



# Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées orientales, France)

Bernard Guy

## ► To cite this version:

Bernard Guy. Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées orientales, France). Géochimie. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1979. Français. NNT: . tel-00595213v2

**HAL Id: tel-00595213**

**<https://theses.hal.science/tel-00595213v2>**

Submitted on 24 Sep 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# T H E S E

présenté à

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE PARIS

par

B E R N A R D G U Y

Ingénieur civil des mines  
en vue de l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR  
EN SCIENCES ET TECHNIQUES MINIÈRES

OPTION : PROSPECTION DES GÎTES MINÉRAUX

P E T R O L O G I E E T G E O C H I M I E I S O T O P I Q U E (S,C,O)  
D E S S K A R N S A S C H E E L I T E D E C O S T A B O N N E

PYRÉNÉES - ORIENTALES  
FRANCE

Soutenue le 21 MAI 1979 devant le jury composé de :

M. H. PELISSONNIER	Président
M. M. FONTEILLES	Directeur de thèse et rapporteur
M. A. AUTRAN	Examineur
M. G. GUITARD	Examineur
M. S. SHEPPARD	Examineur
M. S. VERKAEREN	Examineur



T H E S E

présenté à

L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE  
DES MINES DE PARIS

par

B E R N A R D G U Y

Ingénieur civil des mines  
en vue de l'obtention

DU TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR  
EN SCIENCES ET TECHNIQUES MINIÈRES

OPTION : PROSPECTION DES GÎTES MINÉRAUX

P E T R O L O G I E E T G E O C H I M I E I S O T O P I Q U E (S,C,O)  
D E S S K A R N S A S C H E E L I T E D E C O S T A B O N N E

PYRÉNÉES - ORIENTALES  
FRANCE

Soutenue le 21 MAI 1979 devant le jury composé de :

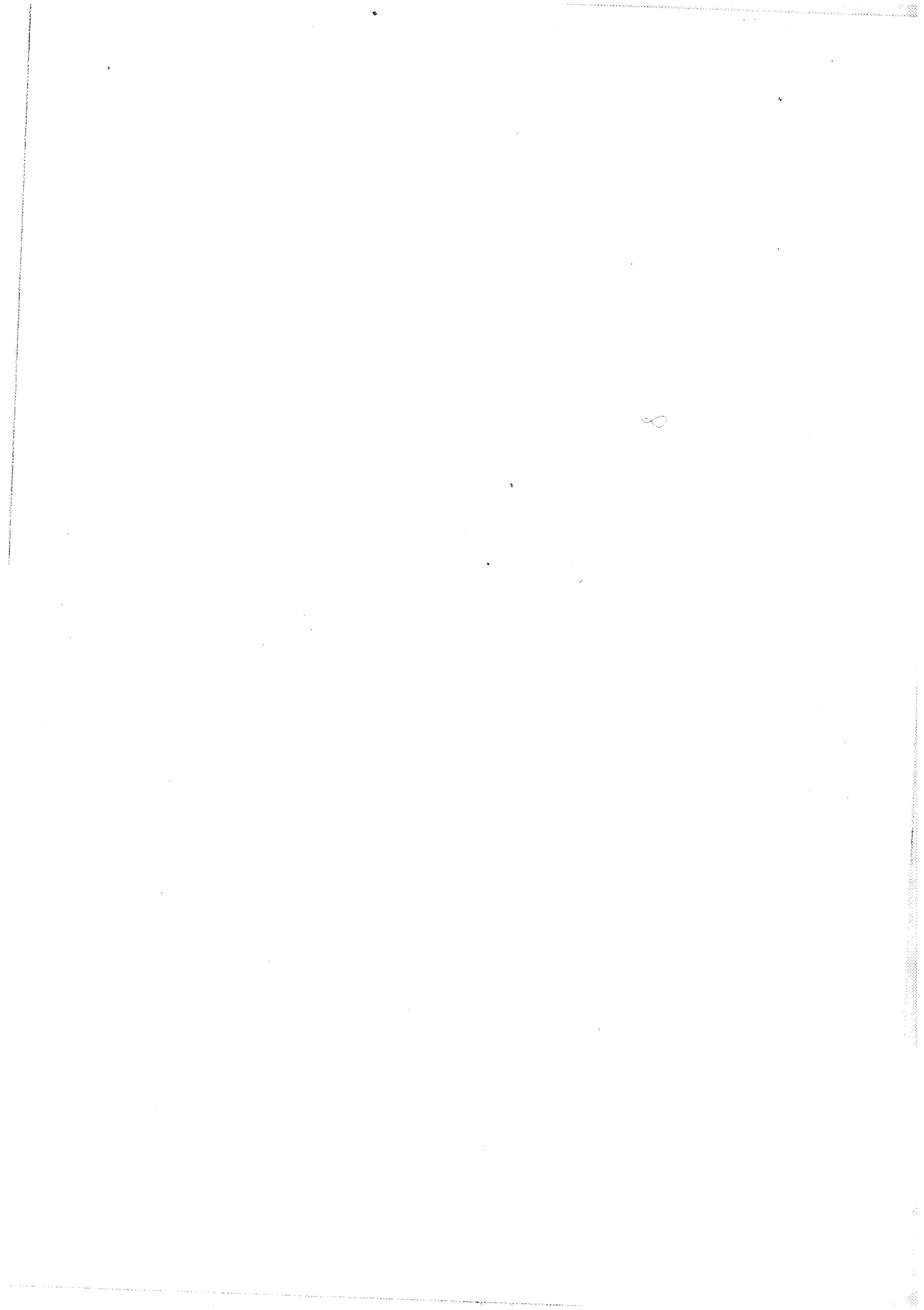
M. H. PELISSONNIER	Président
M. M. FONTEILLES	Directeur de thèse et rapporteur
M. A. AUTRAN	Examineur
M. G. GUITARD	Examineur
M. S. SHEPPARD	Examineur
M. S. VERKAEREN	Examineur

à Christiane ,

toi qui vois aussi  
maintenant les cailloux  
de près !

B.G.





Au début de ce travail, je suis heureux de remercier et saluer tous ceux qui ont aidé à sa réalisation :

- les membres de mon jury : le dialogue avec eux et notamment Michel FONTEILLES a permis peu à peu de façonner la matière présentée ici;

- les personnes des Ecoles des Mines de Saint-Etienne et de Paris (à Paris et Fontainebleau) qui m'ont apporté leur concours matériel et avec qui j'ai pu échanger par les discussions; parmi eux Michel PERRIN m'a accueilli dans l'équipe de géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne;

- ceux qui, au BRGM à Orléans, m'ont donné les moyens de faire la partie analytique de ce travail : au GIS, au département M.G.A. et particulièrement tous les membres de la section Isotopes;

- les gens de géologie et skarnologues d'ici et d'ailleurs qui ont participé à ma formation à de multiples points de vue;

- tous ces amis, voisins, parents dont l'intérêt pour les skarns est allé grandissant...

- Le Père M. EPALLE : il m'a trouvé un laboratoire oratoire où mener à bien la rédaction;

- et bien sûr, Claire, alliée patiente, et Laurette : elle a épargné mes papiers, en devinant sûrement l'importance.



Les analyses isotopiques et l'essentiel des dosages à la microsonde ont été faits au BRGM, Orléans, et financés à cet organisme par la DGRST (Action Concertée Granitoïdes).

Le BRGM a pris en charge mes déplacements sur le terrain et à Orléans, mon statut alimentaire étant boursier de recherche à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

La poursuite de ce travail bénéficie d'une aide de la Commission des Communautés Européennes.



## SOMMAIRE

-----

## INTRODUCTION

## ABSTRACT

CHAPITRE 1 - DESCRIPTION GEOMETRIQUE ET MINERALOGIQUE DES SKARNS. 1

<u>1. Cadre géologique</u>	3
<u>2. Description des skarns. Premier système de zones.</u>	7
Zone a - dolomie	
Zone b - calcite + forstérite	
Zone c et d - diopside et salite	10
Zone e et f - grenats	14
rapports grenats - pyroxènes	24
épaisseur des zones	25
dolomitisation	
<u>3. Altération du premier système de zones.</u>	29
magnétite	
hydroxylation - sulfures	
Zone b' - serpentine	
talc	
trémolite	
sulfures	
les marbres à brucite	32
c' - trémolite	35
d' - actinote	
e'f' - transformation des grenats	
sulfures	38
veines tardives	
<u>Planches photographiques</u>	41

CHAPITRE 2 - LA FORMATION DES SKARNS : REFLEXIONS. 57

## INTRODUCTION

<u>1. Définition du système local.</u>	60
<u>2. Changements globaux de composition chimique et problèmes de volume à Costabonne.</u>	62
<u>3. Système d'ensemble.</u>	69
<u>4. Conditions aux limites.</u>	70
<u>5. Transformation du système.</u>	70
<u>6. Hypothèses simplificatrices.</u>	72
<u>7. Le modèle de Korjinski.</u>	76
<u>8. Conséquences. Variance d'un système de zones métasomatiques (système d'ensemble).</u>	78

