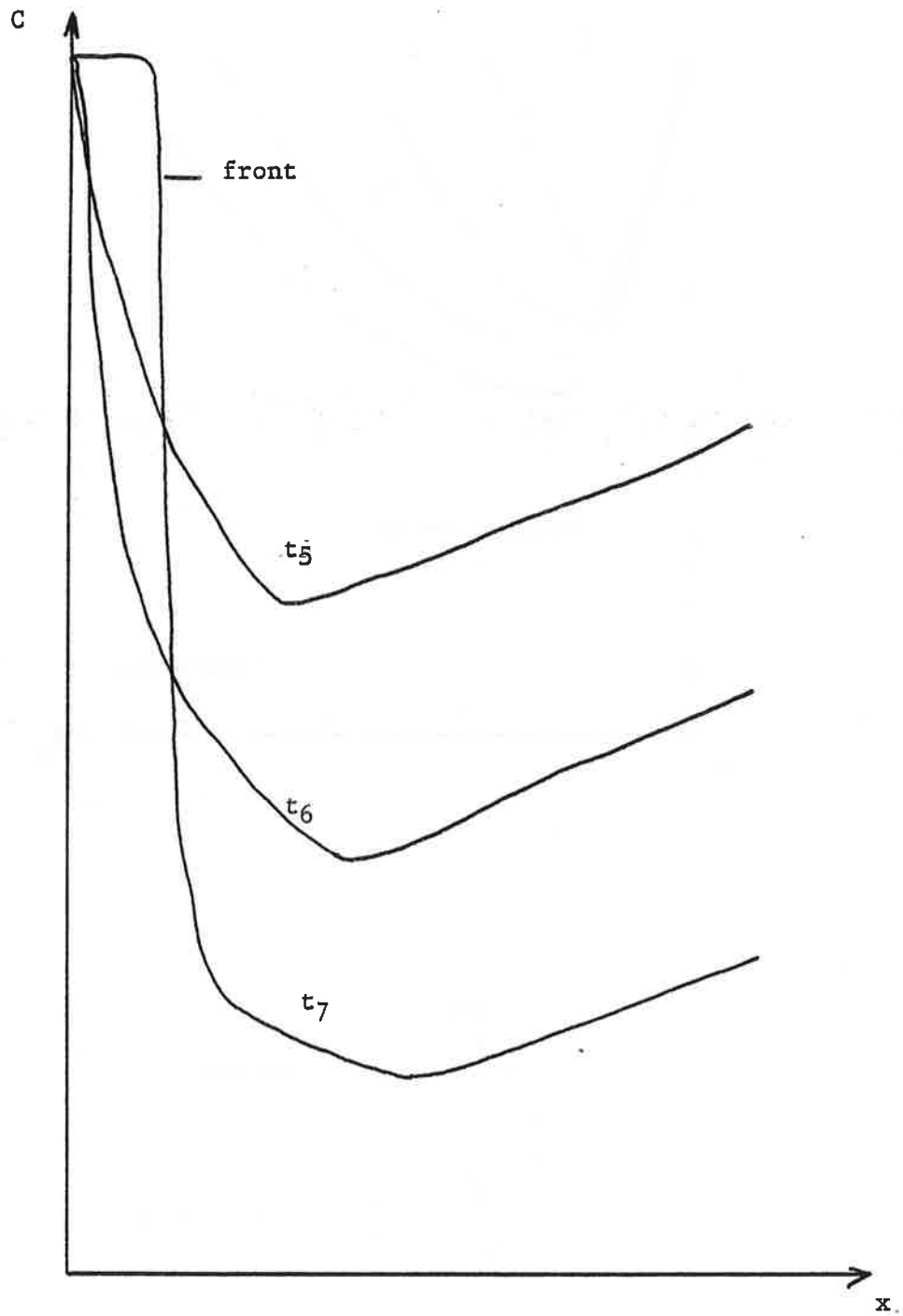


figure 4.c.

Courant - Friedrich - Levy condition of the standard hyperbolic problem (Collet, 1987):

$$(28) \quad q. \quad \sup_{c,x,t} \left| \frac{\partial l/\partial c}{\partial h/\partial c} \right| \leq 1$$

5.4. The program. First numerical experiments

The program, written in Pascal, has been designed so that the user may choose an isotherm $f(c)$, an initial condition $c(x,0)$, and laws $p(x,t)$, $v(x,t)$ and $w(x,t)$. The program then calculates the new profiles for different time intervals that are also chosen.

The first numerical experiments show the following: the results obtained for p small and constant, and $w = 0$ are the same as in the classical case. When p is variable, the expected features appear: inhomogeneities for differential spatial variations of p , and in addition shocks when conflicts of velocities similar to the classical case are obtained. An example is given on figure 4.a. The initial condition is uniform. A convex isotherm such as on figure 1.b. has been taken. The propagation of a solidification front has been simulated. We can see the appearance of an inhomogeneity of composition in the form of a negative bump; a front appears on the left side as it is seen on figure 4.c. On the other side of the bump the composition is continuously varying: for such an example we could observe a magma progressively changing its composition (c decreases), then the arrival of a "new" magma with radically different composition (high level for c).

More complicated cases of isotherms, initial conditions, $p(x,t)$ and $v(x,t)$ laws may be envisaged.

6. THE APPEARANCE OF DISCONTINUITIES IN MAGMATIC ROCKS

Following the lines of reasoning presented we can propose that the modified theory of chromatography may intervene in the problems of magmatic rocks. One major characteristic we want to stress here is the possible appearance of spatial concentration discontinuities. Two classes of cases may be distinguished.

First there may be spatial gradients before the interaction of moving magma with rocks starts; these gradients may be weak and concern large distances or they may be observed on small distances: we can imagine gradients

in the composition of the rocks that will undergo anatexis, gradients in the compositions of the magmas or mere temperature gradients through the rocks and magmas; in such situations the classical theory of chromatography may be readily applied and the gradients may transform into sharp discontinuities. Such effects have already been invoked at the local scale (Irvine et al., 1980). The additive phenomena of fusion or solidification may enhance some effects.

For other cases, there need not be no such gradients and the compositions of the rocks and magmas might be uniform at the moment the envisaged process begins. We have seen in this text, that, provided some processes of propagation of localized fusion or solidification (simulated in our model by porosity variations) are achieved, departures from the uniformity of composition could come out. If the processes last, the inhomogeneities may be amplified and themselves propagate and under certain conditions they can then lead to the formation of concentration discontinuities.

We can see that such phenomena may create several groups of composition for magmas (and rocks) following in space and time. We can call this separation into several distinct groups a "quantification" (in the physical sense).

If further on local equilibrium is no longer achieved because the movement of the magma is too fast, or because the channels are large, the magma may become independant of the rock system through which it pervades. But in that case it won't quickly loose the memory of the quantification it has previously obtained in other rock systems.

So for instance the possibility could exist that an anatectic domain may expell a series of distinct liquids, and not only a liquid continuously changing its composition through time. Or that a magma, after a long transport, may be separated into different groups of composition following one another.

In this phenomenon the quantities of the different groups of composition are not arbitrary and the model may in principle help to estimate the different proportions, which is another interesting characteristic of this approach.

Facing the different magmatic intrusions or arrivals at a given place that are characterized by composition gaps between them, the authors are always tempted to imagine somewhere an active and independant cause that is responsible for the gaps: these are either independant magmas or, if they are considered as co-genetic, tectonic interruptions are requested: the tap opened a first time: a first magma ascended; then it shut. Magma was still evolving

in deepness, then tap opened again and another magma ascended.

In the cases of intrusions with concentric envelopes, the explanations may be difficult to imagine: the enclosing rocks must open by steps and let the following magma ascend. There are numerous controversies about that in the literature.

Perhaps the quantification of the magmatic liquids at the place of their formation or along their ascent deserves a careful examination and future attention.

In the study of hydrothermal rocks, dissolution, transport and deposition are often separated; though the use of the chromatographic model we can in some cases portray these phenomena as continuously associated. Similarly some problems of magmatic rocks, we can portray chemical interaction, fusion or solidification and transport as associated in the modified chromatographic model.

The difficulty may be to ascertain the role of such a model because it sometimes separates compositions sharply and may evoke different causes or independant systems. Such independant causes are well documented in the literature but we stress the possibility that in some cases sharply different groups of rocks could be understood within a single phenomenon.

This difficulty is more important in the case of magmatic systems than in the case of hydrothermal deposits because of the large dimensions of the magmatic systems. Local equilibrium is used for metasomatic rocks but not for magmatic rocks where the high temperature would allow kinetics to be fast and this is paradoxical. But the mechanical aspects may differ and we must discuss in the future the orders of magnitude of the different processes.

ACKNOWLEDGEMENTS

F. Conrad and B. Jullien are thanked for their assistance in the numerical modelling. M. Fontailles suggested the use of the Gibbs Free Energy for the stability condition and helped to improve the understanding of the text.

ANNEXE 17

REFLEXIONS EPISTEMOLOGIQUES

Résumé

L'épistémologie de la majorité des épistémologues repose sur ce qu'on pourrait appeler en bref un dialogue théorie - expérience: le savant propose une théorie qui permet de faire des prévisions et il la soumet à des tests expérimentaux; il examine alors si sa théorie "résiste" ou non aux tests; dans son approche K. Popper insiste sur le critère de scientificité de la théorie qui est la possibilité d'être réfutée par des tests.

J'ai examiné l'adéquation d'une telle épistémologie à la géologie et, au delà, discuté ces questions d'un point de vue plus général.

- Examen de l'expérience en géologie: en étendant un peu le sens du mot, on peut dire que c'est la nature qui fait (ou a fait) l'expérience.

Mais le problème est qu'en géologie on ne sait pas toujours bien quelle expérience a été faite: une bonne part du travail du géologue est en somme "préalable" et vise à préciser dans quel contexte on se situe. Cela nous renvoie au stade de la collecte des données, stade qui n'est pas examiné comme essentiel par Popper.

- Examen des théories en géologie: à la suite à ce qui précède on ne peut dépasser que relativement rarement le stade d'une description dont les "modèles" sont en géologie une sorte de version idéalisée et épurée; tels qu'ils sont, ils sont souvent non réfutables.

Le critère de scientificité proposé par Popper repose sur une conception de l'expérience qui doit en particulier avoir le caractère de reproductibilité. Or on insiste aujourd'hui sur des phénomènes obéissant à des lois simples, en parfaite continuité avec ceux que Popper examine, mais qui sont en toute rigueur non reproductibles.

On doit pouvoir faire des théories sur des cas uniques non reproductibles comme c'est le cas des phénomènes géologiques; mais deux conditions associées de scientificité sont requises: celle d'un bon enregistrement de l'expérience (sa qualité doit pouvoir être reconnue par plusieurs personnes), et celle d'une bonne "autonomie" des théories (à la façon des mathématiques: on peut faire "tourner" le modèle autant de fois que l'on veut (c'est à dire refaire les calculs définis et organisés par ce modèle): c'est une nouvelle garantie pour obtenir l'accord intersubjectif).

On retrouve le même dialogue théorie - expérience (il faut toujours confronter l'un à l'autre) mais qui est limité autant par la réfutabilité des théories que par l'imperfection possible des enregistrements pour lesquels on

construit les théories. Dans cette "épistémologie de la trace" il ne semble pas y avoir de frontière nette entre science et histoire.

Ce texte a été enrichi de suggestions de M. Perrin et J. Farain-Vial.

1. INTRODUCTION

Il y a peut-être des problèmes épistémologiques propres à la géologie. Par exemple ceux relatifs: à l'appréhension des mêmes formations rocheuses en envisageant des échelles d'espace et de temps très différentes; à l'étude de phénomènes physico-chimiques terminés ou interrompus, (c'est le cas des phénomènes que l'on étudie en contexte métamorphique); à la fossilisation des faits (comment sont-ils déformés?); au travail par analogie avec des phénomènes physico-chimiques connus au "laboratoire" etc.

Je suis plutôt ici parti de la remarque que les outils épistémologiques dominants -et par lesquels on est plus ou moins forcé de passer- ont été façonnés pour d'autres domaines que la géologie et qui sont par exemple le domaine "roi" de la physique; et il n'est pas sur a priori que leur application rigoureuse à la géologie aille toujours de soi. J'ai essayé alors de voir si les pratiques des géologues pouvaient passer l'examen de passage de cette épistémologie (en me disant qu'en retour les problèmes soulevés pouvaient éventuellement enrichir celle-ci).

Il y a bien sur de nombreuses variantes ou même des conceptions profondément différentes en épistémologie. J'aurai ici à l'esprit surtout celle de Karl Popper: ce n'est peut-être pas celle qui est la plus directement adaptée à la discussion de nos problèmes géologiques, mais il se trouve que sa pensée m'a accompagné depuis quelques années. Je n'ai pas tiré profit ici de la grande richesse des travaux de cet auteur et ai plutôt réfléchi à des questions à la frontière de celles qu'il examine et qui portent sur certains caractères des sciences historiques: importance de l'étape d'acquisition des données, non reproductibilité des "expériences".

Une originalité de la géologie tient en effet à ce qu'elle a à la fois les caractères des sciences physico-chimiques reproductibles (supposées être à la base des phénomènes géologiques), et certains caractères des sciences historiques. L'avantage par rapport aux sciences historiques humaines est, si l'on peut dire, que l'homme en est absent, ce qui évite en principe nombre

d'incertitudes dans les interprétations et garantit une certaine neutralité idéologique.

Il y a diverses façons de faire de la géologie: je mentionne que le type de géologie que je pratique a son origine dans les observations de terrain; celles-ci sont suivies par les travaux de laboratoire où l'on fait de nouvelles observations, au microscope cette fois, et des analyses chimiques variées; une réflexion d'ensemble suit, sur toutes les données rassemblées; celle-ci se fait à la lumière de ce qui est connu dans d'autres domaines scientifiques: l'on postule que les processus physico-chimiques qui sont intervenus historiquement dans la nature, et dont on voit la trace sur le terrain, sont semblables à ceux du laboratoire.

2. LE DIALOGUE THEORIE EXPERIENCE CHEZ KARL POPPER ET EN GEOLOGIE

2.1. Le dialogue théorie expérience chez Karl Popper

En très peu de mots (Bouveresse, 1981, Popper, 1978), rappelons que le point de départ de la philosophie des sciences de Karl Popper repose sur ce qu'on pourrait appeler une théorie de la méthode ou théorie de l'expérience, instaurant un dialogue entre le savant qui propose une théorie (une loi), d'où il déduit des prévisions, et l'expérience qui peut éventuellement donner des résultats contraires aux prévisions. Si c'est le cas la théorie est à rejeter; sinon, on peut la garder, mais cela ne signifie pas pour autant qu'elle est vraie ou juste; cette question ne se pose pas dans cette approche; on la garde "provisoirement".

Tout ceci est partagé par nombre d'épistémologues mais Popper insiste sur le sens de la démarche: caractère provisoire de la théorie, refus de l'induction, ce qui lui permet de définir le critère de scientificité suivant. Une théorie est dite scientifique si elle est réfutable (ou falsifiable) c'est à dire si on peut la mettre à l'épreuve par des tests: cela fournit un critère ou convention de démarcation entre la science et les théories "métaphysiques".

Cette façon de voir nous permet d'éviter de poser le problème du fondement de l'induction (l'induction prétend "déduire" une théorie à partir de l'observation de faits les plus nombreux possible); cela est analysé en détail

dans les textes de Popper. Dans le cadre proposé par Popper et que nous adoptons ici, la théorie est proposée a priori et l'on n'a pas à s'interroger pas sur les différents facteurs (psychologiques etc.) qui l'ont fait proposer.

Dans l'acception précédente, l'expérience doit pouvoir être faite dans des conditions qui permettent des accords intersubjectifs, et en particulier, elle doit être reproductible.

Nous devons nous interroger ici à la fois sur la notion d'expérience et sur celle de théorie ou loi en géologie, et leurs rapport entre les deux.

2.2. L'expérience en géologie.

2.2.1. La nature a fait l'expérience

Qu'est-ce qui correspond à l'expérience en géologie ? Une première façon de se raccorder à l'expérience telle qu'elle est décrite ci-dessus serait de dire qu'en géologie, c'est la nature qui, mettant à notre disposition des résultats, a fait les expériences: on n'a pas besoin de les refaire, il n'y a qu'à aller regarder.

C'est ici une extension du mot expérience, faite par certains auteurs. Comme dit Parain-Vial (1966) citant Nagel (1961): "il importe peu en l'occurrence que le fait prévu soit réellement provoqué par l'expérimentateur ou seulement simplement observé. Ce qui importe: c'est la vérification par la donnée "expérimentale", qu'elle soit le fait d'une expérience ou d'une constatation".

Ainsi décider de partir sur le terrain avec un marteau et un carnet est une démarche équivalente à faire une expérience sur la chute des corps ou une observation comme mesurer la position des satellites de Jupiter. Dans le cas du géologue les intentions ne sont pas toujours formulées explicitement mais partir observer reste l'expression d'un choix par rapport à une certaine façon de comprendre la réalité, et on peut avoir en tête des questions bien précises.

Cette méthode a des limites qui viennent du fait que bien souvent en géologie on ne peut pas avoir un rôle actif dans la vérification comme lorsque l'on prépare un test expérimental, mais on doit dans une certaine mesure compter sur le hasard de l'observation pour espérer un jour ou l'autre une réfutation. Mais précisément on ne va pas n'importe où.

2.2.2. Définition du contexte

La nature a fait l'expérience: c'est sans doute une façon de penser assez simple, mais la notion d'expérience a en géologie des caractères singuliers sur lesquels je m'arrête ici et qui fera que le dialogue avec les théories s'en trouvera modifié.

Cela tient principalement à ce que bien souvent on ne sait même pas quelle expérience la nature a voulu faire, ni dans quelles conditions celle-ci a été faite, avec quels "instruments" etc. (et des causes différentes peuvent produire les mêmes effets).

Contrairement à ce qui peut se passer pour une expérience de physique, on n'a parfois aucune idée des paramètres intéressants qui permettent d'appréhender le phénomène à étudier. Une bonne partie du travail du géologue consiste ainsi à établir le cadre dans lequel on pourra ensuite (éventuellement) formuler une théorie: en géologie la discussion préalable importe autant sinon davantage que la théorie (qui est alors un peu un luxe dans des cas favorables) et les discussions et polémiques entre géologues portent souvent là dessus (l'existence de grandes écoles de pensée parfois divergentes peut refléter la prise en compte de contextes différents).

Ainsi les géologues auront souvent l'impression qu'il ont trouvé une explication à une observation alors qu'en réalité ils n'ont fait que définir le contexte.

On dira par exemple devant des orgues basaltiques: "les roches que vous voyez ont cette structure car ce sont de roches magmatiques qui se sont refroidies". Mais cette phrase ne dit pas grand chose (en tout cas elle ne dit pas tout...) car la plupart des roches magmatiques (de composition semblable ou non) que l'on observe ont bien refroidi mais ne présentent pas ces structures.

On peut donner un autre exemple sur l'observation d'un granoclassement. On ne peut dire simplement: "regardez cette succession de tailles... donc c'est un dépôt brutal", car par exemple des relations topologiques semblables peuvent se présenter au passage pyroxène grenat dans certains skarns (augmentation de la taille moyenne des grenats etc.). Dans le même ordre d'idée il peut ne pas être évident en contexte métasomatique de faire la part entre des "strates" métasomatiques ou des strates sédimentaires.

Cette importance du contexte doit être avouée (cf aussi Bateson, 1972, 1979). La conclusion de certains raisonnements vient parfois non tant des faits qu'on croit avoir organisés que de l'adoption tacite du contexte lui même préalable à l'organisation de ces faits. On fait alors plutôt une sorte de raisonnement par analogie à l'intérieur d'un contexte donné. Ainsi dans le deuxième exemple précédent la conclusion ne vient pas d'une analyse physico-chimique mais est contenue dans l'hypothèse de base que l'on est devant un dépôt sédimentaire. Et il faut bien reconnaître que si le "contexte" n'est pas précisé les raisonnements peuvent conduire à n'importe quoi. Il est aussi fréquent de ne vouloir choisir qu'un seul contexte au lieu de voir que plusieurs jouent à la fois.

En géologie l'acquisition des données est un stade essentiel: face à des objets naturels complexes le rassemblement de connaissances fiables est très difficile. L'organisation et la première signification que l'on donne à ces données fait intervenir ce que l'on peut appeler la culture géologique (c'est en cela que la géologie peut être qualifiée de science "culturelle"): la culture permet de préciser le contexte, avec des risques d'erreurs importants parfois. On sort de la problématique de Popper: pour cet auteur l'acquisition des faits est considérée comme préalable à la confrontation théorie - test expérimental et il lui accorde peu de place et d'intérêt.

2.3. Lois et modèles en géologie

2.3.1. Théories, descriptions et modèles

Un contexte est supposé avoir été adopté: on décrit ce qui s'y passe. En dialogue avec la réalité le géologue propose une loi ou une théorie.

Les différentes spécialités en géologie en sont à des stades d'avancement différents. Il peut y avoir des modèles ou théories au sens "classique": ainsi la cristallisation d'un liquide silicaté de composition connue dans des conditions connues doit donner une séquence bien définie de minéraux. On est à même de voir si l'on observe ou non la même séquence dans la nature. Mais dans une bonne partie des cas, les systèmes naturels sont beaucoup plus compliqués que les systèmes simplifiés du type précédent et l'on façonne simplement un "modèle".

Les modèles en géologie n'ont pas de statut très clair.

Un modèle tel que ce mot est utilisé chez les géologues ce n'est pas tant de dire: $U = RI$, c'est par exemple de dire: autour d'une intrusion magmatique les eaux se mettent en mouvement dans les terrains encaissants et provoquent en bordure des modifications.

Ainsi les modèles géologiques au sens du mot modèle chez les géologues, hésitent entre la description simplifiée de la réalité et les modèles abstraits, normatifs et autonomes (à support mathématique) comme on peut les trouver en physico-chimie: ils mélangent très souvent les deux aspects, n'étant ni complètement descriptifs ni complètement normatifs.

2.3.2. Réfutabilité des modèles? (Un géologue peut-il avoir tort?). Formulations réfutables en géologie

Quand un modèle tend à se réduire à une sorte de description qui ne permet pas la prévisibilité il échappe à la théorie et il est donc "irréfutable".

Sur ce point la géologie est en dehors des normes rigoureuses de Popper. Sans doute les géologues ont-ils intérêt à passer des modèles à des théories autonomes. La réfutabilité introduit un stimulant et fécond dialogue avec la réalité.

Cela demande de considérer les lois géologiques comme des énoncés synthétiques universels, c'est à dire non vérifiables, et dont on a seulement à améliorer la réfutabilité; ce qui passe en bonne partie par les modèles physio-chimiques; c'est à un horizon lointain mais il faut commencer.

Une loi sur les skarns serait vérifiable si il suffisait d'examiner tous les skarns de la terre pour constater qu'elle est toujours vérifiée. Il est plus sain de la considérer comme une loi universelle, c'est à dire sur le même plan que la loi de la chute des corps: je m'attends à qu'elle soit vérifiée dans un contexte donné.

Dans ces conditions un modèle doit présenter une certaine normativité. Il présente un cas abstrait et idéal: on compare ensuite à la réalité: si les prévisions du modèle ne sont pas en accord avec ce que l'on observe, il faut le reprendre.

On peut imaginer que l'on construise des modèles réfutables en géologie mais que l'on se trouve devant une impossibilité de faire des expériences ou des observations pour les réfuter. On dira: observez la terre pendant 10 millions d'années et vous verrez que j'ai raison. Faites des sondages de 30 km de profondeur ici et vous verrez.

Popper admet cette extension de la notion de réfutabilité à une réfutabilité de principe: ce qui importe étant une rédaction en des termes tels que la loi soit réfutable (même si le test est momentanément impossible à mettre en oeuvre).

En géologie il faudrait exiger que toute explication soit assortie d'une proposition de ce qu'il faudrait faire pour réfuter: s'interroger sur cette possibilité est important et c'est son oubli qui conduit à des abus fréquents; c'est une précaution car certaines choses deviendront possibles un jour ou l'autre (Popper parlerait du marxisme ou encore de la psychanalyse: Freud pensait au départ à des réfutations biologiques qui ont été vite oubliés par la psychanalyse qui a suivi et par lui-même).

3. UNE EPISTEMOLOGIE DE LA TRACE. FAIRE DES THEORIES SUR DES CAS UNIQUES.

3.1. Lois et cas uniques

Bien souvent les nuances entre les différentes manifestations d'un même phénomène sont bien plus que des nuances: on s'intéresse véritablement à des cas uniques. Or dans la confrontation avec les théories, Popper requiert la reproductibilité des expériences: c'est à dire: on doit pouvoir refaire l'expérience et obtenir le même résultat.

Une façon de comprendre le caractère apparemment unique de certains faits expérimentaux (ou faits d'observation en géologie) est de dire que si c'est unique, c'est qu'on (la nature) n'a fait qu'une seule fois l'expérience ou une seule fois dans telles ou telles conditions initiales.

Mais il suffirait de recommencer l'expérience. En droit alors, on a toujours reproductibilité. Nous devons alors postuler que chaque cas particulier n'est qu'une actualisation particulière des possibilités offertes par un phénomène plus général (il pourrait tout à fait exister ailleurs). (Le mot phénomène en philosophie renvoie à quelque chose d'unique "qui se manifeste à nos yeux". Le mot est employé ici dans le sens de la physique où il se rapporte à une classe de phénomènes).

La multiplicité des effets produits vient alors "à loi égale", d'une certaine variété des conditions initiales (que d'ailleurs on ne peut en général retrouver). Si le géologue raisonne de façon statistique, en accumulant des observations qui convergent, qui l'assurent dans une idée, c'est un peu à cause de cette situation. Chaque observation nouvelle est comme une nouvelle expérience dans le cadre des mêmes lois, en faisant varier les conditions initiales.

3.2. Reproductibilité et tests intersubjectifs

Mais l'on peut se redemander: pourquoi la reproductibilité des tests expérimentaux est nécessaire pour Popper? Dans son texte (1978) cet auteur justifie la nécessité de reproductibilité par la nécessité de faire faire des tests par des personnes différentes en vue d'aboutir à un accord intersubjectif. Il faut selon lui éliminer de la science ce qui n'est pas

régulier (et sur quoi on ne pourrait pas se mettre d'accord). En relation avec la définition de l'expérience, cette nécessité de reproductibilité est donc au coeur du système poppérien.

3.3. Non reproductibilité pratique dans les systèmes "SCI"

Mais les développements menés à l'heure actuelle sur les processus SCI ou "Sensibles aux Conditions Initiales" montrent que cette exigence de régularité est abusive même dans le strict cadre scientifique (Ekeland, 1984; Frigogine et Stengers, 1979; Bergé et al., 1984)

Ces processus "SCI" sont modélisés par des équations non forcément complexes qui ont la particularité d'être déterministes mais d'interdire toute reproductibilité pratique. Les solutions sont en effet telles que tout écart minime dans les valeurs des conditions initiales entraîne à plus ou moins long terme des divergences significatives de comportement. Or on peut dire que les conditions initiales ne peuvent jamais se trouver à nouveau réunies pour reproduire tel phénomène: on est là proprement devant des expériences impossibles à reproduire, mais qui émanent de théories à caractère tout à fait général et déterministe.

Au fond, tout au long de son oeuvre, K. Popper s'est toujours placé devant une science déterministe "classique" et non pas devant cette science qui fait surgir de l'unique et du non reproductible dans le cadre de lois pourtant tout à fait habituelles.

Les lois mêmes que Popper étudie et qui peuvent permettre de prédire, et qui s'appliquent à des expériences reproductibles donnent aussi des comportements cahotiques. Cette première constatation amoindrit considérablement le rôle de la reproductibilité dans le système poppérien.

On peut remarquer qu'une loi du point de vue mathématique est en général représentée par une fonction, explicite ou non, vecteur d'un espace fonctionnel. Les composantes de ce vecteur peuvent changer avec les conditions initiales mais parfois à un point tel qu'il faudrait maintenant parler de loi nouvelle pour chaque condition initiale. Ceci nous conduit à la limite à un mélange entre loi et condition initiale, ce qui va dans le même sens que ce qui est conclu plus haut des processus SCI.

3.4. Induction et reproductibilité.

En plus des processus SCI, on pourrait voir une autre raison, cette fois interne au système de Popper, pour accorder moins d'importance à la notion de reproductibilité.

Si nous regardons d'où est parti Popper, nous constatons qu'il s'est attaqué au problème de l'induction: derrière ce problème il y a manifestement le fait que l'on voit autour de soi dans la nature de nombreuses réalisations de divers phénomènes. On peut toujours dire qu'elles sont en nombre limité mais elles sont nombreuses, c'est à dire: pas seulement une. C'est implicite mais assez important.

Si donc avec Popper on refuse l'induction, ce que je suis tout prêt à faire, cet aspect implicite concernant le nombre d'observations devient caduque: à mon avis et en poussant Popper à bout, la discussion du nombre minimum de cas auxquels doit se "rapporter" une théorie n'a pas plus de sens que celle concernant l'induction elle-même. C'est à dire peu importe le nombre de cas auquel se rapporte la théorie puisque celle-ci est maintenant considérée comme indépendante de ce nombre, au contraire de l'induction qui reposait sur une sorte de passage à la limite où ce nombre tendait vers l'infini. Vouloir considérer plus d'un cas semblable chez Popper est peut-être là a priori (c'est à dire avant toute confrontation théorie - expérience) comme un reste de la démarche inductive. Bien sur on peut aussi dire qu'il n'y a pas d'intérêt à réfléchir à des problèmes qu'on ne voit qu'une fois (ou même pas du tout!) mais c'est là un jugement de valeur qui sort du cadre de droit défini par Popper.

3.5. Faire des théories sur des cas uniques

A la suite des remarques précédentes on se dit que l'on doit pouvoir d'une façon ou d'une autre faire des théories sur cas uniques non reproduits et non reproductibles. La reproductibilité a été importante historiquement: il fallait bien commencer à étudier quelque chose et l'étude des régularités était la plus facile. Mais l'on a érigé en dogme, en barrière ce qui n'était que règle provisoire définissant un objet d'étude. Cela nous a conduit à négliger une partie de la réalité (on peut rappeler d'ailleurs que dès le départ la reproductibilité est approximative: elle consiste à privilégier des ressemblances au milieu d'un grand nombre de caractères qui peuvent tout à fait varier d'une expérience à l'autre). Tout bien réfléchi, je ne vois pas pourquoi l'on ne pourrait pas construire une connaissance scientifique correcte dans un monde où une seule fois une pomme serait tombée d'un arbre.

Pour justifier ce point de vue nous devons réexaminer les deux termes de

l'épistémologie: théorie et expérience, en relation avec les deux temps de la démarche scientifique qui sont la description ou l'enregistrement des faits et la définition de lois.

3.6. Qualité des enregistrements

Regardons la question des tests expérimentaux.

Pourquoi en effet refaire l'expérience si on a un bon enregistrement? (c'est à dire par exemple fait avec un bon appareil et sur la qualité duquel plusieurs personnes peuvent se mettre d'accord). On se retourne du côté de l'enregistrement car comme l'expérience n'est plus reproductible, on ne peut se mettre d'accord en la refaisant.

Prenons un exemple: on est sur une planète désertique où jamais aucun objet n'est tombé. Un jour une pomme est tombée et j'en ai un bon enregistrement constitué d'un film où la pomme est passée devant des repères qui me permettent de savoir sa position à tout temps. Cela nous suffit car ce qui compte dans l'expérience, c'est l'enregistrement de l'expérience. L'on confronte en effet la théorie à l'enregistrement de l'expérience, non l'expérience elle-même.

De même dans la physique des particules on a sur des événements singuliers (qu'il serait trop coûteux de refaire) des enregistrements que les physiciens s'attachent à rendre tout à fait fiables.

La qualité des enregistrements est la première garantie de scientificité.

Remarquons que dans la suite de ce que nous avons dit plus haut: la nature a fait l'expérience, l'"enregistrement" est autant la trace laissée par les appareils de mesure utilisés par l'expérimentateur que celle laissée par les phénomènes naturels susceptibles d'observation.

3.7. Reproductibilité des expériences de pensée

Ce point de vue de s'attacher à des expériences uniques peut paraître dangereux car on peut penser que l'on est toujours capable d'expliquer ce qui est singulier de façon irréfutable puisque précisément on a un cas unique et qu'on ne pourra à nouveau confronter théorie et expérience.

Mais ce qui reste d'important c'est le modèle mathématique que l'on peut quant à lui refaire "tourner" autant de fois que l'on veut: une loi propose un enchainement mathématique permettant de passer par le calcul de conditions

initiales à un résultat; et on confronte cette démarche autant de fois qu'on veut à l'enregistrement.

Le caractère déterministe et reproductible de ces calculs dans le cadre d'un modèle (je dirais de façon caricaturale que $2 + 2 = 4$ est reproductible -le rôle des expériences numériques est le même-) est notre point d'encrage alors qu'il s'applique à un cas unique. La mathématicité du modèle est ici essentielle pour nous garantir une autonomie et un caractère déterministe du modèle: dans ces conditions, le modèle n'est pas tout à fait un scénario subjectif.

On pourrait objecter qu'il est inutile de "refaire les calculs" s'ils ont été bien faits: en réponse on insistera sur le fait que d'une part les calculs peuvent être fort complexes, mettre en jeu l'outil informatique et les refaire n'est pas anodin, et que d'autre part, leur déroulement même a sa signification.

Si les symboles mathématiques sont bien choisis et en bonne correspondance avec les entités naturelles (ce choix des objets mathématiques est une étape importante de la démarche sur laquelle on pourrait s'appesantir davantage) le déroulement du calcul lui même est en effet à mettre en parallèle avec le déroulement du processus naturel. Une étape des calculs peut dans ces conditions correspondre à une étape intermédiaire d'un processus naturel (comme c'est le cas dans les simulations numériques de la formation des skarns). Si ce n'est pas le cas, c'est à dire si un modèle mathématique ne fait que prévoir le résultat final sans pouvoir redonner l'histoire nous considérerons ici qu'il est beaucoup moins intéressant.

En bref, la possibilité de faire tourner le modèle et de le confronter autant de fois qu'on veut à l'enregistrement des faits est la seconde garantie de scientificité.

Cela n'empêche pas non plus de faire des prévisions: si une autre fois une pomme retombe je peux prédire (prévision à mettre à l'épreuve) qu'elle aura un mouvement uniformément accéléré. Sur le premier enregistrement que j'en ai je pouvais dire que la suite des positions ne réfutait pas la loi $x = 1/2gt^2$ (même donc si c'était la seule chute d'une pomme). On peut parler de loi bien que cela ne s'applique qu'à un seul événement et qu'il n'y ait pas régularité. On a tous les caractères mathématiques d'une loi, et la confrontation à l'enregistrement de la chute est aussi possible (il y a donc réfutabilité). On aurait même pu imaginer dans un premier temps des tâtonnements avec le seul enregistrement: on commence par proposer $x = 1/2gt$ puis on voit que

l'enregistrement le réfute etc.

On peut être ainsi conduit à énoncer des lois, et en particulier pour nous en géologie, même si elles ne concernent qu'un seul cas connu. A partir de l'étude d'un skarn, on peut énoncer une loi qui s'applique à tous les skarns formés dans des conditions semblables, même s'il n'existe effectivement qu'un seul skarn de ce type.

Le mot loi prend alors un sens un peu différent de son sens habituel qui est de se rapporter à des régularités. On ne peut plus dire "loi générale" mais c'est bien en continuité avec ce qu'on appelle ainsi (on peut parler d'ordre mathématique).

Il n'est pas nécessaire qu'il y ait antériorité de l'expérience par rapport à la loi ou de la loi par rapport à l'expérience. Ce qui importe c'est qu'à un moment donné on confronte l'une à l'autre (l'histoire des sciences nous montre des cas où l'énoncé de lois précède l'observation des cas qui peuvent être régis par ces lois; ou au contraire, et c'est le plus courant, on observe des faits avant de proposer une loi qui les ordonne). Dans cette confrontation le caractère reproductible ou non de l'observation n'intervient pas en premier lieu.

3.8. Confrontation théorie expérience

Il faut toujours confronter la théorie à l'expérience mais, à la suite des développements précédents, la situation est nouvelle sur un point.

On adopte la démarche suivante: on essaie dans sa tête de bâtir un scénario qui permette de retrouver les résultats de l'expérience (le scénario mathématique est le meilleur car il est nécessaire, et reproductible au sens que plusieurs personnes peuvent se mettre d'accord à son sujet, comme je l'ai dit plus haut). Si on retrouve ces résultats, on garde le scénario, toujours provisoirement comme chez K. Popper; si on ne retrouve pas le résultat, il y a maintenant deux possibilités et non plus une: soit le scénario est erroné, soit l'enregistrement des faits pour lesquels on construit une théorie n'est pas bon. C'est à dire que nous admettons comme Popper le verdict de l'expérience mais quand l'expérience n'est pas reproductible, on peut remettre en cause la qualité de l'enregistrement.