9. Applications.	82
10. Isothermes.	83
11. Questions sur le modèle de Korjinski.	87
12. Observation de déséquilibres à Costabonne.	90
13. Les réactions chimiques à Costabonne.	90
14. Indications hydrogéologiques.	93
 <u>CHAPITRE 3 - INDICATIONS THERMOCHIMIQUES</u>	
<u>GEOCHIMIE ISOTOPIQUE (S, C, O)</u>	99
1. Indications thermochimiques.	101
2. Géochimie isotopique (S, C, O).	107
1- Introduction	
2- Géochimie isotopique du soufre	107
a. données brutes	
b. variations suivant les niveaux	
c. interprétation.	110
3- Géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène dans les carbonates	
a. valeurs brutes $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$	118
b. grands groupes observés	119
c. interprétation	123
d. situation en $\text{pH-fO}_2$ . association sulfures-carbonates	125
e. valeurs en $\delta\text{C}$ et $\delta\text{O}$ de la source	129
3. Etude préliminaire d'inclusions fluides.	131
 <u>CHAPITRE 4 - ELEMENTS DE COMPARAISON AVEC D'AUTRES SKARNS DES PYRENEES.</u>	135
1. Comparaison avec les skarns de Salau (Ariège)	137
I Introduction	137
II Granites	137
III Encaissants	139
IV Détails des différences des skarns	139
Minéralogie	141
Zonation	142
V Interprétation	
1- influence de l'encaissant sur $\text{fO}_2$	142
2- explication des différences	145
3- différence pour la phase hydrothermale	147
VI Autres différences à expliquer	148
VII Conclusions	149
VIII Géochimie isotopique : Salau	149
1- soufre	
2- carbone et oxygène	
2. Les skarns de Roc Jalère (Pyrénées Orientales)	154
3. Les skarns de Lacourt (Ariège)	159
4. Autres analyses	162
5. Rassemblement des données isotopiques sur les gîtes pyrénéens étudiés	162

6. La scheelite

166

Situation de la scheelite dans les skarns  
données récentes sur la scheelite  
éléments d'interprétation

ANNEXESCoupe du chemin de fer

173

DOSAGES à la MICROSONDE et ANALYSES CHIMIQUESANALYSES ISOTOPIQUES

<u>Dosages à la microsonde</u>	- présentation	175
	- données brutes et corrigées	
	pyroxènes	177
	grenats	184
	carbonates	199
	amphiboles	202
	épidotes	208
	chlorites-phlogopites	209
	sulfures	212
	autres minéraux	214
<u>Analyses chimiques</u>		217
<u>Données isotopiques Costabonne</u>	- présentation	221
	- données avec localisations et paragénèses	225
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>		232





INTRODUCTION - RESUME



Depuis près de trois ans, nous nous sommes intéressés aux roches que l'on trouve là haut à Costabonne, dans les Pyrénées Orientales.

Nous avons cherché à observer et à décrire certaines d'entre elles, tout en nous interrogeant sur les phénomènes responsables de leur formation; et ce par le raisonnement physico-chimique et à l'aide de données analytiques.

C'est ainsi que l'on trouvera ici : un premier chapitre consacré à la description des skarns du point de vue géométrique et minéralogique; un second fournissant quelques réflexions sur leur formation; un troisième rassemblant principalement les données fournies par l'analyse isotopique; un quatrième chapitre apportera des éléments de comparaison avec d'autres skarns, posant des questions en relation davantage avec la prospection du tungstène dans les Pyrénées.

Dans cette introduction, nous soulignons les points importants du travail, en donnant quelques indications sur la démarche suivie.

Les skarns de Costabonne se développent à la base de la série cambrienne de Canaveilles, à proximité du granite hercynien de Costabonne. Ils forment de grandes lentilles d'épaisseur décamétrique localisées dans les contacts entre marbres (ou dolomies) et roches silicatées (granite pour le skarn "nord", schistes pour le skarn "sud" et cornéennes calciques pour la partie médiane et supérieure du gisement).

Les conditions d'observations de ce gîte sont excellentes du fait de l'existence d'affleurements pratiquement continus sur les flancs abrupts et dénudés d'un pic où l'érosion est active, mais aussi des galeries creusées par le BRGM au cours des travaux de recherche.

1) Nous nous sommes restreints dans la présente étude à examiner les skarns formés aux dépens de marbres et dolomies massives, plus simples à étudier dans un premier temps; nous n'avons pas ainsi tiré partie de toutes les observations possibles sur les différents secteurs du gisement, n'abordant pas les problèmes relatifs au granite et aux endoskarns, aux skarnoïdes dérivant de schistes et cornéennes calciques, ni les problèmes structuraux de l'ensemble du gîte. On se reportera sur ces points au travail de G. Guitard et P. Laffitte (1960).

Le travail de terrain, qui est resté limité, a permis de bien définir les relations entre les divers ensembles pétrographiques des skarns que nous avons choisi d'étudier; en cela, il apporte des données nouvelles par rapport aux travaux antérieurs.

Les relations géométriques de veines, la présence de reliques de roches non transformées indiquent avec une relative sûreté la roche de départ, marbre ou dolomie en l'occurrence. Dans les roches formées à leurs dépens, nous avons essayé de retrouver une zonation, traduisant la transformation par étapes de la roche de

départ, n'oubliant jamais complètement en cela le modèle de Korjinski (il en est question au deuxième chapitre).

Pour retrouver une telle zonation primaire, il faut préalablement débrouiller les diverses altérations qui reprennent les premiers minéraux formés. Compte tenu de cela, nous observons, dans le cas de la dolomie: dolomie/assemblage calcite + forstêrite/ clinopyroxène clair/clinopyroxène sombre/grenat jaune/grenat brun, grenats au-delà desquels on rencontre les assemblages formés aux dépens des roches situées de l'autre côté du contact initial avec la dolomie.

Les zones à forstêrite et pyroxène clair n'existent pas dans les skarns développés à partir des marbres. Dans les skarns formés aux dépens de dolomies graphiteuses (partie intermédiaire du gisement), il y a un grand développement de la première zone à forstêrite, tandis que le pyroxène sombre n'est observé que rarement et que le grenat est absent.

L'assemblage calcite + forstêrite forme des veines centimétriques dans la dolomie. La calcite se sépare parfois de la forstêrite en une mince bande contre la dolomie. Le pyroxène clair (P1) est du diopside quasi pur. Il peut former le centre des veines plus épaisses et se raccorder à des diopsidites massives formant les bordures des skarns. Le pyroxène sombre (P2) auquel on passe généralement sans limite bien visible est une salite présentant des variations corrélées de composition (une vingtaine de dosages) entre  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.30} \text{Mg}_{0.60} \text{Mn}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_6$  et  $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.40} \text{Mg}_{0.45} \text{Mn}_{0.15})\text{Si}_2\text{O}_6$ .

Un quartz probablement assez précoce englobe parfois de tous petits cristaux de pyroxène qu'il protège de l'ouralitisation ultérieure.

Contrairement aux fronts entre les premières zones, qui apparaissent nets, le passage des pyroxénites aux grenatites ne présente pas ce caractère. Il existe en effet des roches intermédiaires, les grenatopyroxénites, où des grenats isolés poussent dans la pyroxénite. Leur taille s'accroît vers la grenatite à laquelle on passe progressivement; les grenats englobent encore souvent de petits pyroxènes dans les grenatites les plus pures. A notre connaissance cette observation du passage pyroxène grenat, dans la zonation de skarn, est originale.

Les grenats quant à eux montrent plusieurs générations que nous avons essayé de débrouiller en associant les données analytiques et les observations de terrain: une première génération GI (jaune) de grenat est en effet visible localement, reprise par une seconde génération GII (brun) qui l'englobe en couronne dans les grenatopyroxénites ou en grenatite massive (GI ne subsiste alors qu'en reliques au sein de GII). Un grenat semblable à GII est par ailleurs observé localement en veines dans les pyroxénites.

Si l'on rassemble sur un même diagramme les compositions des grenats (une quarantaine de dosages), il apparaît deux groupes majeurs de composition: un premier G1 proche du pôle pur andradite  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , un deuxième G2, plus riche en grossulaire, présentant des variations corrélées de compositions entre

$(Ca_{0.95} Mn_{0.05})_3 (Al_{0.40} Fe_{0.60})_2 Si_3 O_{12}$  et  $(Ca_{0.85} Mn_{0.15})_3 (Al_{0.75} Fe_{0.25})_2 Si_3 O_{12}$ , la teneur en  $Fe^{2+}$  restant faible.

La confrontation des dosages et des situations des grenats montre que la première génération G1 contient tout le groupe de composition G1 et parfois les premières compositions de G2, GII s'identifiant à G2. D'autre part les grenats en veines dans la pyroxénite rencontrés localement appartiennent au même groupe GII- G2.

Nous proposons alors l'explication suivante : initialement, les grenats présentaient spatialement dans la colonne métasomatique une succession de composition = G1 puis G2 (avec saut entre G1 et G2 renvoyant au mécanisme de formation et à la forme de l'"isotherme", voir chapitre 2).

Après une fracturation accompagnée vraisemblablement d'un changement de conditions seule le deuxième groupe de composition a continué à se former, dépassant et englobant la première génération G1 (contenant G1 et les premiers termes de G2) et pouvant localement former des veines dans les pyroxénites.

L'observation locale de la zonation primaire G1-G2 confirme ce point de vue.

Il est probable que toute la colonne pyroxènes-grenats a été modifiée par ces changements, une zonation initiale proche de diopside-andradite étant suivie d'une zonation montrant des compositions ferriphères pour les pyroxènes et alumineuses pour les grenats.

De la scheelite est associée aux grenats G2 au sein desquels on la rencontre automorphe. Les grenats G1 n'en montrent pas. Un troisième grenat (G3), plus riche en  $Fe^{2+}$  et Mn est rencontrée localement en bordure des grenats précédents ou en veinules à l'intérieur d'eux. Sa composition suit le mouvement dessiné par les compositions G1 et G2.