C'est toujours poppérien mais plus faible: car la faiblesse ne vient pas

seulement de la loi (qui serait provisoire etc.) mais aussi de l'expérience et de son enregistrement. C'est une vision plus symétrique que celle de Popper pour qui le verdict de l'expérience était absolu.

Le problème d'avoir un bon enregistrement nous ramène au début de cette annexe et donne tout son sens à ce qui nous avons appelé le travail de collecte géologique: celui-ci doit être soigné et si il manque des données, si l'enregistrement est en partie abimé etc. on est limité dans sa recherche (et de toute façon l'enregistrement exhaustif de tout le passé est impossible: la nature elle-même n'a pas tout enregistré).

En bref on aboutit à un dialogue entre les deux termes théorie et expérience, mais sans privilégier la perfection du verdict de l'expérience qui permet de rejeter une théorie. Tous deux sont limités. Et l'on est conduit sans cesse à améliorer les enregistrements tout comme les théories. On voit aussi mieux les limites générales de l'investigation scientifique. Nous sommes en présence d'une sorte de "boucle étrange" (Hoffsdadter, 1986).

Au total dans ces conditions, la scientificité doit être définie, outre la possibilité de confronter l'expérience (l'enregistrement) à la théorie, par le produit Q.A ou (Qualité de l'Enregistrement) x (Caractère Autonome (mathématique) du Modèle).

3.9. Passage continu entre Science et Histoire

Du point de vue épistémologique ces remarques conduisent à un rapprochement avec les sciences humaines qui doivent s'intéresser aux faits uniques et non reproductibles (voir aussi "la Nouvelle Alliance", Prigogine et Stengers, 1979).

Illustrons le cas de l'histoire. A partir de ce qui précède, je dirais qu'il y a un passage progressif entre les différents situations suivantes:

- a. j'ai le souvenir du yéti dans ma tête
- b. je vous montre la photo du yéti que j'ai faite
- c. plusieurs photos du yéti ont été prises par plusieurs personnes différentes
- d. la particule P a été observée à Genève dans le détecteur D tel jour à telle heure
- e. voici l'enregistrement d'une expérience que l'on peut reproduire.

Dans le cadre des confrontations théorie-expérience qui nous préoccupent ici nous devons bien sur admettre que ces diverses phrases renvoient à des énoncés "théoriques" (où l'existence du yéti s'intégrerait dans l'explication de toute une série de faits par exemple) et ne renvoient pas simplement à la question de l'existence ou non de faits singuliers (qui peut malgré tout à la limite être considérée comme "théorie", ce que nous ne discutons pas ici).

Cette succession exprime au niveau de ce qu'on a appelé expérience, le passage continu entre l'histoire individuelle et la science reproductible de K. Popper. On passe de la Science à l'histoire en faisant varier la qualité et la reproductibilité des enregistrements. De ce point de vue il n'y a pas de rupture qualitative entre science et histoire. Dans l'énumération des situations a à e que nous avons faite ci-dessus nous constatons que l'on va du moins scientifique au plus scientifique, mais il n'y a pas de frontière nette (pas de critère de démarcation). A la limite si l'on pouvait se mettre d'accord sur l'état des connections neuronales on pourrait s'assurer que le yeti ou les ovni ont bien été vus! (certains diront aussi que l'on pourrait mettre les situations c et d ci-dessus sur le même plan).

L'opposition classique entre lois et faits, comme opposant science et histoire doit plutôt être comprise comme désignant deux poles entre lesquels il y a des intermédiaires.

Tout ceci ne nous dit pas ce qu'il convient d'étudier: pour cela il n'y a pas de règle, pas plus en science qu'en histoire. En science on a commencé à étudier ce qui se reproduisait. Par opposition en histoire on a souvent commencé à étudier les faits des princes qui étaient supposés déterminer l'histoire (alors qu'il y a pourtant des régularités plus faciles à théoriser).

Un critère de choix de ce que l'on est à même d'étudier pourrait être précisément celui de la qualité des documents (des enregistrements) disponibles, étant entendu qu'une partie des expériences passées est à jamais effacée, en même temps que la possibilité de construire des modèles autonomes (donc en particulier à caractère mathématique).

3.10. Scientificité de l'histoire

En histoire la condition "testis unus testis nullus" avait le même rôle que la reproductibilité en science, conditions que nous remplaçons maintenant par la nécessité d'un bon enregistrement des faits.

Le deuxième volet de "scientificité" est celui de l'autonomie du modèle théorique. En histoire on rencontre des modèles intellectuels autonomes mais il est vrai que leur caractère non mathématique rend la démarche moins scientifique au sens où nous l'avons défini ci-dessus: ils sont davantage sujet à controverses et l'accord intersubjectif est plus difficile. L'historien peut proposer une interprétation des faits (comment comprendre le comportement de tel homme politique par exemple) par une suite

d'inférences qu'il estime nécessaires, mais avec toutes les limites que comporte l'analyse des comportements humains. Les exemples où il pourrait invoquer des lois plus proches de la physico-chimie sont plus rares; il est vrai que des modèles mathématiques peuvent apparaître peu à peu dans les sciences neurologiques, psychologiques etc. et venir progressivement enrichir les outils à la disposition de l'historien (en restant dans le cadre déterministe non prédictible -événements uniques- tel qu'analysé plus haut).

ANNEXE 18

**DONNEES ANALYTIQUES:
GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES**

1. INTRODUCTION AUX DIFFERENTS TABLEAUX ET FIGURES (SECTIONS 2 ET 3)

Je rassemble ici les analyses des isotopes stables acquises par les divers chercheurs qui ont travaillé sur les skarns pyrénéens ces dernières années. Mon seul objectif est de fournir au même endroit quantité de données dispersées ou inédites.

1.1. Compositions isotopiques; illustration des situations géologiques des échantillons

L'ensemble des données sur les compositions isotopiques (pour C, O, H et S) est fourni dans les tableaux 1 à 21 de la section 2; les situations géologiques des échantillons sont illustrées par les figures 1 à 13 de la section 3. On dispose au total de 571 mesures sur les isotopes de C, O, H et S (197 couples $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$; 50 $\delta^{18}\text{O}$ dans des silicates; 42 δD dans des silicates; 85 $\delta^{34}\text{S}$)

COSTABONNE

On dispose de 104 mesures du couple ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) (tableaux 1, 2, 3, 4 et 5), 47 mesures du rapport $\delta^{34}\text{S}$ (tableau 1), 30 valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$ (tableaux 5, 6 et 7) et 26 mesures du rapport δD (tableaux 5, 6, 7 et 8). J'ai aussi donné sur le tableau 9 les valeurs du rapport $\delta^{18}\text{O}$ obtenues par Salemink et al. (1984).

Les figures 1 à 3 illustrent de façon schématique quelques situations des échantillons sur le terrain.

SALAU

On dispose de 34 mesures du couple ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) (tableaux 10 et 11), 6 mesures pour O et 8 pour H dans des silicates (tableau 12) et 22 mesures du rapport $\delta^{34}\text{S}$ (tableau 13). J'ai aussi mis dans le tableau 14 les compositions isotopiques du soufre dans divers indices minéralisés des Pyrénées centrales ainsi que quelques compositions isotopiques de carbonates provenant de sondages dans le secteur de Salau, toutes données fournies par Chèvremont (1982, et comm. pers.). J'y joins des données sur les isotopes du soufre dans divers échantillons de granites pyrénéens (Autran, comm. pers.).

Les situations de quelques échantillons sont illustrées par les figures 4 et 5. Signalons enfin que A. Zahm (thèse en cours) dispose d'analyse récentes

de l'oxygène dans divers silicates (cornéennes calciques, skarns, minerais) de la mine de Salau, reportées ici.

LACOURT

On dispose de 11 couples ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) sur des carbonates et de 10 valeurs du rapport $\delta^{34}\text{S}$ (tableau 15) ainsi que de deux valeurs de la composition isotopique de l'oxygène de silicates (tableau 16).

ROC JALERE

On dispose de 7 couples ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) et 6 valeurs pour $\delta^{34}\text{S}$ (tableau 17) ainsi que de valeurs de compositions de silicates pour O (2 valeurs) et H (1 valeur) (tableau 18).

QUERIGUT

On dispose de 41 couples des rapports ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) dans des carbonates (tableau 20) localisés dans le tableau 19, ainsi que des valeurs des rapports δD (7 valeurs) et $\delta^{18}\text{O}$ (10 valeurs) sur des silicates (tableau 21).

Les situations de quelques échantillons sont illustrées par les figures 6, 7 et 8.

Ces diverses données proviennent des travaux des auteurs cités dans l'annexe 5, travaux où l'on trouvera des renseignements supplémentaires sur la situation des échantillons.

L'ensemble des mesures a été fait au BRGM (A.M. Fouillac, B. Bosch et leur équipe) sauf celles de P. Toulhoat, faites au CRPG (laboratoire de S. Sheppard).

2. DONNEES BRUTES: TABLEAUX

Gite de Costabonne

- Tableau 1: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979): 49 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), 47 $\delta^{34}\text{S}$
- Tableau 2: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982): 29 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)
- Tableau 3: données isotopiques (C, O), Le Guyader (1983): 15 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)
- Tableaux 4 et 5: données isotopiques (C, O, H), Dubru (1986): 7 $\delta^{18}\text{O}$, 6 δD et 16 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)
- Tableau 6.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982): 8 $\delta^{18}\text{O}$, 5 δD
- Tableau 7: données isotopiques (O, H), Van Marcke (1983): 22 $\delta^{18}\text{O}$, 6 δD
- Tableau 8: données isotopiques (H), Kalaydjian (1983): 15 oD et Guy, inédit: 1 δD
- Tableau 9: données isotopiques (O), Salemink et al. (1984)

Gisement de Salau

- Tableau 10: données isotopiques (C, O), Guy (1979): 9 ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)
- Tableau 11: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982): 25 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)
- Tableau 12.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982): 6 $\delta^{18}\text{O}$, 8 δD et Zahm, inédit: 1 δD
- Tableau 13: données isotopiques (S), Guy (1979): 22 $\delta^{34}\text{S}$
- Tableau 14: données isotopiques (S, C, O), Chevremont (1982 et comm. pers.) et Autran (comm. pers.).

Skarns de Lacourt

- Tableau 15: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979): 11 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), 10 $\delta^{34}\text{S}$
- Tableau 16.a et b: données isotopiques (O), Toulhoat (1982): 2 $\delta^{18}\text{O}$

Gite de Roc Jalère

- Tableau 17: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979): 7 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$), 6 $\delta^{34}\text{S}$
- Tableau 18.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982): 2 $\delta^{18}\text{O}$, 1 δD

Skarns de Quérigut

- Tableau 19: localisations des carbonates, Toulhoat (1982)
- Tableau 20: données isotopiques (C, O), Toulhoat (1982): 41 ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$)
- Tableau 21.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982): 10 $\delta^{18}\text{O}$, 7 δD

TABLEAU 1 (B. GUY, 1979)

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE -

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	$\delta^{34}S$ CDT				$\Delta Py-Sp$	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB
			Py	Sp	f_0 Mg SI	roche totale			
CB 1 2033 S	pyroxénite	Px/Aph Cc Q Sch Py Sp Cov Bt	3.6	2.6		1.0			
CB 33 2033 E	1- dolomie 2- veinule	Dol Po Fo Serp Mg Cc Dol				(-5.9)	13.0 9.6	-2.7 -6.5	
CB 35 2033 E	dolomie 1. blanc 2. jaune	Dol					12.1 13.3	-3.5 -2.8	
CB 36 2033 N	marbre à brucite	Cc Br Mg Dol Serp					10.2	-6.6	
CB 39 2033 E	veine calcite -chlorite 1- calcite (blanc) 2- calcite-chlorite (vert)	Q Cc Py Q Cc Chl Py pas de Sp	5.4 5.4				9.0 9.4	-8.3 -8.3	
CB 47 2033 E	pyroxénite à garnet hydrothermalisée 1- calcite-chlorite 2- veinule calcite	Sch. calc. ^{fontaine de Px} Cc Chl Q Py Sp Cp Cc	3.8	3.6			9.1 8.6	-8.8 -9.2	
CB 48 2033 E	1- dolomie 2-veine { a) talc-calcite b) pyroxène calcite hydroth.	Dol Cc Po Ta Cc Py Mg Px Aph Cc Py Sp Ta Mg	5.6 3.95 (entre 2a et 2b)	3.1		0.9	Précédente 1. 12.7 2. 10.9 2ème série 2.a 8.8 2.b 9.1	-2.3 -6.7 -7. -5.2	
CB 49 2033 E	grenatopyroxénite	Gr Px/Aph Cc Chl. Q Py Sp Cp	2.7 3.1				8.4	-9	

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	Py	Sp	f _o M _o S _i	roche totale	δ ³⁴ S CDT		
							ΔPy-Sp	δ ¹⁸ O SMOW	δ ¹³ C PDB
CB 50 2033 E	grenatopyroxénite	Gr Px Hm Aph Cc Chl Sch Q Py Sp Cp	2.8						
CB 51 2033 E	grenatopyroxénite	Gr Sch Px Q Cc Aph Py Sp					9.3	-9.2	
CB 57 2033 E	skarnoïde à molybdénite	Px Gr/Cc Aph Mo Px non transformés				6.0			
CB 59 2033	1- pyroxénite 2- zone calcite avant Dol.	1. Gr Px/Aph Cc Q Chl Sch Fl 2. Cc Sp	3.9	4.2			11.2	-4.0	
CB 61 2033	pyroxénite	Px/Aph Cc Q Py Sp Sch	2.2	3.4 3.5			9.8	-7.4	
CB 62 2033	grenatopyroxénite	Gr Px/Aph Cc Q Py Sp Sch	3.8	2.3					1.5
CB 67 2033	grenatite	Gr Px/Aph Cc Q Py Sp Cp Cov	3.6				10.5	-9.0	
CB 70 2033 N	1- dolomie rousse oxydation tardive 2- veine	1. Cc Dol Hm Hx 2. Chl Cc Hm Hx					18.0 10.8	-5.7 -6.3	
CB 72 2033	bordure de diopsidite 1- talc-calcite 2- veinule	1. Ta Cc Py 2. Cc Gr Sch	5.7				9.3 8.6	-7.2 -7.4	
CB 73 2033	skarn quartzique	Px/Q Aph Cc Sch					9.3	-9.2	
C 41 2033	veine dans grenatite	(Q Cc Chl) Py pas de lame	3.2						

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	Py	Sp	fs Ms Bt	roche totale	ΔPy-Sp	δ ³⁴ S CDT	
								δ ¹⁸ O SMOW	δ ¹³ C PDB
DV 1 skarn Sud CF	- centre talc							10.7	-6.1
2	calcité bande interne							10.8	-6.3
3	talc externe							9.9	-6.1
4	zone externe calcite serpentine							10.4	-5.7
4'	bulle calcite serpen- tine dans dolomie							10.7	-5.7
5	dolomie							12.6	-4.0
C5 CF	beau marbre blanc	Cc Px Fo						14.5	-5.0
C 10	1. dolomie	Dol						13.0	-1.3
skarn Sud CF	2. calcite en bordure du skarn	Cc						9.4	-3.5
CB 7 CF	filon d'alaskite	Q FK Pl Bt Chl Mc Ser							
N° 1 skarns interméd. CF	marbre à brucite	Cc Granh Po Hr Mg						10.4	-7.0
NT 4 skarns interméd. CF	pyroxénite	Px Cc Gr Sch Po Sp Aph Ep Chl Serp		1.6	Po: 3.3				
CB 80 skarns interméd. CF	marbre à brucite	Cc Po Br Mg Hx						10.6	-5.3

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$				$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$ PDB
			Py	Sp	Po M ₀ M ₁	roche totale		
CB 28 2185	granite hydrothermalisé	Fk Pl (An 55) Ep (Zo) Pr Scr. Q Chl Mc Sph Ap Po Cp Py Hx			Po 1.7			
CB 22 2185	endoskarn (contact granite-grenatite)	Gr Ep/Ser Chl Cc Q				(10.9)		
C 52	marbre lité à minéraux	Cc Px/Serp silicates primaires hydroxylés				9.3	-2.6	
CF avant galerie 2185	marbre lité à minéraux	Cc Px 1. blanc 2. gris						
C 59	marbre lité à minéraux	Cc Px						
CB 16 2135	roche verte à chlorite	Q Cc Chl Py (Py seule)	5.6				-0.5 -0.4	
CB 20 2135 E	grenatopyroxénite contact granite	Gr Px Aph Py Sp Cp Q Cc Sch Zc Ap	3.7	2.7				
G 1 2135	grenatopyroxénite sp avec Px non transformés	Gr Px Q Sch Aph Sp Py Cp Gb Cc Pl		3.0				
G 2	grenatopyroxénite	Px Gr Sch/Q Mo Py Sp Cp Cc Aph Hx			Mo: 3.8			
G 4 2135	roche à pyroxène et quartz	Px/Aph Cc Q Py Sp Gb Hm Hx		2.7				
G 5	roche à pyroxène et quartz	Px/Py Cp Sp Mo Sch Q Aph Hx			Mo 0.6			

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	Py	Sp	P _{Mo} M _{Bi}	roche totale	ΔPy-Sp	δ ¹⁸ O SMOW	δ ¹³ C PDB
G 9	pyroxénite px non transformés	Px Gr Sch Cc Aph Mo Py Sp Cp Hx			M _{Mo} : 3.5			+11.1	-8.7
G 13 2135	pyroxène et quartz	Px Q Aph Cc Bi Sp Cp Py			Bi: 1.5				
G 18	grenatite	Gr Px/Aph Cc Q Mg Hm Mo Hx			M _{Mo} : 2.2				
G 20 2135	pyroxène et quartz	Px/Q Aph C Sch Sp Po Bi Py			Bi: 1.2				
G 23	skarn clair (contre dolomie)	zones : 1. Px Aph Py Sp 2. Ta Cc Serp 3. Dol Sp 1b: associé à l'amphibole	3.5	a 2.8 b 2.1			.7/1.4		
4160 2135	pyroxénite	Px Py Sp Cp Bi		2.4					
4167 2033	pyroxénite	Px Q Aph Py Sp Cp Bi		(6.1)					
4168 2135	roche verte à calcite chlorite	Cc Chl Py	(2.2)						
CB 8 T 1	endoskarn	Gr Q Sch Cc Chl						11.0	-5.8
CB 10 T 1	grenatite	Gr Ep Sph Q Cc						10.2	-9.5

DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	Py	Sp	Po ou Mo ou Bl	roche totale	Δ Py-Sp	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB	$\delta^{34}S$ CDT
CB 12 CF	a dolomie	Dol Cc						23.4	- 0.4	
	b bordure de skarn	cc (Fo) Serp						12.3	- 6.5	
C6 CF	marbre	cc						12.2	- 8.8	
C9 CF	marbre	cc						13.9	- 8.3	
C 53	marbre	cc						17.8	- 0.2	
1010 bis a b près gal. 2235	marbre	cc						11.7	- 1.3	
	dolomie	dol						14.0	- 1.2	
1010 ter a b près gal. 2235	marbre	cc						14.7	- 0.5	
	dolomie	dol						9.4	- 0.5	

TABLEAU 2 (GUY et al. 1982)

VALEURS DES RAPPORTS $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta^{18}\text{O}$ DANS DIVERS
 CARBONATES DU GITE DE COSTABONNE (PYRENEES ORIENTALES)
 ET DE SON ENVIRONNEMENT. ECHANTILLONNAGE B. GUY
 (postérieur à celui dont il a été rendu compte dans
 GUY,79).

29 échantillons

Mesures effectuées au BRGM, section isotopes

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
1068-1	Chemin de fer	La roche 1068 peut faire penser à un marbre métamorphique à minéraux et non à un skarn dolomie	100	- 6.04	+ 17.40
1068-2	Chemin de fer	calcite lits à calcite + forstérite	100	- 7.12	12.40
1071-1	n°s 1071 à 1078 Coupe de la piste principale, à l'Ouest du col.	marbre, zone riche en micas (interlit micacé)	50	- 2.76	+ 12.80
1071-2	Divers niveaux de carbonates ont été échantillonnés, à partir d'un contact avec des micaschistes	marbre(un peu dolomitique)	100	- 1.69	11.37
1072		marbre un peu gréseux	100	- 0.57	11.36
1073		marbre cristaux de quartz et de mica	60	- 1.93	21.16
1078		dolomie massive	100	+ 0.40	+ 16.65
1100	galerie 2185	calcite dans un skarn riche en scheelite (avec quartz, grenat, pyroxènes calcitisés et apatite).	40	- 7.17	10.63

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
1043-1	Chemin de fer zone des marbres à brucite	calcite dans marbre à calcite + magnétite + brucite (?)	70	- 6.10	10.90
1043-2		calcite dans skarn à cal- cite + serpentine	50	- 6.01	10.91
J 6	en dehors du gisement	marbre	100	- 0.93	16.70
J 8	<u>J 8 à 17</u> Skarnoïdes che- min de fer (travail Geor- ges Pagis)	calcite dans une grena- tite (interstitielle et en altération)	80	- 9.11	12.02
J 16		calcite veine à calcite épidote et grenat dans skarnoïdes	100	- 9.49	9.75
J 17-1		calcite dans roche à épi- dote, quartz, calcite, amphibole	70	- 8.86	9.36
J 17-2		calcite en veinule dans la roche précédente	100	- 9.17	9.42
1010-1	1010 à 1012 association de marbres calci- tiques et dolo- mitiques,	calcite	100	- 3.08	12.73
1010-2	à proximité du skarn nord, à l'altitude 2235 environ	dolomite claire (1011 est plus sombre)	100	- 0.68	14.92
1011-1		calcite	100	- 1.26	13.23
1011-2		dolomie	100	- 0.88	15.13
1012-1		veinule de calcite recou- pant calcite et dolomie (2 et 3)	100	- 3.47	12.06
1012-2		calcite	100	- 2.64	10.73
1012-3		dolomite	100	- 2.38	12.84

n° échan.	localisation	désignation	% carb.	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
1048	chemin de fer au milieu de la coupe environ	calcite dans skarn (?) à calcite et grands cristaux de diopside	100	- 8.5	+ 10.5
C 60 a	galerie 2185 tbW près de la bifurcation "bancs" à patine noire en bordure d'un skarn développé sur marbre calcitique (cf.éch.1004 et 1005).	calcite dans marbre de bordure	100	- 0.1	+ 15.5
C 60 b		calcite dans le niveau à patine noire (cassure verte) (calcite + pyroxène)	40	- 7.1	+ 15.7
1004	1004 et 1005 a proviennent des skarns développés sur marbre calcitique, à l'altitude 2300m sur le skarn sud (cf.étude de Claire Fabre).	calcite dans skarn lité à pyroxène en bordure du skarn (patine noire)	>50	- 6.9	+ 10.2
1005 a		calcite dans roche litée à pyroxène et calcite (skarn de bordure)	100	- 8.9	10.3
1050 a	chemin de fer, zone des marbres à brucite skarn dans marbre graphiteux (?) avec blanchissement en bordure.	calcite du marbre rubané noir	100	- 8.4	+ 15.5
1050 b		calcite du marbre blanchi en bordure du skarn	50	- 8.5	+ 10.3

Références :

- FABRE C.(1980) Etude de skarns développés dans un encaissant calcaire sur l'indice à tungstène de Costabonne.
Travail personnel d'option, Ecole des Mines de St-Etienne, 49p.
- PAGIS G.(1979) Etude de cornéennes et skarnoïdes sur l'indice à tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France), travail personnel d'option, Ecole des Mines de St-Etienne, 21p.

TABLEAU 3 (GUY et al., 1982; LE GUYADER, 1983)

VALEURS DES RAPPORTS $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta^{18}\text{O}$ DANS DIVERS
 CARBONATES DU GITE DE COSTABONNE (PYRENEES ORIENTALES)
 ET DE SON ENVIRONNEMENT
 (ECHANTILLONNAGE R. LE GUYADER, 15 ECHANTILLONS)

- Mesures effectuées au BRGM, section isotopes -

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
SK'2	La Preste Villa JeanJean	calcaire	100	+ 0.3 ± 0.1	+ 16.0 ± 0.1
SK'3	La Preste un peu plus haut que SK'2 dans la coupe	calcaire	100	+ 1.9	+ 13.0
1200 a	Costabonne chemin alt.2300	dolomie en bordure de skarn, 5% calcite	100	- 3.3	+ 12.8
R 10	La Preste fin de la coupe	dolomie	100	+ 1.1	+ 17.6
B'1	Costabonne galerie 2033	marbre calcaire loin du skarn	100	- 0.1	+ 12.4
B'2C	Costabonne galerie 2033	marbre à proximité du skarn	100	- 0.2	+ 11.3
SCF 28	Costabonne chemin de fer	marbre encaissant le skarn à wollastonite	100	- 1.8	11.6
SCF 31	chemin de fer après les skar- noïdes en allant vers le N	dolomie 5% de calcite veinules, patine roussâtre	100	- 2.8	+ 15.9
SCF 32	chemin de fer idem	dolomie	100	+ 0.6	+ 22.9
SCF 33	chemin de fer idem	dolomie 5% de calcite	100	+ 0.1	+ 23.5

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
CF 23	Costabonne skarn sud chemin de fer	dolomie en reste au sein du skarn 20% calcite	100	- 2.2	+ 11.4
CF 24	Costabonne skarn nord chemin de fer	dolomie en bordure de veines de skarn	100	- 3.4	+ 12.3
CF 25	Costabonne chemin de fer côté sud	dolomie 40% calcite	100	- 4.3	+ 10.8
CF 26	Costabonne chemin de fer côté sud	marbre calcaire	100	- 0.3	+ 10.6
CF 27	Costabonne chemin de fer côté sud	dolomie en bordure de veines de skarn 10% calcite	100	- 4.5	+ 11.9

TABLEAU 4 (DUBRU, 1986)

RESULTATS DES DOSAGES ISOTOPIQUES (30, 30)

1er lot (16 mars 1982)

1	7927	-8.4	(±0.1)	11.5	(±0.1)
2	7935 MP	-9.1		10.9	
3	7935 MB	-9.5		11.3	
4	7935 MO	-9.5		11.0	
5	8055	-8.6		12.0	
6	8060	-7.1		16.0	
7	8090 MP	-6.1		15.1	
8	7954	-5.2		13.5	
9	8090 B1	-6.2		15.0	
10	8128 MT	-6.8		13.0	
11	8128 D	-6.9		13.3	

2eme lot (9 mars 1984)

1	8128	-6.4 *		14.2 *	
2	82232 a	-5.6		13.9	
3	82232 b	-7.3		10.7	
4	82234	-7.4		11.0	
5	7954	-4.2		14.5	

* pas d'erreur expérimentale signalée.

Description des échantillons

1	7927	marbre à B1 abondante	cc-B1
2	7935 MP	marbre à périclase brucitisé	cc-B3-B2
3	7935 MB	marbre à brucite B1	cc-B1
4	7935 MD	marbre à forstérite	cc-fo
5	8055	marbre à périclase brucitisé	cc-B3-B2-Lu
6	8060	marbre à périclase brucitisé	cc-B3
7	8090 MP	marbre à périclase brucitisé	cc-B3
8	7954	marbre à brucite B1	
9	8090 B1	marbre à brucite B1	
10	8128 MT	marbre à magnétite	cc-mt
11	8128 DO	marbre dolomitique	do-cc
1	8128	marbre à magnétite	cc-mt
2	82232 a	marbre à brucite B1	cc-B1
3	82232 b	marbre à brucite B1	cc-B1-fl
4	82234	marbre à brucite B1	cc-B1
5	7954	marbre à brucite B1	cc-B1-B2

TABLEAU 5 (DUBRU, 1986)

RESULTATS DES DOSAGES ISOTOPIQUES (δO , δD)

lot du 17 février 1984

		δO (%.SMOW)	δD (%.SMOW)
1	82202 phlogopite*	7.9	-48
2	82202 trémolite	9.6	-46
3	81120 brucite	2.2	-44
4	7968 brucite	2.7	-95
5	8121 brucite	6.2	-42
6	8079 brucite	2.2	-38
7	8128 magnétite	-1.4	

* : tous les échantillons sont constitués de minéraux séparés par des méthodes mécaniques (à l'exception de liqueurs denses)

Brucite 81120: B2 en nodules de 2 cm
 8121: B1 en plaquettes
 8079: B2 en nodules noirs de 0.2 cm
 7968: B3 séparées

TABLEAU 6A ISOTOPES DE L'OXYGENE DANS LES SILICATES DE COSTABONNE (TOULHOAT, 1982)

Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	γ	n. am
	<u>Costabonne</u>			
NT6	Serpentine se développant aux dépens de la dolomie dans les skarns magnésiens (chemin de fer)	Cc, Serp	+ 5,3*	2
CB12		Cc, Serp	+ 7,5*	2
C40	Amphibole actinolitique liée à l'ouralitisation des salites (chemin de fer)	Px, Amph	+ 7,8 ± 0,1	2
C41	Chlorite liée à une altération de grenat de skarn (chemin de fer)	Gr, Chl, Qtz	+ 5,8*	2
			+ 6,5 ± 0,05	2
1053	Phlogopite se développant dans des poches au sein de la diopsidite massive (chemin de fer)	Diops, Phl	+ 7,6*	2
2033SN ₁	Grenat II de la zonation de Costabonne (chemin de fer)	Gr	+ 6,6*	2
CB101	Scheelite secondaire (galerie 2185)	Sch, Qtz, Amph Px	+ 4,9*	2

* analyse effectuée au BRGM

TABLEAU 6B ISOTOPES DE L'HYDROGENE DANS LES SILICATES DE COSTABONNE (TOULHOAT, 1982)

n° éch.	nature, contexte, localisation	paragénèse	δD	nb. d'anal.
	<u>Costabonne</u>			
NT6)	Serpentine se développant aux dépens de la forstérite dans les skarns magnésiens (chemin de fer)	Cc, Serp.	-109	3
CB12)		" "	-105	2
1053	Phlogopite, se développant dans des poches au sein de la diopsidite massive (chemin de fer)	Diops, Phl.	-113	1
C40	Amphibole actinolitique liée à l'ornalitisisation des salites (C.I.F.)	Px, Amph.	- 93	1
C41	Chlorite liée à une altération de grenat de skarn (chemin de fer)	Gr, Chl, Qtz	-108	1

TABLEAU 7 ETUDE DES SKARNS DEVELOPPES SUR SCHISTES A COSTABONNE (VAN MARCKE, 1983)

ISOTOPES DE L'OXYGENE ET DE L'HYDROGENE

n°	Désignation	Paragénèse	Localisation	$\delta^{18}O$	δD
8052	muscovitite	Mun, Phl, Qtz, Pb Sph, Ap	Galerie 2033 x : 601065/y : 12520 carte n°5 1/200	+ 4.9 \pm 0.3	- 32 \pm 1
7910/2	phlogopitite	Phl, Qtz, Pl, Sph Ap	Chemin de fer x : 601065/y : 12695 carte n°3 1/1000	+ 5.1 \pm 0.1	- 51 \pm 1
8038	chlorite	Ch, Phl, Ep, Pl Qtz, Sph, Ap	alt 2375m x : 700800/y : 12795 carte n°3 1/1000	+ 4.1 \pm 0.1	- 41 \pm 2
8058	zone sans muscovite	Biot, Qtz, Ab, Ksp, Sp, Ap	cf. carte n°3	+ 6.2 \pm 0.2	- 56 \pm 2
Z2 79 87	zone à amphibole	Am, Qtz, Ab, Ksp Sp, Ap	id	+ 7.9 \pm 0.1	
7997	zone à amphibole	Am, Qtz, Ab, Ksp Sp, Ap	id	+ 8.0 \pm 0.1	- 60 \pm 1
7908	roche à amphibole	Cpx, Biot, Am, Qtz Pl, Sp, Ap	La Preste cf. carte n°1 1/25000	+ 7.3 \pm 0.3 + 6.5 \pm 0.2	- 43 \pm 3
7981	zone à pyroxène	Cpx, Qtz, Ksp, Pl Sp, Ap	cf. carte n°1 1/1000	+ 8.1 \pm 0.2	
7920	id	id	id	+ 7.2 \pm 0.2	
7962	zone à grenat	Cpx, grenat, +scheelite	niveau 2220m	+ 6.7 \pm 0.1	
Z4 8001	zone à grenat	Gre, Cpx, Qtz	cf. carte n°3 1/1000	+ 6.2 \pm 0.1	
8080/A	magnétite	magnétite(ilm)	carte n°4 1/200	+ 2.7 \pm 0.1	
80114	magnétite	id	id	+ 3.5 \pm 0.2	
80113	roche à apatite	Ap, Qtz	id	+ 8.1 \pm 0.3	
8088	id	id	id	+ 8.1 \pm 0.1	

 $\delta^{18}O$

SB1	micaschiste	8.43
LP14	micaschiste	9.94
8185	grésopélite	6.80
8136	grésopélite	6.73
LP7908	amphibolite, La Preste	6.2
CB7920	pyroxénite	6.9

(A.M. Fouillac signale qu'il faut rajouter + 0.3 aux δO)

TABLEAU 8: δD DES SKARNS DEVELOPPES SUR GRANITE (KALAYDJIAN, 1983)

Minéral	Localisation	δD_{Smow}	Ecart-type	% poids eau	Poids éch. (mg)
Chlorite	FK 3	- 56.25	0.9	11.93	67
Biotite 15 % Chlorite 85 %	"	- 50.5	1.24	-	75.1
Biotite 35 % Chlorite 65 %	"	- 55.5	1.58	-	93
Chlorite	FKGØ Zone I	- 47.75	0.18	11.93	99
Biotite (1)	"	- 55.5	1.24	3.96	106.8
Biotite (2)	"	- 56.5	0.05	3.96	97.5
Biotite 40 % Chlorite 60 %	"	- 65.75	0.05	-	82.8
(IF) Quartz (1)	"	- 2.8	1.81	0.16	349.3
(IF) Quartz (2)	"	- 10	0.10	0.18	405.4
(IF) Quartz	FKGØ Zone II	- 25	0.57	0.54	762.5
Epidote (1)	FKGØ Zone III	- 32	3.2	1.89	179.1
Epidote (2)	"	- 37.5	2.23	1.89	163
Quartz	"	- 21	0.20	0.23	611.6
Quartz tube 1		- 52		78 μ moles	517.1
Quartz tube 2	mélange Ep-Bi-Chl	- 48.5		150 μ moles	38.9

Et aussi (éch. B. GUY)

Quartz	Ech. 450 skarn grena- tique riche en quartz supposé précoce	- 43
--------	---	------

TABLEAU 9: ISOTOPES DE L'OXYGENE A COSTABONNE (SALEMINK ET AL., 1984)

COSTABONNEWhole Rock Granites

<u>sample no.</u>	<u>$\delta^{18}O_{WR}$ (SMOW)</u>	
Py 006	9.41	pegmatitic apophyse
010	6.50; 6.24	epidote-actinolite endoskarn
011	9.3	biotite granite
012	8.9	" "
016	10.1	biotite granite with leached veins
024	9.08; 9.14	leucocratic granite 5 - 10 m from marble
025	8.70; 8.68	biotite granite
026	8.93; 8.73	" "
027	8.56; 8.56	" "
033	8.70; 8.69	" "
046	9.23; 8.83	" "
047	9.45	strongly fractured and altered granite.
049	8.92; 9.25	biotite granite
060	8.30	" "
060B	9.32	" "
093	9.3	" " with quartz veinlets
095	8.97; 8.78	" "
097	10.0	hydrothermally altered granite.
099	9.26; 9.01	biotite granite
118	9.3 ; 8.9	" "
122	9.28; 9.02	" "
Py 037	9.66	biotite-muscovite granite of Turon.

Whole Rock Marnes/Skarnoids

<u>sample no.</u>	<u>$\delta^{18}O_{WR}$ (SMOW)</u>	
Py 013	6.6	skarnoid; some 200 m. from intrusive contact.
029	7.1	" ; 5 m.
248	7.5	marne ; 400 m.
261B	7.3	" ; 10 m.

Salemink et al. (suite)

COSTABONNESchists and Quartz Lenses

<u>sample no.</u>	<u>$\delta^{18}O_{WR}$ (SMOW)</u>
-------------------	--

Py 002A	10.0	micaschist; some 1500 m. from intrusive contact
003	9.5	" ; 1900 m.
005	11.2	" ; 800 m.
034	9.1	" ; 5 m.
035	9.8	" ; 50 m.
036	9.4	" ; 150 m.
041	9.1	" ; 500 m.
131	10.6	

Quartz Lenses from Micaschists and Skarnoids

<u>sample no.</u>	<u>$\delta^{18}O_{WR}$ (SMOW)</u>
-------------------	--

Py 002A	14.1	some 1500 m. from intrusive contact
003	14.8	1900 m.
005	13.1	800 m.
018	13.4	1400 m.
031	11.1	30 m.
032-2	12.0	700 m.
041	12.8	500 m.
071	12.6	900 m.
131	14.4	2000 m.
249	13.7	500 m.
250	11.3	500 m.
251	13.3	1000 m.
255	12.3	1300 m.
Py 029	10.2	5 m.
248	5.4	400 m.
261B	6.7	10 m.

Salemink et al. (suite)

 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ of Skarn Minerals from Costabonne

sample no.	qtz.	mt.	hem.	cpx.	WR	T(meas.)	T(est.)	$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	Minerals
Py 007-1	13.1						550-500	10.9-10.3	ad-qz
007-2	12.2						500-450	9.4- 9.6	ep-qz
010-1	9.3						500-450	6.5- 5.7	ep-qz
040B	11.8			7.4		550		9.5	px-qz
040C	11.5						590-500	9.2- 8.7	ad-qz
040D	12.2						250	3.2	lim-qz
203B1	11.4						500-450	8.6- 7.8	ep-qz
203B2	11.0						550-500	8.7- 8.2	ad-qz
213	10.4	-3.2				400		5.8	qz-mt/hm
216-1	10.2		-1.7			440		6.4	qz-hm
216-2	11.3						550	9.0	ad-qz
400	11.8						550	9.5	ad-qz
Py 015	10.2	4.8				790		9.5	ap-mt
Costabonne unaltered granite					9.0		800-750	9.6- 9.3	average
Costabonne altered granite					10.0		550	9.0	average
Turon bi-mu granite					9.7		750	10.0	average

BATEREWhole Rock Granitoid Samples

sample no.	$\delta^{18}\text{O}_{\text{WR}}$ (SMOW)	
Py076	10.7	altered contact granite
081	9.9	biotite granite
084	9.4	" "
085	10.4	slightly altered and fractured granite
090	10.9	leucocratic contact granite
104	8.5	biotite granite
106	9.6	" "
111	10.0	" "
Py073	12.5	strongly altered and fractured granodiorite
074A	9.7	granodiorite
074B	10.6	altered granodiorite
079	10.2	slightly altered granodiorite

TABLEAU 10 : COMPOSITION ISOTOPIQUE DE CARBONATES A SALAU (GUY, 1979)

n° échantillon	localisation	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
SA C1	calcaire carrière route de la mine	2.3	25.4
SA C2	calcaire graphiteux V 1430	- 1.3	11.9
SA C3	calcite veine tardive L 1321	- 5.6	11.4
SA C4	veine tardive V 1440 W	- 6.6	11.2
SA C5	calcaire graphiteux carrière route de la mine	2.3	25.5
Sa C8	calcite "concordant" skarnoïde sombre RV 1474	- 5.6	10.9
SA C10	calcite cornéenne V 1430 W	- 6.3	14.8
M 1000	skarn zoné zone à hédendergite	- 7.0	11.0
SA C6	minéralisation calcite-pyrrhotite	- 5.1	13.5 (?) (pollution soufre)

TABLEAU 11 (GUY ET AL. 1982)

VALEURS DES RAPPORTS $\delta^{13}\text{C}$ ET $\delta^{18}\text{O}$
 DANS DIVERS CARBONATES DE LA MINE DE SALAU (Ariège) ET DE
 SON ENVIRONNEMENT. (échantillonnage JL. KAELIN, 25 échantillons)
 (Mesures effectuées au BRGM, section isotopes)

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
HSA- 01	route de la mine poteau 13	calcaire	100	- 10.7 + 0.1	+ 22.8 + 0.1
HSA 13	route de la mine poteau 17	calcaire	100	+ 0.7	+ 19.9
KSA 124	en mine 1488 près d'un skarn	marbre rubanné, présence de graphite d'origine proparte sédimentaire	100	+ 1.8	+ 21.5
KSA 130	en mine 1488	filon à calcite + quartz associé à faille " "	100	+ 7.6	+ 11.2
KSA 335 a	en mine 1470	marbre graphiteux ruban- né à boudins de skarns à épidote à marbre rubanné	100	- 3.3	+ 10.0
KSA 335 b	en mine 1470	b. marbre blanchi	100	- 5.6	+ 9.7
KSA 335 c	en mine 1470	c. calcite avec l'épidote	40	- 3.4	+ 9.4
KSA 336'	en mine 1486	calcite de remplissage de faille " φ " accompagnée de pyrrhotite	100	- 5.3	+ 20.9
KSA 337	en mine 1486	calcite de remplissage de faille " φ ", accompa- gnée de sulfures (cf 336')	100	- 6.6	+ 10.7
KSA 360-1	en mine 1486	marbre peu graphiteux au contact d'un boudin de skarn frangé de grenat	100	+ 1.3	+ 11.3
KSA 360-2	en mine 1486	calcite dans skarn à grenat (bordure)	10	- 5.1	+ 12.6
KSA 360-3	en mine 1486	calcite dans skarn à grenat + pyroxène	10	- 8.2	+ 13.0
KSA 370	route de la mi- ne P ₁ -P ₂	filon de calcite et sul- fures	100	- 0.8	+ 18.5
KSA 109-1	hors mine coupe AB	dolomie "tigrée" recrís- tallisée, beaucoup de carbone biogénique (?)	100	+ 0.8	+ 14.1

n° d'échantillon	localisation	désignation	% carbonate	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
KSA 109-2	hors mine coupe AB	dolomie blanche en fi- lonnet dans l'échantil- lon précédent	100	+ 0.8	+ 14.5
KSA 383	hors mine sous la cabane de Saubé Taychue	dolomie à "stromathoï- des"	100	+ 1.7	+ 13.9
KSA 468	coupe AB	lentille dolomitique dans les quartzites noirs	100	- 1.7	+ 13.4
KSA 485	Taychue	dolomie rognoneuse	100	+ 2.4	+ 16.0
KSA 544	Cap de Ruhos	grès à ciment dolomiti- que	50	- 4.8	+ 14.4
KSA 330	en mine 1470	calcite fissures ouver- tes à calcite, quartz, chlorite	95	- 6.6	+ 10.9
KSA 312	en mine 1458	calcite dans roche à calcite + quartz + scheelite	20	- 8.6	+ 14.3
KSA 346	en mine 1486	calcite dans fracture ouverte à amphibole, quartz, calcite, pyrrhotite	20	- 8.8	+ 10.7
KSA 123	en mine 1488	calcite dans skarn à grenat, du côté du marbre	20	- 9.1	+ 13.6
KSA 357-1	en mine 1486	calcite dans veine à grenat recoupant les skarnoïdes	15	- 9.6	+ 11.2
KSA 308	en mine 1458	calcite dans filon de grenat rouge recoupant une roche feldspathique claire.	10	- 9.5	+ 13.1

TABLEAU 12A ISOTOPES DE L'OXYGENE DANS DES SILICATES DE SALAU (TOULHOAT 1982)

n° éch.	nature, contexte, localisation	paragenèse	$\delta^{18}O$	nb. d'anal.
	<u>Salau</u>			
79-2	Chlorite pulvérulente dans une fracture ouverte assez tardive (niveau 1446)	Qtz, Cc, Chl Po	+ 4,3 ± 0,3	3
79-5	Amphibole fibreuse verte dans une fracture très tardive (niveau 1470)	Qtz, Cc, Amph Po	+ 6,8 ± 0,1	2
79-13	Grenat tardif (niveau 1478)	Gr, Qtz	+10,6*	2
79-19	Muscovite dans un petit greisen (parement NW, niveau 1478)	Qtz, Musc	+ 10,6 ± 0,2	3
KSA346	Amphibole fibreuse dans des fissures tardives (niveau 1470)	Qtz, Cc, Amph	+ 8,4*	2
KSA3412	Quartz associé au grenat tardif (niveau 1478)	Gr, Qtz	+ 11,7*	2

* Analyse effectuée au B.R.G.M.

TABLEAU 12B ISOTOPES DE L'HYDROGENE DANS DES SILICATES DE SALAU (TOULHOAT, 1982)

n° éch.	nature, contexte, localisation	paragenèse	δD	nb. d'anal.
	<u>Salau</u>			
79-1	Biotite en partie altérée dans un granite (galerie d'accès du niveau 1320).	Qtz, Pl, Sk, Bi, Chl	- 46	2
79-2	Chlorite pulvérulente dans une fracture ouverte assez tardive (niveau 1446).	Qtz, Cc, Chl, Po	- 48	3
79-5	Amphibole fibreuse verte dans une fracture très tardive (niveau 1470).	Qtz, Cc, Amph Po	- 79	2
79-6	Biotite dans un faciès de granodiorite assez frais (galerie de recherche EW).	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 73	2
79-19	Muscovite dans un petit grain (parement NW, niveau 1478)	Qtz, musc.	- 38	2
5-1470-1 } 5-1470-2 }	Muscovites dans un contexte analogue (niveau 1470)	"	- 31	1
Sy	Biotite d'un faciès de granodiorite apparemment préservé (éch. non en place)	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 49	1
S-1619	Biotite d'un faciès de granodiorite assez préservé (niveau 1619)	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 47	1

Et aussi (éch. ZAHM)

458.10	inclusions fluides dans quartz minéral sur granite transformé : Qtz, Po, Sch, sulfures.		- 58	
--------	---	--	------	--

Tableau 12A bis

Analyses isotopiques de l'oxygène

Minéraux du gisement de Salau

(échantillons A. ZAHM, (voir ZAHM, 1987), analyses A.M. FOUILLAC, BRGM)

N° échantillon	Minéral	Description	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW
R15.6a	pyroxène	pyroxènes et grenat métamorphiques associés dans une cornéenne	+ 8.7
R15.6a	grenat		+ 8.2
640 3c	grenat	pyroxène et grenat associés dans un skarn	+ 9.5
640 3c	pyroxène		+ 11.2
R1-4	grenat	grenat de skarn formé directement sur du marbre	+ 9.1
R1-2	pyroxène	skarn riche en pyrite	+ 8.5
1165-3b	grenat	grenat et pyroxène métamorphiques associés dans une cornéenne	+ 8.6
1165-3a	pyroxène		+ 8.0
R15.6a	idocrase et grenat	grenat et idocrase métamorphiques	+ 7.8
487.12	grenat		+ 8.0
458.8a	scheelite	dans granite transformé	+ 6.5
458.6	scheelite	dans marbre	+ 7.2
458.18	grenat	grenat de skarn entre deux types de minerais	+ 7.8

Ces analyses ont été financées par le CNRS dans le cadre de l'Action de Recherche Concertée "Paramètres Indicateurs de Teneurs Elevées".

n° échantillon	localisation cote du niveau	espèce	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$
SA 62 PS	1364	Sp	2.7
SA 1	1378	Po	1.9
SA 2	1378	Po	1.9
SA 311 PS	1378	Po	1.0
SA 311 PS	1378	Cp	1.4
SA 436 PS	1384	Po	1.1
SA 436 PS	1384	Po	1.3
SA 131 PS	1384	Po	0.9
SA 130 PS	1384	Po	0.8
SA 408 PS	1391	Po	1.2
SA 408 PS	1391	Cp	2.4
SA 521 PS	1430 L 434	Po avec scheel.	1.3
SA 521 PS		sans scheel.	1.3
SA 521 PS		Cp	0.7
SA 522 PS		Po	1.5
SA 522 PS		Cp	0.8
SA 171 PS	1500 SN1	Cp	1.3
SA 457 PS	1500 SN2	Po	.9
SA 467 PS	1500 SN2	Po	.4
SA 621 PS	1506	Sp	3.5
SA 143 PS	1533 SN1	Po	1.4
SA 67	ravins Cougnets	ΣS Schistes à Py	-11.0

PS échantillonnage
Pierre Soler

Sp sphalérite

Po pyrrhotite

Cp chalcopyrite

Scheel. Scheelite

Py Pyrite

TABLEAU 13 : ISOTOPES DU SOUFRE A SALAU GUY (1979)

Tableau 1 : Caractéristiques des 19 échantillons de sulfures étudiés

Ech. n°	$\delta^{34}\text{S}/\text{‰}$	Minéral	Type de minéralisation	Roche-hôte		Provenance	
				Nature	âge	Lieu	Index/profondeur
1	+ 11,0 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	filonnets	shale noir		Sondage S 1A	88,15 - 88,32 m
2	+ 11,9 ⁺ / - 0,2	chalcopryrite	filonnets	shale noir		Sondage S 1A	71,25 - 71,40 m
3	+ 11,5 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	filonnets	shale noir		Sondage S 1A	91,10 - 91,30 m
4	+ 13,9 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	filonnets	cornéenne		Sondage S 6E	103,85 - 104,13 m
5	+ 7,3 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	filonnets	siltite rubanée		Sondage S 6D	58,50 - 58,67 m
6	+ 10,6 ⁺ / - 0,2	chalcopryrite	disséminée	calcaire mylonitique		Sondage S 6D	153,65 - 153,90 m
7	+ 10,7 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	filonnets	siltite		Sondage S 6D	86,35 - 86,50 m
8	+ 8,4 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	disséminée	cornéenne		Sondage S 4C	137,05 - 137,40 m
9	+ 4,3 ⁺ / - 0,2	pyrite	massive stratiforme à submassive	shale noir	Silurien	Val d'Orle	BV 0980 246
10	+ 1,6 ⁺ / - 0,2	mispickel	skarn	skarn		Aouen	Skarn d'Aouen
11	- 0,9 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	skarn	skarn		"	"
12	- 5,5 ⁺ / - 0,2	chalcopryrite	disséminée stratiforme	exhalite cornéifiée		Superbagnères	POUIT 915
13	- 19,0 ⁺ / - 0,2	pyrite	disséminée stratiforme	shale carbonaté	Dévonien	Val d'Orle	BV 0680 64
14	- 5,8 ⁺ / - 0,2	chalcopryrite	disséminée stratiforme	exhalite cornéifiée		Superbagnères	POUIT 908
15	- 3,8 ⁺ / - 0,2	blende	disséminée stratiforme	"		"	"
16	- 9,2 ⁺ / - 0,2	pyrite	disséminée stratiforme	shale	Dévonien	Val d'Orle	BV 0680 107
17	- 5,7 ⁺ / - 0,2	pyrite	disséminée stratiforme	calcaire	Dévonien	Val d'Orle	BV 0680 71
18	+ 5,8 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	disséminée stratiforme	pélite noire quartzo-phylliteuse	Ordovicien	Val d'Orle	BV 0680 175
19	+ 4,7 ⁺ / - 0,2	pyrrhotite	disséminée stratiforme	pélite noire quartzo-phylliteuse	Ordovicien	Val d'Orle	Cu 431-1

TABLEAU 14: DONNEES ISOTOPIQUES (S, C, O), CHEVREMONT (1982 et comm. pers.) ET DONNEES ISOTOPIQUES (S), AUTRAN (comm. pers.)

Tableau 14 (suite)

Sondages de Salau W (Chèvremont, comm. pers.)

sondage	profondeur	nature	$\delta^{13}\text{CPDB}$	$\delta^{18}\text{OSMOW}$
S 1A	3,15-3,30	marbre	+ 2.1 \pm 0.1	+ 25.0 \pm 0.1
S 1A	91,10-91,30	filonnet calcite (+sulfures)	- 4.3	+ 19.6
S3 B1	84,33-84,60	filonnet calcite (sans sulfures)	+ 1.1	+ 21.5
S 4C	155,10-155,50	marbre	+ 2.8	+ 24.7
S 6D	153,65-153,90	filonnet calcite (+ sulfures)	- 2.9	+ 19.4
S 6D	102,10-102,30	marbre	+ 1.7	+ 24.8

Tableau 14 (suite)

Analyse isotopique du soufre dans diverses roches
granitiques (Autran, comm. pers.)

		$\delta^{34}\text{S} \text{ ‰ v.s C.D}$	teneur en soufre élémentaire (ordre de grandeur)
1	N° 26A Gabbro- la Gallinière (N. de Font.Romeu)	+ 0,2 \pm 0,2	400 ppm
2	N° 62 Gabbro- Pla des Avellons (")	+ 0,7 \pm 0,2	1 000 ppm
3	N° 54 Microdiorite en filon	- 0,4 \pm 0,2	50 ppm
4	N° 10 Tonalite- RN 118- 500 m N de la LLagone	+ 5,8 \pm 0,2	30 ppm
5	N° 37 Granodiorite- RN 20 L'Abellanet	- 0,5 \pm 0,2	50 ppm
6	N° 47 Granodiorite- Flanc W du Dourmidov	+ 2,0 \pm 0,2	20 ppm
7	N° 34 Granite monzonitique- 1km5 N.W. d'Egot	+ 6,9 \pm 0,2	20 ppm
9	N° 23 Granite à 2 micas- Lycée de Font-Romeu	-10,4 \pm 0,2	20 ppm
10	N° 4201 Granite planaire à biotite Carrière du Pla des Avellons	-10,9 \pm 0,2	20 ppm
11	N° 44 Gneiss anatexique de Mont-Louis Route du Col de la Quillanne aux Angles	-12,4 \pm 0,2	150 ppm
12	N° 507 Granite charnockitique d'Ansignan-Agly	- 1,3 \pm 0,2	300 ppm
13	N° 680 " " " "	- 0,9 \pm 0,2	200 ppm

TABLEAU 15 : SKARNS DE LACOURT DONNEES ISOTOPIQUES (C, O, S), GUY (1979)

n° éch.	roche	LACOURT	minéraux	espèce	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ Py	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
LA 1	micaschiste lits A ϕ -Q		Bt Mc Q Chl. Tourm. Py disséminée Py en veinule	Py	- 2.0		
LA 1' A	'cornéenne'		Gr Px Cc Py	Cc	Σ SLA3 -4,9	- 14.6	13.9
B	'skarn'		Px A ϕ Ep Q Cc Py Chl	Cc	(?)	- 14.1	13.9
LA 5	roche hydrothermale		Q Cc Py	Cc		- 4.7	15.3
LA 6'	roche hydrothermale		Q Cc	Cc		- 9.1	14.5
LA 9	'skarn'		Px Ep Chl. Cc Q	Cc		- 13.7	13.8
LA 12	'skarn'		Cc Px Ep Chl. Wo Q	Cc		- 9.4	13.7
LA 13 A	cornéenne (cf1')		Gr Px Cc Py	Py	- 1.7	- 16.0	14.2
B	skarn		Px Ep Wo Cc Q Chl	Cc		- 16.6	13.8
LA 15	cornéenne		Cc Px Gr Py	Py	- 3.8		
LA 17 1	cornéenne noir		Px Gr Cc Py	Py	- 6.5	- 16.1	14.0
2	calcite		Cc	Py	- 1.0	- 8.4	14.5
3	veine vert		Cc Px Py	Py	5.1		
LA 3				Σ S	- 3.2		

TABLEAU 16: SKARNS DE LACOURT DONNEES ISOTOPIQUES (O), TOULHOAT (1982)

n° éch.	nature, contexte, localisation	Paragenèse $\delta^{18}O$	nb. d'analyses
La 12	<u>Lacourt</u> Wollastonite } Cornéennes calciques stériles Grenat } Carrière de Lacourt	Woll, Gr, Diops, Cc	2
La 14		+10,2* +11,5*	2

* analyse effectuée au BRGM.

Tableau 15 (suite)

n° éch.	roche	LACOURT	GUY 1979	minéraux	espèce	δ^{34S}_{CDT}	$\delta^{13}C_{PDB}$	$\delta^{18}O_{SMOW}$
1	filon quartz cornéenne			Q Py Cc	Py	- 3.2		
2				Q Mc Chl Py en lits	Py	- 2.4		

TABLEAU 17 : GITE DE ROC JALERE DONNEES ISOTOPIQUES (C, O), GUY (1979)

n°	roche	minéraux	espèce	$\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{13}\text{C}$	$\delta^{18}\text{O}$
RJ 5	skarn	Px non transformés Po Sp Cp F Cc	Po Sp	+ 3.3 + 3	- 9.	10.8
RJ 2 A B	calcaire skarn	Gr Px Scheel. Aph Cc Q Po Sp F Py			.6 - 8.	9.8 10.2
RJ 9	skarn hydrothermalisé	Px Aφ Cc Hx Q Sp Py F	Py	6.2	- 6.9	9.7
RJ 10	quartz-sulfures	Gr Q F Py Mp Hx	Py	6.4		
RJ 12	skarnoïde hydrothermalisé	Gr Px Q cc Aph F Mp Hx	Mp	5.5		
RJ 19	skarn	Px Sp Q F	Sp	2.9		
RJ 22	skarnoïde	Gr Px Aφ Q Cc F Mp			- 9.2	9.6
RJ 33 A B	skarn zone rouillée	Px Sch Aφ Q Cc Sp F hydroxydes abondants			- 10.3 - 9.	9.3 18.4

TABLEAU 18: GITE DE ROC JALERE DONNEES ISOTOPIQUES (O, H), TOULHOAT (1982)

18.a. Isotopes de l'oxygène dans les silicates

n° éch.	nature, contexte, localisation	paragenèse	$\delta^{18}O$	nb. d'anal.
	<u>Rocajalera/Aspres</u>			
78-29	Hedenbergite de skarns sombres minéralisés (Rocajalera)	Px	+ 7,3*	2
78-94	Trémolite dans des marbres dolomitiques impurs proche des skarns ci-dessus (Rocajalera)	Amph, Cc, Dd	+11,3*	2

18.b. Isotopes de l'hydrogène dans les silicates

n° éch.	nature, contexte, localisation	paragenèse	δD	nb. d'anal.
	<u>Aspres</u>			
78-94	Trémolite dans des marbres dolomitiques impurs, proche (30 m) des skarns à hedenbergite (Rocajalera)	Amph, Cc, Dol.	-70	2

TABLEAU 19: SKARNS DE QUERIGUT LOCALISATIONS DES CARBONATES, TOULHOAT (1982)

78-116	Calcite recristallisée à proximité d'un filon de microgranite à environ 200 m du contact (secteur de Paillères).
78-120	Echantillon de marbre du secteur de Paillères.
78-122	Carbonate (calcite) du contact de la wollastonite d'Escouloubre.
78-123	Calcite hydrothermale, contact du γ , région des arrachements blancs d'Escouloubre.
78-146	Marbres métamorphiques à interlits rouge noir, vallée du Laurenti.
78-153	Calcaire à minéraux et grenats, dans le secteur du lac de Paillères.
78-159	Même secteur, calcite \pm recristallisée associée à Ep, Gr, Cpx.
78-161	(carbonates) calcites + minéraux de skarn, même secteur.
78-164	Calcite hydrothermale, skarns rubanés.
A ₂	Carbonates rubanés. Secteur de Counozouls la Forge, à proximité du contact.
C ₁	Dolomies impures à chlorites pâles, route de Counozouls (1 km devant le village).
N ₁	Marbre sombre en relique dans le grenat, carrière du Four à chaux PC 1345 - Mijanès.

Tableau 19 (suite)

N ₂	Marbre à proximité de la calcite.	} même secteur
N ₃	Calcite dans grenatite.	
O ₁	Calcite associée à du grenat et pyroxène vert. Soucarat.	
O _{3b}	Marbre à grenat un peu lité, à altérations ferrugineuses. Soucarat.	
O ₄	Marbre avec grenats, normals. Soucarat.	
O ₆	Marbre associé à des zonations de faible amplitude. Soucarat.	
P ₁	Marbre à petits lits blancs crème d'épidotes. Soucarat.	
P ₂	Idem, mais avec grenat. Soucarat.	
P _{3a}	Près du grenat, loin du grenat.	
P _{3b}		
V _{1a}	Zonation isotopique dans les marbres et calcites du skarn à magnétite de Boutadiol.	
V _{1b}		
V ₂		
W ₁	Zone interne de la dolomie de Counozouls, proche du contact, à sulfures.	
W ₃	Partie plus blanche, calcitique (zone à calcite + forstérite).	
W ₄	Echantillon de dolomie normale, à 15 ou 20 m du contact.	
W ₅	Dolomie	
W ₆	Calcite + forstérite	
X _{1a}	Partie décolorée autour de rognons de quartz.	
X _{1b}		
Y ₁	Calcite interstitielle, grenato-pyroxénite à pyrrhotine sporadique de Puy Valador.	
AA ₁	Dolomie massive. Bordes.	
AA ₂	Dolomie cristallisée à minéraux, assez proches du contact. Bordes	
AH ₂	Marbre proche d'une apophyse de γ , au voisinage de petits skarns de diffusion (Lisse d'Embarre).	
AI ₃	Marbre à grenats, près d'un skarn à cpx sombre + scheelites (sud du lac de la Lisse d'Embarre).	
AL ₃	Marbre ≠ impur, lité, peu transformé entre 2 lits grenatiques. Soucarat.	
AO ₁	Niveau de marbre à proximité de skarns de réaction à grenat Pic de la Musique).	
AP ₂	Marbre à minéraux métamorphiques, Pic du Pic de la Musique (Amph + Bi).	

TABLEAU 20: SKARNS DE QUERIGUT DONNEES ISOTOPIQUES (C, O), TOULHOAT (1982)

N° échantillon	C : Calcite D : Dolomie	$\delta^{13}\text{C}$ PdB (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ SMOW (‰)
78 116	C	- 0,6 ± 0,1	+ 14,8 ± 0,1
78 120	C	+ 1,4	+ 20,0
78 122	C	+ 0,3	+ 24,5
78 123	C	- 1,7	+ 16,5
78 146	C	+ 1,2	+ 23,1
78 153	C	- 4,6	+ 12,2
78 159	C	- 2,1	+ 12,8
78 161	C	- 2,5	+ 12,5
78 164	C	+ 2,8	+ 15,3
A2	C	- 0,5	+ 16,0
C1	D	- 1,3	+ 14,6
N1	C	- 7,3	+ 18,0
N2	C	- 0,4	+ 18,2
N3	C	- 0,9	+ 18,8
O1	C	-11,9	+ 13,0
O3b	C	- 7,0	+ 13,2
O4	C	- 6,4	+ 14,8
O6	C	- 4,2	+ 15,0
P1	C	- 0,8	+ 15,5
P2	C	- 3,1	+ 16,0
P3 ^a	C	- 2,2	+ 17,2
P3 ^b	C	- 8,1	+ 14,1
V1a	C	+ 2,2	+ 19,1
V1b	C	- 2,8	+ 13,3
V2	C	+ 0,9	+ 22,8
W1	D	+ 0,7	+ 20,0
W3	C	+ 0,6	+ 20,6
W4	D	+ 0,4	+ 22,8
W5	D	+ 2,7	+ 23,8
W6	C	+ 2,1	+ 25,8
X1a	C	+ 0,6	+ 28,5
X1b	C	+ 0,6	+ 28,6
Y1	C	- 1,5	+ 19,6
Z1	C	- 9,6	+ 20,8
AA1	D	+ 0,8	+ 15,2
AA2	D	+ 0,5	+ 16,4
AH2	C	+ 1,6	+ 22,9
AI3	C	- 6,6	+ 13,42
AL3	C	- 2,1	+ 18,4
AO1	C	+ 0,3	+ 22,4
AP2	C	- 1,0	+ 20,9

TABLEAU 21.a : SKARNS DE QUERIGUT: ISOTOPES DE L'OXYGENE DANS LES SILICATES
TOULHOAT (1982)

n° Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	δ	n. an
	<u>Querigut</u>			
78-121	Wollastonite des petits skarns inclus dans les bancs de marbre de Soucarat	Cc, Gr, Woll, Di,	+ 9,7*	2
78-148	Pyroxène entourant les hornblendes d'un granite contaminé du contact avec un skarn minéralisé (endoskarn) (Lisse d'Embarre).	Amp, Pl, Qtz, Fk, Px	+ 7,7*	2
78-148	Amphibole (hornblende) dans le contexte précédent	"	+ 8,6	2
78-153	Hornblende d'un faciès contaminé (Lisse d'Embarre)	Amp, Pl, Qtz, Fk (Bi)	+ 9,0	1
78-156	Biotite } dans un faciès contaminé à pyroxène Chlorite } (Lisse d'Embarre)	Amp., Pl, Qtz	+ 7,6	1
78-156		Bi, Px		
78-161	Grenat dans les skarns minéralisés de la Lisse d'Embarre	Cr, Px, Cc, Sch.	+ 8,6*	
78-166b	Wollastonite dans une cornéenne calcique (vallée de Boutadiol)	Woll, Gr, Id, Cc, Di,	+14,3*	2
78-168	Ferropargasite du skarn à magnétite de Boutadiol	Amp, Gr, Ep	+ 8,5 ± 0,1	2
BOU.U6	Boutadiol	Px	+ 6,8	
SOU 78 -164	Soucarat	Px	+10,7	

* analyses effectuée au BRGM.

TABLEAU 21.b: SKARNS DE QUERIGUT: ISOTOPES DE L'HYDROGENE DANS LES SILICATES

n° Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	δD	n. an
	<u>Querigut</u>			
78-139	Ferrotremolite en grandes fibres dans des skarns et cornéennes calciques rubanés (Lisse d'Embarre)	Amph, Qtz	-68	2
78-148	Hornblendes de faciès de bordure du granite monzonitique (Lisse d'Embarre)	Amph, Pl, Qtz, Fk, (Px)	-66	2
78-151	"	"	-54	1
78-153	"	"	-64	2
78-156	Biotite d'un faciès contaminé à pyroxène (Lisse d'Embarre)	Qtz, Pl, Fk, Bi, Amph, Chl	-47	2
78-162	Biotite d'un granite, assez loin du contact (Lisse d'Embarre)	Qtz, Pl, Fk, Bi, Chl	-57	1
78-168	Ferropargasite du skarn à magnétite de Boutadiol	Amph, Gr, Ep	-119	2

3. LOCALISATIONS DES ECHANTILLONS: FIGURES**Gite de Costabonne**

Figures 1: situation de quelques carbonates: 1.a: dolomitisations; 1.b: carbonates prélevés à partir d'un contact

Figure 2: schéma de situation des silicates

Figure 3: schéma de situation: skarns sur schistes

Gisement de Salau

Figure 4: carbonates de l'environnement de la mine

Figure 5: carbonates et silicates en mine

Skarns de Quérigut

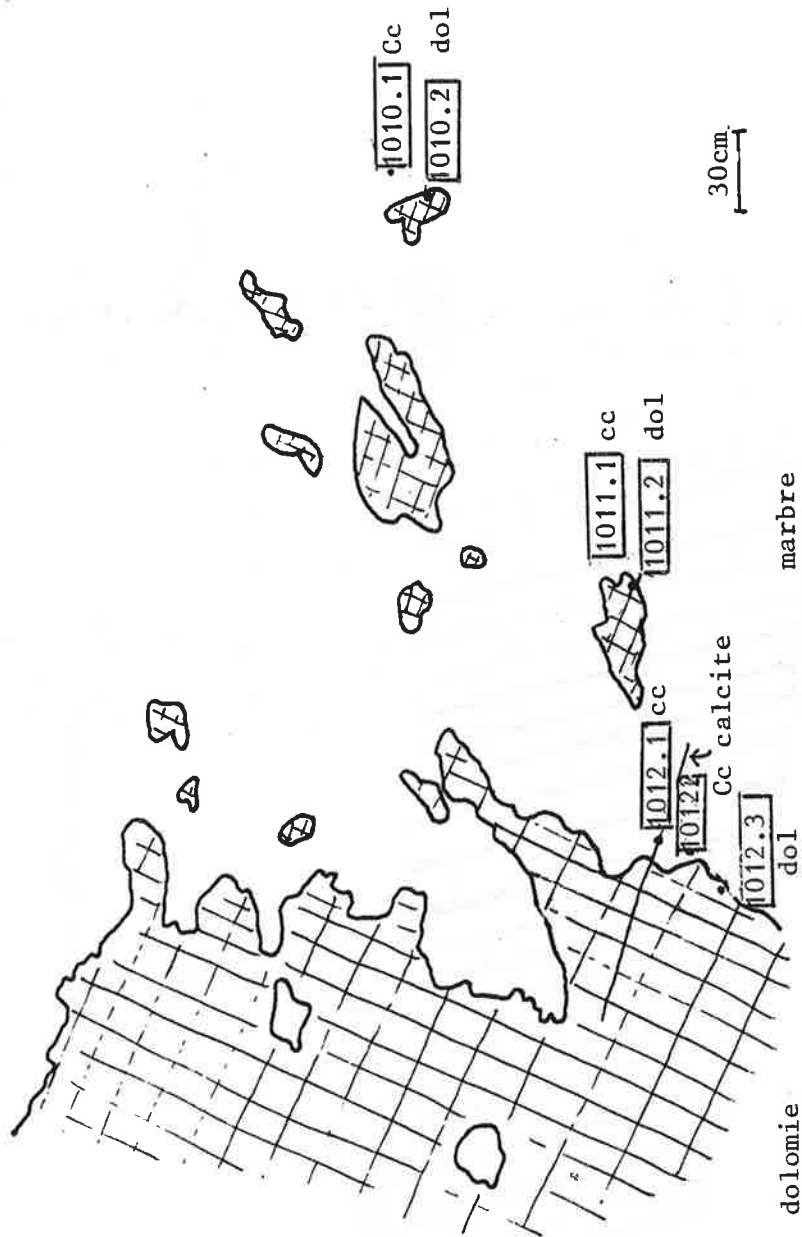
Figure 6: carbonates

Figure 7: Boutadiol

Figure 8: silicates et carbonates à Soucarat et à la Lisse d'Embarre

FIGURE 1: GITE DE COSTABONNE SITUATION DE QUELQUES CARBONATES

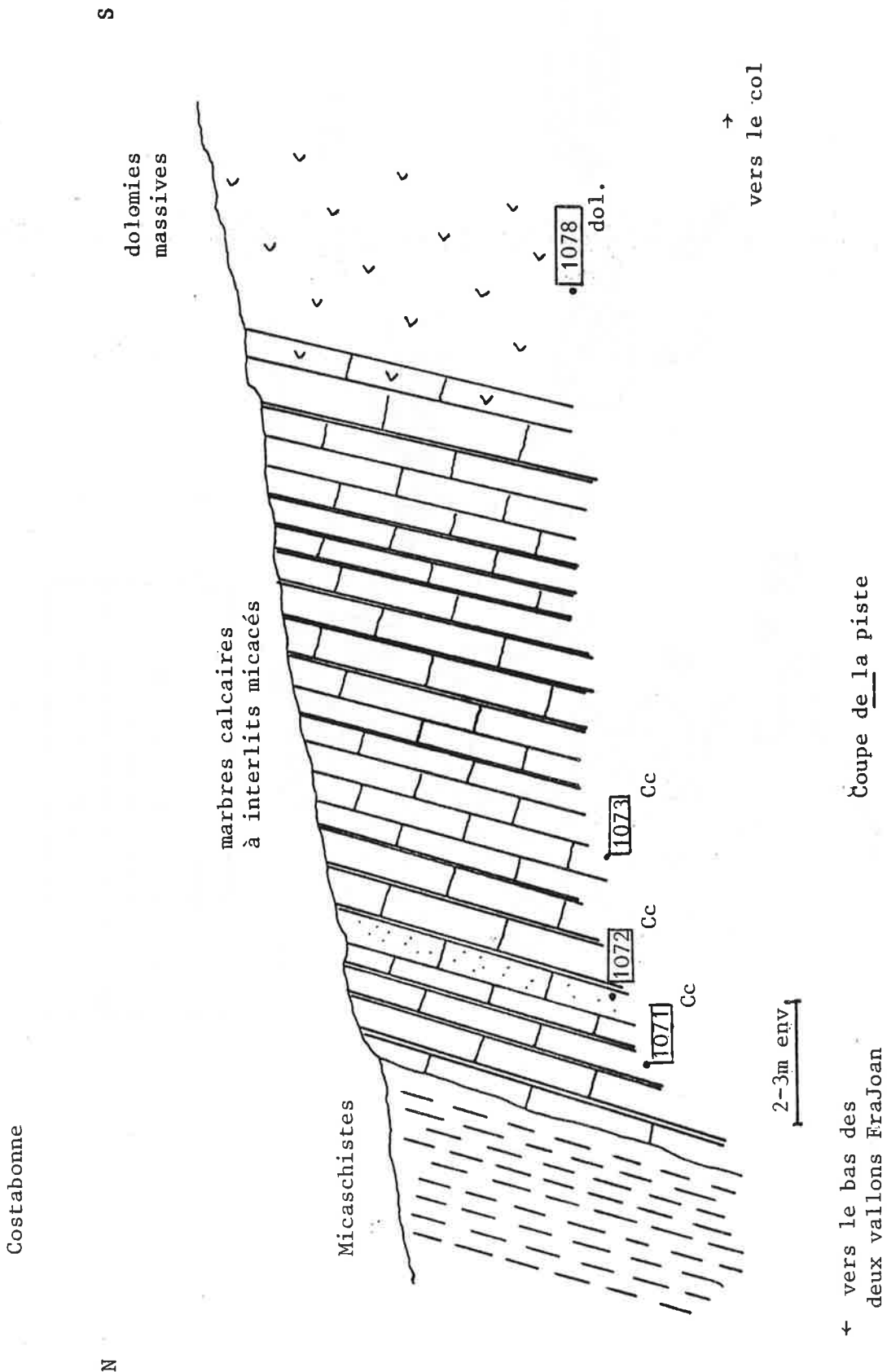
1.a.: Dolomitisations (tableaux 1 et 2)



Costabonne

Situation des échantillons
 (géochimie isotopique) :
 marbres calcaires et dolomitiques
 alt. 2235m , secteur nord.