L'étude des grenats montre ainsi que les discontinuités texturales peuvent cacher la continuité d'un phénomène unique (formation syntectonique des skarns). Il peut en être encore de même pour les étapes suivantes d'altération par rapport aux étapes primaires et à ce propos il faut sans doute voir les choses de façon moins tranchée que la distinction classique phase primaire - phase hydrothermale. Ainsi après les grenats II et III, la magnétite, aux dépens des grenats puis la phase majeure d'hydroxylation et de dépôt des sulfures, empruntent localement le même réseau de veines que les grenats. Les minéraux primaires se transforment : la forstêrite en serpentine et talc, ces 2 minéraux en une zonation surimposée, (serpentine à l'extérieur), les pyroxènes en amphibole (diopside en trémolite, salite en ferro trémolite, le rapport  $Fe/Fe+Mg$  variant entre 0.4 et 0.6), une trémolite pouvant se développer en chevauchant la limite diopside/zone à forstêrite. Les grenats ne se transforment pas. Les grenats G1 se dissolvent plus facilement que les autres et sont remplacées par quartz et calcite déposés de façon générale à ce stade; de même que la scheelite (secondaire par rapport à la scheelite primaire citée plus haut) et les sulfures, pyrite et sphalêrite principalement. La pyrrhotite se rencontre dans le

granite altéré et les skarns intermédiaires sans grenat.

Quelques observations préliminaires sur les marbres à brucite ont été faites. Ceux-ci sont développés dans la partie médiane du gisement, en relation étroite avec l'assemblage calcite + forstérite qui présente là une grande extension. Ils pourraient en dériver par une altération postérieure de même signature isotopique que l'altération hydrothermale des skarns à ce niveau.

Dans certains secteurs, les marbres montrent une dolomitisation métasomatique qui pourrait être en relation avec la formation des skarns, mais ce n'est qu'une hypothèse pour le moment.

Les épaisseurs relatives des zones primaires : calcite + forstérite/pyroxènes/grenats pourraient être dans les proportions 1 - 15 - 85. Elles sont en fait variables d'un point à l'autre du gisement et surtout oblitérées par les reprises des grenats. Ce qui paraît le plus significatif c'est la constance des successions entre ces différents ensembles (on pourrait ainsi les définir à une "homéomorphie" près, c'est-à-dire une transformation qui respecte les relations de frontières). Nous avons essayé d'illustrer les relations géométriques originales aux skarns par divers dessins, à partir de cas réels, et quelques photos.

2) Nous avons pris le parti de regrouper dans le deuxième chapitre des réflexions sur la formation des skarns sans les associer directement à la description telle que donnée dans le premier chapitre. Cela peut avoir l'inconvénient de ne pas rassembler au même endroit toutes les composantes du raisonnement géologique (les idées sur le mécanisme guident l'observation). Mais c'eût été alourdir la description qui est en elle-même intéressante; il convient de remarquer aussi que les considérations du chapitre 2 ont été développées dans une certaine mesure pour elles-mêmes, indépendamment de leur "pétrification". Nous pensons que certains points de vue généraux obtenus ici peuvent guider la réflexion sur des cas assez différents. La difficulté d'un tel chapitre est d'avoir un double interlocuteur : le géologue et le thermodynamicien (et de ne contenter les soucis de rigueur et de concret de l'un ni de l'autre!).

Nous prenons comme hypothèse, non justifiée de façon complète a priori, que les skarns ont été formés par l'action d'une phase fluide (dont l'origine ne nous intéresse pas ici) percolant (par exemple pour le cas des dolomies à Costabonne) à partir d'une zone source située au contact dolomie/schistes et vers l'intérieur du massif dolomitique. Ce fluide en déséquilibre chimique avec l'encaissant est responsable d'apports et départs d'éléments lors de transformations qui vont, par un mécanisme à préciser, fabriquer les nouvelles roches en relation zonaire observées.

Nous intéressant aux transformations de la roche, nous pouvons étudier un système local constitué par la roche seule sans le fluide, délimitée par un petit volume de quelques cm<sup>3</sup> à un endroit donné. C'est un système ouvert qui échange avec l'extérieur (par l'intermédiaire du fluide). Parmi les paramètres définissant le système, ceux qui nous intéressent dans ce cadre au premier chef sont les  $c_j^s$  ou concentrations des constituants  $j$  dans le solide (désigné par  $s$ ). Si l'on veut étudier les

variations absolues des  $c_j^s$  il faut définir une surface englobant le système et repérer ses variations; cela permet aussi de faire intervenir les actions extérieures les plus générales sur le système, mécaniques notamment.

Les analyses chimiques nous renseignent aujourd'hui sur les variations relatives des concentrations des constituants. Elles ont été étudiées à Costabonne en tenant compte des masses volumiques des roches et des minéraux (ce qui permet l'étude de la porosité par comparaison). Elles montrent les départs ( $\text{CO}_2$   $\text{MgO}$ ) et apports ( $\text{SiO}_2$   $\text{FeO}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) induits par les transformations affectant la dolomie qui devient grenatite.  $\text{CaO}$  semble rester constant. La porosité de la grenatite terminale peut-être très importante au stade primaire (plusieurs dizaines de %) et diminue probablement dans une certaine mesure par des variations de volume du système tel que défini plus haut.

Le système de zones est un autre système que le système local. On envisage pour lui le massif dolomitique depuis la zone source jusqu'à quelques dizaines de mètres; on y observe la multiplicité des zones et leur progression alors qu'à un instant donné le système local est dans un seul état. Ce système d'ensemble peut se définir par une extension des définitions du système local.

Le rôle du fluide est de relier les différents systèmes locaux en un système d'ensemble. Il fait varier dans le temps les conditions aux limites portant sur un système local (exprimées principalement par les concentrations des constituants dans le fluide, soient  $c_j^f$ ).

Dans le modèle général de l'évolution on se contente de conditions aux limites sur le système d'ensemble seul (définition du massif rocheux, du fluide à la source par sa composition et sa pression etc...) qui doivent par une analyse appropriée nous renseigner sur l'évolution des systèmes locaux.

L'observation du système de zones révèle les états transitoires du système local : on n'est pas à l'équilibre.

La formulation la plus générale de l'évolution demanderait de faire intervenir les transferts de chaleur, les déformations, la diffusion dans le solide, les réactions chimiques... tous phénomènes étant couplés. Mais un certain nombre de simplifications peuvent se faire : elles portent sur des phénomènes négligeables dans le cas particulier (gradient de température, déformations) et sur la représentation du système lui-même que l'on peut simplifier : on s'intéresse en effet à une abstraction de la roche où les différents minéraux sont donnés en proportions purement scalaires sans faire intervenir de surface ni de volume. Dans ces conditions, compte tenu de l'annulation de phénomènes et de la séparation de couplages il reste les réactions chimiques et leur cinétique. C'est ce qu'il faudrait étudier en premier (sachant le mouvement du fluide) pour expliquer un des caractères majeurs du système d'ensemble, à savoir son organisation en zones.

A Costabonne la transformation dolomie  $\rightarrow$  grenatite représente au total une baisse entropique (dont l'origine est dans les échanges de matière).



A ce niveau de l'exposé, nous présentons le modèle particulier de Korjinski, qui va encore plus loin dans les simplifications, en supposant que l'équilibre chimique est partout réalisé; ceci revient à supprimer l'effet chimique; on doit alors prendre comme hypothèse l'existence de zones. Dans ce cadre, Korjinski décrit comment le système de zones s'entretient, et s'accroît, les zones progressant les unes aux dépens des autres; les transformations sont réduites à des fronts (préexistants) entre lesquels on a équilibre. Ceci décrit sans doute bien la réalité pour un système de zones établi; l'hypothèse de l'équilibre chimique local permet des conclusions fécondes, quant à la détermination des paramètres extérieurs notamment.

Dans le cadre de ces hypothèses nous avons essayé de dénombrer les relations entre les différents paramètres définissant le système d'ensemble (système de zones) :

- l'hypothèse de l'équilibre chimique fluide-roche donne des relations biunivoques  $C_F^f - C_F^k$  permettant de se placer sur un seul jeu de concentrations. Dans l'hypothèse d'équilibre (à l'intérieur d'une zone) la règle des phases est applicable.

- D'un point de vue purement mécaniste les échanges des constituants aux fronts s'expriment par  $C-1$  relations (pour un système à  $C$  constituants), elles expriment la simultanéité des échanges des  $C$  constituants au même point.

Ces relations relient de façon symétrique les définitions des roches situées de part et d'autre du front (roches elles mêmes définies par  $C-1$  paramètres - vérifiant  $\sum C = 1$ ).

Du point de vue de la variance on doit considérer le système de zones comme un tout, la somme des variances apparentes dans les zones devant être diminuée par les relations aux fronts.

Au total, nous montrons alors que la variance est donnée par  $v = c + z - \varphi - 1$  où  $c$  est le nombre de constituants,  $z$  le nombre de zones,  $\varphi$  le nombre de phases comptées 1 fois chacune (elles imposent la même condition, même si elles apparaissent dans des zones différentes).

Ceci s'applique à un système de zones où l'on ne remonte pas au-delà du fluide en équilibre avec la dernière zone visible (cela s'applique aussi à la diffusion entre deux zones rocheuses). Si l'on sait que cette zone est la dernière, ce qui peut être le cas en percolation (elle se détruit ensuite au profit du fluide) cela ne change rien, si l'on compte  $H_2O$  parmi les constituants (la phase fluide impose encore 1 relation).

Le nombre de phases étant au moins égal au nombre de zones ( $\varphi \geq z$ ) la variance est limitée à  $c - 1$ .

C'est dire que toute hypothèse faite sur la source ou l'encaissant diminue d'autant les degrés de liberté de l'autre côté. Si l'on veut se donner des degrés de liberté du côté de l'encaissant, alors, du côté du fluide,  $v < c-1$  ce qui impose quelque chose sur le fluide lui-même.

La relation donnée limite aussi l'excès du nombre de phases au nombre de zones, soit  $\varphi - z$ , à  $c - 1$ .