1.b.: Différents carbonates prélevés à partir d'un contact avec les schistes à Costabonne (tableau 2)



Costabonne

Coupe de la piste

→ vers le bas des deux vallons FraJoan

→ vers le col

FIGURE 2: GITE DE COSTABONNE SCHEMA DE SITUATION DES SILICATES (tableaux 6.a et b)

FIGURE 12

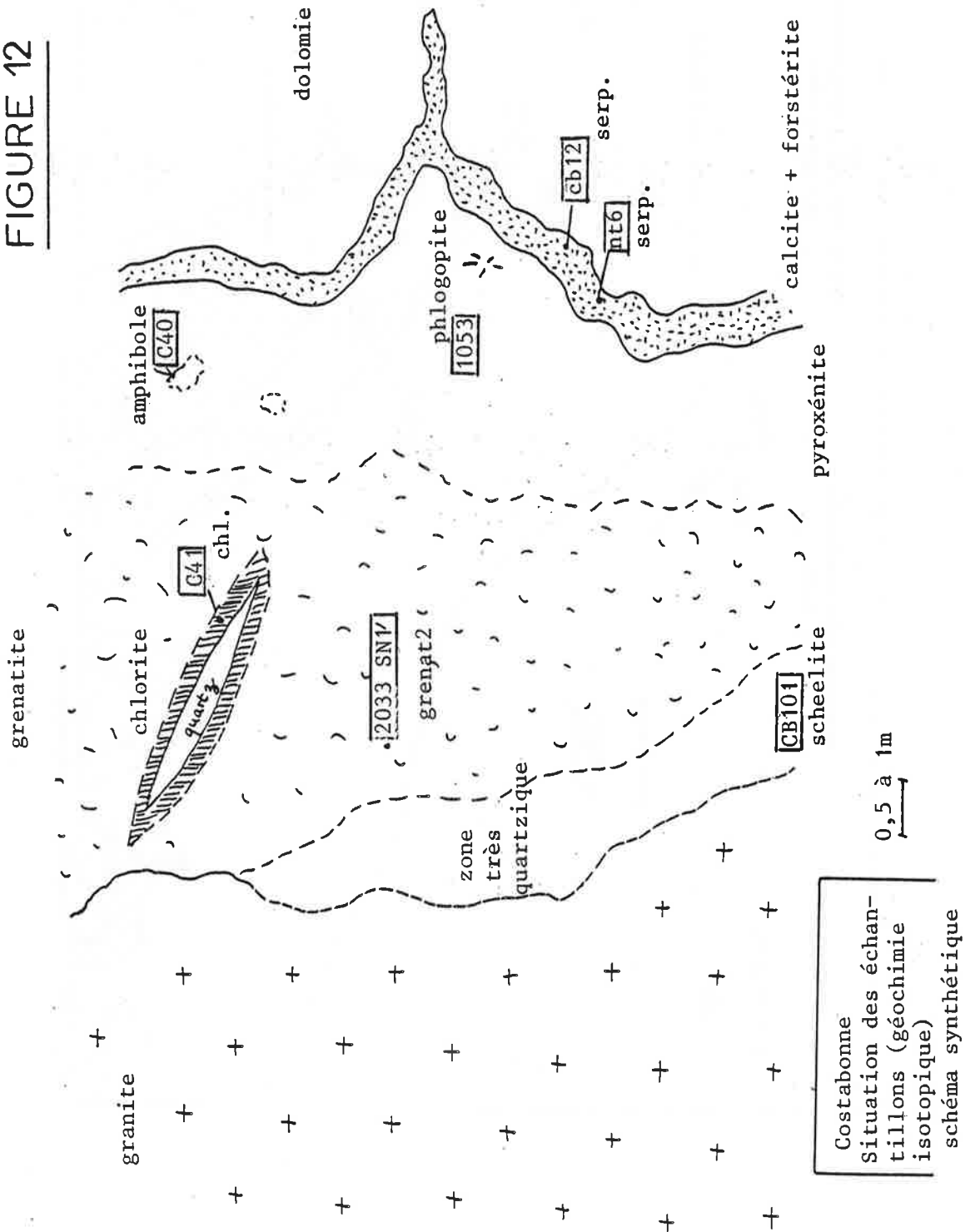


FIGURE 3: GITE DE COSTABONNE SCHEMA DE SITUATION: SKARNS SUR SCHISTES (Van Marcke, 1983; tableau 7)

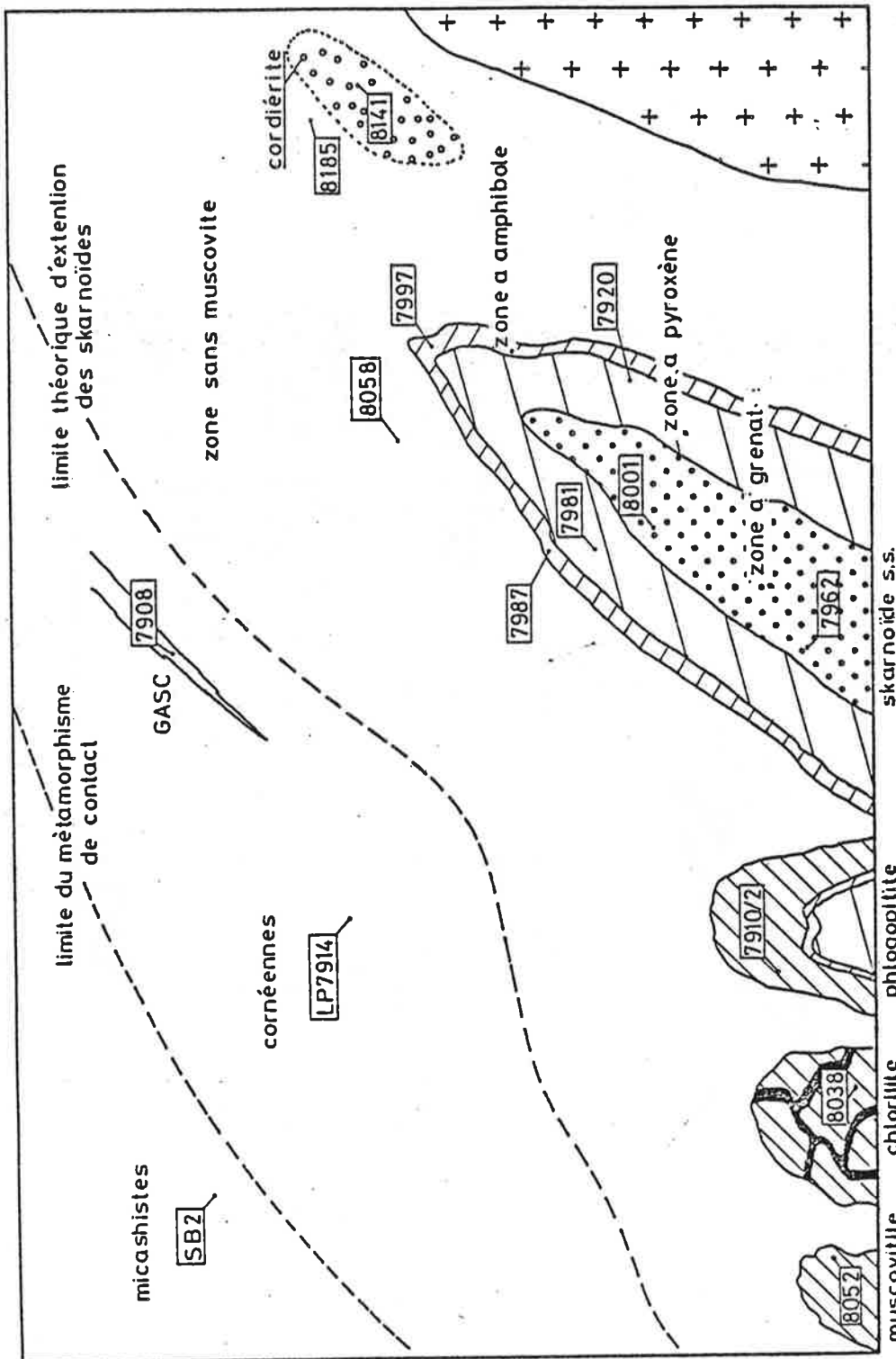


FIGURE 4: GISEMENT DE SALAU CARBONATES DE L'ENVIRONNEMENT DE LA MINE (tableau 11)

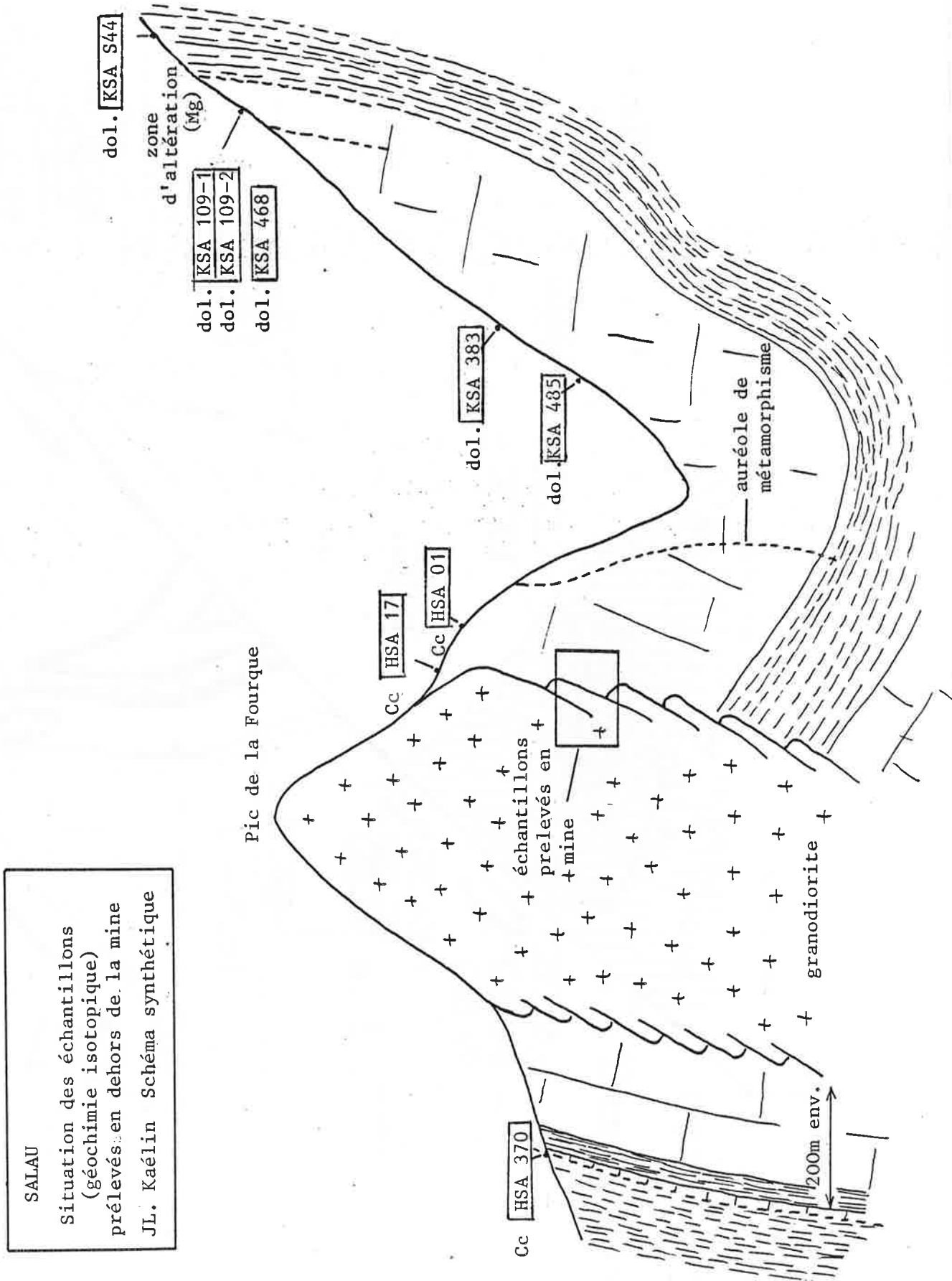
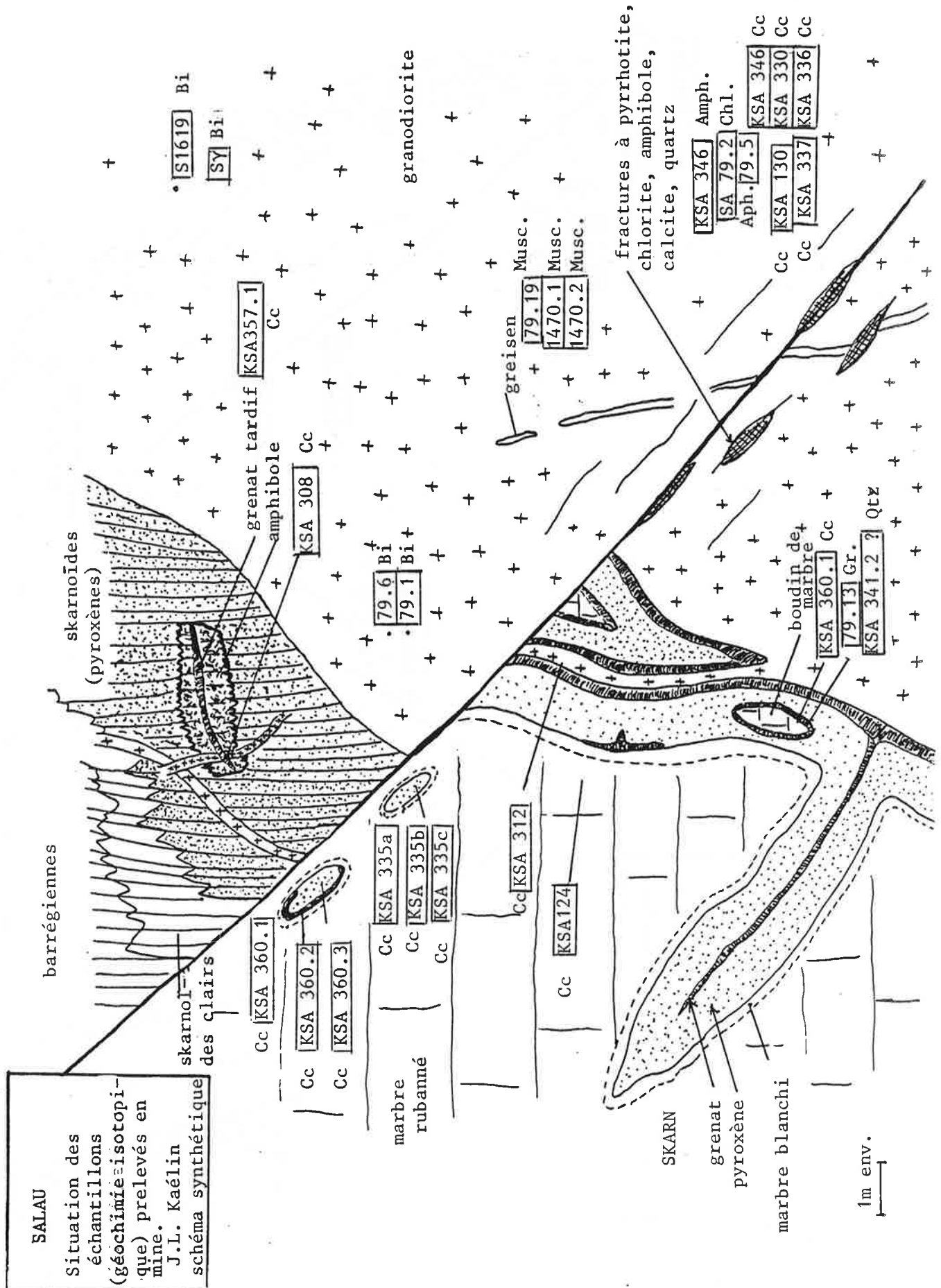


FIGURE 5. GISEMENT DE SALAU CARBONATES ET SILICATES EN MINE (tableaux 12. a et b)



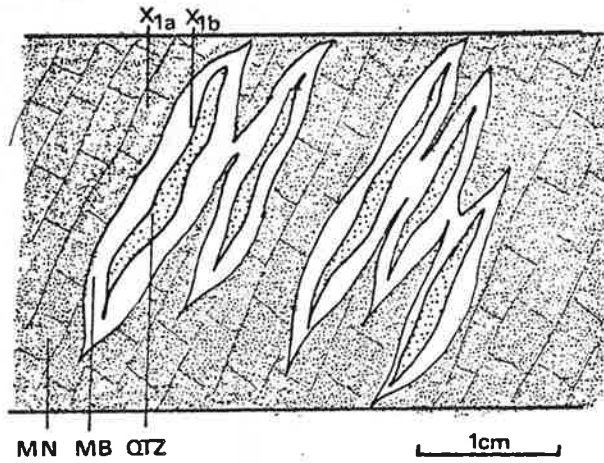
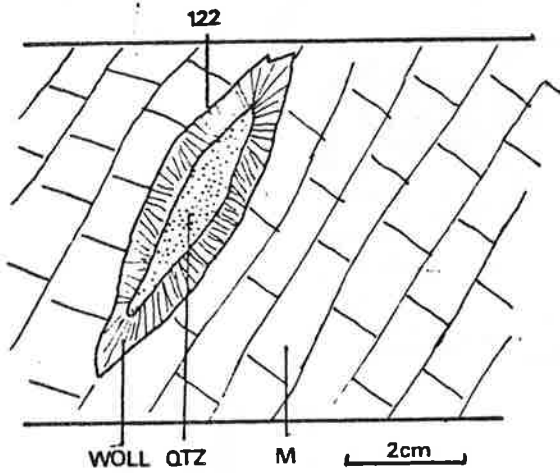
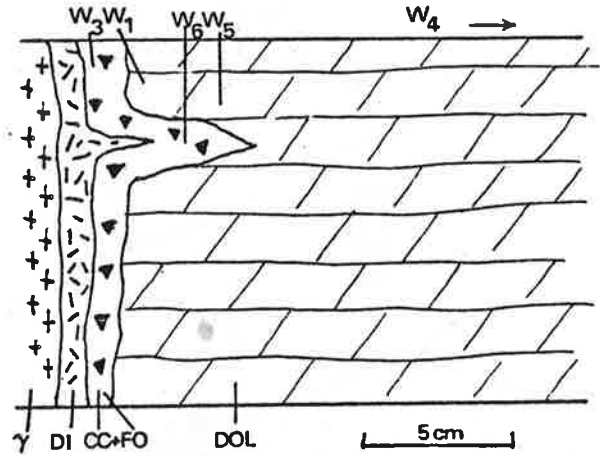
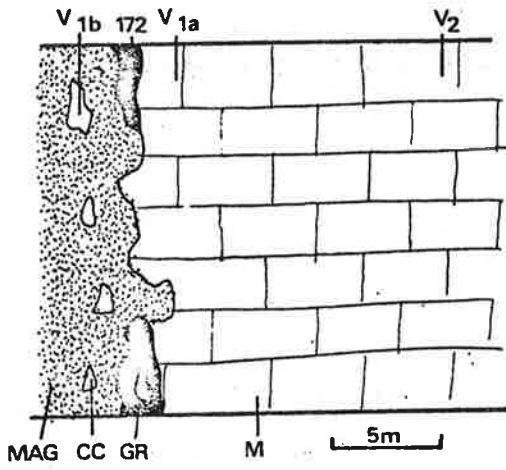
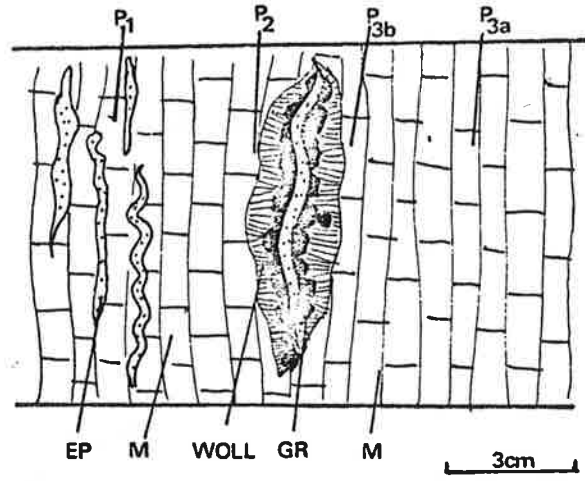
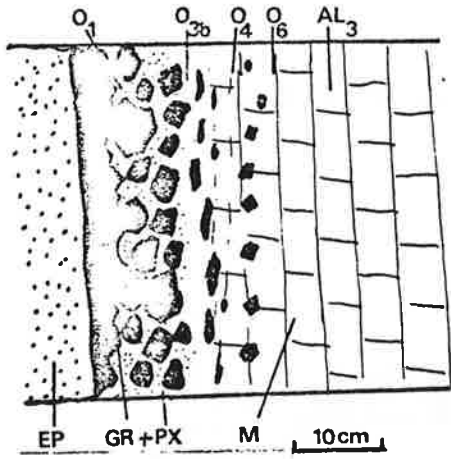


FIGURE 6: SKARNS DE QUÉRIGUT CARBONATES (Toulhoat, 1982, tableaux 19 et 20)

FIGURE 7: SKARNS DE QUERIGUT BOUTADIOL (tableaux 19, 20 et 21)

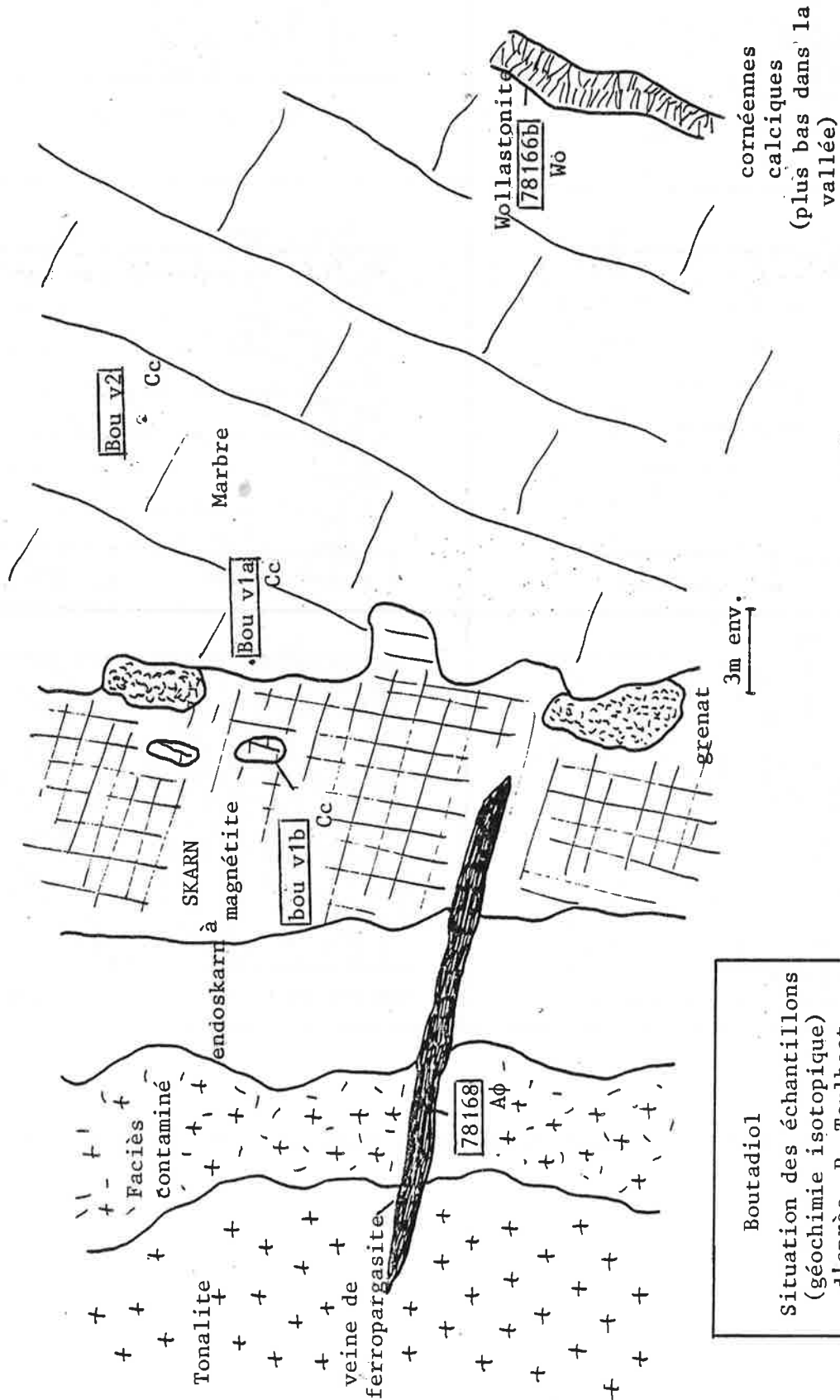
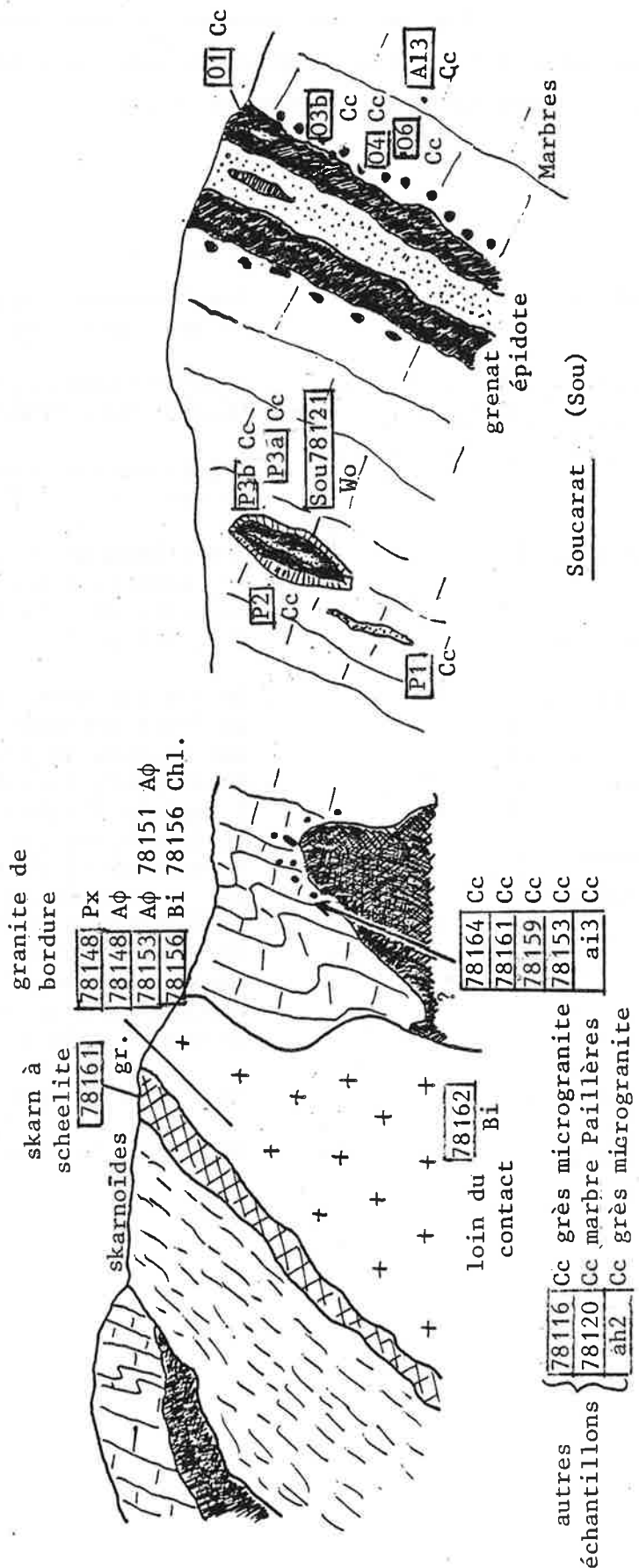


FIGURE 8: SILICATES ET CARBONATES à SOUCARAT ET à LA LISSE D'EMBARRE (tableaux 19, 20 et 21)

Lisse d'Embarre et Soucarat
 Situation des échantillons (géochimie isotopique)
 d'après P, Toulhoat schéma synthétique



Lisse d'Embarre (Lem)

Soucarat (Sou)

4. COURBES DE FRACTIONNEMENT UTILISEES POUR LES CORRECTIONS THERMOMETRIQUES
DONNES DANS L'ANNEXE 5

Les courbes de fractionnement utilisées pour déterminer les compositions des eaux à différentes températures sont regroupées sur la figure 9 (oxygène). Elles correspondent aux données suivantes.

minéral	donnée
magnétite	fractionnement magnétite/H ₂ O in geol.Surv.Prof.Pap. 440 KK, fig.21
muscovite	fractionnement muscovite/H ₂ O in geol.Surv.Prof.Pap. 440 KK, fig.19
quartz	fractionnement quartz/H ₂ O in geol.Surv.Prof.Pap. 440 KK, fig.17
chlorite	fractionnement chlorite/H ₂ O et serpentine/H ₂ O reportés dans Taylor in Barnes ed.(1979) fig. 6-1 p.239.
serpentine	
biotite	On n'a pas pour ces minéraux de courbe directe de fractionnement avec l'eau. Il existe par contre des courbes de fractionnement avec un feldspath An 60 (geol.Surv.Prof.Pap. 440 KK, fig.25). Il existe d'autre part des courbes de fractionnement feldspath/eau (op.cit.fig.18). Le fractionnement concernant un feldspath à 60% d'anorthite a été calculé par la formule de Bottinga et Javoy (1973) citée dans la légende de cette figure. Par transitivité ($\Delta_{\text{minéral}/\text{H}_2\text{O}} = \Delta_{\text{Fe}/\text{An } 60/\text{H}_2\text{O}} - \Delta_{\text{Fe}/\text{An } 60/\text{minéral}}$). On a pu ainsi calculer les divers fractionnements voulus que l'on donne numériquement un peu plus loin.
grenat	
pyroxène	
amphibole	
wollastonite	On a pris le même fractionnement que pour le pyroxène.
phlogopite	On a pris le même fractionnement que pour la biotite.

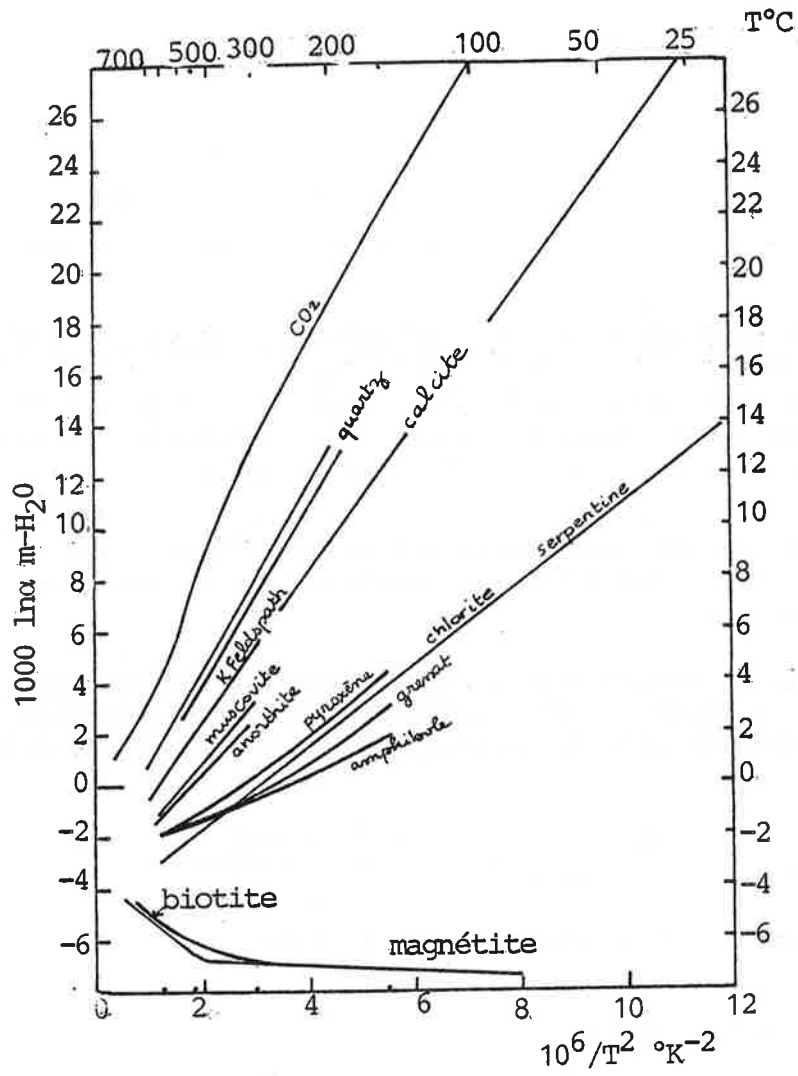


FIGURE 9: COURBES DE FRACTIONNEMENT UTILISEES OXYGENE

Fractionnements déterminés à partir du feldspath An 60

t °C	$\Delta_{\text{FeI An 60/H}_2\text{O}}$	$\Delta_{\text{Grenat/H}_2\text{O}}$	$\Delta_{\text{Amphibole/H}_2\text{O}}$	$\Delta_{\text{PX/H}_2\text{O}}$	$\Delta_{\text{Bi/H}_2\text{O}}$
150	10.32	3.07	1.82	4.32	-10.93
300	3.94	-0.06	-0.56	0.69	- 7.31
450	1.10	-1.28	-1.65	-1.57	- 6.15
600	-0.41	-1.91	-2.16	-1.66	-5.41

(remarque : les deux chiffres après le . ne sont sans doute pas très significatifs).

Nous avons reporté sur la fig. 5 - issue de la fig. 6.1. p.239 de Taylor in Barnes (1979). Les fractionnements donnés dans le tableau ci-dessus, et qui viennent s'ajouter à ceux concernant les autres minéraux et qui y sont déjà.

b) Pour les roches, nous avons estimé le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau en équilibre, en utilisant les proportions des différents minéraux constitutifs et leurs fractionnements respectifs avec l'eau.

Si α est la proportion d'oxygène dans un certain minéral par rapport à tout l'oxygène de la roche (α est le produit du nombre d'oxygène dans une mole de minéral par la fraction molaire du minéral dans la roche), on montre que :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{roche}} - \frac{\sum_i \alpha_i \Delta_{\text{Mi/H}_2\text{O}}}{\sum \alpha_i}$$

où i indice les minéraux M_i de la roche.

exemple :

roches n° 7987 et 7997

Minéral	Proportion dans la roche (estimée à partir de l'analyse chimique)	nombre d'oxygène par mole	α
amphibole	0.6	24	14.4
feldspath potassique	0.23	8	1.84
plagioclase	0.12	8	0.96
quartz	0.06	2	0.12

$$\sum \alpha_i = 17.32$$

Pour le fractionnement de l'hydrogène on a utilisé les données suivantes:

phlogopite

fractionnement eau-phlogopite, in Geol.Surv.Prof.Pap.440 KK, fig.40. On a pris pour le phlogopite CB 1053 la courbe correspondant au phlogopite sans fer.

muscovite

fractionnement eau-muscovite, in Geol.Surv.Prof.Pap.440 KK, fig.40. Les valeurs pour $T=450^{\circ}\text{C}$ sortent de la figure. Ce sont pour SA S 1470-1 et 2: $D = +73$ et pour SA 7919 $D = +66$.

biotite

fractionnement eau-biotite in Geol.Surv.Prof.Pap.440 KK, fig.40.

serpentine et chlorite

courbes données dans Taylor (1979) in Barnes ed., figure 6.2 page 240.

On a pris pour la serpentine les fractionnements suivants:

<u>T°C</u>	<u>D/H serpentine-H₂O</u>
150	-41
300	-26
400	-20

On a pris pour la chlorite les fractionnements suivants:

<u>T°C</u>	<u>D/H chlorite-H₂O</u>
300	-44
400	-39
450	-34.5

amphiboles

Leur fractionnement dépend de leur composition et en particulier de leur teneur en fer divalent. On a utilisé les données de Suzuoki et Epstein (1976) reportées dans le Geol.Surv.Prof.Pap.440 KK, fig.40

Selon ces auteurs, le fractionnement est donné par la formule suivante, pour l'intervalle de température 450-850°C:

$$10^3 \ln \text{minéral-eau} = -22.4(10^6 T^{-2}) + 28.2(2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe})$$

où X est la fraction molaire des cations.

Nous avons reporté sur la figure 8 le fractionnement amphibole-eau pour les amphiboles de la série trémolite-actinote (avec $X_{Al} = 0$ et $X_{Fe} = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ et 1.0).

On voit que sur l'intervalle 450-650°C et pour X_{Fe} variant de 0 à 1, le fractionnement peut varier de près de 100. Il convient donc de faire les corrections en tenant bien compte des compositions. On a pris les compositions suivantes (dans la série trémolite-actinote):

amphibole n°SA 79-5 (fracture tardive):

$X_{Fe} = 0.8$ (? on n'a pas de dosage; P.Soler (1978) donne de telles compositions pour des amphiboles semblables dans les skarns).

amphibole n°CB C 40 (amphibole d'altération de pyroxène):

$X_{Fe} = 0.5$ (? on n'a pas de dosage; B.Guy (1979) donne de telles compositions pour des amphiboles semblables).

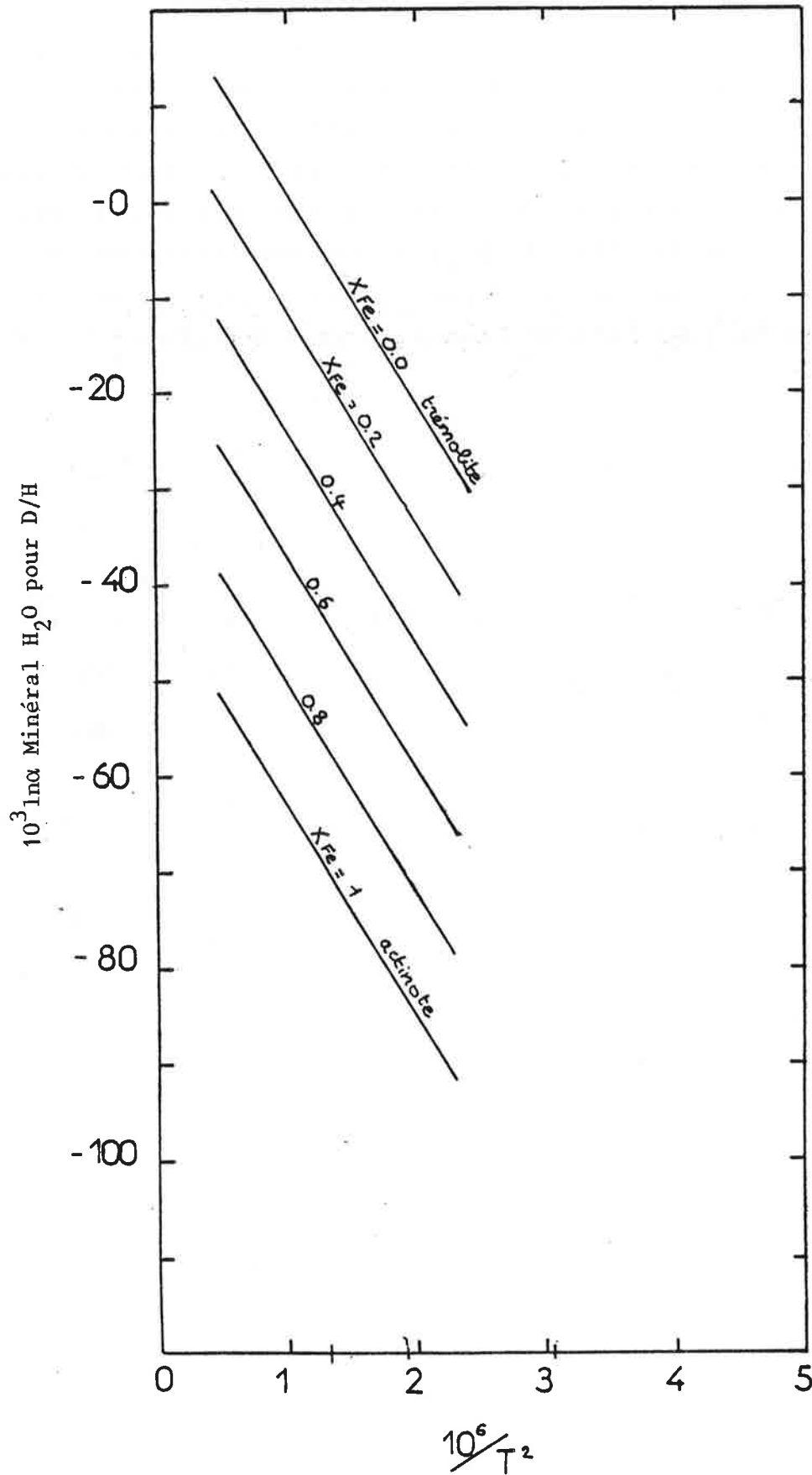
amphibole n°Lem 78 139 (férotrémolite de cornéennes calciques):

$X_{Fe} = 0.3$ (pas de dosage).

amphibole n°RJC 78 94 (trémolite):

$X_{Fe} = 0$ (ou plus ? pas de dosage).

FIGURE 10: COURBES DE FRACTIONNEMENT UTILISEES POUR LES AMPHIBOLES (H)



Les amphiboles n° 78 139, 148, 151 et 153, dont les compositions sont données dans Toulhoat (1982), sont des hornblendes.

P.Toulhoat cite Graham et Sheppard (1978): ces auteurs trouvent pour de telles amphiboles un fractionnement constant et égal à -20 pour T supérieur à 400°C. C'est ce que nous avons repris ici. Pour l'amphibole Bou 78-168, à la suite des remarques de P.T., nous n'avons pas estimé de D pour l'eau en équilibre; ceci vu sa composition particulière et le manque de données.

ANNEXE 19

COMPOSITION DES MINERAUX

DE SKARN

INTRODUCTION

On a rassemblé ici les données relatives aux compositions des minéraux des skarns développés sur marbres calcaires et dolomitiques, granites et cornéennes calciques et/ou pélitiques. Ces données proviennent de Guy (1979), Le Guyader (1983) et des travaux des élèves de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne: Pagis (1979), Fabre (1980), Le Loc'h (1982), Kalaydjian (1983); on trouvera aussi des données inédites fournies par Eric Baetens et obtenues à l'occasion de son travail sur la structure du gîte de Costabonne (1988).

En plus de ces données rappelons l'existence de nombreuses données minéralogiques dans Dubru (1986) (et qui concernent surtout les marbres à périclase-brucite et les zones externes des skarns sur dolomies), dans Van Marcke (1982) (skarns développés sur cornéennes pélitiques et/ou à silicates calciques) ainsi que dans Piette (1987) (minéraux des roches granitiques).

On trouvera ici les analyses de grenats, pyroxènes, amphiboles, épidotes, idocrases, wollastonites, scheelites, feldspaths, biotites et chlorites. Pour chaque type de minéral, on donne, en regard des tableaux d'analyse, divers éléments de localisation et de description des échantillons correspondants.

Les analyses à la microsonde ont été faites à l'Ecole des Mines de Paris (centre de Fontainebleau), à l'Université Catholique de Louvain (CAMST) et au BRGM.

ANALYSES DE GRENATS

Les analyses Cb 67 à C 43 X-4-2 proviennent de Guy (1979).

- CB 67: grenat andradite (grenatite à coeurs d'andradite, galerie 2033)
 CB 67': grenat grossularitique de la "matrice" (même échantillon que l'analyse précédente)
 C43 X 1: grenat andradite (grenatite à coeurs d'andradite, galerie 2033)
 43 X 7: grenat andradite (grenatite à coeurs d'andradite, galerie 2033)
 CB 41: grenat andradite (grenatite à coeurs d'andradite, galerie 2033)
 CB 67-3: grenat andradite (grenatite à coeurs d'andradite, galerie 2033)
 C 42-5: grenat en veine dans grenatopyroxénite, galerie 2033
 C 42-5': grenat en veine dans grenatopyroxénite, galerie 2033
 C 42-1: grenat en veine dans grenatopyroxénite, galerie 2033
 C 42-4: grenatite, galerie 2033, grenat à fibres
 C 42-2: grenatite, galerie 2033
 C 24: grenat de skarn lité, chemin de fer, en bordure du skarn sud
 SN 1-2: grenat dans pyroxénite à veines de grenat sombre, galerie 2033
 SN 1-4: grenat dans pyroxénite à veines de grenat sombre, galerie 2033
 C 83-1: skarn siliceux à minéraux géodiques, skarn nord, à proximité de la tranchée T1
 C 83: bordure de grenat, même échantillon que l'analyse précédente
 C 43 X 6: grenat de la matrice en bordure d'un grenat andraditique (ou grenat 1), galerie 2033
 C 43 X-2: grenat de la matrice, galerie 2033
 C 43 X 8: grenat à fibres en bordure d'un grenat 1, galerie 2033
 C 43 X 4 1: bordure de grenat grossularitique (grenat 2), galerie 2033
 C 43 X 4 2: bordure de grenat grossularitique, galerie 2033

	CB67	CB67'	C43X-1	43X-7	CB41	CB67-3	C42-5
NA2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.01
SiO2	36.69	36.73	35.43	35.46	36.33	35.89	36.69
FeO	23.53	21.44	25.69	26.66	27.09	30.26	15.24
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
MgO	0.00	0.02	0.14	0.13	0.11	0.14	0.01
Al2O3	4.14	6.31	1.64	1.26	1.85	0.24	10.24
MnO	1.33	1.57	0.24	0.16	0.39	0.17	3.47
CaO	30.52	30.77	32.65	32.93	31.65	30.47	31.23
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.26
TOTAL	96.21	96.84	95.85	96.69	97.44	97.20	97.16

	C42-5'	C42-1	C42-4	C42-2	C24	5N1-2	5N1-4
NA2O	0.07	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.01
SiO2	37.59	37.80	37.57	37.90	39.83	38.26	37.32
FeO	14.56	14.01	14.35	12.98	6.29	11.32	12.08
K2O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
MgO	0.03	0.02	0.00	0.00	0.12	0.01	0.03
Al2O3	11.34	12.39	12.45	12.54	17.63	14.83	13.40
MnO	2.89	4.84	3.25	3.47	0.37	2.18	3.03
CaO	31.64	31.27	31.46	31.43	35.86	32.29	31.51
CR2O3	0.03	0.09	0.10	0.00		0.09	0.00
TiO2	0.00	0.05	0.00	0.00	0.85	0.31	0.71
TOTAL	98.15	100.50	99.18	98.38	100.95	99.31	98.09

	CB3-1	CB3	C43X-6	C43X-2	C43X-8	C43X-4-1	C43X-4-2
NA2O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02
SiO2	36.99	36.64	36.64	37.13	36.46	37.20	36.88
FeO	7.64	11.21	15.14	13.24	17.44	9.40	12.35
K2O	0.02	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00
MgO	0.08	0.08	0.00	0.02	0.05	0.06	0.00
Al2O3	16.82	13.44	10.27	13.13	8.78	19.45	12.99
MnO	4.70	3.00	2.28	2.07	1.68	10.55	6.26
CaO	30.93	31.47	33.39	32.18	32.35	21.35	29.68
CR2O3	0.00	0.08	0.02	0.00	0.08	0.00	0.00
TiO2	0.85	0.81	0.04	0.00	0.00	0.10	0.15
TOTAL	98.03	96.73	97.80	97.81	96.85	98.12	98.33

GRENATS (suite)

Toutes les analyses de grenats de la page ci-contre proviennent de Guy (1979)

C43 X 4 3: bordure de grenat grossularitique, galerie 2033

C43 X 4 4: bordure de grenat grossularitique, galerie 2033

C 57 4: pyroxénite à grenats dispersés; grenat sombre englobant des pyroxènes, galerie 2185

C 57 1: pyroxénite à grenats dispersés, galerie 2185

C57 3: grenat avec calcite, pyroxénite à grenats dispersés, galerie 2185

C57 4: grenat, pyroxénite à grenats dispersés, galerie 2185; zone plus brune

C54 2: grenat bord de géode, galerie 2185 W, grenatite contre le granite

C54 2': grenat voisin du précédent (même échantillon)

C54 1: grenat (skarn nord, galerie 2185), dosage au centre du minéral

C54: grenat, skarn nord, galerie 2185

C43 1 1: grenatopyroxénite, grenat de la matrice, galerie 2033

La série C43 1 2 correspond à un échantillon, de la périphérie vers le coeur du même grenat

C43 1 2: grenatopyroxénite; périphérie de grain, galerie 2033

C43 1 2 2: grenatopyroxénite, périphérie de grain, galerie 2033

C43 1 2 3: grenatopyroxénite, périphérie de grain, galerie 2033

C43 1 2 4: grenatopyroxénite, périphérie de grain, galerie 2033

C42'3: pyroxénite à grenats sombres, galerie 2033

CB41-2: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033, grenat sombre, zone à fibre en périphérie du grenat jaune

CB41: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033

CB41': grenat de la matrice, grenatite à grenats jaunes, galerie 2033

CB67: grenat de la matrice, grenatite à grenats jaunes, galerie 2033

SN1 2033 1: pyroxénite à veines de grenat sombre, veinule de grenat clair traversant le grenat, galerie 2033

	C43X-4-3	C43X-4-4	C57-4	C57-1	C57-3	C57-4	C54-2
NA2O	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03
SiO2	36.45	36.96	36.77	37.16	37.23	37.10	37.11
FeO	20.02	12.73	16.27	12.79	11.49	12.56	12.83
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
MgO	0.01	0.00	0.05	0.01	0.00	0.02	0.00
Al2O3	7.22	12.41	9.71	13.03	13.40	12.56	12.91
MnO	2.83	2.85	4.81	4.69	5.03	4.83	3.75
CaO	29.40	32.39	30.90	30.83	30.91	30.81	31.10
CR2O3	0.04	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.04
TiO2	0.20	0.58	0.00	0.00	0.04	0.01	0.60
TOTAL	96.18	97.95	98.53	98.57	98.10	97.89	98.39

	C54-2'	C54-1	C54	C43-1-1	C43-1-2	C43-1-2-2	C43-1-2-3
NA2O	0.12	0.38	0.00	0.09	0.00	0.03	0.00
SiO2	36.71	36.51	37.78	37.01	36.95	36.69	36.68
FeO	13.40	8.83	9.96	13.57	5.89	12.01	16.03
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00
MgO	0.07	0.21	0.06	0.07	0.01	0.05	0.03
Al2O3	11.95	15.13	14.97	12.06	19.12	12.69	9.21
MnO	3.23	3.08	2.99	1.81	15.54	3.98	3.01
CaO	31.45	31.41	31.81	31.43	20.74	30.27	31.71
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.01	0.03
TiO2	0.53	0.47	0.31	0.32	0.06	0.20	0.13
TOTAL	97.46	96.02	97.88	96.50	98.35	95.93	96.83

	C43-1-2-4	C42'-3	CB41-2	CB41	CB41'	CB67	SN12033-1
NA2O	0.05	0.00	0.05	0.02	0.00	0.00	0.02
SiO2	36.66	37.66	36.92	37.31	37.11	36.95	37.54
FeO	15.13	8.65	11.01	12.45	17.25	23.03	8.49
K2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.03	0.02	0.02	0.02	0.04	0.01
Al2O3	10.69	15.22	14.28	13.37	9.78	7.58	16.55
MnO	5.04	2.37	2.53	0.30	2.81	1.89	6.56
CaO	29.03	32.23	32.06	31.66	30.05	29.11	29.20
CR2O3	0.08	0.05	0.05	0.00	0.00	0.00	0.06
TiO2	0.02	0.43	0.06	0.33	0.17	0.00	0.14
TOTAL	96.70	96.64	96.99	95.46	97.19	98.60	98.57

GRENATS (suite)

Les analyses de grenats de cette page proviennent de Le Guyader (1982)

- CF28: grenat brun clair, skarn à wollastonite, chemin de fer
CF28: grenat brun clair, skarn à wollastonite, chemin de fer
CF28: grenat brun clair, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E1: grenat brun biréfringent, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E2: grenat brun biréfringent, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E3: grenat brun biréfringent, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E4: grenat jaune altéré, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E5: grenat jaune altéré, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28E6: grenat jaune altéré, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28B1: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28B2: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28B4: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28B5: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28B6: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F1: grenat jaune, bordure externe, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F2: grenat jaune, bordure interne, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F3: grenat jaune, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F4: grenat jaune, "diverticule", skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F5: grenat jaune, bord, skarn à wollastonite, chemin de fer
SCF28F6: grenat jaune, centre, skarn à wollastonite, chemin de fer

	CF28	CF28	CF28	SCF28E-1	SCF28E-2	SCF28E-3	SCF28E-4
NA2O	0.08	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	36.32	36.25	36.64	38.87	38.68	38.50	36.30
FEO	18.37	18.32	18.39	4.42	3.96	4.30	20.41
K2O	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MGO	0.00	0.00	0.00	0.07	0.04	0.02	0.00
AL2O3	8.01	8.00	8.17	19.86	19.87	19.98	6.78
MNO	0.54	0.57	0.59	1.13	1.20	1.13	0.77
CAO	34.22	34.51	34.50	35.62	35.58	35.37	34.35
CR2O3	0.45	0.00	0.48	0.02	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.16	0.09	0.13	0.05	0.02	0.07	0.10
TOTAL	98.16	97.93	98.90	100.04	99.35	99.37	98.71

	SCF28E-5	SCF28E-6	SCF28B-1	SCF28B-2	SCF28B-4	SCF28B-5	SCF28B-6
--	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00
SiO2	36.74	35.97	35.66	35.70	35.51	35.87	35.66
FEO	13.27	21.44	20.67	21.35	22.40	22.18	21.89
K2O	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
MGO	0.00	0.17	0.01	0.07	0.00	0.00	0.03
AL2O3	12.80	6.07	6.12	5.84	4.79	5.29	5.18
MNO	1.21	0.63	0.56	0.58	0.59	0.56	0.58
CAO	34.12	35.88	34.24	33.92	33.67	33.88	33.87
CR2O3	0.00	0.01	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO2	0.10	0.13	0.07	0.11	0.07	0.07	0.02
TOTAL	98.24	100.30	97.56	97.59	97.03	98.08	97.23

	SCF28F-1	SCF28F-2	SCF28F-3	SCF28F-4	SCF28F-5	SCF28F-6
--	----------	----------	----------	----------	----------	----------

NA2O	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO2	35.85	35.71	35.91	36.52	36.00	35.90
FEO	21.21	20.46	20.43	15.12	20.01	20.22
K2O	0.00	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12
AL2O3	5.44	6.18	6.24	10.46	6.34	6.22
MNO	0.43	0.50	0.52	0.64	0.60	0.46
CAO	33.98	34.34	34.21	34.93	34.35	34.69
CR2O3	0.02	0.01	0.08	0.00	0.00	0.06
TiO2	0.07	0.08	0.06	0.14	0.06	0.11
TOTAL	97.00	97.35	97.47	97.81	97.38	97.79

GRENATS (suite)

Les analyses de grenats de cette page proviennent de G. Le Loc'h (1982), sur des lames fournies par B. Guy.

- GAL53: lame 42, grenat brun, galerie 2033
 GAL55: lame 42, grenat brun, galerie 2033
 GAL59: lame 42', grenat brun, galerie 2033
 GAL64: lame 43X, grenat brun, galerie 2033
 GAL65: lame 43X, grenat brun, galerie 2033
 GAL27: lame 83; grenat orangé anisotrope, skarn nord, tranchée T1
 GAL49: lame 54; grenat brun, galerie 2185
 GAL27: lame 83, grenat brun, skarn nord, tranchée T1
 GAL33: lame 1063, grenats bruns, skarn de Fra Joan
 GAL34: lame 1063, grenats bruns, skarn de Fra Joan
 GAL36: lame 1063, grenats bruns, skarn de Fra Joan
 GAL37: lame 1063, grenats bruns, skarn de Fra Joan
 GAL38: lame 1063, grenats bruns, skarn de Fra Joan
 GAL39: lame 1063, grenats jaunes isolés, skarn de Fra Joan
 GAL48: lame 2033 sn1, grenat brun, galerie 2033
 GAL40: lame ser 500 sn1a, grenat brun, skarn de Fra Joan
 GAL41: lame ser 500 sn1a, coeur jaune, skarn de Fra Joan
 GAL42: lame ser 500 sn1a, coeur jaune, skarn de Fra Joan
 GAL60: lame ser 500 sn1b, coeur jaune, skarn de Fra Joan
 GAL61: lame ser 500 sn1b, coeur jaune, skarn de Fra Joan
 GAL1: lame 450 (points GAL1 à GAL14) grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun

	GAL53	GAL55	GAL59	GAL64	GAL65	GAL27	GAL49
SI02	36.48	36.62	35.97	35.33	35.31	36.97	36.23
TI02	0.05	0.05	0.34	0.01	0.19	1.21	0.02
AL203	12.53	11.90	12.23	2.68	10.37	16.13	15.01
CR203	0.09	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.00
FEO	13.73	14.48	13.48	24.75	17.84	9.60	11.12
MNO	2.40	2.51	4.30	0.27	2.99	2.68	4.17
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00
CAO	33.40	33.18	31.53	34.01	31.31	33.57	31.90
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	98.70	98.74	97.92	97.05	98.12	100.16	98.45

	GAL27	GAL33	GAL34	GAL36	GAL37	GAL38	GAL39
SI02	36.97	36.01	35.95	35.92	35.82	36.04	35.52
TI02	1.21	0.05	0.04	0.03	0.03	0.06	0.00
AL203	16.13	6.13	5.28	4.98	5.15	4.53	0.48
CR203	0.00	0.00	0.04	0.01	0.06	0.05	0.00
FEO	9.60	21.60	22.49	22.64	22.89	23.37	27.69
MNO	2.68	1.26	1.07	1.16	1.04	0.74	0.42
MGO	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.04
CAO	33.57	33.44	33.75	33.52	33.79	33.81	33.89
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
K2O	0.00	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.16	98.50	98.63	98.34	98.78	98.65	98.04

	GAL48	GAL40	GAL41	GAL42	GAL60	GAL61	GAL1
SI02	36.89	36.19	35.65	35.32	35.31	35.86	35.90
TI02	0.30	0.09	0.04	0.03	0.05	0.00	0.05
AL203	12.96	9.90	1.34	1.01	2.53	3.20	6.18
CR203	0.02	0.00	0.02	0.08	0.00	0.03	0.00
FEO	13.86	17.79	26.78	26.73	25.36	24.59	22.47
MNO	1.86	1.49	0.25	0.56	0.24	0.60	1.53
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	33.65	33.40	34.20	33.72	34.14	33.64	32.24
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
TOTAL	99.54	98.86	98.28	97.45	97.65	97.92	98.37

GRENATS (suite)

Les analyses de grenats de cette page proviennent de G. Le Loc'h (1982)

- GAL2: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL3: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL4: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL5: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL6: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL7: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL8: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL9: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL10: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat jaune
GAL11: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat jaune
GAL12: grenatite à deux grenats, col 2203, grenat jaune
GAL13: lame 450; grenatite à deux grenats, col 2203, grenat brun
GAL14: lame 450; grenatite à deux grenats, col 2203, grenat jaune
GAL17: lame 507-1; skarn à deux grenats de Fra Joan, grenat jaune isolé
GAL18: lame 507-1; skarn à deux grenats de Fra Joan, grenat jaune isolé
GAL19: lame 507-2; skarn de Fra Joan, grenat jaune isolé
GAL20: lame 507-2; skarn de Fra Joan, grenat jaune isolé
GAL21: lame 507-2; skarn de Fra Joan, tache plus orangée dans grenat jaune
GAL22: lame 507-2; skarn de Fra Joan, tache plus orangée dans grenat jaune
GAL24: lame 507-3; skarn de Fra Joan, grenat brun
GAL25: lame 507-3; skarn de Fra Joan, grenat brun

	GAL2	GAL3	GAL4	GAL5	GAL6	GAL7	GAL8
SIO2	36.15	36.13	36.01	35.94	36.02	35.72	35.39
TIO2	0.04	0.06	0.07	0.02	0.04	0.06	0.04
AL2O3	6.33	5.99	6.39	5.50	5.60	3.82	3.96
CR2O3	0.01	0.04	0.03	0.03	0.00	0.00	0.00
FEO	22.22	22.51	21.66	23.55	23.03	25.02	24.44
MNO	1.60	1.44	1.32	1.23	1.28	2.37	2.65
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	32.41	31.92	32.38	32.42	32.04	31.11	30.82
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27
K2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02
TOTAL	98.76	98.10	97.86	98.69	98.01	98.12	97.59

	GAL9	GAL10	GAL11	GAL12	GAL13	GAL14	GAL17
SIO2	36.03	35.69	35.67	35.57	36.48	35.58	35.38
TIO2	0.02	0.03	0.02	0.07	0.16	0.06	0.02
AL2O3	3.94	0.31	0.44	0.28	9.10	0.71	1.43
CR2O3	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02
FEO	24.45	28.07	27.49	27.62	18.78	27.28	27.02
MNO	0.83	0.41	0.30	0.39	1.29	0.37	0.55
MGO	0.00	0.00	0.02	0.36	0.00	0.03	0.00
CAO	32.81	33.50	33.81	33.92	33.23	33.72	33.36
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
TOTAL	98.08	98.02	97.75	98.21	99.07	97.76	97.78

	GAL18	GAL19	GAL20	GAL21	GAL22	GAL24	GAL25
SIO2	35.81	36.41	36.34	36.60	36.37	36.89	36.77
TIO2	0.04	0.09	0.05	0.00	0.05	0.18	0.58
AL2O3	2.68	9.47	6.09	13.38	7.58	11.95	9.91
CR2O3	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.01
FEO	25.35	17.39	21.16	14.02	19.58	14.46	16.55
MNO	0.53	2.68	1.18	2.56	1.47	3.26	0.98
MGO	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
CAO	33.25	32.39	33.50	32.48	33.29	32.99	34.78
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.02	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01
TOTAL	97.77	98.46	98.41	99.06	98.34	99.73	99.60

GRENATS (suite)

Les analyses GAL28 à GAL38 proviennent de Le Loc'h (1982), les analyses CF7-3 à CF9-3 proviennent de C. Fabre (1980) et les deux analyses FKG02A sont issues de Kalaydjian (1983).

GAL28: lame 507-4, skarn de Fra Joan, grenat brun dans une veine
 GAL29: lame 507-4, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL30: lame 507-4, skarn de Fra Joan, grenat brun dans une veine
 GAL31: lame 507-4, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL32: lame 507-4, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL63: lame 508, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL62: lame 509, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL68: lame 510, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL43: lame 511, skarn de Fra Joan, grenat brun
 GAL50: lame 512, skarn de Fra Joan, "grenat orange anisotrope"
 GAL51: lame 512, skarn de Fra Joan, "grenat orange anisotrope"
 GAL52: lame 512, skarn de Fra Joan, "grenat orange anisotrope"
 GAL66: lame ser 500 sn2a, skarn à grenats jaunes isolés, galerie 2033
 GAL58: lame 1063, grenat brun, skarn de Fra Joan
 CF7-3: grenatite, skarn sur marbre, lentille sud, alt. 2300
 CF7-1: grenatite, skarn sur marbre, lentille sud, alt. 2300
 CF7-1: grenatite, skarn sur marbre, lentille sud, alt. 2300
 CF9-3: skarn zoné développé sur marbre, lentille sud, alt. 2300
 FKG02A: endoskarn zoné, bloc, lentille nord, bas du gisement
 FKG02A: endoskarn zoné, bloc, lentille nord, bas du gisement

	GAL28	GAL29	GAL30	GAL31	GAL32	GAL63	GAL62
SI02	34.17	35.84	36.19	36.17	35.93	36.51	36.54
TI02	0.12	0.07	0.05	0.04	0.05	0.06	0.08
AL203	8.25	7.51	9.12	6.05	5.12	12.46	10.38
CR203	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
FED	18.66	20.66	18.08	21.42	23.51	15.07	17.10
MNO	1.37	3.10	1.44	1.16	2.21	2.38	1.74
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
CA0	33.74	31.15	33.62	33.72	32.11	32.50	32.70
NA20	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00
K20	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02
TOTAL	98.32	98.39	98.50	98.57	98.94	99.15	98.60

	GAL68	GAL43	GAL50	GAL51	GAL52	GAL66	GAL38
SI02	36.56	36.66	37.78	37.27	36.89	35.28	35.74
TI02	0.10	0.10	0.04	0.00	0.08	0.06	0.03
AL203	13.76	13.88	19.22	18.99	19.94	2.07	4.29
CR203	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FED	13.06	13.16	5.83	6.26	8.31	25.59	23.26
MNO	1.78	1.70	3.95	8.14	16.31	0.38	0.90
MGO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
CA0	33.69	33.86	33.36	28.94	18.67	33.57	33.29
NA20	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00
K20	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
TOTAL	98.97	99.40	100.32	99.60	100.23	96.98	97.52

	CF7-3	CF7-1	CF7-1	CF9-3	FKG02A	FKG02A
SI02	37.73	38.62	38.44	38.87	37.87	36.94
TI02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.41	0.56
AL203	15.47	14.30	16.27	17.26	18.48	16.83
CR203	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
FED	8.05	7.92	7.34	6.56	9.68	11.44
MNO	3.77	3.99	4.75	3.22	15.58	15.23
MGO	0.00	0.00	0.13	0.00	0.22	0.21
CA0	33.71	33.59	32.95	34.41	18.60	18.78
NA20	0.02	0.00	0.03	0.01	0.01	0.04
K20	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
TOTAL	98.78	98.43	99.93	100.35	100.86	100.03

GRENATS (suite)

Les trois analyses ci-contre proviennent de Pagis (1979).

GPAG31: skarns sur cornéenne calcique, skarn sud, chemin de fer

GPAG8: "skarnoides intermédiaires", chemin de fer

GPAG24: "skarnoides intermédiaires", chemin de fer

GRENATS (suite)

Les cinq analyses de grenat imprimées ci-contre ont été obtenues récemment sur un échantillon procuré par M. Dubru (d'où son nom CBMD) et ramassé dans des skarns de la crête de Fra Joan. L'échantillon montre de beaux grenats bruns clair se terminant par des couronnes dont la couleur tire sur le jaune, ce qui pouvait paraître intrigant. Les analyses montrent que ces grenats appartiennent au groupe III des grenats tardifs.

	GPAG31	GPAG8	GAPG24
SIO2	38.16	38.73	38.55
TIO2	0.00	0.00	1.25
AL2O3	15.95	15.01	15.53
CR2O3	0.00	0.00	0.04
FEO	9.33	5.16	9.69
MNO	0.58	5.25	2.39
MGO	0.10	0.03	0.07
CAO	34.79	33.55	33.16
NA2O	0.00	0.00	0.04
K2O	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.91	100.73	100.72

	C1 55	C6 56	C7 57	C2 58	C4 59
NA2O	0.00	0.00	0.03	0.00	0.02
MGO	0.02	0.02	0.01	0.00	0.03
SIO2	37.69	37.92	36.76	37.79	37.57
AL2O3	15.79	16.44	16.35	15.23	15.16
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
CAO	33.54	33.09	32.93	33.30	33.29
TIO2	0.18	0.09	1.13	0.17	0.99
CR2O3	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00
MNO	2.85	1.79	1.92	1.79	3.06
FEO	9.64	8.98	7.35	9.77	8.18
NIO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.71	98.34	96.51	98.08	98.33

GRENATS (suite)

Les analyses de cette page proviennent de données inédites aimablement communiquées par E. Baetens.

- 516: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 517: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 520: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 521: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 523: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 524: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 525: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 527: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 528: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 529: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 532: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 533: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 534: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 540: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 541: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 542: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 546: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 547: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 548: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 550: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 555: lame Tu6, "skarnoide", skarn de Turun

	516	517	520	521	523	524	525
SIO2	36.94	37.37	38.03	37.62	36.33	37.05	37.61
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	13.47	13.75	15.72	15.83	8.83	13.96	16.42
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	12.88	12.21	9.57	9.51	18.79	12.28	9.57
FEO	1.77	1.89	2.09	2.21	1.32	1.23	2.05
MNO	1.84	1.79	1.76	1.88	3.83	1.73	1.85
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	32.97	32.67	32.99	32.93	30.31	33.48	33.06
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.85	0.44	0.34	0.66	0.29	0.74	0.66
TOTAL	100.72	100.12	100.50	100.64	99.70	100.47	101.22

	527	528	529	532	533	534	540
SIO2	37.28	37.42	37.83	37.25	37.15	37.82	36.68
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	14.37	18.98	15.64	14.05	14.37	15.28	18.66
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	11.38	4.25	9.71	11.79	11.56	10.33	4.53
FEO	2.22	3.01	1.99	1.30	1.66	1.84	2.24
MNO	2.18	12.09	1.79	1.78	1.85	1.44	12.15
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	32.24	23.90	33.08	33.19	33.14	33.53	24.22
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.58	0.56	0.48	0.54	0.79	0.52	0.86
TOTAL	100.25	100.21	100.52	99.90	100.52	100.76	99.34

	541	542	546	547	548	550	555
SIO2	37.25	37.19	37.34	36.97	36.85	37.50	36.92
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	18.70	18.60	19.71	19.48	18.44	20.56	20.46
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	4.61	4.53	3.11	3.45	4.92	2.09	2.32
FEO	2.05	1.90	2.26	1.83	1.83	1.99	2.03
MNO	10.95	10.38	10.20	11.13	10.00	8.74	10.47
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	25.48	25.79	25.97	25.54	26.29	27.68	26.35
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.62	0.49	0.61	0.82	0.79	0.73	1.13
TOTAL	99.66	98.88	99.20	99.22	99.12	99.29	99.68

GRENATS (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 557: lame Tu6, "skarnoide", skarn de Turun
- 566: lame Tu4, skarn de Turun
- 567: lame Tu4, skarn de Turun
- 457: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 458: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 459: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 427: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 428: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 433: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 435: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 442: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 447: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 449: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 450: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 454: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 455: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 456: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 395: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 396: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 397: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 398: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun

	557	566	567	457	458	459	427
SiO2	36.52	37.05	37.29	37.06	37.05	36.77	37.25
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	19.66	12.38	12.52	19.15	19.03	19.90	15.09
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	4.63	14.28	14.09	4.53	4.58	3.24	10.41
FeO	2.20	1.60	1.54	1.44	2.53	2.64	1.59
MnO	11.15	1.60	1.67	11.38	11.56	11.54	2.93
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	25.14	32.97	32.98	26.25	25.12	25.08	32.32
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.02	0.58	0.45	1.15	1.06	1.25	0.71
TOTAL	100.32	100.46	100.54	100.96	100.93	100.42	100.30

	428	433	435	442	447	449	450
SiO2	36.82	35.62	36.95	36.83	37.88	36.62	36.50
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	14.82	6.10	14.19	13.30	17.31	13.81	13.82
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	11.02	22.91	11.94	13.03	7.54	12.31	12.22
FeO	1.51	1.74	1.50	1.21	1.52	0.84	0.78
MnO	1.85	3.77	2.05	1.84	1.73	3.90	3.95
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	33.43	29.86	33.22	33.28	33.97	32.03	31.95
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.09	0.61	0.98	0.84	0.75	1.02	1.04
TOTAL	100.54	100.61	100.83	100.33	100.70	100.53	100.26

	454	455	456	395	396	397	398
SiO2	36.75	37.12	36.63	35.19	35.30	35.50	35.53
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00
Al2O3	19.49	18.30	17.66	3.94	3.14	4.71	2.87
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	3.72	5.78	6.29	26.00	27.48	25.21	27.88
FeO	2.33	1.41	3.21	0.00	0.00	0.16	0.00
MnO	11.31	10.22	13.57	1.97	1.74	2.36	1.61
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
CaO	25.32	27.10	22.54	32.24	31.96	31.96	32.33
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.05	0.13	0.08	0.13
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.15	1.05	1.02	0.68	0.55	0.69	0.50
TOTAL	100.07	100.98	100.92	100.09	100.30	100.73	100.85

GRENATS (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 399: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 400: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 401: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 402: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 403: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 404: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 405: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 406: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 407: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 408: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 409: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 410: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 414: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 415: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 425: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 426: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 603: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 605: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 606: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 607: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun

	399	400	401	402	403	404	405
SiO2	34.93	34.56	35.69	35.51	35.48	34.91	35.73
TiO2	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	2.74	2.56	5.15	5.90	4.55	1.13	6.10
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	27.77	27.73	24.54	23.33	25.29	29.95	23.31
FeO	0.00	0.00	0.00	0.36	0.50	0.00	0.00
MnO	1.74	1.55	1.94	3.10	2.85	2.77	3.45
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
CaO	32.11	31.69	32.19	31.23	31.38	31.24	31.08
Na2O	0.30	0.92	0.17	0.06	0.01	0.00	0.13
K2O	0.86	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O		1.36	0.54	0.67	0.64	0.54	0.59
TOTAL	100.45	100.74	100.22	100.20	100.73	100.54	100.39

	406	407	408	409	410	414	415
SiO2	36.14	35.13	35.10	35.62	35.77	35.09	35.09
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	6.28	1.80	2.40	4.87	6.71	1.19	2.25
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	22.90	29.05	28.17	24.71	22.09	29.84	28.50
FeO	0.45	0.31	0.39	0.16	0.18	0.21	0.45
MnO	2.36	1.89	2.11	2.28	2.96	1.62	1.46
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	32.26	31.83	31.67	32.13	31.87	31.95	32.24
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.48	0.50	0.57	0.53	0.62	0.42	0.63
TOTAL	100.87	100.51	100.41	100.30	100.20	100.32	100.62

	425	426	603	605	606	607
SiO2	36.85	37.13	37.99	37.36	37.99	37.94
TiO2	0.00	0.00	0.04	0.07	0.09	0.06
Al2O3	14.45	14.85	15.11	14.23	17.36	16.34
Cr2O3	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00
Fe2O3	11.22	10.77	10.44	11.63	7.80	8.73
FeO	1.53	1.50	1.81	1.79	2.49	2.08
MnO	2.79	2.72	2.35	1.77	2.22	2.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.11	0.02
CaO	32.28	32.53	32.83	33.13	33.25	33.11
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.82	0.77	0.39	0.68	1.03	0.57
TOTAL	99.94	100.27	100.99	100.72	102.34	100.85

GRENATS (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E.Baetens.