Cette règle, qui devra s'éprouver dans l'avenir, nous paraît très importante. Elle demande de réviser notre façon d'envisager le système de zones et le rôle du fluide; elle souligne le caractère réciproque et associé des influences des milieux de part et d'autre d'un front et (en transportant cette relation dans tout le système) des influences des deux milieux extrêmes : l'encaissant d'une part, le fluide d'autre part.

Appliquée à Costabonne à la zonation dolomie/calcite, + forstérite/ pyroxène/ grenat/fluide (les variations de composition à l'intérieur d'un même minéral n'interviennent pas dans la variance) on obtient, pour 8 constituants ( $\text{MgO}$   $\text{CaO}$   $\text{SiO}_2$   $\text{CO}_2$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{FeO}$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ )  $v = 8 + 5 - 6 - 1 = 6$ . Ainsi si l'on veut se fixer  $f\text{CO}_2$  dans l'encaissant, il ne reste que 5 degrés de liberté du côté du fluide s'appliquant par exemple à  $\mu\text{SiO}_2$   $\mu\text{FeO}$   $\mu\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  (apportés par le fluide), une relation entre les paramètres restants  $\mu\text{CaO}$   $\mu\text{MgO}$  et  $f\text{CO}_2$  restant arbitraire. Tout le reste est alors déterminé, tant à la source que l'encaissant par ces paramètres et le système de zones.

Toujours dans le cadre du modèle de Korjinski, on sait que les variations observables des compositions des minéraux à solution solide s'expliquent par la forme de l'isotherme, ou courbe reliant les concentrations  $c_f$  et  $c_s$  des constituants dans le fluide et la roche. Les sauts de composition séparant des domaines à variation continue pour les minéraux de skarns de Costabonne (diopside-salite soit P1-P2 pour les pyroxènes, G1-G2 pour les grenats) s'expliquent probablement de cette façon (on peut retrouver l'allure des isothermes par les lois activité-concentration dans les minéraux); ceci indique aussi que c'est le mouvement du fluide qui a transporté les éléments, comme nous l'avions supposé dès le départ (métasomatose d'infiltration) la diffusion de ceux-ci sans mouvement de fluide, restant localisée.

Revenant aux considérations générales développées au début de ce chapitre, il ne nous semble pas que le modèle de Korjinski donne l'explication de la formation même des zones : les discontinuités ne dérivent pas de la considération de l'équilibre local et des relations de bilans d'échanges. Celles-ci pourraient s'expliquer au moins en considérant la possibilité de déséquilibre chimique (et en incluant peut-être aussi les autres phénomènes mis pour le moment de côté par simplification). Remarquons qu'il s'agit là d'un stade initial transitoire créant les discontinuités : celles-ci guident ensuite le phénomène dans une situation probablement très proche de celle décrite par Korjinski, que nous avons vue plus haut. Les travaux de Helgeson expliquant les zonations hydrothermales par l'évolution du degré d'avancement  $\xi$  de la réaction fluide + roche mériteraient à notre avis d'être considérés dans le cas des skarns. La solution définitive n'est pas encore explicitée.

Nous donnons ensuite les détails des réactions chimiques observées à Costabonne. Il apparaît que, dans la première zone, la séparation relative de la calcite et de la forstérite associe des phénomènes de diffusion aux phénomènes de percolation. L'observation des rapports grenat-pyroxène suggère quant à elle l'existence d'un déséquilibre fluide-roche : celui-ci est insuffisant pour provoquer la création de germes nouveaux de grenat dans la pyroxénite.

Nous donnons enfin quelques indications sur un modèle hydrogéologique possible régissant le mouvement du fluide : nous nous donnons un gradient de pression entre la zone source et le massif dolomitique "à l'infini", sans localiser la condition sur la pression basse. En se donnant des perméabilités malgré tout importantes à l'échelle des massifs (évacuation des fluides et du  $\text{CO}_2$  dégagé par les réactions) nous obtenons des vitesses de formation de skarn comparables à celles d'autres auteurs. Mais cela donne des lois à vitesse de fluide non constante dans le temps peut-être plus proches de la réalité géologique.

3) Dans le chapitre 3, nous commençons par donner des ordres de grandeur de paramètres tels  $T$ ,  $PS$ ,  $PF$ ,  $f\text{O}_2$ ,  $f\text{S}_2$ ,  $X\text{CO}_2$   $pH$  pour le système primaire et son altération, à partir de données thermochimiques issus de la bibliographie et d'analyses particulières à Costabonne. Nous estimons ainsi la pression solide à 1.5 - 2 kb, la pression fluide étant voisine de cette valeur au niveau des skarns,  $T$  à 550-450°C ou plus pour la phase primaire, 450-350°C ou moins pour la phase majeure d'altération. La fugacité en oxygène pourrait être de l'ordre de  $10^{-22}$  -  $10^{-30}$  lors de la phase primaire dans les skarns (équilibre andradite-hedenbergite) augmentant dans la zone à grenat et diminuant dans le pyroxène par rapport à cette valeur.  $X\text{CO}_2$  pourrait présenter un gradient important de l'encaissant carbonaté jusqu'aux zones internes des grenatites passant de 0.2 à 0.05 environ.

Pour la phase d'altération  $f\text{O}_2$  reste de l'ordre de  $10^{-31}$  à 350°C  $f\text{S}_2$  à  $10^{-8}$  au voisinage de l'équilibre pyrite-pyrrhotite, dans le domaine de la pyrite. Le  $pH$  pourrait présenter une variation relativement brutale entre les skarns massifs ( $pH=5$ ) et les veines à talc trémolite avant les carbonates ( $pH = 6$  à  $7$ ).

Nous avons effectué des analyses isotopiques. Elles se rapportent à la phase d'altération. Elles ont porté sur les isotopes du soufre des sulfures (40 mesures - prélèvements à la fraise de dentiste) et du carbone et de l'oxygène des carbonates (50 couples de mesures environ).

Les données sur la pyrite montrent des  $\delta^{34}\text{S}$  CDT compris entre + 2 et + 6 avec deux pics : l'un autour de + 3.7 environ, l'autre autour de + 5.7 environ. Pour la sphalérite les  $\delta^{34}\text{S}$  s'étalent entre + 1.5 et + 4.5 autour d'une moyenne de l'ordre de + 2.8. Des couples pyrite-sphalérite avec équilibre probable indiquent une température comprise entre 300 et 350°C.

L'interprétation précise des résultats isotopiques du soufre demande la connaissance de paramètres tels  $pH$  et  $f\text{O}_2$  conditionnant la répartition des espèces sulfurées en solution. Ceci peut s'évaluer de façon suffisamment précise (à la suite des indications thermochimiques données plus haut). Dans ces conditions, les deux groupes de  $\delta$  de la pyrite pourraient s'expliquer par des situations de  $pH$  différentes : autour de 3.7 dans les skarns massifs à  $pH = 5$  (actinote-quartz-calcite) tandis que le  $\delta$  peut monter jusqu'à + 5.7 à  $pH$  voisin de 7 dans les veinules de bordure (trémolite-talc-calcite) avant la serpentine. Le passage entre les deux groupes peut s'observer de façon spectaculaire en quelques centimètres.

Le  $\delta_{S_{FS}}$  du fluide pourrait être de l'ordre de  $+3 + 3.5$  indiquant une origine probablement profonde du soufre, contrastant avec le  $\delta$  de  $-77$  de la pyrrhotite disséminée dans la dolomie encaissante.

Les données isotopiques sur les carbonates se répartissent dans le plan ( $\delta^{13}C_{PDB}$ ,  $\delta^{18}O_{SMOW}$ ) le long d'une courbe brisée en rapport avec la géométrie et les paragenèses. L'on trouve ainsi : les calcaires et dolomies de l'encaissant ( $\delta^{13}C$  entre  $-1$  et  $+1$ ,  $\delta^{18}O$  entre  $+14$  et  $+23$ ) puis les dolomies en bordure des skarns ( $\delta^{13}C$  de  $-1$  à  $-4$ ,  $\delta^{18}O$  de  $+10$  à  $+13$ ), suivi du groupe des calcites des veinules de skarn (à serpentine, talc) :  $\delta^{13}C$  de  $-3$  à  $-7$ ,  $\delta^{18}O$  stable autour de  $+10$ , ainsi que les marbres à brucite. Le dernier groupe correspond à la calcite des skarns massifs associée à l'amphibole) ou seule en veinules, dans pyroxénites et grenatites :  $\delta^{13}C = -8$  à  $-9$ ,  $\delta^{18}O$  stable à  $+8 + 10$ .

Cette disposition des valeurs renvoie au phénomène hydrothermal lui-même - il n'a pas dû y avoir de modification en  $\delta^{18}O$  depuis - et suggère l'influence en proportions variables de deux réservoirs : l'encaissant d'une part, le fluide hydrothermal de l'autre.

Nous écartons une explication à partir des seules valeurs de l'encaissant, qui ne serait pas possible compte tenu des paragenèses et des paramètres physico-chimiques. Dans cette évolution, le carbone apporté se fait sentir sur une distance moins importante que l'oxygène, donnant deux branches à la courbe observée. Ces comportements distincts du carbone et de l'oxygène sont visibles de façon locale sur plusieurs analyses faites autour des veines. Dans ces hypothèses les valeurs en  $\delta C$   $\delta O$  de la source sont données par le fluide en équilibre avec les calcites hydrothermales du dernier groupe (skarns massifs). A  $350^\circ C$  dans la situation paragenétique donnée, l'on remonte à  $\delta C_{FS}$  de l'ordre de  $-7$  et  $\delta^{18}O_{H_2O}$  de l'ordre de  $+6 + 8$ .