- 609: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 610: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 612: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 613: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 615: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 616: lame Tu13, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 617: lame sk391, skarn de La Preste
- 618: lame sk391, skarn de La Preste
- 621: lame sk391, skarn de La Preste
- 622: lame sk391, skarn de La Preste
- 625: lame P9, skarn de La Preste
- 627: lame P9, skarn de La Preste
- 629: lame P9, skarn de La Preste
- 630: lame P9, skarn de La Preste
- 632: lame sk31, skarn de La Preste
- 635: lame sk31, skarn de La Preste
- 641: lame sk23, skarn de La Preste
- 642: lame sk23, skarn de La Preste
- 644: lame sk23, skarn de La Preste
- 651: lame sk23, skarn de La Preste
- 658: lame sk23, skarn de La Preste

	609	610	612	613	615	616	617
SI02	37.67	37.92	37.93	38.03	37.49	37.54	37.77
TI02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	19.79	19.56	20.81	20.34	19.84	19.62	15.90
CR203	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
FE203	3.43	3.83	1.94	2.67	3.64	3.71	9.27
FEO	1.74	1.66	2.33	1.62	1.56	1.55	2.18
MNO	10.27	9.54	10.95	9.01	8.94	10.40	2.88
MGO	0.03	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
CAO	26.83	27.54	25.96	27.99	28.25	26.85	32.02
NA2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.75	0.63	0.66	0.57	1.02	0.81	0.48
TOTAL	100.55	100.72	100.63	100.23	100.77	100.48	100.50

	618	621	622	625	627	629	630
SI02	39.97	37.89	37.42	37.88	37.44	37.23	37.68
TI02	0.00	0.00	0.04	0.19	0.15	0.20	0.18
AL203	10.75	14.52	14.77	18.25	18.09	15.47	18.50
CR203	0.00	0.07	0.07	0.02	0.02	0.09	0.00
FE203	16.44	11.08	10.84	5.75	5.76	9.37	5.01
FEO	1.16	2.13	1.19	2.61	3.12	2.28	3.68
MNO	3.29	3.14	2.71	2.35	4.63	4.07	5.18
MGO	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04	0.00
CAO	31.56	31.56	32.91	32.79	30.27	31.00	29.33
NA2O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.00	0.00	0.66	0.81	0.85	0.74	0.65
TOTAL	103.17	100.41	100.61	100.68	100.33	100.51	100.21

	632	635	641	642	644	651	658
SI02	38.06	37.80	37.34	38.05	37.64	38.39	37.54
TI02	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00	0.17	0.28
AL203	19.24	19.07	20.43	19.35	20.24	17.53	20.14
CR203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
FE203	4.59	4.82	1.79	4.59	2.71	6.78	2.29
FEO	2.14	2.06	5.99	1.78	4.77	3.64	6.88
MNO	4.93	4.89	10.12	3.32	10.31	3.64	9.87
MGO	0.00	0.00	0.09	0.00	0.06	0.05	0.00
CAO	31.02	31.08	23.71	32.75	24.31	30.80	23.25
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	0.68	0.82	0.92	0.81	0.73	0.42	0.77
TOTAL	100.66	100.54	100.71	100.65	100.77	101.46	101.02

GRENATS (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E.Baetens.

1P4: lame P4, skarn de La Preste
2P4: lame P4, skarn de La Preste
5P4: lame P4, skarn de La Preste
6P4: lame P4, skarn de La Preste
7P4: lame P4, skarn de La Preste
8P4: lame P4, skarn de La Preste
9P4: lame P4, skarn de La Preste
10P4: lame P4, skarn de La Preste
11SK39: lame sk39, skarn de La Preste
12SK39: lame sk39, skarn de La Preste
13SK39: lame sk39, skarn de La Preste
14SK39: lame sk39, skarn de La Preste
15SK39: lame sk39, skarn de La Preste
16SK39: lame sk39, skarn de La Preste
27SK56: lame sk56, skarn de La Preste
43SK32: lame sk32, skarn de La Preste
42SK32: lame sk32, skarn de La Preste
34SK51: lame sk51, skarn de La Preste
35SK51: lame sk51, skarn de La Preste
30SK56: lame sk56, skarn de La Preste
29SK56: lame sk56, skarn de La Preste

	1P4	2P4	5P4	6P4	7P4	8P4	9P4
SIO2	37.89	38.44	37.24	37.13	37.22	37.31	37.51
TIO2	0.13	0.10	0.05	0.00	0.49	0.13	0.00
AL2O3	21.34	21.70	20.50	20.90	20.70	20.84	21.12
CR2O3	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	1.65	1.35	2.45	2.62	1.78	2.39	2.35
FEO	1.56	2.02	1.17	1.12	1.81	1.39	1.25
MNO	4.02	4.03	2.78	2.80	2.53	2.57	2.88
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	32.92	32.77	34.17	34.16	34.01	34.19	34.08
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.19	1.02	1.60	1.67	1.50	1.54	1.49
TOTAL	100.70	101.43	100.03	100.40	100.04	100.38	100.68

	10P4	115K39	125K39	135K39	145K39	155K39	165K39
SIO2	37.66	37.46	37.39	37.98	38.32	37.76	36.79
TIO2	0.00	0.64	0.50	0.04	0.00	0.05	0.03
AL2O3	21.77	17.88	18.59	17.69	17.79	16.10	11.36
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
FE2O3	2.00	4.64	3.84	6.93	6.77	8.93	15.59
FEO	1.49	4.39	5.41	1.64	1.67	1.47	1.63
MNO	3.30	8.33	10.01	2.05	2.07	2.55	3.28
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	33.69	26.16	23.99	33.69	33.55	32.96	31.58
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.45	0.50	0.57	0.72	0.47	0.55	0.65
TOTAL	101.36	100.00	100.30	100.74	100.64	100.38	100.91

	275K56	435K32	425K32	345K51	335K51	305K56	295K56
SIO2	37.38	38.09	36.99	36.35	36.46	37.33	37.72
TIO2	0.46	0.14	0.06	1.71	1.38	0.37	0.37
AL2O3	19.07	17.06	15.19	16.41	16.70	19.32	19.17
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	3.93	7.43	10.24	4.13	4.45	3.02	3.65
FEO	2.90	2.34	1.74	0.00	0.00	4.68	3.43
MNO	3.77	1.71	2.75	0.36	0.39	8.12	7.18
MGO	0.00	0.00	0.00	2.10	2.06	0.00	0.00
CAO	31.65	33.19	32.50	35.54	35.45	26.04	28.17
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O	1.08	0.46	0.94	1.68	1.69	0.65	0.69
TOTAL	100.24	100.42	100.41	98.28	98.64	99.53	100.38

PYROXENES

Les analyses de cette page prviennent de Guy (1979).

- C42-3: grenatopyroxénite, galerie 2033
 C42-3': grenatopyroxénite, galerie 2033
 CB67: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033 E
 CB67': grenatite à grenats jaunes, galerie 2033 E
 C24: skarn sur cornéenne calcique, skarn sud, chemin de fer
 SN1-5: pyroxénite à veines de grenat sombre, galerie 2033
 SN3: pyroxénite à veines de grenat sombre, galerie 2033
 CB48-1: dolomie veinée, diopside au centre d'une veinule, galerie 2033
 CB72-4: diopsidite, galerie 2033
 CB72-3: diopsidite, galerie 2033
 C83-3: skarn géodique, skarn nord, en bordure du granite, à proximité de la tranchée T1
 C43X1: grenatopyroxénite à deux grenats, galerie 2033
 C43X1': grenatopyroxénite à deux grenats, galerie 2033
 C43X5: grenatopyroxénite à deux grenats, galerie 2033
 C42'1: pyroxénite à veines de grenat, galerie 2033
 CB41.4: grenatite à grenats jaunes dispersés, galerie 2033
 NT5: diopsidite, chemin de fer, skarns intermédiaires
 NT3: diopsidite, chemin de fer, skarns intermédiaires
 NT3': diopsidite, chemin de fer, skarns intermédiaires
 NT2: diopsidite, chemin de fer, skarns intermédiaires
 NT2': diopsidite, chemin de fer, skarns intermédiaires

	C42.3	C42.3'	CB67	CB67'	C24	SN1.5	SN.3
NA20	.08	.08	.06	.05	.13	.08	.19
SIO2	52.47	52.19	52.34	52.1	53.45	52.4	51.79
FEO	11.55	11.76	13.17	10.05	8.27	10.97	10.43
K2O	0	.03	.04	0	.07	.03	.02
MGO	8.81	8.52	8.43	9.05	12.75	9.59	10.05
AL2O3	.25	.15	.2	0	.61	.19	.48
MNO	5.15	5.23	5.24	4.98	.54	3.4	2.84
CAO	23.49	23.77	21.25	23.97	24.38	24.2	22.88
CR2O3	0	.1	0	0	.06	0	0
TIO2	0	0	0	0	.06	0	0
TOTAL	101.8	101.83	100.73	100.2	100.32	100.86	98.68

	CB48.1	CB72.4	CB72.3	CB3.3	C43X1	C43X1'	C43X5
NA20	0	.02	0	.09	.04	0	.09
SIO2	53.35	54.26	54.56	51.78	54.24	52.8	51.67
FEO	3.7	1.6	.71	9.03	3.16	4.22	9.85
K2O	0	.03	0	0	0	0	0
MGO	14.85	17.57	18.1	10.51	15.82	15.03	9.7
AL2O3	.23	.29	.08	.18	.02	.04	.15
MNO	1.61	.31	.32	3.4	.82	1.63	3.74
CAO	23.7	25.35	25.03	22.7	25.2	24.82	23.68
CR2O3	0	0	0	.01	.02	0	0
TIO2	0	0	0	.02	0	0	0
TOTAL	97.44	99.43	98.8	97.72	99.32	98.54	98.88

	C42'1	CB41.4	NT5	NT3	NT3'	NT2	NT2'
NA20	.1	.02	.01	.05	.09	0	.01
SIO2	51.97	50.77	53.44	53.52	53.93	53.53	54.39
FEO	9.2	14.48	3.4	3.31	5.71	3.8	1.13
K2O	0	0	.03	0	.05	0	0
MGO	10.37	7.13	15.01	15.85	16.91	15.2	17.54
AL2O3	.14	.29	.04	.27	.48	.07	.09
MNO	4.72	3.18	2.33	.94	1.73	2.04	.33
CAO	23.26	22.75	24.11	24.86	19.36	24.35	24.94
CR2O3	.05	0	0	0	0	0	0
TIO2	0	0	0	0	0	.02	0
TOTAL	99.81	98.62	98.37	98.8	98.26	99.01	98.43

PYROXENES (suite)

Les analyses CF7.3 à CF20.2 proviennent de C. Fabre (1980) et les analyses GAL23 à GAL57 proviennent de G. Le Loc'h (1982).

- CF7.3: grenatite, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF7.1: grenatite, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF7.2: grenatite, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF9.3: skarn zoné, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF9.2: skarn zoné, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF9.2': skarn zoné, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF9.1: skarn zoné, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF20.3A: niveau noir, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF20.3B: niveau noir, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF20.1: niveau noir, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 CF20.2: niveau noir, skarn sur marbre, skarn sud, alt. 2300 m
 GAL23: lame 507-3, skarn à deux grenats, vallon Fra Joan
 GAL44: lame 511, skarn à deux grenats, vallon Fra Joan
 GAL45: lame 511, skarn à deux grenats, vallon Fra Joan
 GAL46: lame 511, skarn à deux grenats, vallon Fra Joan
 GAL67: lame Ser. 500 sn2a, skarn à deux grenats, vallon Fra Joan
 GAL15: lame 40, grenatopyroxénite, galerie 2033
 GAL16: lame 40, grenatopyroxénite, galerie 2033
 GAL54: lame 42, grenatopyroxénite, galerie 2033
 GAL56: lame 42, grenatopyroxénite, galerie 2033
 GAL57: lame 42', grenatopyroxénite, galerie 2033

	CF7.3	CF7.1	CF7.2	CF9.3	CF9.2	CF9.2'	CF9.1
NAZ0	.23	.1	.2	.05	0	.07	.01
SIO2	51.59	52.25	50.91	51.8	52.09	51.98	52.45
FEO	11.73	11.63	10.87	11.44	10.98	10.87	11.06
K2O	.02	0	.05	0	.02	.01	0
MGO	7.37	7.68	7.87	7.89	7.01	7.29	7.56
AL2O3	.22	.25	.08	.15	.05	.15	.13
MNO	4.61	4.41	4.55	3.55	6.05	4.96	4.62
CAO	24.39	24.11	24.31	24.31	24.61	24.92	24.54
CR2O3	0	0	0	0	0	.04	0
TIO2	.02	.01	0	.03	0	0	0
TOTAL	100.18	100.44	98.84	99.22	100.81	100.29	100.37

	CF20.3A	CF20.3B	CF20.1	CF20.2	GAL23	GAL44	GAL45
NAZ0	.11	.01	.03	.07	.22	.14	.03
SIO2	50.38	49.06	49.15	52.05	48.75	49.62	49.16
FEO	8.56	.37	5.72	7.19	21.27	15.19	16.87
K2O	.01	.03	.02	0	.05	0	.03
MGO	6.43	.04	4.42	7.36	2.73	7.13	4.44
AL2O3	.25	0	.09	.07	.14	.28	.1
MNO	8.66	26.64	13.91	8.2	3.6	2.29	4.89
CAO	24.25	.22	23.59	24.5	22.77	23.95	23.73
CR2O3	.03	.03	0	0	0	0	.03
TIO2	0	.02	0	.05	.01	.01	.08
TOTAL	98.68	98.2	96.93	99.49	99.54	98.61	99.36

	GAL46	GAL67	GAL15	GAL16	GAL54	GAL56	GAL57
NAZ0	0	.08	0	.03	.24	.06	.05
SIO2	48.77	52.28	50.35	50.28	50.57	50.14	50.35
FEO	.20	5.22	10.75	11.78	12.04	11.09	10.72
K2O	0	.03	0	.01	0	.02	0
MGO	3.52	13.77	7.01	6.92	7.67	7.39	8.54
AL2O3	.17	.04	.03	.09	.07	.08	.12
MNO	3.19	1.96	7.07	6.3	5.03	6.07	4.57
CAO	23.76	25.55	23.7	23.79	24.14	23.98	24.3
CR2O3	.04	0	.06	.03	0	.01	.04
TIO2	.08	.03	.07	.06	.05	.04	.06
TOTAL	99.53	98.96	99.04	99.29	99.81	98.88	98.75

PYROXENES (suite)

Les analyses GAL35 et GAL47 proviennent de G. Le Loc'h (1982), l'analyse FKG03 de F. Kalaydjian (1983), l'analyse CPX24 de G. Pagis (1979), et les analyses CF28 à SCF28B9 de R. Le Guyader (1982).

GAL35: lame 1063. skarn à deux grenats, vallon de Fra Joan

GAL47: lame 2033 sn1, grenatopyroxénite, galerie 2033

FKG03: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), skarn nord, bloc, bas du gisement

CPX24: skarn lité. "skarnoides intermédiaires", chemin de fer

CF28: skarn à wollastonite, chemin de fer

CF28: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B1: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B2: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B3: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B4: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B5: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B6: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B7: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B8: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B9: skarn à wollastonite, chemin de fer

	GAL35	GAL47	FKG03	CPX 24	CF28	CF 28	SCF28B-1
NA2O	.24	.04	.13	.08	0	0	0
SiO2	52.64	50.97	51.6	53.13	52.46	52.49	52.8
FEO	7.13	11.14	9.23	9.83	5.75	6.87	4.66
K2O	0	.01	0	0	.01	0	.04
MGO	13.08	9.74	11.14	10.91	13.86	13.24	14.61
AL2O3	0	.17	.69	.21	.2	.22	.14
MNO	1.52	2.95	1.95	2.93	1.02	1.05	.94
CAO	25.19	24.5	22.6	23.77	25.09	25.26	25.37
CR2O3	.03	.06	0	.07		0	0
TiO2	.03	.08	.03	0	0	.04	.06
TOTAL	99.86	99.66	97.37	100.93	98.39	99.17	98.62

SCF28B-2 SCF28B-3 SCF28B-4 SCF28B-5 SCF28B-6 SCF28B-7 SCF28B-8

NA2O	0	0	0	0	0	0	0
SiO2	52.46	52.17	53.78	53.91	53.64	53.64	53.36
FEO	4.28	4.09	.63	.91	.87	.87	2.57
K2O	.03	.02	.03	.03	.02	.02	.03
MGO	14.87	14.62	18.29	17.81	17.88	17.88	15.95
AL2O3	.19	.18	.06	.25	.22	.22	.11
MNO	1.05	.98	.18	.15	.23	.23	.6
CAO	25.57	25.49	25.77	26.01	25.81	25.81	25.55
CR2O3	0	0	0	0	0	0	0
TiO2	.07	.03	0	.06	.07	.07	.02
TOTAL	98.52	97.58	98.74	99.13	98.74	98.74	98.19

SCF28B-9

NA2O	.05
SiO2	52.21
FEO	5
K2O	.04
MGO	14.04
AL2O3	.14
MNO	1.22
CAO	25.34
CR2O3	0
TiO2	.06

PYROXENES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 22SK21: lame sk21, skarn de La Preste
- 23SK21: lame sk21, skarn de La Preste
- 24SK21: lame sk21, skarn de La Preste
- 26SK21: lame sk21, skarn de La Preste
- 28SK56: lame sk56, skarn de La Preste
- 31SK51: lame sk51, skarn de La Preste
- 32SK51: lame sk51, skarn de La Preste
- 35SK51: lame sk51, skarn de La Preste
- 36SK51: lame sk51, skarn de La Preste
- 37SK51: lame sk51, skarn de La Preste
- 44SK32: lame sk32, skarn de La Preste
- 608: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 604: lame Tu11, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 619: lame sk391, skarn de La Preste
- 623: lame sk391, skarn de La Preste
- 628: lame P9, skarn de La Preste
- 631: lame P9, skarn de La Preste
- 633: lame sk31, skarn de La Preste
- 634: lame sk31, skarn de La Preste
- 634: lame sk31, skarn de La Preste
- 638: lame sk23, skarn de La Preste

	22 5K21	23 5K21	245K21	265K21	285K56	315K51	325K51
SI02	52.16	51.46	52.26	51.86	51.32	52.30	52.06
TI02	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.13	0.18	0.16	0.13	0.46	0.20	0.20
CR203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE203	0.69	1.01	1.09	1.51	1.12	0.40	1.92
FEO	7.21	8.07	7.14	7.13	11.70	8.98	6.22
MNO	4.08	4.38	3.83	3.40	2.42	2.35	3.01
MGO	10.88	9.93	10.94	11.04	8.93	11.02	11.82
CAD	24.42	24.21	24.60	24.42	23.89	24.62	24.71
NA2O	0.08	0.07	0.11	0.10	0.15	0.00	0.06
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.65	99.31	100.15	99.59	99.99	99.87	100.00
	355K51	365K51	375K51	445K32	608	604	619
SI02	54.05	53.64	53.30	51.22	49.75	49.73	50.54
TI02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.29	0.36	0.14	0.15	0.14	0.12	0.11
CR203	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02
FE203	1.86	1.29	0.69	0.36	0.68	0.46	0.67
FEO	3.09	5.51	6.82	14.45	19.02	18.90	13.89
MNO	0.23	0.33	1.22	4.06	4.89	5.01	5.09
MGO	15.89	14.57	13.28	6.75	3.46	3.31	6.25
CAD	25.53	25.23	24.98	23.78	22.66	22.88	23.36
NA2O	0.06	0.00	0.00	0.04	0.07	0.06	0.07
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	101.00	100.93	100.43	100.86	100.67	100.47	100.00
	623	628	631	633	634	636	638
SI02	49.75	50.42	50.24	49.83	49.89	50.87	51.72
TI02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.09	0.19	0.12	0.13	0.10	0.07	0.11
CR203	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
FE203	0.52	0.80	0.43	1.47	0.56	0.76	0.02
FEO	19.72	15.19	15.27	15.17	15.87	12.89	9.70
MNO	4.10	2.84	4.18	5.17	5.64	5.04	3.42
MGO	3.39	6.75	5.99	5.17	4.85	7.45	10.52
CAD	22.92	23.56	23.34	23.18	22.81	23.07	23.08
NA2O	0.05	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.06
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
TOTAL	100.60	99.75	99.57	100.18	99.76	100.15	98.70

PYROXENES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 639: lame sk23, skarn de La Preste
- 640: lame sk23, skarn de La Preste
- 643: lame sk22, skarn de La Preste
- 645: lame sk23, skarn de La Preste
- 653: lame P12, skarn de La Preste
- 654: lame P12, skarn de La Preste
- 656: lame P12, skarn de La Preste
- 659: lame P12, skarn de La Preste
- 416: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 417: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 429: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 411: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 412: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 413: lame Tu20, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 420: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 419: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 424: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 423: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 422: lame Tu14, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 430: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 431: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun

	639	640	643	645	653	654	656
SIO2	54.01	51.41	51.19	51.41	50.57	50.50	50.81
TIO2	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.11	0.13	0.22	0.11	0.10	0.17	0.15
CR2O3	0.07	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	0.59	1.64	1.28	1.10	0.84	1.28	1.41
FEO	3.79	7.00	12.50	10.91	13.59	11.99	11.35
MNO	1.11	6.94	3.25	2.61	5.08	4.65	4.89
MGO	15.34	9.23	8.62	9.55	6.39	7.28	7.67
CAO	25.09	24.04	23.09	24.12	23.55	23.63	23.65
NA2O	0.04	0.04	0.11	0.00	0.04	0.10	0.10
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.17	100.43	100.34	99.81	100.16	99.60	100.03

	659	416	417	429	411	412	413
SIO2	50.75	49.26	49.12	47.92	49.89	49.68	49.69
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	0.81	1.79	1.73	2.33	1.37	1.12	1.55
FEO	13.71	12.08	11.03	20.98	11.30	8.25	10.64
MNO	3.98	10.53	9.88	3.65	9.62	12.03	10.74
MGO	7.15	3.47	4.37	1.93	4.94	5.19	4.52
CAO	23.58	22.98	23.34	22.78	23.26	23.20	23.30
NA2O	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.11	100.23	99.47	99.59	100.38	99.47	100.44

	420	419	424	423	422	430	431
SIO2	50.00	49.52	49.64	49.76	50.08	48.83	48.84
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	1.53	2.08	1.69	1.85	1.69	1.64	2.18
FEO	13.55	16.02	15.30	14.83	14.56	14.07	12.85
MNO	6.03	3.14	4.33	3.27	3.07	9.34	9.78
MGO	5.77	5.39	5.36	6.17	6.46	3.25	3.57
CAO	23.30	23.73	23.51	23.70	23.96	22.69	22.85
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.18	99.88	99.83	99.58	99.82	99.82	100.07

PYROXENES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 432: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 433: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 436: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 438: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 439: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 440: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 441: lame Tu10, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 577: lame Tu9, roche à silicates calciques, Turun
- 578: lame Tu9, roche à silicates calciques, Turun
- 531: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 535: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 536: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 549: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 551: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 552: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 537: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 538: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 544: lame Tu7, "skarnoide", skarn de Turun
- 553: lame Tu6, "skarnoide", skarn de Turun
- 554: lame Tu6, "skarnoide", skarn de Turun

	432	433	436	438	439	440	441
SIO2	48.74	48.94	48.27	48.75	49.19	48.59	48.58
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	1.52	1.85	1.55	1.48	2.04	1.44	1.72
FEO	19.38	18.45	21.22	17.08	13.09	19.76	15.71
MNO	4.98	5.64	3.78	7.75	9.58	4.97	7.82
MGO	2.56	2.79	2.13	2.41	3.65	2.49	2.84
CAO	22.86	22.94	22.54	22.68	23.04	22.53	22.94
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.04	100.61	99.49	100.15	100.59	99.78	99.61

	577	578	531	535	536	549	551
SIO2	53.16	52.99	49.34	50.23	50.78	51.16	51.43
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.00	0.32	0.00	0.00	0.00	0.14	0.15
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	0.99	0.89	1.97	0.32	0.69	1.17	0.81
FEO	5.85	5.24	14.68	11.18	10.13	9.81	8.79
MNO	1.10	1.09	6.03	6.43	5.96	4.96	5.75
MGO	13.99	14.21	4.94	7.14	8.14	9.07	9.17
CAO	24.73	24.74	22.95	23.14	23.46	23.56	23.83
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.82	99.48	99.91	98.44	99.16	99.87	99.93

	552	537	538	544	553	554
SIO2	51.24	51.30	51.58	50.73	52.15	52.77
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.17	0.20	0.19	0.25	0.22	0.26
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	0.37	0.59	0.36	0.95	0.84	0.75
FEO	9.20	9.17	8.94	11.12	8.53	7.36
MNO	5.51	5.50	5.78	6.62	3.55	1.31
MGO	9.01	9.02	9.29	7.08	11.12	12.75
CAO	23.76	23.82	23.66	23.10	23.74	24.74
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.26	99.60	99.80	99.99	100.15	99.94

PYROXENES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 556: lame Tu6, "skarnoïde", skarn de Turun
- 560: lame Tu6, "skarnoïde", skarn de Turun
- 563: lame Tu4, skarn de Turun
- 561: lame Tu6, "skarnoïde", skarn de Turun
- 452: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 453: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 446: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 448: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 451: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 443: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 445: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 444: lame Tu5, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 569: lame Tu4, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 570: lame Tu4, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 576: lame Tu9, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 564: lame Tu4, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 565: lame Tu4, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 568: lame Tu4, grenatopyroxénite, skarn de Turun
- 518: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 530: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun
- 522: lame Tu3, grenatite, skarn de Turun

	556	560	563	561	452	453	446
SID2	52.86	53.62	51.06	52.57	49.19	48.99	48.65
TID2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10	0.11
CR203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE203	0.73	0.31	1.39	0.87	2.88	2.35	3.62
FED	7.55	6.43	12.63	7.96	10.03	15.33	10.28
MNO	1.26	0.63	2.46	1.19	8.29	6.03	7.68
MGO	12.88	14.24	8.40	12.45	5.85	4.10	6.01
CAO	24.53	24.73	24.17	24.60	23.35	23.28	22.95
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.81	99.96	100.11	99.64	99.71	100.18	99.30

	448	451	443	445	444	569	570
SID2	49.55	49.57	49.47	49.07	49.58	50.76	50.39
TID2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.00	0.10	0.12	0.12	0.13	0.00	0.00
CR203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE203	2.21	2.89	2.31	3.22	2.45	0.65	0.81
FED	10.76	10.69	16.37	13.64	13.37	15.42	15.44
MNO	8.57	7.81	3.36	5.11	5.12	2.10	2.02
MGO	5.60	6.12	5.01	5.33	6.42	7.23	7.07
CAO	23.28	22.85	23.35	23.30	22.86	23.62	23.54
NA2O	0.00	0.10	0.12	0.11	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.97	100.13	100.11	99.90	99.93	99.78	99.27

	576	564	565	568	518	530	523
SID2	53.46	50.20	50.66	50.67	49.31	49.82	50.66
TID2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00
CR203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE203	1.11	0.81	0.98	1.21	1.70	1.11	0.95
FED	5.69	16.62	15.41	15.10	17.84	12.47	13.13
MNO	1.09	2.58	2.35	2.25	3.58	7.14	5.21
MGO	14.32	6.00	6.92	7.25	4.43	5.70	7.28
CAO	24.68	23.50	23.77	23.65	23.11	23.19	22.79
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	100.35	99.71	100.09	100.13	100.20	99.43	100.02

PYROXENES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E. Baetens.

- 510: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 511: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 513: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 501: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 502: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun
- 508: lame Tui, roche à silicates calciques, skarn de Turun

	510	511	513	501	502	508
SiO2	52.55	51.83	52.63	52.24	50.58	52.41
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.00	0.36	0.47	1.42	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.77	0.58	0.00	0.52	0.00	0.31
FeO	7.72	8.49	10.27	8.63	11.98	9.58
MnO	1.69	1.55	0.76	1.67	1.93	1.94
MgO	12.45	11.88	11.63	11.81	9.29	11.35
CaO	24.37	24.00	24.06	24.28	22.85	24.12
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TOTAL	99.55	98.33	99.71	99.62	98.05	99.71

AMPHIBOLES

Les analyses C42-3 à CB41 proviennent de B. GUY (1979), et les quatre analyses FKG04 proviennent de F. Kalaydjian (1983).

- C42-3: grenatopyroxénite, amphibole poussant sur pyroxène au sein du grenat, galerie 2033
- CB67: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033, altération de pyroxène
- SN1-2033-5: pyroxénite à veines de grenat, galerie 2033, altération de pyroxène
- GL18-1: grenatite à grenats jaunes, altération de pyroxène
- GL18-3: grenatite à grenats jaunes, altération de pyroxène
- GL18-3: grenatite à grenats jaunes, altération de pyroxène
- CB48-6: trémolite, bord de skarn en veinule dans dolomie
- CB72-5: trémolite, transformation de diopside, diopsidite en bordure de skarn, galerie 2033
- CB72-2: amphibole verte dans veinule (contenant le grenat 222), galerie 2033
- C83-4: pseudomorphose de pyroxène au sein du grenat, skarn géodique, tranchée T1, skarn nord
- C43X-3: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033, altération de pyroxène
- C43X-7: dans grenat 1, galerie 2033
- C57-3: pyroxénite à grenats, skarn nord, galerie 2185
- C43-1-2: pyroxénite à gros grenats, galerie 2033
- C42'2: pyroxénite à grenats à proximité de dolomie, galerie 2033
- CB41: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033
- CB41: grenatite à grenats jaunes, galerie 2033
- FKG04: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord
- FKG04: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord
- FKG04: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord
- FKG04: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord

	C42-3	CB67	SN12033 5	GL18-1	GL18-3	GL18-3	CB48-6
SIO2	53.41	48.68	51.68	51.07	51.96	51.45	57.48
TIO2	0.04	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.77	3.24	2.53	1.31	1.12	1.28	0.30
FEO	19.98	25.60	18.67	22.15	19.35	18.77	1.18
MNO	4.27	2.63	3.99	4.20	4.02	4.07	0.26
MGO	9.14	5.15	9.27	8.31	10.19	10.02	23.14
CAO	11.90	11.00	11.53	9.50	10.85	11.04	13.10
NA2O	0.09	0.35	0.13	0.27	0.15	0.20	0.10
K2O	0.04	0.12	0.08	0.13	0.11	0.01	0.05
CR2O3	0.00	1.92	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O							
TOTAL	99.64	98.69	97.95	96.99	97.75	96.84	95.61

	CB72-5	CB72-2	CB3-4	C43X-3	C43X-7	C57-3	C43-1-2
SIO2	54.68	51.17	51.55	51.42	50.34	51.46	51.69
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
AL2O3	0.14	2.13	1.98	1.57	2.41	0.87	1.06
FEO	1.04	17.45	15.63	16.56	18.49	17.80	18.55
MNO	0.24	3.96	3.62	4.55	3.27	5.27	4.26
MGO	22.55	10.65	11.67	10.60	9.43	9.31	10.18
CAO	16.57	12.18	11.19	11.62	11.53	10.56	11.67
NA2O	0.03	0.30	0.24	0.15	0.39	0.13	0.14
K2O	0.03	0.14	0.09	0.06	0.16	0.00	0.09
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
H2O							
TOTAL	95.28	97.98	95.97	96.54	96.04	95.40	97.64

	C42'2	CB41	CB41	FKG04	FKG04	FKG04	FKG04
SIO2	56.44	50.13	50.67	53.69	52.21	54.03	53.38
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.06
AL2O3	0.38	0.42	1.32	0.55	1.89	0.90	1.87
FEO	1.79	30.08	18.67	13.79	11.96	12.16	11.14
MNO	1.22	4.19	4.26	3.10	2.71	2.29	2.10
MGO	22.75	3.80	9.31	13.30	14.30	14.91	15.74
CAO	13.11	9.84	10.47	11.38	10.59	11.03	10.79
NA2O	0.19	0.00	0.00	0.09	0.22	0.11	0.21
K2O	0.09	0.00	0.00	0.03	0.07	0.06	0.11
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00
H2O				2.01	1.99	2.03	2.04
TOTAL	95.97	98.46	94.70	97.95	95.95	97.59	97.44

AMPHIBOLES (suite)

L'analyse FKG03 provient de F. Kalaydjian (1983), et les analyses CFF9-2 à CF22-2 de C. Fabre (1980).

FKG03: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord

CF9-3: skarn zoné (marbre / pyroxène / grenatite), skarn sud, alt. 2300 m

CF9-2: skarn zoné, skarn sud, alt. 2300 m

CF7-2: grenatite, skarn sud, alt. 2300 m

CF7-2: grenatite, skarn sud, alt. 2300 m

CF7-2: grenatite, skarn sud, alt. 2300 m

CF22-2: skarn sur marbre, skarn sud, au dessus de l'affleurement principal précédent

CF22-2: idem

CF22-2: idem

	FKG03	CF9-3	CF9-2	CF7-2	CF7-2	CF7-2	CF22-2
SIO2	53.45	53.85	54.11	52.94	50.94	52.85	53.36
TIO2	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03
AL2O3	0.83	0.86	0.44	1.70	3.37	0.98	1.62
FEO	10.80	16.12	16.62	16.19	19.73	17.75	16.61
MNO	2.97	3.53	4.12	3.52	3.21	5.09	3.20
MGO	14.55	9.73	9.83	10.21	8.25	8.55	9.71
CAO	11.89	12.23	12.53	12.05	11.72	11.71	12.05
NA2O	0.06	0.11	0.12	0.20	0.37	0.20	0.17
K2O	0.05	0.08	0.04	0.06	0.13	0.10	0.14
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00
H2O	2.01						
TOTAL	96.62	96.52	97.83	96.89	97.73	97.23	96.89

	CF22-2	CF22-2
SIO2	51.71	52.10
TIO2	0.06	0.00
AL2O3	3.24	0.98
FEO	16.09	13.10
MNO	4.01	2.72
MGO	9.36	12.40
CAO	11.99	12.48
NA2O	0.16	0.11
K2O	0.08	0.06
CR2O3	0.00	0.00
H2O		
TOTAL	96.70	93.95

AMPHIBOLES (suite)

Les analyses reportées ici proviennent de données inédites de E.Baetens.