Ces valeurs semblent indiquer un carbone profond en accord avec l'origine probable du soufre. Quant à l'eau, elle pourrait être vraisemblablement aussi profonde, magmatique, mais il subsiste une certaine ambiguïté (des eaux météoriques alourdis en  $O^{18}$  par les carbonates pourraient avoir une telle signature). Des mesures D/H en cours permettront de résoudre cette question.

Nous parlons enfin de quelques mesures faites sur inclusions fluides. Des mesures sur grenats 1 ont donné des températures d'homogénéisation de  $373-384^\circ C$ , sur divers quartz hydrothermaux dans le domaine  $190-230^\circ C$ , pouvant descendre jusqu'à  $160^\circ C$ . La salinité de la population moyenne étudiée pour le quartz est de l'ordre de  $15\%$  eq. NaCl, ce qui nous placerait sur un isochoire donnant la correspondance  $350^\circ C-1,7 kb$  cohérente avec les autres approches.

4) Nous abordons dans le chapitre 4 une étude comparative avec d'autres skarns hercyniens des Pyrénées. Les skarns de Salau (Ariège) diffèrent de ceux de Costabonne par l'abondance d'hedenbergite et la rareté du grenat (qui forme quant à lui la masse des skarns à Costabonne). Les granites adjacents aux skarns présentent de légères différences de composition. Mais les fluides ne viennent pas directement du granite

adjacent mais de plus bas, cheminant le long de contacts (par exemple au contact schistes-dolomies à Costabonne). Et l'on connaît d'autre part à Salau un granite profond semblable à celui de Costabonne et auquel les fluides pourraient être liés.

Les différences des encaissants à Salau et Costabonne sont par contre significatives, notamment par l'abondance de graphite dans les marbres de Salau; son rôle réducteur pourrait expliquer la formation d'hedenbergite plutôt que de grenat, toutes choses égales par ailleurs.

Nous formulons alors l'hypothèse : les différences des skarns s'expliquent, à fluides et conditions identiques, par les influences des encaissants.

Cette hypothèse ne soulève pas de contradiction-majeure et nous expliquons dans ce cadre de façon cohérente les compositions des grenats dans les deux gîtes (plus riches en andradite à Costabonne), leurs épaisseurs relatives par rapport au pyroxène (par un raisonnement faisant intervenir le formalisme de Korjinski sur les vitesses des fronts ainsi que les dosages des minéraux) et l'allure du contact pyroxène-grenat dans les deux gîtes.

Les différences observées lors de la phase d'altération : abondance de pyrrhotite à Salau, tandis que la pyrite précipite dans le même contexte à Costabonne (en faible quantité) peuvent continuer de s'expliquer dans ce cadre, c'est-à-dire essentiellement par un niveau en  $fO_2$  plus bas à Salau qu'à Costabonne. La présence de dolomie à Costabonne explique les autres différences entre ces deux gîtes, tenant à la présence de minéraux magnésiens (diopside, forstérite, etc...) dans le cas de Costabonne.

La présence de petits skarns de "type Salau" à Costabonne, (sans grenat et avec pyrrhotite dans la phase hydrothermale) encaissés dans des dolomies graphitueuses, confirme ce point de vue.

Appuyant les raisonnements précédents, les résultats isotopiques de Salau concordent avec ceux de Costabonne : pour le soufre,  $\delta^{34}S$  pyrrhotite est stable autour de + 1.3 et le  $\delta S_{ES}$  serait de l'ordre de + 2.8 compte tenu de la situation physicochimique. Pour le carbone et l'oxygène des carbonates, la calcite hydrothermale est à  $\delta^{13}C = -7$   $\delta^{18}O = +11$ .

Nous avons fait des mesures isotopiques sur d'autres skarns.

Les quelques résultats obtenus sur les skarns à scheelite de Roc Jalère (Pyrénées Orientales) redonnent une bonne convergence avec ceux de Salau et Costabonne. En effet on obtient pour pyrrhotite et sphalérite (phase d'altération) un  $\delta^{34}S$  voisin de + 3 et pour la calcite hydrothermale  $\delta^{13}C = -7$  à - 10 et  $\delta^{18}O = +9$  à + 11.

Au total dans ces trois gîtes nous mettons en évidence une source profonde, étrangère à l'environnement, pour S, C peut-être O. Il y a sur ces points convergence avec d'autres données issues de la bibliographie sur des gisements semblables.

Par contre à Lacourt (Ariège) les skarns dépourvus de scheelite donnent, du point de vue isotopique, des résultats différents des précédents et qui semblent plus étroitement associés avec ceux de l'encaissant.

Ainsi pour le soufre, les  $\delta^{34}\text{S}$  se répartissent entre -1 et -7 valeurs qui concernent aussi bien la pyrite (seul sulfure), des cornéennes noires que celle d'un filon de quartz.

Les valeurs disponibles  $\delta^{13}\text{C}$  se répartissent de -16 à -5, pour la calcite de cornéenne, skarn ou filon tandis que le  $\delta^{18}\text{O}$  est à + 14 pour l'ensemble des carbonates. Il reste encore à expliquer ces résultats de façon précise.

Dans les gîtes où elle <sup>est</sup> présente, la scheelite apparaît en deux temps : dans la phase primaire, associée aux minéraux de skarn, à des teneurs non économiques de 0,1-0,2%; dans la phase hydrothermale d'hydroxylation et de dépôt de sulfures, à des teneurs dépassant 1% : c'est dans ce contexte qu'elle est exploitée à Salau.

Cette occurrence pourrait s'expliquer par les données récentes sur la solubilité de la scheelite qui est minimum de part et d'autre de 450°C environ, pour des pressions comprises entre 1 et 2 kb. Elle pourrait ainsi se déposer en deux fois (et être partiellement remobilisée).

Dans la phase primaire, son dépôt semble se faire dans une situation relativement réductrice par rapport à l'ensemble des skarns (association avec le pyroxène à Salau, le grenat G2 et non le grenat G1 à Costabonne).

Dans la phase secondaire, il est peut-être conditionné par un pH légèrement basique tel qu'il est obtenu à proximité des marbres, à Salau comme à Costabonne.

La signature isotopique profonde de quelques éléments des skarns à scheelite, convergente pour des gîtes différents par leur contexte, donne la tentation de faire venir le tungstène dans le même cortège, et de lui attribuer une origine profonde.

Du point de vue économique, c'est l'intensité des transformations et le volume mis en jeu lors de la phase hydrothermale à Salau qui fait la richesse de ce gîte. Mais nous manipulons des paramètres intensifs et n'avons pas de prise sur ces questions extensives. Cependant le raisonnement comparatif effectué montre que l'on peut faire des rapprochements entre des gîtes a priori dissemblables, en s'appuyant sur des données analytiques précises et variées et le raisonnement physico chimique : une gamme "profonde" de fluides est peut-être nécessaire à l'apport du tungstène par opposition à d'autres fluides (cf. Lacourt); ceci reste à travailler notamment du point de vue des isotopes de l'hydrogène pour l'étude de l'eau, ce qui est entrepris aujourd'hui dans le cadre de la CCE.

Nous donnons en fin du travail, en annexe, les dosages détaillés des minéraux (microsonde) et les analyses isotopiques, avec localisations et indication des associations minérales des espèces analysées.



## ABSTRACT

The rocks that we have been studying for nearly three years are located at Costabonne, high up in the French Eastern Pyrenees.

We have tried to observe and describe some of them and, with the help of analytical data and physico-chemical reasoning to get some idea about the processes to which they owe their origin.

A first chapter will be devoted to a geometrical and mineralogical description of the Costabonne skarns; a second one will give some more general speculations about skarn formation, and a third one will gather isotopic data; lastly the fourth chapter will provide some materials for a comparison with other skarns deposits in connection with tungsten prospecting in the Pyrenees.

We shall point out here the main results of the work as well as the main steps which led us to them.

The Costabonne skarn deposits developp within the lower part of the Cambrian "Canaveilles" series in the vicinity of the Hercynian Costabonne granitic stock. They form decametric lense shape bodies sandwiched between marbles (or dolomites) and various silicated rocks : granite, schists and calcitic hornfelses which respectively appear beside the northern skarns, the southern skarns and the intermediate and upper part of the deposit.

The rocks may be observed in excellent conditions since they outcrop almost everywhere on the steep and bare flanks of a still actively eroded pike (Pic of Costabonne, elevation 2464<sup>m</sup> over sea level) and since some galleries have been burrowed by BRGM.

The present work is devoted only to the skarns which developped at the expense of massive dolomites and marbles since they are easier to study at a first stage; so we did not take into account all possible observations on the different areas of the deposit, and we did not approach either such questions as those related to granite and endoskarns, to skarnoïds which developped at the expense of calcitic hornfelses, or to the all over structure of the deposit. For informations about these points one can refer however to the paper of G. Guitard and P. Laffitte (1960).

The limited field work undertaken led to a satisfactory view of the geometrical relations which exist between the different petrographical assemblages present in the skarns which we chosed to study; it brings new data with respect to previous works.

Through the examination of the geometrical relations which exist between various veins, or of remnants of non transformed rocks within such veins, one can appreciate rather surely the nature of the primary rock, here, marble or dolomite.



Within the transformed rocks we traced the presence of a possible zonation which may prove a transformation of the primary rocks by steps, according to a model such as the one proposed by Korzinski (which will be examined in chapter two).

To trace back such a primary zonation, it is necessary first to clear up the late alterations of minerals. This being made, the primary zonation appears to be, in the case of a primary dolomitic rock : dolomite/calcite + forsterite/ pale clinopyroxene/dark clinopyroxene/ yellow garnet/brown garnet; after garnets one finds minerals formed at the expense of the rocks located on the other side of the previous contact with dolomite.

The forsterite and pale clinopyroxene bearing zones do not exist in skarns which developed at the expense of marbles.

In skarns replacing graphitic dolomites (intermediate part of the deposit) the first forsterite bearing zone shows great extension whereas dark clinopyroxene is seldom observed and garnet is missing.

Calcite + forsterite are encountered in centimetric veins within dolomite. Calcite sometimes parts from forsterite to form a thin band beside dolomite. Pale clinopyroxene (P1) proves to be nearly pure diopside. It may form the core of thicker veins and connect to massive diopsidites present in the outer margin of the skarns. Dark clinopyroxene (P2) shows generally no clear limit with the former one; its composition is salitic varying between  $\text{Ca (Fe}_{0.30} \text{Mg}_{0.60} \text{Mn}_{0.10}) \text{Si}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca (Fe}_{0.40} \text{Mg}_{0.45} \text{Mn}_{0.15}) \text{Si}_2\text{O}_6$  with connected variations for Fe Mg Mn (about 20 microprobe analyses have been made).

An early quartz sometimes includes minute pyroxene minerals and protects them from later uraltization.

In contrast to the outer zones, the pyroxene and garnet bearing zones show no sharp contact between them. Intermediate garnet pyroxenites are present and show insulated garnets growing within pyroxenite. The size of these last minerals increases towards garnetite to which the transition is gradual; even in the purest garnetites, garnet often includes small pyroxenes.

Several generations of garnet are present. We distinguished them by connecting analytical data and field observations : a first generation of yellow garnet (GI) is followed by a second generation of brown one (GII) : GII is located around GI in the garnet pyroxenite; in massive garnetites GI appears as remnants in the middle of GII. A garnet similar to GII is locally observed in veins within pyroxenite.

If we gather on the same figure the various garnet compositions resulting from about 40 microprobe analyses, two major group appear : the first one (G1) is close to pure andradite  $\text{Ca}_3 \text{Fe}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$  end member; the second one (G2) richer in Al shows compositions which vary continuously from  $(\text{Ca}_{0.95} \text{Mn}_{0.05})_3 (\text{Al}_{0.40} \text{Fe}_{0.60})_2 \text{Si}_3\text{O}_{12}$  to  $(\text{Ca}_{0.85} \text{Mn}_{0.15})_3 (\text{Al}_{0.75} \text{Fe}_{0.25})_3 \text{Si}_3\text{O}_{12}$  with always a low  $\text{Fe}^{2+}$  content.

The comparison of the analyses and locations of the individual garnets which have been taken into examination shows that the first generation G1 includes the whole G1 group and sometimes the first compositions of G2 and that G11 is identical to G2. On the other hand, vein garnets present in pyroxenite belong to the G11-G2 group.

We propose the following explanation: initially garnets showed two broadly different compositions G1 and G2 within the metasomatic column (with a gap between G1 and G2 due to the formation process and to the shape of the isotherm - refer to chapter 2). As a consequence of some later fracturing and probably of some connected change of physico-chemical conditions, the crystals that went on forming had composition restricted to the G2 group. The G2 zone thus overcame G1 (edges of G2 composition surrounding G1 or earlier G2 cores) and G2 crystals may have formed locally some veins within pyroxenites.

Local observation of the primary zonation G1-G2 confirms that statement.

It is likely that the whole column pyroxenes-garnets has been affected by these changes: a first zonation close to diopside-andradite was followed by a second one showing iron and aluminum composition for pyroxenes and garnets.

Scheelite appears as automorphons crystals within G2 garnets. On the contrary G1 garnet do not show any scheelite.

A third garnet G3-G111 richer in  $\text{Fe}^{2+}$  and Mn may rim locally G2 garnets or form crosscutting veins into the m. The composition of G3 follows the trend drawn by G1 and G2 compositions.

This study of garnets shows that, since skarns are formed syntectonically, textural discontinuities (veins...) may hide the all over continuity of the skarn formation. One may also see in the later alteration stages the mere continuation of the same phenomenon; the distinction between a primary stage and a later hydrothermal phase may thus appear to be not a so clear cut one as it is classically supposed: after garnet II and III, magnetite which develops at the expense of garnets and then the minerals of the major alteration stage (amphibole, sulfides) locally crystallize along the same veins as garnets.

Primary minerals are transformed: forsterite into serpentine and talc (those two minerals showing a super imposed zonation with serpentine in the outer part), pyroxene into amphibole (diopside into tremolite, salite into actinolite with  $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$  between 0.4 and 0.6); tremolite may develop overlapping the border between the previous diopside and forsterite zones. Garnets do not transform. G1 garnets more easily dissolve than the others and are replaced by quartz and calcite which generally deposit at this stage; as well as scheelite and sulfides (mainly pyrite and sphalerite). Pyrrhotite is encountered in altered granite and in intermediate garnet barren skarns.

Some preliminary observations have been made on brucite marbles. They develop in intermediate position in the deposit (between the major south and north skarn lenses) in close relation with the calcite + forsterite assemblage which shows there a great extension. Brucite marbles could derive from these latter minerals through a late stage alteration showing the same isotopic signature as the skarn hydrothermal alteration there.

In some areas marbles show a metasomatic dolomitization which may be related to skarn formation; but at present that is a mere hypothesis.

Relative thicknesses of the primary zones calcite + forsterite/pyroxenes/garnets could be in the ratios 1 : 15 : 85. In fact they vary from one point to another throughout the deposit and they are most often obliterated by successive garnets. The constancy of the successions between the different zones appears more significant (the zones succession would remain the same through an homeomorphy, that is to say through a transformation which respects borders). We have tried to illustrate this particular skarn geometry by various figures (drawn from actual observations) and by a few photographs.

We have decided to gather in the second chapter speculations about skarn formation which bear no direct relation with any particular description such as those given in chapter one. This may have the out coming not to put to light at the same time all parts of the geological reasoning (ideas about geological processes do guide observation). We thought however that the mere description of the geological facts, interesting by itself, might prove more difficult to understand if it were mixed up with theoretical considerations.

These latter, on the contrary, have been presented in this second chapter on a general point of view, that is to say independant ly of their application to any particular rock system. We shall thus be able to wonder whether some of our conclusive statements may apply to very different cases. A possible drawback is that we have to face the impossible task of satisfying at the same time geologists claiming for factual explanations and thermodynamicists claiming for exactness.

As an hypothesis (non a priori justified) skarns resulted of the action of an aqueous phase (we shall not care about its origin). One instance at Costabonne shows that such an aqueous phase percolated from a source zone located at the contact between dolomite and schists towards the inner part of the dolomite massive.

The fluid is in chemical disequilibrium with the wall rock and is the cause of elements transfers. Chemical transformations will create new rocks related to each other through the particular zoning which has been observed; the process responsible of such a transformation has to be cleared up.

In order to study rock transformations, we may consider a local system constituted of the sole rock excluding the fluid, and restricted to a small volume (a few cm<sup>3</sup>) and to a given place. It is an open system which may exchange elements with the exterior, by means of the fluid. With respect to our problem, the most significant parameters defining the system will be  $c_j^s$  concentrations of components within the solid phase (s). If we want to study absolute variations of the  $c_j^s$  we must define a surface limiting the system and be able to mark its variations; this will allow us to include in our calculation the possible action on the system of all external conditions, especially mechanical. Whole rock chemical analyses give us to day informations on the relative variations of the component concentrations.

In the case of Costabonne these have been studied taking into account rock and mineral densities; this allows us to give by comparison the magnitude of porosity. In the case of the transformation from dolomite to garnetite they show a removing of CO<sub>2</sub> and MgO and supply of SiO<sub>2</sub> FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO is rather constant. The porosity of final garnetite may be very high at the primary stage (a few 10%) and is likely to be lowered by volume variations of the system.

The zones system is different from the local system previously considered. To define it we must take into account the whole dolomite massive starting from the source and going to a few tens of meters away from it, in order to be able to see at the same time all the zones which are present, and their advance. On the contrary at a given time the local system is in a unique state. In fact the whole system may be defined by extensions of local system definitions.

The fluid connects all local systems into the whole system; within any particular system it causes variations of the boundary conditions and especially of the component concentrations within the fluid,  $c_j^F$ . In a general model of evolution we give boundary conditions which concern the sole whole system (definition of wall rock and of the composition and pressure of the source fluid). Provided we can proceed to the appropriate analysis they will give informations on local systems evolution.

The most general solution for the system evolution would require to take into account heat transfer, deformations, diffusion within the solid, chemical reactions...all these phenomena being connected with each other. Anyway such a system may be thoroughly simplified: on the one hand we may neglect temperature gradients and deformation; on the other hand the system itself may be reduced to an abstraction of rock where different minerals are given in purely scalar proportions without considering volumes or surfaces. In these conditions since we take no account of some particular phenomena and connections we have only to consider the chemical reactions and their kinetics. Provided we know the fluid movement they should be prior studied in order to explain the zoning which is the most conspicuous feature of the system. On the whole, the transformation dolomite  $\rightarrow$  garnetite at Costabonne takes place with a decrease of entropy because of mass transfer.

After such preliminary analyses we take into consideration Korjinski particular model, which goes with further simplification, by considering that local chemical equilibrium is achieved everywhere; this comes to suppress any chemical effect and one must then take the existence of zones as ~~of~~ mere hypothesis. Provided such simplifications Korjinski describes how the system of zones is maintained and keeps growing, each zone developing forward at the expense of the other; transformations are located only at the (pre existing) zone boundaries between which equilibrium is achieved. This describes surely well the real phenomenon for a system of zones already established; local equilibrium leads to fruit-full conclusions especially since it allows the determination of the magnitude of external parameters.