611: lame Tu13, grenatite, skarn de Turun

614: lame Tu13, grenatite, skarn de Turun

620: lame sk391, skarn de La Preste

624: lame sk391, skarn de La Preste

626: lame P9, skarn de La Preste

646: lame 315, skarn de La Preste

647: lame 315, skarn de La Preste

648: lame 315, skarn de La Preste

649: lame 315, skarn de La Preste

650: lame 315, skarn de La Preste

652: lame sk33, skarn de La Preste

655: lame sk33, skarn de La Preste

657: lame sk33, skarn de La Preste

17sk39: skarn de La Preste

18SK39: skarn de La Preste

20SK39: skarn de La Preste

25SK21: skarn de La Preste

40SK25: skarn de La Preste

	611	614	620	624	626	646	647
SIO2	52.89	51.31	48.30	53.04	50.37	52.48	52.16
TIO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.04
AL2O3	1.27	1.23	2.77	0.42	2.28	0.38	0.38
CR2O3	0.09	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.00
FE2O3	3.06	1.60	5.06	0.20	3.88	1.14	1.13
FEO	13.53	18.37	22.61	19.60	16.25	18.79	18.83
MNO	4.11	5.66	3.55	2.42	2.74	4.45	4.46
MGO	11.94	8.26	4.79	9.89	9.25	9.86	9.82
CAO	11.36	10.73	10.59	12.31	11.79	10.49	10.38
NA2O	0.25	0.16	0.34	0.00	0.23	0.08	0.07
K2O	0.13	0.07	0.05	0.00	0.22	0.05	0.02
H2O	2.04	1.96	1.93	2.00	1.98	1.99	1.98
TOTAL	100.67	99.35	99.99	99.88	99.03	99.75	99.27

	648	649	650	652	655	657	17 5K39
SIO2	51.87	52.29	51.32	50.72	50.84	47.12	50.66
TIO2	0.08	0.05	0.03	0.00	0.00	0.04	0.06
AL2O3	1.73	1.81	1.31	0.87	0.45	4.65	1.47
CR2O3	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
FE2O3	3.47	3.07	2.38	1.79	0.93	8.04	3.05
FEO	14.41	14.38	17.26	23.74	24.69	19.01	20.06
MNO	2.70	2.59	3.76	3.14	3.61	2.34	2.87
MGO	11.59	11.69	9.33	6.13	5.60	5.44	7.88
CAO	11.59	11.67	11.30	11.31	11.21	10.86	10.87
NA2O	0.21	0.23	0.18	0.10	0.08	0.59	0.34
K2O	0.13	0.20	0.16	0.04	0.01	0.29	0.10
H2O	2.02	2.03	1.97	1.94	1.92	1.95	1.96
TOTAL	99.80	100.03	99.01	99.78	99.34	100.33	99.32

	18 5K39	20 5K39	25 5K21	40 5K25
SIO2	49.58	51.83	52.84	50.22
TIO2	0.06	0.00	0.02	0.08
AL2O3	2.69	0.89	0.99	3.43
CR2O3	0.02	0.00	0.00	0.00
FE2O3	4.54	1.63	1.35	4.92
FEO	17.99	19.59	15.47	13.28
MNO	2.87	2.49	2.78	2.18
MGO	7.91	9.09	11.48	10.63
CAO	11.20	11.80	12.36	11.44
NA2O	0.38	0.12	0.11	0.48
K2O	0.13	0.04	0.04	0.26
H2O	1.96	1.98	2.01	2.00
TOTAL	99.33	99.46	99.45	98.92

EPIDOTES

Les analyses reportées ici proviennent de F. Kalaydjian (1983). Elles ont été faites sur un endoskarn zoné présentant les zones suivantes: I: granite à biotite du contact; II: endoskarn à amphibole et plagioclase; III: endoskarn à épidote et/ou grenat.

FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013-1: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013-2: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013-3: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013-4: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG04: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG03: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG03: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG03: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord

	FKG05	FKG010	FKG010	FKG010	FKG011	FKG011	FKG011
SIO2	37.45	37.60	36.84	37.67	37.69	37.41	36.92
TIO2	0.03	0.04	0.00	0.05	0.05	0.08	0.10
AL2O3	24.33	25.28	24.20	25.79	25.04	24.21	24.16
FEO	11.55	10.39	10.75	9.22	10.72	10.54	10.35
MNO	0.38	0.73	0.47	0.34	0.56	0.45	0.53
MGO	0.01	0.01	0.04	0.01	0.00	0.08	0.05
CAO	21.99	21.90	21.45	21.95	21.32	21.35	20.97
NA2O	0.00	0.03	0.04	0.03	0.00	0.00	0.02
K2O		0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00
CR2O3	0.02	0.01	0.00	0.04	0.04	0.02	0.00
H2O	3.49	3.52	3.43	3.52	3.52	3.46	3.42
TOTAL	99.26	99.53	97.22	98.62	98.96	97.61	96.52

	FKG011	FKG013-1	FKG013-2	FKG013-3	FKG013-4	FKG04	FKG03
SIO2	38.14	37.73	37.89	36.92	37.81	37.55	37.16
TIO2	0.15	0.09	0.02	0.03	0.00	0.15	0.16
AL2O3	25.35	25.59	24.32	22.80	24.81	23.94	23.50
FEO	9.98	10.04	11.14	12.64	11.10	11.85	12.70
MNO	0.60	0.62	0.42	0.44	0.34	0.51	0.21
MGO	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01
CAO	21.33	21.21	21.16	20.92	21.28	21.31	21.04
NA2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04
K2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
CR2O3	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
H2O	3.53	3.52	3.48	3.40	3.50	3.48	3.44
TOTAL	99.10	98.85	98.45	97.16	98.86	98.86	98.26

	FKG03	FKG03	FKG02A	FKG02A	FKG02A	FKG02A	FKG02A
SIO2	37.58	37.25	37.74	37.72	37.18	37.63	37.33
TIO2	1.15	0.09	0.02	0.14	0.09	0.16	0.00
AL2O3	23.51	23.69	25.04	24.85	25.35	24.51	22.81
FEO	12.08	12.58	11.14	10.80	10.28	11.34	12.83
MNO	0.25	0.33	0.39	0.60	0.61	0.09	0.39
MGO	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02
CAO	21.02	20.89	23.83	23.84	23.47	23.41	23.54
NA2O	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
K2O	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.00	0.01
CR2O3	0.00	0.05	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
H2O	3.45	3.45	3.67	3.57	3.54	3.54	3.49
TOTAL	99.10	98.35	101.87	101.60	100.54	100.69	100.43

EPIDOTES (suite)

Les deux analyses GPAG31 et GPAG8 proviennent de Pagis (1979) et l'analyse C83-5 provient de Guy (1979).

GPAG31: contact cornéennes grenatite, skarn sud, chemin de fer

GPAG8: skarn sur cornéennes, "skarnoides intermédiaires", chemin de fer

C83-5: grenatite, skarn nord, au voisinage de la tranchée T1, pousse sur le grenat dans le quartz

ALLANITES

Les trois analyses proviennent de Kalaydjian (1983).

FKG011-1: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG011-2: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG011-3: endoskarn zoné, zone II (amphibole + plagioclase), bloc, bas du gisement, skarn nord

	GPAG31	GPAG8	C83-5
SI02	39.00	38.56	35.39
TIO2	0.00	0.00	0.00
AL2O3	27.71	25.81	22.25
FEO	9.54	8.69	10.88
MNO	0.03	0.16	0.54
MGO	0.07	0.07	0.09
CAO	24.45	24.29	20.15
NA2O	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00
CR2O3	0.00	0.00	0.00
H2O			3.26
TOTAL	100.80	97.58	92.56

	FKG011-1	FKG011-2	FKG011-3
F	0.08	0.00	0.00
FE	14.81	13.77	13.35
SM	0.01	0.72	0.53
CA	12.44	14.71	13.31
AL	21.60	23.90	21.46
LA	4.27	2.85	4.69
ND	4.05	3.24	4.66
P	0.00	0.00	0.00
Y	0.00	1.33	0.00
CE	10.02	7.30	10.56
PR	0.74	0.81	1.16
SI	34.20	34.79	34.91
OH	1.72	1.78	1.74
TOTAL	103.94	105.20	106.37

WOLLASTONITES

Les analyses proviennent de Le Guyader (1982).

SCF28K: skarn à wollastonite, chemin de fer

CF28: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28B: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28F: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28F: skarn à wollastonite, chemin de fer

IDOCRASES

Les deux analyses proviennent de Le Guyader (1982).

SCF28-K: skarn à wollastonite, chemin de fer

SCF28-K: skarn à wollastonite, chemin de fer

FELDSPATHS

Les analyses proviennent de Kalaydjian (1983).

FKG05: endoskarn zoné, zone I, skarn nord, bloc, bas du gisement

FKG06: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG04: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord

	SCF28K	CF28	SCF28-B	SCF28-B	SCF28-F	SCF28-F
SIO2	50.48	50.29	49.83	49.71	50.14	50.09
TIO2	0.04	0.04	0.03	0.01	0.07	0.20
AL2O3	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FEO	0.15	0.25	0.22	0.00	0.12	0.07
MNO	0.72	0.62	0.95	0.95	0.62	0.53
MGO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAO	48.08	46.91	47.39	47.39	47.69	47.70
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00
K2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.04
CR2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
H2O						
TOTAL	99.49	98.12	98.42	98.25	98.65	98.63

	SCF28-K	SCF28-K
SIO2	36.16	36.22
TIO2	0.27	0.14
AL2O3	16.04	16.25
FEO	5.45	4.86
MNO	0.45	0.38
MGO	2.02	2.18
CAO	35.96	36.34
NA2O	0.00	0.00
K2O	0.00	0.01
CR2O3	0.00	0.00
H2O		
TOTAL	96.35	96.38

	FKG05	FKG06	FKG011	FKG02A	FKG04
SIO2	62.98	63.62	63.35	61.19	64.64
TIO2	0.04	0.00	0.00	0.00	0.03
AL2O3	18.54	18.50	18.46	24.43	21.48
FEO	0.03	0.00	0.01	0.10	0.04
MNO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
MGO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00
CAO	0.00	0.00	0.00	5.63	1.29
NA2O	1.22	0.58	1.01	8.29	9.79
K2O	14.72	15.79	15.09	0.23	0.50
CR2O3	0.00	0.02	0.00	0.00	0.02
H2O					
TOTAL	97.55	98.51	97.95	99.87	97.80

SCHEELITES

Les analyses proviennent de Le Loc'h (1982).

- 1: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite, scheelite de couleur de fluorescence jaune ou scheelite jaune
- 2: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite, scheelite jaune
- 3: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite; scheelite de couleur de fluorescence bleue ou scheelite bleue
- 4: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite, scheelite jaune
- 5: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite, scheelite bleue
- 6: lame RLGW, galerie 2185, colonne riche au contact du granite, scheelite bleue
- 7: lame 1063, scheelite jaune
- 8: lame 40, scheelite jaune
- 9: lame 40, scheelite jaune
- 10: lame 42, scheelite jaune
- 11: lame 507-3, skarn de Fra Joan, scheelite jaune

	1	2	3	4	5	6	7
CAD	20.66	20.90	20.92	20.95	20.71	20.73	21.05
W03	77.93	78.36	79.09	79.37	79.51	78.88	75.70
MO03	1.02	1.05	0.27	1.09	0.58	0.00	3.63
SI02	0.09	0.19	0.10	0.17	0.17	0.10	0.19
FEO	0.00	0.04	0.02	0.05	0.04	0.00	0.12
MCO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MNO	0.00	0.02	0.02	0.00	0.09	0.06	0.00
AL203	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TIO2	0.08	0.03	0.07	0.06	0.09	0.10	0.05
TOTAL	99.78	100.59	100.49	101.69	101.19	99.87	100.74

	8	9	10	11
CAD	20.54	20.89	21.08	20.91
W03	78.42	78.99	74.89	78.18
MO03	0.57	0.46	3.55	0.28
SI02	0.22	0.20	0.20	0.19
FEO	0.11	0.01	0.04	0.08
MCO	0.00	0.00	0.00	0.00
MNO	0.09	0.01	0.00	0.05
AL203	0.00	0.00	0.00	0.00
TIO2	0.06	0.04	0.07	0.03
TOTAL	100.01	100.60	99.83	99.72

ANALYSES DE CHLORITES

Toutes les analyses proviennent de Kalaydjian (1983). Elles concernent un même échantillon d'endoskarn zoné. La zone I correspond au granite à biotite en bordure du skarn, la zone II à la première zone d'endoskarn (plagioclase + amphibole + quartz) et la zone III à l'endoskarn à épidote et/ou grenat (± pyroxène).

FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG06: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone II, amphibole chloritisée, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone II, amphibole chloritisée, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone II, amphibole chloritisée, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG013: endoskarn zoné, zone II, amphibole chloritisée, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG03: endoskarn zoné, zone II, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord
 FKG02A: endoskarn zoné, zone III, bloc, bas du gisement, skarn nord

	FKG05-1	FKG05-2	FKG05-3	FKG05-4	FKG05-5	FKG05-6	FKG06
SIO2	26.13	26.59	24.79	24.40	25.12	26.86	25.26
TIO2	0.00	0.03	0.00	0.00	0.10	0.04	0.00
AL2O3	21.55	20.52	21.45	21.77	20.66	17.59	20.22
FEO	21.13	20.44	29.00	28.03	27.75	28.04	30.04
MNO	1.99	2.31	1.44	1.44	1.33	1.35	0.65
MGO	16.43	16.59	11.54	11.74	12.27	13.49	11.18
CAO	0.00	0.01	0.00	0.04	0.05	0.04	0.00
NA2O	0.00	0.04	0.05	0.00	0.05	0.01	0.00
K2O	0.03	0.16	0.00	0.06	0.15	0.04	0.05
CR2O3	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02
H2O	11.49	11.42	11.15	11.09	11.10	11.10	11.01
TOTAL	98.76	98.11	99.46	98.58	98.59	98.58	98.43

	FKG011	FKG011	FKG010	FKG010	FKG010	FKG013	FKG013
SIO2	26.45	25.20	26.79	24.98	25.40	26.23	26.61
TIO2	0.00	0.06	0.00	0.03	0.03	0.03	0.01
AL2O3	20.38	20.88	20.40	21.44	21.01	20.86	20.53
FEO	19.63	24.42	20.77	24.15	24.16	19.22	20.63
MNO	1.85	1.58	1.60	1.67	1.76	1.91	2.40
MGO	17.79	14.26	17.47	14.65	14.39	17.71	17.38
CAO	0.14	0.04	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00
NA2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.01
K2O	0.01	0.03	0.03	0.00	0.02	0.03	0.03
CR2O3	0.03	0.06	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03
H2O	11.44	11.17	11.51	11.25	11.23	11.43	11.53
TOTAL	97.72	97.70	98.57	98.22	98.08	97.48	99.16

	FKG013	FKG013	FKG013	FKG013	FKG03	FKG02A	FKG02A
SIO2	27.89	27.72	27.18	26.49	25.95	25.31	26.19
TIO2	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.01	0.05
AL2O3	20.00	21.11	20.40	20.29	21.10	21.98	21.66
FEO	14.75	16.22	17.05	18.50	19.17	22.30	19.98
MNO	1.28	2.57	2.13	2.10	2.06	1.99	1.97
MGO	21.87	18.54	18.56	17.98	17.60	15.69	17.54
CAO	0.00	0.00	0.52	0.01	0.13	0.04	0.01
NA2O	0.03	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.02
K2O	0.00	0.03	0.00	0.01	0.03	0.01	0.00
CR2O3	0.04	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.03
H2O	11.74	11.66	11.53	11.40	11.42	11.41	11.58
TOTAL	97.60	97.85	97.44	96.78	97.57	98.74	99.03

ANALYSES DE BIOTITES

Les analyses proviennent de Kalaydjian (1983).

FKG05: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG011: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord

FKG010: endoskarn zoné, zone I, bloc, bas du gisement, skarn nord

	FKG05	FKG011	FKG010
SiO2	34.35	34.95	34.71
TiO2	2.90	2.62	2.53
Al2O3	15.62	16.50	16.16
FeO	22.87	22.67	23.10
MnO	0.67	0.46	0.64
MgO	8.12	8.38	8.59
CaO	0.06	0.00	0.00
Na2O	0.26	0.10	0.09
K2O	8.74	9.48	9.59
CR2O3	0.00	0.03	0.00
H2O	3.77	3.84	3.83
TOTAL	97.36	99.03	99.24

ANNEXE 20

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Alexandrov S.M. (1976) Geochemical peculiarities of the metasomatic zoning formation in the process of dolomite granitization, *Geochimija*, 4, 504-519.

Alexandrov S.M. (1982) Géochimie du bore et de l'étain dans la formation des skarns magnésiens, Moscou, 272 p.

Alderton D. and Rankin A. (1983) The character and evolution of hydrothermal fluids associated with the kaolinized St Austell granite, SW England, *J. Geol. Soc.*, 140, 2, 297-310.

Allègre C.J. (1982) Chemical geodynamics, *Tectonophysics*, 81, 109-132.

Allègre C.J. (1983) L'écume de la terre, Fayard, Paris, 366 p.

Allègre C.J. and Minster J.F. (1978) Quantitative models of trace element behaviour in magmatic processes, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 38, 1-25.

Allègre C.J., Provost A. and Jaupart C. (1981) Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth, *Nature*, 294, 223-228.

Anderson D.E. (1981) Diffusion in electrolytes mixtures, in *Kinetics of Geochemical Processes*, Reviews in Mineralogy vol. 8, Mineralogical Society of America, 211-260.

Askins P.W. (1975) Wrigglite, an unusual fluorite bearing skarn, Mt Garnet region, North Queensland, Australia, Unpub. M. Sc. Thesis, James Cook University of North Queensland, Australia.

Atkinson W. W. and Einaudi M. T. (1978) Skarn formation and mineralization in the contact aureole at Carr Fork, Bingham, Utah, *Econ. Geol.* 73, 1326-1365.

Augusthitis S.S., Mposkos E. and Vgenopoulos A. (1980) Diffusion rings (sphaeroids) in bauxite, *Chem. Geol.*, 30, 351-362.

Autran A. (1980), Le cadre paléozoïque et orogénique hercynien de la formation des gites de skarns à tungstène des Pyrénées, *Mém. BRGM n° 99*, 193-204.

Autran A., Derré C., Fontailles M., Guy B., Soler P. et Toulhoat P. (1980), Génèse des skarns à tungstène dans les Pyrénées, in *Mémoire BRGM n°99*, Minéralisations liées aux granitoides, 2° partie, 193-326.

Autran A., Fontelles M. et Guitard G. (1970), Relations entre les intrusions de granitoides, l'anatexie et le métamorphisme régional, considérés principalement du point de vue du rôle de l'eau: cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées Orientales. Bull. Soc. Geol. Fr. (7), XII, 4, 673-731.

Baetens E. (1988) Etude de l'environnement géologique du gisement de Costabonne (Pyrénées Catalanes). Thèse Doct. Ecole des Mines, Paris.

Balian R., Alhassid Y. et Reinhardt H. (1986) Dissipation in many-body systems: a geometric approach based on information theory, CEN Saclay, 189 p. + annexes + figures.

Bamberger A. (1981) Analyse numérique des équations hyperboliques linéaires, Cours Inria 1981, Rocquencourt.

Bard J.P. (1983) Textures des roches magmatiques et métamorphiques, Masson.

Bardos C., Bamberger A., Guillot J.C., Leroux A., Ralston J. et Schatzman M. (1981) Problèmes hyperboliques, Inria, 220 p.

Barnes H. L. ed. (1979) Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2d edition, J. Wiley, 798 p.

Barton P.B. and Skinner B.J. (1979) Sulfide mineral stabilities, in Barnes H. L. ed., Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2d edition, J. Wiley, 798 p.

Bass J. (1978) Cours de mathématiques, Masson, tomes I-2, 371 p. et II, 466 p.

Bateson G. (1972) Steps to an ecology of mind, Ballantine books, 541 p.

Bateson G. (1979) Mind and nature, Bantam books, 259 p.

Baumer A., Caruba R. and Guy B. (1985) Experimental study of hydrothermal transformations scheelite-ferberite: preliminary results, Bull. Minér., 108, 15-20.

Baumer A., Caruba R. et Guy B. (1985) Apatite and tungsten minerals (scheelite and ferberite): a preliminary study of their association by hydrothermal synthesis, N. Jb. Miner. Mh., H. 4, 171-178.

Baumgartner N., Transport of stable isotopes: I. Development of a kinetic continuum theory for stable isotope transport (to appear).

Baumgartner N., Transport of stable isotopes: II. Transport of oxygen and carbon isotopes in the metasomatic contact aureole of the tertiary Adamello intrusive complex (to appear).

Beaudoin B. (1977) Méthodes d'analyse sédimentaire et reconstitution du bassin: le Jurassique terminal - Berriasien des chaînes subalpines méridionales, thèse Doct. Etat, Université de Caen, 339 p., annexes 139 p.

Beaudoin B. et Haccard D. (1972) Méthodologie critique appliquée à l'analyse séquentielle dans les séries à caractère flysch, Mém. BRGM n° 77, 535-546.

Beaudoin B., Bié J., Conard M., Guy B. et Le Deuff D. (1974) Essai d'analyse des rythmes dans les formations marno-calcaires alternantes, Bull. Soc. Geol. Fr., 7, XVI, 634-642.

Benhadid S. (1984) Simulation numérique des échanges fluides - roches (cas de deux constituants), Université de Saint-Etienne, Département Mathématique, Rapport de DEA, 79 p.

Bergé P., Pomeau Y. et Vidal C. (1984) L'ordre dans le chaos, Vers une approche déterministe de la turbulence, Hermann, Paris, 353 p.

Bernard C. (1865) Introduction à l'étude de la médecine expérimentale. Editions Garnier Flammarion, 1966, 318 p.

Berner R.A. (1980) Early diagenesis, a theoretical approach, Princeton University Press, Princeton, New Jersey, 241 p.

Bertrand G. (1979) Do instabilities exist in solid-gaz reactions ? in: Synergetics, far from equilibrium, Pacault and Vidal editors, Springer Verlag, 147-151.

Birney A.R. Mc and Noyes R.M. (1979) Cristallisation and layering of the Skaergaard intrusion, J. Petrol., 20, 3, 487-554.

Boissavy-Vinau (1979) Processus géochimiques de concentrations liés à l'évolution des magmas granitiques. Application aux filons à Sn-W du

- Massif-Central et du Nord Portugal, Thèse Doct. 3^e cycle, Univ. P. et M. Curie, 220 p.
- Boissonade J. and De Kepper P. (1980) Transitions from bistability to limit cycle oscillations. Theoretical analysis and experimental evidence in open chemical systems, *J. Phys. Chem.*, 84, 501-506.
- Bonnefille M. (1987) Propagation des oscillations dans les systèmes hyperboliques de lois de conservation, thèse Doct. Univ. Saint-Etienne, 159 p.
- 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.
- Bottinga Y. (1969) Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite - carbon dioxide - graphite - methane - hydrogen - water vapor, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 33, 49-64.
- Bottinga Y. and Javoy M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry, *Earth Planet. Sc. Let.*, 20, 250-265.
- Bottinga Y., Kudo A. and Weill D. (1966) Some observations on oscillatory zoning and crystallization of magmatic plagioclase, *Amer. Miner.*, 51, 792-806.
- Bouveresse R. (1981) Karl Popper ou le rationalisme critique, Vrin, Paris, 199 p.
- Bowen N. L. (1928) The evolution of the igneous rocks, Dover Publications edition, 1956, 334 p.
- Brady J.B. (1977) Metasomatic zones in metamorphic rocks, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 41, 113-125.
- Brenier Y. (1981) Calcul de lois de conservation scalaires par la méthode de transport - écoulement, *Rapp. Inria n° 53*.
- Brillouin L. (1938) Les tenseurs en mécanique et en élasticité, Masson, Paris, 370 p.
- 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, 77-95.
- Bucher-Nurminen K. (1981) The formation of metasomatic reaction veins in dolomitic marble roof pendants in the Bergell intrusion (Province Sandrio, Northern Italy) *Am. J. Sc.*, 281, 1197-1222.
- 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.
- Burt D. (1971) Mineral stabilities in the system Ca-Fe-W-O-C-F in skarns, veins and greisens, *Econ. Geol.*, 66 (6), 978.
- Burt D. (1972) Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits, Unpubl. Ph.D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA, 445 p.
- Burt D. (1978) Wolframite-scheelite equilibria involving fluorine, phosphorus and sulfur, *Geol. Soc. Amer.*, Abstracts with Programs, 10 (7), 375.
- Burt D. (1978) Skarn mineralization in porphyry and non porphyry environments, Guide Book for field trips, April 3-14 1978, Arizona State University, Dept of Gology.
- Burt D. (1981) Acidity-salinity diagrams, application to Greisen and Porphyry deposits, *Econ. Geol.*, 76, 832-843.
- Burton J.C., Taylor L. A. and Chou I.M. (1982) The fO_2 -T and fS_2 -T stability relations of hedenbergite and of hedenbergite - johannsenite solid solutions, *Econ. Geol.* 77, 764-783.
- Carasso C. (1981) Problèmes hyperboliques: cas quasi-linéaire scalaire, Université de Saint-Etienne, Département Mathématique, notes de cours de DEA, 59 p.
- Caruba R. et Baumer (1980), Méthode d'obtention de minéraux de tungstène (huebnérite, ferbérîte et scheelite), 8° RAST, Soc. Géol. Fr., p. 83.
- Casas J.M., Marti J. et Ayora C. (1986) Précisions sur la lithostratigraphie et le volcanisme du Paléozoïque inférieur des Pyrénées Catalanes, C. R. Acad. Sc.

- Casquet C. (1980) Fenomenos de endomorfismo, metamorfismo y metasomatismo en los marmoles de Rivera de Cala (Sierra Morena), Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 295 p.
- Chaix J.M. (1983) Etude d'instabilités et de phénomènes non-linéaires en réactivité des solides, thèse Doct. Univ. Dijon, 190 p., annexes 33 p.
- Chaix J.M. et Bertrand G. (1980) Recherche d'instabilités et existence de structures dissipatives dans l'évolution des systèmes solide - gaz, Soc. Chim. Phys., Journées Cin. Hétér., Mars 1980, p. 17.
- Chèvremont P. (1982) Etude isotopique du soufre sur 19 échantillons de sulfures provenant de divers indices minéralisés des Pyrénées Centrales, Rapport Interne BRGM n° 82 GEO EP 56, 14 p.
- Cioflica G. et Vlad S. (1973) Contribution à la connaissance des types structuraux de pyrométasomatites laramiens de Roumanie, Rev. Roum. Géol. Géophys. Géogr., Série de Géologie, 17, 1, 3-14.
- Collet J.F. (1987) Simulation numérique des interactions fluides-roches par le modèle de la chromatographie modifié: cas à porosité et vitesse de fluide variables. Rapport de stage, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 106 p.
- Conrad F. (1982) Quelques aspects mathématiques généraux concernant le problème de percolation, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 20 p.
- Conrad F. (1983) Problèmes hyperboliques: un panorama, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 5 p.
- Conrad F., Cournil M. et Guy B. (1983), Bilan et "condition" d'entropie dans la métasomatose de percolation, C.R.Acad. Sc., 296, II, 1655-1658.
- Cournil M. (1983) Stabilité d'un système hétérogène constitué d'un solide divisé et sa solution aqueuse, C.R.Acad. Sc., Paris, 297, II, 463-466.
- Dafermos C.M. (1973) The entropy rate admissibility criterion for solutions of hyperbolic conservation laws, J. Differ. Equat., 14, 202-212.
- Déchomets (1985) Le gisement de pyrite et les skarns de Niccioleta, Toscane, Italie, Modalités des transformations hydrothermales d'une série évaporitique,

thèse Doct. d'Etat, Université Claude Bernard, 3 tomes, tome 1, 278 p.

Deloule E. (1982) The genesis of fluorspar hydrothermal deposits at Montroc and Le Burc, the Tarn, as deduced from fluid inclusion analysis, *Econ. Geol.*, 77, 1867-1874.

Demange M. (1982) Etude géologique du Massif de l'Agout, Montagne Noire, France, thèse Doct. Etat Univ. P. et M. Curie, 407 p.

Deremetz C. et Guitard G. (1955) Résultats des campagnes 1954 -1955 à Costabonne, Rapport Interne BRGM.

Deremetz C. et Guitard G. (1957) Résultats des campagnes 1956 -1957 à Costabonne, Rapport Interne BRGM.

Derré C. (1978) Le gisement de scheelite de Salau dans son cadre géologique, *Sc. Terre, Nancy*, XXII, n°1, 5-68.

Dimanche (1974) Les gisements de fer de l'Ile d'Elbe (Archipel toscan, Italie) et leur cadre géologique, *Riveira Scientifique*, 2.

Dodeller F. (1986) Etude pétrographique et géochimique des skarns de Gualba (Sierra de Montseny, Catalogne, Espagne), *Trav. Pers. Ecole des Mines, Saint-Etienne*, 87 p.

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. (1977) Petrogenesis of the copper bearing skarn at the Mason Valley Mine. Yerington district, Nevada, *Econ. Geol.*, 72, 769 -795.

Einaudi M.T. and Burt D.M. (1982) A special issue devoted to skarn deposits: introduction - terminology, classification and composition of skarn deposits, *Econ. Geol.*, 77, 4, 745 -754.

Einaudi M.T., Meinert L.D. and Newberry R.J. (1981) Skarn deposits, *Econ. Geol.*, 75 th anniversary volume, 317-391.

Eizadian D. (1981) Etude d'un problème hyperbolique: la percolation d'un fluide

- à travers une roche avec changement de composition chimique, Mém. de DEA, Université de St Etienne, 162 p.
- Ekeland I. (1977) La théorie des catastrophes, La Recherche, 8, 745-754.
- Ekeland I. (1984) Le calcul, l'imprévu, les figures du temps de Kepler à Thom, Le Seuil, Paris, 170 p.
- Ellenberger F. (1982) Coupures ou continuité: un vieux débat toujours actuel, 9^e RAST, Paris, Soc. Geol. Fr., Paris, p. 231.
- Engi M. et Wersin P. (1987) Derivation and application of a solution model for calcic garnet, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 67, 53-73.
- Fabre C. (1980) Etude de skarns développés dans un encaissant calcaire sur l'indice à tungstène de Costabonne, Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 49 p.
- Fauré N. (1982) Etude d'inclusions fluides sur les roches à magnétite et apatite du gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales), Trav. Pers. d'Opt. Ecole des Mines de St Etienne, 40 p.
- Fer F. (1970) Thermodynamique macroscopique, tome 1, systèmes fermés, Gordon et Breach, 287 p.
- Fer F. (1971) Thermodynamique macroscopique, tome 2, systèmes ouverts, Gordon et Breach, 234 p.
- Fer F. (1977) L'irréversibilité, fondement de la stabilité du monde physique, Gauthiers Villars, 135 p.
- Fer F. (1985) Concavité des fonctions thermodynamiques, Problème et corrigé, Ecole des Mines de Paris.
- Ferry S., Pastouret L., de Beaulieu J.L. et Mandier P. (1985) Synchronisme remarquable entre les cycles calcaire-marne des vases quaternaires atlantiques et des alternances tourbe-limon d'anciens lacs périglaciaires européens, C. R. Acad. Sc. Paris, 300, 573-578.
- Fersman (1931) Pegmatites Acad. Sc. USSR.

Field R.J. (1972) A reaction periodic in time and space, a lecture demonstration, *J. Chem. Educ.*, 49, 308-311.

Fisher G.W. (1973), Non equilibrium thermodynamics as a model for diffusion controlled metamorphic processes, *Am. J. Sc.*, 273, 897-924.

Fisher G.W. (1978) Rate laws in metamorphism, *Geoch. Cosmoch. Acta.*, 42, 1035-1050.

Fisher R.C. and Elliot D. (1974) Criteria for quasi-steady diffusion and local equilibrium in metasomatism. In *Geochemical transports and kinetics*, A.W. Hofmann, B.T. Gilletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst, Washington, pub. 634, 231-241.

Fisher R.C. and Lasaga A.C. (1981) Irreversible thermodynamics in Petrology, in *Kinetics of geochemical processes*, *Reviews in Mineralogy* vol. 8, Mineralogical Society of America, 171-209.

Fletcher R.C. and Hofmann A.W. (1974) Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism, in *Geochemical transports and kinetics*, A.W. Hofmann, B.T. Gilletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst, Washington, pub. 634, pp. 243-259.

Fontboté L. (1981) Stratabound Zn-Pb-F-Ba deposits in carbonate rocks. New aspects of paleogeographic location, facies factors and diagenetic evolution, *Dissertation, Universitat Heidelberg*, 192 p.

Fontboté L. and Amstutz G.C. (1983) Facies and sequence analysis of diagenetic crystallisation rythmites in stratabound Pb-Zn (Ba-F) deposits in the Triassic of Central and Southern Europe, *Mineral Deposits of the Alps and the Alpine Epoch*, H.J. Schneider ed., Springer Verlag, 347-358.

Fonteilles M. (1962) Contribution à l'étude des skarns de Kamioka, Préfecture de Gifu, Japon, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, II, XIV, 1, 152-227.

Fonteilles M. (1976) Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origine métamorphique et magmatique du Massif Hercynien de l'Agly (Pyrénées Orientales), thèse, Paris, 689 p.

Fonteilles M. (1978) Les mécanismes de la métasomatose, *Bull. Minéral.*, 101, 166-194.

Fonteilles M. (1981) The role of metasomatism in the origin of diorites (with examples from Agly Massif, Eastern Pyrenees, France), *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, 20, 3, 117-179.

Fonteilles M. (1981) Anatexis of a metagraywacke series in Agly Massif, Eastern Pyrenees, France, *J. Fac. Sc. Univ. Tokyo*, II, 20, 3, 181-240.

Fonteilles M. (1981) Relations of granites and associated tungsten ore deposits in S.E. China (five examples from Xiang Si and Hunan provinces), Report to Academia Sinica and CNRS, unpublished, Laboratoire de Géologie Structurale, Univ. Paris 6, 236 p.

Fonteilles M., Guy B. and Soler P. (1978) The influence of wall-rock on skarn mineralization at the Salau and Costabonne tungsten deposits (Pyrenees, France), *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* 10, 3, p. 105.

Fonteilles M., Guy B. et Soler P. (1980) Etude du processus de formation des gites de skarns de Salau et Costabonne, *Mémoire BRGM n° 99*, ch. 7, 259-282.

Fonteilles M. et Garcia D. (1985) Le grenat mixte grossulaire - almandin (spessartine) comme indicateur d'une source magmatique proche dans les gites de skarns à tungstène, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 300, II, 16, 807-810.

Fonteilles M. et Machairas G. (1968) Eléments d'une description pétrographique et métallogénique du gisement de scheelite de Salau (Ariège), *Bull BRGM*, 2° série. n°3.

Fonteilles M. et Pascal M.L. (1985.a) Greisens, veines à quartz muscovite et zones feldspathisées comme éléments d'une même colonne métasomatique, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 300, II, 15, 755-758.

Fonteilles M. et Pascal M.L. (1985.b) La feldspathisation comme signature d'une origine magmatique des fluides hydrothermaux, *C. R. Acad. Sc. Paris*, 300, II, 20, 1003-1006.

Foster R.P. (1977) Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions, *Chem. Geol.*, 20, pp. 27-43.

Foucault A. et Clerc-Renaud T. (1986) Mise en évidence de rythmes astronomiques dans la sédimentation du Jurassique supérieur et du Crétacé Inférieur d'Espagne, 11° RAST, Soc. Geo. Fr. édit., p. 68.

Fourcade S. (1981) Géochimie des granitoides, thèse d'état, Univ. Paris VII, 189 p.

Frantz J.D. and Mao H.K. (1979) Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion: II. Prediction of multiminerale zone sequences, Am. J. Sc., 279, pp.302-323.

Frantz J.D. and Weisbrod A. (1974) Infiltration metasomatism in the system $K_2O-SiO_2-Al_2O_3-H_2O-HCl$, in Geochemical transports and kinetics, A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst, Washington, pub. 634, pp. 261-272.

Friedman and O'Neil (1977) Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, in: Data of Geochemistry, 6th edition, ch. KK, Geol. Surv. Prof. Paper 440 KK, 12 p., 49 fig.

Fritz S.J. and Ragland P.C. (1980) Weathering rinds developed on plutonic igneous rocks in the North Carolina piedmont, Am. J. Sc, 280, 546-559.

Fuxova D. (1984) Numerical modelling of the formation of metasomatic rocks -running Bernard Valour's programs (1983)- Rapport de stage, Département Géologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 82 p.

Glansdorff P. et Prigogine I. (1971), Structure, stabilité et fluctuations, Masson, Paris, 288 p.

Glueckauf E. (1949) Theory of chromatography: VII The general theory of two solutes following non-linear isotherms, Discuss Faraday Soc. 7, 12.

Godunov S. (1973) Equations de la physique mathématique, Mir, Moscou, 452 p.

Godunov S. et Riabenki V. (1973) Schémas aux différences, Mir, Moscou.

Govaerts A. (1985) Etude des inclusions fluides du gisement de tungstène de Traversella (Italie), Mémoire Ing. Civil des Mines, Univ. Cath. de Louvain, 155

P.

Graham C. and Sheppard S. (1978) Hydrogen isotope fractionation between aluminous hornblende and water, *Progress in Experimental Petrology*, 4, 152-153, Natural Environment Research Council of U.K. Publication Series D, 11, London.

Groot de S.R. and Mazur P. (1961) *Non-equilibrium thermodynamics*, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 510 p.

Gruffat J.J. et Guy B. (1984) Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques: l'effet autocatalytique des surfaces, *C.R. Acad. Sc. Paris*, II, 299, 961-964.

Guitard G. (1970) Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss ocellés du Massif du Canigou (Pyrénées Orientales), *Mémoire du BRGM n° 63*, 316 p.