Taking for granted such hypothesis we tried to count the relations connecting the different parameters which define the whole (zoned) system. The hypothesis of the achievement of chemical equilibrium between rock and fluid provides biunivocal relations  $C_j^f - C_j^s$  which allow us to consider a single set of concentrations. The equilibrium hypothesis allows us to apply the phase rule within one zone.

From a purely mechanical point of view, the exchange of components at the fronts are expressed, for a system comprising  $c$  components, by  $C-I$  relations because of the simultaneous exchange of all components at the same point. These relations connect symmetrically the rocks located on both sides of the front. These rocks can be defined themselves by  $C-I$  parameters (provided  $\sum C = 1$ ).

To appreciate the variance of the system, that is to say its number of degrees of freedom, we must consider the system of zones as a whole, the sum of apparent variances within each zone having to be lowered by subtracting the front relations.

We show altogether that the variance is given by  $v = c + z - \varphi - 1$  for a system comprising  $c$  components,  $z$  zones and  $\varphi$  phases, provided each phase is counted but one time (these phases provide always the same condition, even if they appear in different zones).

Such reasoning applies to any zone system as long as we do not go further than the fluid which is in equilibrium with the last visible zone (it applies too to diffusion between two adjacent rocks), but it is still valid if we take the fluid zone into account (counting  $H_2O$  as a component).

Since the number of phases is at least equal to the number of zones ( $\varphi \geq z$ )  $v$  must be  $\leq C - 1$ . If we had considered separately the two extreme zones, we could have thought that the maximum variance was  $2C - 2$ .

This maximum variance shows how the connections between the different parameters of the system as a whole do operate : any assumption on the source (or wall rock) will lower the variance on the wall rock (or source).

The given relation also limits the excess number of phases to zones (that is  $\varphi - z$ ) to  $C - 1$ .

This rule, which will have to be tested in the future seems to be important. It requires that we change our way of thinking about a system of zones and about the role of the fluid. It outlines the reciprocal and combined influences of the assemblages present on both sides of a front (or of any point) as well as those of the extreme zones (wall rock on one side, fluid on the other).

We may apply such result to the zonation present at Costabonne : dolomite, calcite + forsterite/pyroxene/garnet/fluid taking no account of the variations of composition within a single mineral in the determination of variance. We get, for 8 components ( $MgO$   $CaO$   $SiO_2$   $H_2O$   $CO_2$   $Al_2O_3$   $FeO$   $Fe_2O_3$ )  $v = 8 + 5 - 6 - 1 = 6$ . So, if we want to fix  $fCO_2$  independantly in the wall rock there remains but 5 degrees of freedom on the fluid side; for instance  $\mu_{FeO}$   $\mu_{Fe_2O_3}$   $\mu_{Al_2O_3}$  (brought by fluid) will be arbitrary so as a relation between remaining parameters  $\mu_{CaO}$   $\mu_{MgO}$   $fCO_2$ . For the given system of zones, all the parameters will then be fixed for the wall rock as well as for the fluid.

Still within Korjinski's assumptions, we know that the variations of composition which can be observed for minerals with solid solution may be explained by the shape of the isotherm, curve which connects the component concentrations within the rock and within the fluid  $C_R$  and  $C_S$ .

In the skarns minerals observed at Costabonne, the gaps of composition which separate the various fields showing a continuous variation (diopside  $P_1$  - salite  $P_2$  for pyroxenes, andradite  $G_1$  - grossular  $G_2$  for garnets) are likely to be explained in this way - (one may find the shape of the isotherm by considering the activity concentration relations within the minerals). This shows that, as we had assumed, the movement of the fluid did carry the components and that their diffusion without fluid movement remained a purely local phenomenon.

If we come back to the general statements which we have given at the beginning of the second chapter, it seems to us that Korjinski's model does not give the explanation for the very formation of zones in the case of infiltration: discontinuities cannot derive from local equilibrium relations added to those which express front exchange balances. To explain this formation one should consider at least some possible chemical disequilibrium and maybe also some other phenomena which were put aside within the present simplification. Anyway, the creation of discontinuities is limited to an initial transitional stage: afterwards, such discontinuities will determine the further evolution of the whole system and the situation will be thus very close to that described by Korjinski.

Helgeson's works explain hydrothermal zonation by considering the evolution of the rate of advancement of the reaction between fluid and rock,  $\xi$ ; in our opinion they may apply to skarns too but an accurate solution of this problem must still be elaborated.

We then mention the detailed chemical reactions which took place at Costabonne. It appears that, within the first zone, relative parting between calcite and fosterite is due both to diffusion and percolation phenomena. The observation of the pyroxene - garnet transition suggests non equilibrium between fluid and rock: however, such disequilibrium was not intense enough to create new garnet germs within pyroxenite.

We give at last indications concerning a possible hydrogeological model for fluid movement: we fix the pressure gradient between source and infinite within the dolomite massive, without localizing the low pressure condition. Considering rather high permeabilities at the scale of the massive, we obtain an amount of time for the formation of skarns which is fairly similar to those obtained by other authors. It should be noticed although that in such a model, the fluid velocity is not constant in time, which perhaps fits better with the actual geological conditions.

In chapter three, we first estimate the magnitude of such parameters as  $T$ ,  $P_S$ ,  $P_F$ ,  $fO_2$ ,  $fS_2$ ,  $X_{CO_2}$ ,  $pH$  for the primary stage and the alteration stage, from thermochemical data obtained in bibliography and from analytical data proper to Costabonne. We thus estimate solid pressure  $P_S$  at about 1.5-2 kb, the fluid pressure  $P_F$  being itself close to this level in skarns;  $T = 450-350^\circ C$  or less for the alteration stage. Oxygen fugacity could be of about  $10^{-22}$  -  $10^{-30}$  within skarns for the primary stage (andradite-hedenbergite buffer), showing higher values in the garnet zone and lower ones in the pyroxene zone.  $X_{CO_2}$  could show a strong gradient going from about 0.2 in the carbonate wall rock to about 0.05 in the internal garnetite.

In the alteration stage  $fO_2$  is of about  $10^{-31}$  at  $350^\circ C$ ,  $fS_2$  of about  $10^{-8.5}$  for a point located within the pyrite field next to the pyrite-pyrrhotite equilibrium curve.

$pH$  could show a rather quick change between massive skarns (quartz, calcite, actinolite,  $pH=5$ ) and talc-tremolite veins which form before carbonates ( $pH = 6$  to  $7$ ).

We operated some isotopic analyses. They refer to the alteration stage. They were done on sulfur isotopes present within sulphides (40 measurements taken out of samples collected with a dentist drill) and on carbon and oxygen of the carbonates (about 50 paired measurements).

Data on pyrite show that  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  ranges within the  $+2$  to  $+6$  interval and shows two maxima: the first one around an approximate value of  $+3.7$ , the other around an approximate value of  $+5.7$ .

For sphalerite, the  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  values range within a  $+1.5$  to  $+4.5$  interval, the mean value being about  $+2.8$ . Pyrite - sphalerite pairs which are likely to be in equilibrium indicate a temperature of  $300$ - $350^\circ\text{C}$ .

An accurate interpretation of sulfur isotopic data requires to know parameters such as pH and  $f_{\text{O}_2}$  which rule the repartition of sulfur species in solutions. These can be evaluated rather accurately from the thermochemical data given above. That being known, the two groups of values obtained for pyrite correspond to two different pH conditions: for massive skarns  $\delta$  around  $+3.7$  would correspond to  $\text{pH} = 5$  (actinolite, quartz, calcite), whereas in outer veinlets (tremolite, talc, calcite) before serpentine,  $\delta$  may reach  $+5.7$  for pH of about 7. The transition between the two groups may be observed within a few centimeters.

$\delta\text{S}_{\Sigma\text{S}}$  for fluid could be around  $+3$  to  $+3.5$  indicating probably a deep origin for sulfur, in contrast with the value  $\delta = -11$  measured in scattered pyrrhotite within wall rock dolomite.

In a ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ ,  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ ) diagram, isotopic data for carbonates are distributed along a two part curve; these data are related to the geometry of the mineral assemblages. One may find thus the following groups = wall rock dolomites and marbles ( $\delta^{13}\text{C}$  between  $-1$  and  $+1$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  between  $+14$  and  $+23$ ); dolomites bordering vein skarns ( $\delta^{13}\text{C}$  from  $-1$  to  $-4$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  from  $+10$  to  $+13$ ), vein skarn calcite (with talc and serpentine) as well as brucite marbles ( $\delta^{13}\text{C}$  from  $-3$  to  $-7$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  stable around  $+10$ ), and lastly massive skarn calcite with or without associated amphibole (in pyroxenite or garnetite):  $\delta^{13}\text{C}$  from  $+8$  to  $+9$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  stable around  $+8$  to  $+10$ .

This distribution of values refers to the alteration process itself since it does not seem that any  $\delta^{18}\text{O}$  change took place afterwards. Taking into account the mineral assemblages and the physico chemical data, we cannot consider that such a distribution may be due to the sole values of the wall rock, and we are led then to think that it suggests the influence in variable proportions of two reservoirs.