Guitard G. et Laffitte P. (1958) Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales), *Sc. Terre Nancy*, VI, 1-2, 57-137.

Guitard G. (1973) Sur la genèse des gisements métasomatiques de talc et de chlorite magnésienne des Pyrénées et sur les relations entre le talc et la magnésite, *Colloque Raguin, Masson*, 369-395.

Gundlach H. & Thormann W. (1960) Versuch einer Deutung der Entstehung von Wolfram und Zinnlagerstätten, *Zeit. Deut. Geol. Gesel.*, 112-1, 1-35.

Guy B. (1974) Contribution à l'étude stratigraphique et structurale de la région située entre Bayons, Esparron et l'Oratoire (Alpes de Haute-Provence), *Ecole des Mines de Paris, Option Sciences de la Terre*, 80 p., 5 H.T.

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) Etude géologique et pétrologique du gisement de Costabonne, *Mémoire du BRGM n° 99, ch. 5*, 236-250.

Guy B. (1980) Géochimie isotopique du soufre, du carbone et de l'oxygène des skarns des Pyrénées, *Mémoire du BRGM n° 99, ch. 8*, 282-292.

- Guy B. (1981) Costabonne 8-11 Juin 1981, tournée avec Guy Van Marcke et Nicole Fauré, manuscrit, 7 p.
- Guy B. (1981) Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine: un rapprochement, C.R. Acad. Sc., Paris, 292, II, 413-416.
- Guy B. (1981) A Nonlinear Phenomenon of Chemical Dynamics in Geology: the case of skarns, in Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics, Bordeaux, Sept. 1981, C. Vidal and A. Pacault editors, Springer Verlag, Synergetics, vol. 12, p.263.
- Guy B. et Autran A. (1980) Les skarns et le tungstène, Mém. BRGM n° 99, ch. 12, 307-314.
- Guy et coll. (1982) Compilation des données sur les isotopes stables (O, H, C, S) sur les différents skarns étudiés et leurs environnements; rapport final contrat CCE n° 080797 MPPF, document n° 1, 10 p., 4 tab., 18 fig.
- Guy B. (1984) Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts: a geometrical model, Bull. Minér., 107, 93-105.
- Guy B. and Gruffat J.J. (1984) A model for the oscillatory precipitations of minerals in chemically modified rocks: the autocatalytic role of surfaces, in Non Equilibrium Dynamics in Chemical Systems, C. Vidal and A. Pacault editors, Springer Verlag, p. 227.
- Guy B., Cournil M., Conrad F. and Kalaydjian F. (1984) Chemical instabilities and "shocks" in a nonlinear convection problem issued from geology, in Chemical Instabilities, G. Nicolis and F. Baras ed., D. Reidel, 341-348.
- Guy B. (1985) Geochemistry (stable isotopes, major and trace elements) of tungsten bearing skarns in the Pyrenees, Terra Cognita, 5, 149.
- Guy B. et coll. (1986) Interactions fluides-roches: modélisation des évolutions spatio-temporelles; étude expérimentale de co-précipitations de minéraux. Application à l'étude des gisements de tungstène, ATP CNRS n° 95 00 10, Rapport Final, 100 p.
- Guy B. (1987) Non linear convection problems in Geology, in: Irreversible Phenomena and Dynamical Systems Analysis in Geosciences, C. Nicolis and G.

Nicolis editors, 511-521.

Guy B. (1987) Trajets d'évolution dans les diagrammes de phases: un principe de moindre distance basé sur la métrique L_{ij} , 13^e Journées sur les Equilibres entre Phases, Lyon, Avril 1987, J.J. Cournieux et M.T. Saugier-Cohen-Adad éditeurs, Université de Lyon I, p. 49-54.

Guy B. et coll. (1987) Paramètres indicateurs de teneurs élevées dans les skarns à tungstène, Rapport d'Activité ARC CNRS, 2 p.

Guy B. et Verkaeren J. éditeurs (1987) Gisements de tungstène et métaux associés en Europe Occidentale: développement d'un outil géochimique d'applicabilité générale en exploration minière, Contrats financés par la CCE, Rapport de fin de contrats, 162 p.

Guy B., Sheppard S., Fouillac A.M., Le Guyader R., Toulhoat P. and Fontelles M. (1988) Geochemical and isotopic (H, C, O, S) studies of barren and tungsten bearing skarns of the French Pyrenees, in: Mineral Deposits within the European Community, J. Boissonas and P. Omenetto editors, Springer Verlag, 53-75.

Guy B., Fauré N., Le Loc'h G. et Varenne J.L. (1988) Etude microthermométrique des inclusions fluides des skarns à tungstène de Costabonne (Pyrénées, France): quelques résultats, C.R.Acad.Sc. Paris, 307, II, 33-38.

Guy B. et Collet J.F. (1988) A modified model of chromatography applied to differential movements of magmas and rocks during fusion or solidification: preliminary approach, Theophrastus Publications.

Haase C. S., Chadam J., Feinn D. and Ortoleva P. (1980) Oscillatory zoning in plagioclase feldspar, Science, 209, 272-274.

Hale J.K. (1969) Dynamical systems and stability, J. Math. Anal. and Applic. 26, 39-59.

Harris N.B. and Einaudi M.T. (1982) Skarn deposits in the Yerington district, Nevada: metasomatic skarn evolution near Ludwig, Econ. Geol., 77, 877-898.

Hazewinkel M., Kaashoek J.K. and Leynse B. (1985) Pattern formation for a one's dimensional evolution equation based on Thom's river basin model, Report 851 9/B, Econometric Institute, Erasmus University Rotterdam, 24 p.

Helgeson H.C. (1979) Mass transfer among minerals and hydrothermal solutions, in *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*, Barnes ed., ch.11, 568-610.

Hlavacek V. (1984) Solution of diffusion - reaction and diffusion - convection - reaction problems, in: *Chemical Instabilities*, G. Nicolis and F. Baras editors, Reidel Publishing company.

Hofmann A. (1972) Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars, *Am. J. Sc.*, 272, 69-80.

Hofstadter D. (1985) Godel, Esher, Bach, Les brins d'une guirlande éternelle, Interéditions, Paris, 884 p.

Hollister L.S. and Crawford M.L. ed. (1981) Fluid inclusions: applications to petrology, Mineralogical Association of Canada, Short Course Handbook, vol. 6, 304 p.

Hopf E. (1942) Abzweigung einer periodischen Losung von einer stationaren Losung eines differential systems, *Ber. Math. Phys. Klasse Sachs. Akad. Wiss. Leipzig*, 94, 3-22.

Horner C. (1979) Solubility and hydrolysis of FeWO_4 and MnWO_4 in the 25-300°C range and the zonation of wolframite, *Chem. Geol.*, 27, 85-97.

House M.R. (1985) A new approach to an absolute timescale from measurements of orbital cycles and sedimentary microrhythms, *Nature*, 315, 721-725.

Hsu K.J. (1967) Chemistry of dolomite formation; in: *Development in Sedimentology*, vol. 9 B, G.V. Chilingar, H.J. Bissel, R.W. Rairbridge ed., Elsevier, p. 181.

Iiyama J.T. (1966) Contribution à l'étude des équilibres sub-solidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide de réactions d'échanges d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothrmale, *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, 89, 442-454.

Iiyama J.T. (1982) Hydrothermal solution-mineral equilibria as a clue for studies of geochemical transport phenomena in the earth's crust, *Materials Science of the Earth's Interior*, I. Sunagawa ed., Terra Scientific Publishing

Company, 493-513.

Irvine T.N. (1980) Magmatic infiltration metasomatism, double diffusive fractional crystallization and adcumulus growth in the Muskox intrusion and other layered intrusions, in: Physics of magmatic processes, R.B. Hargraves ed., Princeton Univ. Press, ch. 8, 325-383.

Irvine T.N., Keith D.W. and S.G. Todd (1983) The J.M. Platinum - Palladium Reef of the Stillwater Complex, Montana: II Origin by double diffusive convection magma-mixing and implications for the Bushveld Complex, Econ. Geol., 78, 7, 1287-1334.

Jahns R.H. (1944) "Ribbon rock", an unusual beryllium tactite, Econ. Geol., XXXIX, 3, 173-205.

Jensen K.F. and Ray W.H. (1982) The bifurcation behavior of tubular reactors, Chem. Eng. Sc., 37, 2, 199-222.

Johan Z., L. Le Bel et W.J. Mc Millan (1980) Evolution géologique et pétrologique des complexes granitoides fertiles, in Mém. BRGM n°99, Minéralisations liées aux granitoides, ch. 3, 21-70.

Jouchoux A. (1982) Les alternances pélagiques marno-calcaires du bassin vocontien (S.E. France): essai de caractérisation géochimique des bancs et interbancs dans le Valanginien supérieur, 9° RAST, Soc. Géol. Fr. édit., p. 330.

Kaelin J.L. (1982) Analyse structurale du gisement de scheelite de Salau (Ariège, France), thèse Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris, 176 p.

Kalaydjian F. (1982) Une approche de l'étude de l'altération des roches par les fluides: la méthode de H.C. Helgeson, Travail de Recherche Bibliographique, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 70 p.

Kalaydjian F. (1983) Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales): pétrographie, géochimie (éléments majeurs, isotopes de l'hydrogène), modélisation, Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 125 p.

Kalaydjian F. (1984) Etude de la stabilité de quelques systèmes du type:

solution liquide - solide divisé, Mémoire de DEA, Université Paris VI et Ecole des Mines de Saint-Etienne, 74 p.

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.

Kerrick D.M. (1977) The genesis of zoned skarns in The Sierra Nevada, California, *J. Petrol.*, 18, 1, 144-181.

Knopf A. (1908) Geology of the Seward peninsula tin deposits, Alaska, *U.S. Geol. Surv.*, 358, 71 p.

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.

Koritnig S. (1978) Phosphorus 15, in *Handbook of Geochemistry*, Vol. II.2, Executive Ed. K. H. Wedepohl, Springer Verlag.

Korzhinskii D.S. (1950 a) Phase rule and geochemical mobility of elements, *Int. Geol. Congr.*, Part II, C.E. Tilley and S.R. Nockolds ed., 50-57.

Korzhinskii D. S. (1950 b) Differential mobility of components and metasomatic zoning in metamorphism, international Geological Congress, Part III, Proceedings of Section B, Metasomatic Processes in Metamorphism, A. Holmes and D.L. Reynolds, 65 -72.

Korzhinskii D.S. (1957) Bases physico-chimiques de l'analyse des paragenèses de minéraux, BRGM Traduction n° 2294, 253 p.

Korzhinskii D.S. (1970), *Theory of Metasomatic Zoning*, Clarendon Press, Oxford, 162 p.

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.

Kruzkov S.N. (1969) Generalized solutions for the Cauchy problem in the large for non-linear equation of first order, Soviet. Math. Dokl. 10, 785-788.

Kruzkov S.N. (1970) First order quasilinear equations in several independent variables, Math. USSR Sbornik 10, 2, 217-243.

Kwak T.A.P. (1978) Mass balance relationship and skarn forming processes at the King Island scheelite deposit, King Island, Tasmania, Australia, Am. J. Sc., 278, 943-968.

Kwak T.A.P. (1978) The conditions of formation of the King Island scheelite contact skarn, King Island, Tasmania, Am. J. Sc., 278, 669-699.

Kwak T.A.P. and Tan T.H. (1981) The geochemistry of zoning in skarn minerals at the King Island (Dolphin) mine, Econ. Geol., 76, 468-497.

Kwak T.A.P. and Hing Tan T. (1983) The importance of CaCl_2 in fluid composition trends. Evidence for the King Island (Dolphin) skarn deposit, Econ. Geol.

Laffitte P. (1957) Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gites métallifères, Masson, 343 p.

Lagache M. (1974) Utilisation du modèle de F. Kohler pour le calcul de la distribution d'un élément en traces entre une solution solide binaire et une solution hydrothermale. Application à quelques tectosilicates, Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 97, 117-121.

Lagache M. et Weisbrod A. (1977) The system two alkali feldspars - KCl - NaCl - H_2O at moderate to high temperatures and low pressures, Contrib. Miner. Petr., 62, 77-101.

Lasaga A.C. (1979) Multicomponent exchange and diffusion in silicates, Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 455-469.

Lasaga A.C. (1981) Dynamic treatment of geochemical cycles: global kinetics, in Kinetics of geochemical processes, Reviews in Mineralogy vol. 8, Mineralogical Society of America, 69-110.

Lasaga A.C. and Holland H.D., (1976) Mathematical aspects of non-steady state diagenesis, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40, 257-266.

Lasaga A.C. and Kirkpatrick editors (1981) Kinetics of geochemical processes, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, 8, 398 p.

Lattanzi P., Rye D.M. and Rice J.M. (1980) Behavior of ^{13}C and ^{18}O in carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana: implications for stable isotope systematics in impure dolomitic limestones, *Am. J. Sc.*, 280, 890-906.

Laumonier B. et Baetens E. (1986) Tectonique tangentielle alpine dans le Paléozoïque inférieur de la région de Prats de Mollo (Pyrénées Orientales, frontière franco-espagnole), *C.R. Acad. Sc.*

Laumonier B. et Guitard G. (1986) Le paléozoïque inférieur de la moitié orientale de la zone axiale des Pyrénées. Essai de synthèse. *C.R. Acad. Sc.*, 302, II, 7, 473-478.

Lax P.D. (1971) Shock waves and entropy, in *Contribution to non-linear functional analysis*, E.M. Zarantonello ed., Acad. Press, 603-634.

Lax P.D. (1973) Hyperbolic systems of conservation laws and the mathematical theory of shock waves, CRMS-NSF, Regional conference series in applied mathematics, SIAM publications.

Le Guyader R. (1982) Eléments-traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France), thèse Doct. 3^e cycle, Univ. P. et M. Curie Paris VI, 185 p., annexes, 150 p.

Le Loc'h G. (1982) Etude d'inclusions fluides sur des skarns du gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales), *Trav. Pers. d'Opt. Ecole des Mines de Saint-Etienne, Dépt. Géologie*, 68 p.

Le Roux (1979), Approximation de quelques problèmes hyperboliques non linéaires, thèse, Rennes, 286 p.

Liesegang R.E. (1907) *Über die schichtungen bei diffusionen*, W. Engelmann Verlag, Leipzig, 56 p.

Liesegang R.E. (1913) *Geologische diffusionen*, Dresden und Leipzig.

Liou J.G. (1973) Synthesis and stability relations of epidote $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$, *J. Petrol.*, 14, 381-413.

Li Ru Sheng (1981) *Dissipative structures in non ideal reaction-diffusion systems*, thèse Doct. Univ. Libre Bruxelles, 230 p.

Lombard A. (1956) *Géologie sédimentaire, les séries marines*, Masson, 722 p.

Manning D.A.C. (1982) The effects of different volatiles on tungsten partitioning between granitic melts and a hydrous phase; implications for the development of mineralising hydrothermal fluids, SFMC-MS Joint Meeting, London.

Marsilly G. de (1976), *Cours d'hydrogéologie*, Ecole des Mines, Paris, 273 p.

McKenzie D. (1984) The generation and compaction of partially molten rock, *J. Petrol.*, 25, 713.

Meinert L.D. (1982) Skarn, manto and breccia pipe formation in sedimentary rocks of the Cananea Mining district, Sonora, Mexico, *Econ. Geol.*, 77, 4, 919-949.

Meinert L.D. (1983) Variability of skarn deposits: guides to exploration, In: *Revolution in the Earth Sciences, Advances in the Past Half Century*, Boardman S.J. ed., Kendall Hunt Pub. Comp., Iowa, 301-316.

Meinert L.D. (1984) Mineralogy and petrology of Iron skarns in Western British Columbia, Canada, *Econ. Geol.*, 79, 5, 869-882.

Melgarejo J.C. et Ayora C. (1984) Mineralización filoniana de Tungsteno en rocas graníticas del Sector S de las Cordilleras Costeras Catalanas, *Bol. Geol. y Minero*, XCV-III, 235-245.

Merino E. (1984) Survey of geochemical self-patterning phenomena, *Chemical Instabilities*, Nicolis G. and Turner J.S. eds., Reidel Publishing Co., 305-328.

Merino E., Ortoleva P. and Strickholm P. (1983) Generation of evenly-spaced pressure solution seams during (late) diagenesis: a kinetic theory, *Contrib.*

Mineral. Petrol. 82, 360-370.

Merril R.B., Robertson J.K. and Wyllie P.J. (1970) Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ to 2 kb compared with results for other feldspar - quartz - H_2O and rock - H_2O system, J. Geol., 78, 558-569.

Meyer C. and Hemley J.J. (1967) Wall-rock alteration, in: Barnes (ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Holt, Rinehart and Winston, New York, 166-235.

Nagel C. (1961) The structure of science, Problems in the logic of scientific explanation, Londres, Routledge and Kegan Paul.

Newberry R.J. (1982) Tungsten bearing skarns of the Sierra Nevada. I. The Pine Creek Mine, California, Econ. Geol., 77, 823-844.

Newberry R.J. and Einaudi M.T. (1981) Tectonic and geological setting of tungsten skarn mineralization in the Cordillera, in: Relations of Tectonics to ore deposits in the Southern Cordillera, W.R. Dickinson and W.D. Payne editors, Arizona Geol. Soc. Digest vol. XIV, Tucson, Arizona, 99-111.

Nicolis G. and Prigogine I. (1977) Self-organisation in non-equilibrium systems, Wiley, 491 p.

Nicolis G., Baras F. and Malek Mansour M. (1984) Non equilibrium dynamics in Chemical Systems, C. Vidal and A. Pacault editors, Springer Verlag, 184-199.

Noronha F. (1984) Caractéristiques physico-chimiques des fluides associés à la g n se du gisement de tungstène de Borralha (Nord Portugal), Bull. Mineral., 107, 273-284.

Northrop D.A. and Clayton R.N. (1966) Oxygen isotope fractionation in systems containing dolomite, J. Geol., 74, 2, 174-196.

Norton D. (1979) Transport phenomena in hydrothermal systems: the redistribution of chemical components around cooling magmas, Bull. Min r., 102, 471-486.

Ohmoto H. (1972) Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore

deposits, *Econ. Geol.*, 67, 5, 551-578.

Ohmoto H. and Rye R.O. (1984) Isotopes of sulfur and carbon, in: *Geochemistry of Hydrothermal ore deposits*, L. Barnes ed., J. Wiley, ch. 10, 509-567.

Oleinik O.A. (1963), Uniqueness and stability of the generalized solutions of the Cauchy problem for a quasi linear equation, *Amer. Math. Soc. Transl.*, 2, 33, 285-290.

O'Neil J. and Epstein S. (1966) A method for isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications, *J. Geophys. Res.*, 71, 4955.

O'Neil J.R., Clayton R.N. and Mayeda T. (1969) Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates, *J. Chem. Phys.* 51, 5547-5558.

Ortoleva P. (1984a) The self organization of Liesegang bands and other precipitate patterns, in: *Chemical Instabilities*, G. Nicolis and F. Baras ed., D. Reidel Pub. Comp., 289-297.

Ortoleva P. (1984b) Modeling non linear wave propagation and pattern formation at geochemical first order phase transitions, in: *Chemical Instabilities*, G. Nicolis and F. Baras editors, Reidel Publishing Company, 329-340.

Ortoleva P., Auchmuty G., Chadam J., Hettmer J., Merino E., Moore C. and Ripley E. (1984) Redox front propagation and banding modalities, *Physica* 19D, 334-354.

Ortoleva P., Merino E., Moore C. and Chadam J. (1987) Geochemical self-organization, I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach, *Am. J. Sc.*, 287, 979-1007.

Ortoleva P., Chadam J., Merino E. and Sen A. (1987) Geochemical self-organization, II: The reactive-infiltration instability, *Am. J. Sc.*, 287, 1008-1040.

Pacault A. et Vidal C. (1982) Mise au point: structures chimiques spatiales, ondes chimiques, *J. Chimie Physique*, 79, 10, 691-707.

Pagis G. (1979). Etude de cornéennes et skarnoides sur l'indice à tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France), Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 21 p.

- Parain-Vial J. (1966) La nature du fait dans les sciences humaines, Presses Universitaires de France, Paris, 227 p.
- Pascal M.L. (1979) Les albitites du Massif de l'Agly (Pyrénées Orientale), thèse Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris, 157 p.
- Péligon H. (1982) La métallogénie et les coupures dans les sciences de la terre, 9^e Réunion Annuelle des Sciences de la Terre, Paris, Soc. Geol. de France.
- Péligon H. (1984) Le temps et les gisements minéraux liés aux strates, Proceedings of the 27th Intern. Geol. Congress, Vol. 12, Metallogenesis and Mineral Ore Deposits, 121-150.
- Perrin M. et Guy B. (1985) 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, C. R. Acad. Sc. Paris, 301, II, 2, 109-114.
- Pertsev N.N. (1974) Skarns as magmatic and post magmatic formations, Int. Geol. Rev., 16, 5, 572-582.
- Phan K.D. (1960), Skarns et minéralisations associées, Chron. Rech. Min., 387-388,
- Pichavant M., Ramboz C. and Weisbrod A. (1982) Fluid immiscibility in natural processes: use and misuse of fluid inclusion data; I. Phase equilibria analysis - A theoretical and geometrical approach, Chem. Geol. 37, 1 -27.
- Piette J.L. (1987) Etude de l'évolution du granite de Costabonne (Pyrénées Orientales); relations avec les minéralisations en tungstène associées. Mém. Licence Sc. Géologiques, Univ. Cath. Louvain, 126 p.
- Pineau F., Behar F., Javoy M. et Touret J. (1979) Les fluides dans les roches catazonales du Sud de la Norvège: analyse chromatographique et géochimie isotopique du carbone, Sciences Géologiques, Strasbourg, Mémoire n° 53, 137-142.
- Popper K. (1978) La logique de la découverte scientifique, Payot, 480 p.

- Poty B., Leroy J. et Jachimowicz (1976) Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope: l'installation de thermométrie CHAIX-MECA, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 99, 182-186.
- Frigogine I. et Stengers I. (1979) La Nouvelle Alliance, Métamorphose de la Science, Gallimard, 302 p.
- Quenet J.F. (1981) Etude des différents granites rencontrés sur l'indice à tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales), Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 41 p.
- Raimbault L. (1981) Les granites du Gisement de Salau et leurs altérations, Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne.
- Raimbault L. (1984) Géologie, pétrographie et géochimie des granites et minéralisations associées de la région de Meymac (Haute Corrèze, France), Thèse Ing. Doct. Ecole des Mines de Paris, 482 p.
- 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.
- Rankin A. (1985) D-ICP analysis of fluid inclusions in quartz from some European W deposits, Séminaire Métallogénie Ecole des Mines de Saint-Etienne Université de Louvain, 55-62.
- Rankin A. et Alderton D. (1982) Fluid inclusion studies on mineralized granites of the British isles; an assesment of their use in the exploration for mineral deposits associated with granitic rocks; contract EEC n° 07026, Final Report, Imperial College, London, 168 p.
- Rasclé M. (1983) Quelques indications sur les systèmes hyperboliques non-linéaires, Université de Saint-Etienne, Département Mathématiques, Pub. n° 22, 42 p.
- Rhee H., Aris R. and Amundson N.R. (1970) On the theory of multicomponent chromatography, Phil. Trans. Roy. Soc. A 267, 419-455.
- Richardson C.K. and Holland H.D. (1979) The solubility of fluorite in

- hydrothermal solutions, an experimental study, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 43, 1313-1325.
- Richter F. (1986) Simple models for trace element fractionation during melt segregation, *Earth Planet. Sc. Lett.*, 77, 333-344.
- Rist et Bonnivard (1963) Réduction d'un lit d'oxydes de fer par un gaz, 1^o partie, étude théorique dans le cas de vitesses infinies de réaction, *Revue de Métallurgie*, 60, 23-37.
- Robbie R.A. and Waldbaum D.R. (1968) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 °K (25.0°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and higher temperatures, *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1259, 256 p.
- Roedder E. (1972) Composition of fluid inclusions, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.* 440 JJ, 164 p.
- Rose A.W. and Burt D. (1979) Hydrothermal alteration, in *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, Barnes ed., J.Wiley, ch.5, 173-235.
- Roux J (1978) Un modèle de solution solide multisite, in *Hautes Températures et Sciences de la Terre*, CNRS, 61-71.
- Rumble D. III (1982) The role of perfectly mobile components in metamorphism, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 10, 221-233.
- Rumble III D. (1982) Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions, in: *Characterization of Metamorphism through mineral equilibria*, J.M. Ferry ed., *Reviews in Mineralogy*, Miner. Soc. Amer., vol. 10, ch. 8, 327-353.
- Rye R.O. and Ohmoto H. (1974) Sulfur and carbon isotopes and ore genesis: a review, *Econ. Geol.*, 69, 826-842.
- Salemink J. (1985) Skarn and ore formation at Seriphos, Greece, as a consequence of granodiorite intrusion, *Geologica Ultraiectina* n°40, 232 p.
- Salemink J., Oosterom M.G. and de Jong A.F.M. (1984) Application of lithogeochemical parameters and models in the search of tungsten deposits, Interim Report 1.6.83 - 1.1.84, Contract EEC n° MSM 073 (N), 8 p.

Salemink J., de Jong A.F.M. and Oosterom M.G. (1986) Lithogeochemical parameters and models in the search for tungsten mineralization, Contract CEC MSM-074-NL, State University of Utrecht, Institute of Earth Sciences, 74 p.

Salvinien J. (1947) Dispersion protégée d'un corps insoluble dans un sol ou un gel de colloïde stable, Pub. Sc. Techn. Minist. de l'Air, 205, 72 p.

Santarelli F. (1982) La décomposition spinodale; Dossier de Recherche bibliographique, Ecole des Mines, Saint-Etienne, 65 p.

Santarelli F. (1984) Introduction à l'étude des fluides du gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales): composition et minéraux fils, Trav. Pers. d'Opt., Dep. Géologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 91 p.

Santarelli F., Alderton D. et Guy B. (198) Etude des fluides des skarns à tungstène de Costabonne (Pyrénées): analyses chimiques, minéraux fils: quelques résultats, C. R. Acad. Sc.

Savard M. (1983) Simulation numérique d'échanges fluides-roches, Rapport de stage effectué au Département Géologie, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 86 p.

Schaellen A. D. (1988) Etude microthermométrique des inclusions fluides des différentes paragenèses du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France), thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 65 p. + annexes + tableaux et figures.

Schatzman M. (1985) Introduction à l'analyse des systèmes hyperboliques de lois de conservation non-linéaires, Equipe d'Analyse Numérique Lyon Saint-Etienne, Université Claude Bernard, 73 p.

Sederholm (1928) On orbicular granites, Bull. Comm. Géol. Finlande, 83.

Shelton K.L. (1983) Composition and origin of ore forming fluids in a carbonate - hosted porphyry copper and skarn deposit: a fluid inclusion and stable isotope study of Mines Gaspé, Quebec, Econ. Geol. 78, 3, 387-421.

Shepherd T.J. and Miller M. (1982) Mesures de la composition d'inclusions fluides au spectrographe de masse sur décrépitat, comm. pers.

- Sheppard S. (1977) The Cornubian batholith, SW England: D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ studies of kaolinite and other alteration minerals, *J. Geol. Soc.*, 133, 573-591.
- Sheppard S. (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. (1986) Characterisation and isotopes variations in natural waters. In: Valley J.W., Taylor H.P. and O'Neil J. (eds) *Reviews in Mineralogy*, Vol. 16, *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Miner. Soc. Amer., Washington D.C., 165-183.
- Sheppard S. and Schwarcz H.P. (1970) Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between metamorphic calcite and dolomite, *Contrib. Miner. Petrol.*, 26, 161-198.
- Shimazaki I. (1980) Characteristics of skarn deposits and related acid magmatism in Japan, *Econ. Geol.*, 75, 173-183.
- Sibley D.F., Vogel T.A., Walker B.M. and Byerly G. (1976) The origin of oscillatory zoning in plagioclase: a diffusion and growth controlled model, *Am. J. Sc.*, 276, 275-284.
- Slin'ko M. and Slin'ko M. (1978) Self-oscillations of heterogeneous catalytic reaction rates, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17(1), 119-153.
- Smith J. V. (1974) *Feldspar minerals*, 2, Springer Verlag, 207-247.
- Soler P. (1977) *Péetrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France)*, thèse Ing. Doct., Ecole des Mines, Paris, 220 p.
- Soler P. (1980) Conditions de formation des skarns à Salau, *Mém. BRGM n°99*, ch. 7, 262-278.
- Soler P. et Fontailles M. (1980) Etude pétrologique du gisement de Salau et de son enveloppe immédiate, in *Mém. BRGM n°99*, ch. 3, 217-229.
- Sonnet P. (1981) Les skarns à tungstène, étain et bore de la région d'El Hammam

(Maroc Central) thèse Univ. Cath. de Louvain, 347 p.

Sonnet P., Verkaeren J. and Crévola G. (1985) Scheelite bearing calc-silicate gneisses in the Provence crystalline basement (Var, France), *Bull. Mineral.* 108, 377-390.

Surles T.L. (1978) Temperature variations accompanying formation of skarns near Patagonia, Arizona, *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* 10, 3, p. 149.

Suzuoki T. and Epstein S. (1976) Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 40, 1229-1240.

Sverjensky D.A. (1981) Isotopic alteration of carbonate host rocks as a function of water to rock ratio, an example from the Upper Mississippi Valley zinc - lead districts, *Econ. Geol.*, 76, 154-172.

Tartar L. (1978) Equations hyperboliques non-linéaires, in fascicule du Séminaire Goulaouic-Schwartz, Ecole Polytechnique, Centre de Mathématiques, XVIII, 1-18.

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. Min. Petr.*, 63, 1-49.

Taylor B.E. and Bucher-Nurminen K. (1986) Oxygen and carbon isotope and cation geochemistry of metasomatic carbonates and fluids, Bergell aureole, Northern Italy, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 50, 1267-1279.

Taylor H.P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alterations and ore deposition, *Econ. Geol.* 69, 843-883.

Taylor H.P. (1977) Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits, In: Barnes H.L. (ed.) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, 2nd edition, Wiley, New York, 236-277.

Thom R. (1977) *Stabilité structurelle et morphogénèse*, Interéditions, Paris, 351 p.

Thomson A. B. (1975) Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic

schist, *J. Petrol.* 16, 2, 314-334.

Thomson J.B. (1959) Local equilibrium in metasomatic processes, in: *Researches in Geochemistry*, P.H. Abelson ed., J. Wiley, 427 -457.

Thomson J.B. (1970) Geochemical reactions and open systems, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 34, 529 -551.

Thomson T.B. and Giles D.L. (1980) Igneous origin of the orbicular rocks of the Sandia Mountains, New Mexico, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 1, 91, 245-246.

Tondeur D. and Klein G. (1967) Multicomponent ion exchange in fixed beds, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 6, 3, 351-361.

Toulhoat P. (1982) *Pétrographie et géochimie des isotopes stables (H, O, C, S) des skarns du Quérigut (Pyrénées)*, thèse 3^e cycle Univ. Paris VI, 268 p.

Treuil M. et Varet J. (1973) *Critères pétrologiques, géochimiques et structuraux de la génèse et de la différenciation des magmas basaltiques: exemple de l'Afar*; thèse Orléans.

Trustedt O. (1907) Die Erzlagerstätten von Pitkaranta an Ladoga See, *Bull. Comm. Géol. Finlande*, 19, 233 p.

Tsue A. (1980) On behaviour of fluorine and chlorine in granitic magmas, , 335-342.

Turpin L., Ramboz C. and Sheppard S. (1981) Chemical and isotopic evolution of the fluids in the Sn-W deposit, Panasqueira, Portugal, *Terra Cognita*, Special Issue, 42.

Tyson J.J. (1976) *The Belousov-Zhabotinskii reaction*, Lecture Notes in Biomathematics, Springer Verlag, 128 p.

Uchida E. (1979) *The physico-chemical study of the skarnization in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi mine, Northeastern Japan*, unpublished thesis.

Uchida E. (1981) *Skarnization in the Kamaishi Mine and experimental study on ion-exchange equilibria*, Doctoral Thesis, Univ. Tokyo, Japan, 224 p.

Uchida E. and Iiyama J.T. (1982) Physico-chemical study of skarn formation in the Shinyama Iron-Copper ore deposit of the Kamaishi mine, Northeastern Japan, *Econ. Geol.*, 77, 4, 809-822.

Urusov V.S. (1983) Criteria for mineral crystallisation sequences, *Geochemistry International*, 11, 1529-1534.

Ustinov V.I., Aleksandrov S.M., Srizhov V.P. and Grinenko V.A. (1984) Isotope criteria for the origin of zoning in magnesian skarns, *Geochem. Int.*, 211, 4, 68-76.

Valour B. (1983) La méthode de transport-écroulement en dimension finie quelconque, Publications du Département Mathématiques de l'Université de Saint-Etienne, n°17, 35p..

Valour B. (1983), Modélisation et étude numérique d'un problème géologique: la formation des skarns, thèse Doct. 3^e cycle, Université de Saint-Etienne, 250 p.

Vance J. A. (1962) Zoning in igneous plagioclase: normal and oscillatory zoning, *Am. J. Sc.*, 260, 746-760.

Van der Auwera J. (1985) Les skarns ferrifères et tungstifères de Traversella (Alpes internes nord-occidentales, Italie), Rapport Université Cath. de Louvain, 71 p.

Van der Auwera J. (1988) Pétrologie et géochimie (terres rares, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des skarns ferrifères et tungstifères de Traversella (Ivrea, Italie), Thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 475 p.

Van Marcke G. (1983) Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales), thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293 p., annexes 150 p.

Van Marcke G. (1985) An Fe-Ti oxides - apatite - biotite (nelsonite) deposit related to the Costabonne granite, Eastern Pyrenees, France, *Bull. Minéral.*, 108, 353-365.

Vannier M. (1987) Principes de thermochimie pour pétrologues, Ecole des Mines de Paris, 44 p.

- Varenne J.L. (1983) Etude d'inclusions fluides sur la scheelite et les apatites du skarn nord de Costabonne (Pyrénées Orientales), Trav. Pers. d'Opt., Ecole des Mines de Saint-Etienne, Dépt. Géologie, 78 p.
- deVault D. (1943) The theory of chromatography, J. Amer. Chem. Soc., 65, 532-540.
- Verkaeren J. (1971) Les grenats biréfringents des skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne S.W.), Bull. Soc. Fr. Miner. Crist., 94, 492-499.
- Verkaeren J. (1974) Les skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne), Mém. Inst. Géol. Univ. Louvain, XXVII-2, 163 p.
- Vidale R. (1969) Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands, Am. J. Sc. 267, 857-874.
- Vidale R.J. and Hewitt D.A. (1973) "Mobile" components in the formation of calc-silicate bands, Am. Miner., 58, 991-997.
- Vila J.P. (1986) Sur la théorie et l'approximation numérique de problèmes hyperboliques non linéaires; applications aux équations de Saint Venant et à la modélisation des avalanches de neige dure, thèse Université de Grenoble, 481 p.
- Viladevall S.M., Ayora C., Saavedra A.J. y Garcia S.A. (1984) Introduccion a la metallogenia del tungsteno del NE de la Peninsula Iberica, Congresso Espanol de Geologia, II, 719-728.
- Watanabe T. (1953) Genesis of the contact metasomatic iron ore deposits in Japan with special reference to those of the Kamaishi mine, 19th Int. Congr. Geol. Alger, 10, 51-61.
- Watanabe T. (1960) Characteristic features of ore deposits formed in contact metamorphic aureoles in Japan, Int. Geol. Rev., 2, 946-966.
- Weisbrod (1984) La règle des phases en pétrologie et: Expression thermodynamique de l'équilibre chimico-minéralogique, in: Thermométrie et barométrie géologiques, Vol. 1, Martine Lagache ed.
- Whitham G.B. (1974) Linear and non linear waves, J.Wiley, 636 p.

Wigley T.M., Plummer L.N. and Person F.J. (1978) Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 42, 1117-1139.

Wood B.J. and Fraser N. (1978) *Elementary thermodynamics for geologists*, Oxford University Press.

Yun S. and Einaudi M.T. (1982) Zinc -lead skarns of the Yeouhwa -Uichin district, South Korea, *Econ. Geol.*, 77, 1013 -1032.

Zahm A. (1987) *Pétrologie, minéralogie et géochimie des cornéennes calciques et des skarns minéralisés dans le gisement de scheelite de Salau (Pyrénées)*, thèse Doctorat Université Paris VI.

Zharikov V.A. (1969) Skarns, *Int. Geol. Rev.*, 12, 5, 541-559; 12, 6, 619-647; 12, 7, 760-775.

Zimmernink W. (1985) *Geology and mineralogy of Felicidad and Santander, two Peruvian skarn-type deposits in Cretaceous (sedimentary) host rocks (with a case study of various garnet types)*, thesis, Heidelberg, 170 p.