In this evolution, the influence of the carbon supplied to the system is perceptible on a less important distance than that of oxygen, and this explains the division of the curve into two parts. This contrasted behaviour of carbon and oxygen is locally observed through several analyses which were operated along vein crossing paths. Thus  $\delta\text{C}$  and  $\delta\text{O}$  source values are determined for a fluid in equilibrium with hydrothermal calcite; we obtain a  $\delta\text{C}_{\Sigma\text{C}}$  of about  $-7$  and a  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  of about

+6 +8. These values show that carbon as well as sulfur has a deep origin. Water could also be of a deep, magmatic origin, but there remains some uncertainty since meteoric waters enriched in  $^{18}\text{O}$  by wall rock carbonates could show the same value for  $\delta^{18}\text{O}$ . D/H measurements will allow us to discuss more fully this last point (the first data that we obtained seem to confirm the magmatic origin of water). We relate at last a few data resulting from fluid inclusion measurements. Some G1 garnets have given temperatures within a  $373\text{--}384^\circ\text{C}$  interval; the values obtained in a few hydrothermal quartz crystals range from  $190$  to  $230^\circ\text{C}$  and may go down to  $160^\circ\text{C}$ . The salinity has been studied for the mean population of quartz; it appears to be of about  $15\%$  eq. NaCl, which would allow us to draw an isochore giving a correspondence  $350^\circ\text{C}$  -  $1.7\text{ kb}$ . This result is in good agreement with the others.

In chapter four, we give some comparative data related to various pyrenean skarn deposits of Hercynian age. The skarns from Salau (Ariège) contrast from the Costabonne ones by the abundance of hedenbergite and the scarcity of garnet (this mineral constitutes by itself most of the volume of the Costabonne skarns). The composition of the adjacent granite stocks show minor differences. But fluids which go up along geological contacts (for instance the schist-domomite contact at Costabonne) do not come directly from those granites but from lower levels. As a matter of fact, at Salau, we know a deep granite to which the fluids could be related and which appears to be alike the Costabonne granite.

On the contrary, wall rock differences seem to be very significant especially if we take into account the abundance of graphite within the Salau marbles; the reducing role of graphite could explain the formation of hedenbergite rather than that of garnet, all other things being equal.

We then formulate the hypothesis that, with identical fluids and physico-chemical conditions, skarns differences may be explained by wall rock influence. This hypothesis rises no major discrepancy and we explain in this way for both deposits the differences in garnet compositions (they are richer in andradite at Costabonne), the aspect of the contact between pyroxene and garnet, and the relative thickness of the garnet zone compared to the pyroxene one; this last point is examined taking into account mineralogical data and making use of Korjinski's formalism related to front velocities.

Some differences have also been observed in the alteration stage: pyrrhotite is abundant at Salau whereas at Costabonne pyrite precipitates and is present but in small quantities; magnetite, present at Costabonne, is absent at Salau. Such differences can also be explained taking into account wall rock influence which induces a lower  $f\text{O}_2$  at Salau than at Costabonne.



The presence of dolomite at Costabonne explains other differences between the two deposits and notably the presence of magnesian minerals (diopside, forsterite...) at Costabonne. Small volumes of skarns of the Salau type, that is to say deprived of garnet and showing pyrrhotite in the alteration stage have been observed at Costabonne. They replace graphite dolomites, a fact which comforts the previous assumptions.

Moreover, isotopic data from Salau agree with those from Costabonne : for sulfur,  $\delta^{34}\text{S}$  Pyrrhotite is stable around +1,3 and  $\delta\text{S}_{\text{SS}}$  would be about +2.8 taking into account the physicochemical situation.

For carbonate carbon and oxygen, hydrothermal calcite is at  $\delta^{13}\text{C} = -7$ ,  $\delta^{18}\text{O} = +11$ .

We have made isotopic measurements on other skarns. The first data obtained on the scheelite bearing skarns of Roc Jalère (Pyrénées Orientales) still give a good agreement with those of Salau and Costabonne.

Indeed, we get for pyrrhotite and sphalerite (alteration stage)  $\delta^{34}\text{S} = +3$  and, for hydrothermal calcite  $\delta^{13}\text{C} = -7$  to  $-10$  and  $\delta^{18}\text{O} = +9$  to  $+11$ .

In the case of these three deposits we see an all together deep source, external to environment, for S, C and perhaps O. This is in fair agreement with other data issued from bibliography on similar deposits.

On the contrary at Lacourt (Ariège) scheelite barren skarns give, from the isotopic point of view, results which differ significantly from the previous ones and which seem to be more closely connected with wall rock.

Thus for sulfur,  $\delta^{34}\text{S}$  ranges from  $-1$  to  $-7$  in hornfel and skarn pyrite (no other sulfide is present) and for quartz vein pyrite as well.

Available data for  $\delta^{13}\text{C}$  range from  $-16$  to  $-5$  for hornfel, skarn or vein calcite, whereas  $\delta^{18}\text{O}$  is at  $+14$  for all carbonates. These results have still to be interpreted with accuracy.

In the deposits where it is present, scheelite appears in two stages : in the primary stage, it is associated with skarn minerals at non economic grades (0.1-0.2%); in the hydrothermal stage (uralitization, deposition of sulphides), it may be concentrated at grades higher than 1% : the scheelite which is exploited at Salau shows this last occurrence.

This two fold occurrence of scheelite could be explained by recent data on scheelite solubility which is minimum at temperatures higher and lower than

450°C, for pressures comprised between 1 and 2 Kb. This mineral may have been deposited in two times (and partially remobilized).

In the primary stage, its precipitation seems to occur in conditions locally more reducing or with lower  $f_{O_2}$  than in the other parts of the skarns (scheelite is associated with pyroxene at Salau, with garnet 2 and not with garnet 1 at Costabonne).

In the secondary stage, the precipitation of scheelite may be ruled by a slightly alkaline pH such as the one which existed near marbles at Salau as at Costabonne.

A few elements present in various scheelite bearing skarns which appear in significantly different environments show a deep isotopic signature. It is thus tempting to suppose that tungsten belongs to the same suite and has also a deep origin.

From the economic point of view, the richness of the Salau deposit is explained by the volume involved during the alteration stage. We have thus to take into account extensive parameters while we have been considering till now intensive ones.

However the comparative reasoning that we have achieved shows that some interesting comparison may be drawn between deposits which appeared at first dissimilar, with the help of precise and various analytical data and of physico chemical reasoning: a range of fluids of deep origin contrasting with some others (cf. Lacourt) may be required to supply tungsten; this last point has still to be investigated, taking particularly into account hydrogen isotopic data for the study of water. This is undertaken presently with the help of the EEC.

We give in appendix at the end of this memoir detailed microprobe, whole rock and isotopic analyses mentioning the location of samples and the nature of mineral assemblages.



## Additif, suite aux remarques du Jury

Nous apportons certaines précisions, dans l'ordre des différentes parties :

### CHAPITRE 1

#### Discussion sur les roches initiales

Nous pensons que les grenatites se développent bien localement aux dépens de dolomies. Signalons : - les indications de terrain (cf. p. VII) : restes de dolomies (avec les auréoles des zones successives) dans les grenatites (galerie 2033) ; la composition magnésienne des pyroxènes (cf. p. 10).

Et nous pensons de plus que les grenatites massives ne se développent pas aux dépens de roches initiales impures présentant un litage fin à l'échelle millimétrique ou centimétrique ; celui-ci reste toujours visible dans les roches transformées, comme l'indiquent les observations sur l'ensemble du gisement. D'autre part les reliques de dolomies par exemple (skarn sud) peuvent apparaître dans les grenatites massives assez près du contact avec les micaschistes par exemple (skarn sud) dont les produits de transformations sont différents, sauf peut-être à la limite sur une mince bordure (cf p.7).

#### Importance du spinelle et rôle du granite

Le spinelle n'est que rarement observé dans les veines. Outre les relations géométriques, ce fait oppose la zonation observée à la zonation au stade magmatique entre dolomie et granite décrite par les auteurs russes (Cf. p. 59). Soulignons d'ailleurs que le granite joue un rôle passif dans les skarns de Costabonne qui se développent d'ailleurs la plupart du temps indépendamment de lui (Cf. p. 3).

#### Générations de grenat

Remarquons que la formulation donnée dans le texte sur les différentes générations de grenat (G1, G2, G3) est nuancée dans l'Introduction en faisant la part de façon plus précise des générations "texturales" d'une part et des groupes de composition d'autre part.

### CHAPITRE 2

#### Variance d'un système de zones métasomatiques (p. 78)

La "variance" est ici une extension de la variance habituelle et représente le nombre de degrés de liberté du système d'ensemble tel que nous l'avons défini.

Dans l'application à Costabonne et Salau, remarquons que nous n'avons pas tenu compte de variations éventuelles de  $\mu_{H_2O}$  ou  $\mu_H$ .

### CHAPITRE 3

#### Sens du mot "profond"

Un résultat important de l'étude est que la source de certains éléments est nécessairement extérieure à l'encaissement sédimentaire du gisement. Cette source externe est dénommée profonde par référence à la bibliographie et aussi par opposition à l'encaissant.

Mais nous n'avons pas analysé ce qui se passe en amont du système étudié. Le mot profond étant vague on pourra préférer la dénomination de source externe, cette source étant malgré tout plus profonde que les niveaux sédimentaires où elle se manifeste et assez probablement identique pour des gisements différents.

#### CHAPITRE 4

##### Skarnoïdes (p. 139)

Nous donnons ici un sens génétique au mot skarnoïde (un peu parallèlement au mot skarn) : pour arriver à une telle dénomination il faut montrer la réalité des phénomènes d'apport... ce qui est le résultat de tout un travail. Les relations géométriques des cornéennes et skarnoïdes à Costabonne et Salau nous assurent très souvent sans ambiguïté sur ce point. Pour les auteurs russes (cités par K.D. Phan, 1969, chronique des Mines n° 387-88) la définition semble être plutôt celle d'une cornéenne d'un chimisme particulier conduisant à des roches plus ou moins semblables aux skarns ; ceci est différent de la définition que nous proposons.

##### Relation de l'étude avec le point de vue "économique" (p. 149)

Ce travail ne présente qu'un certain type d'approche des gisements : l'approche "pétrologique" ou "géochimique".

L'approche géométrique ou structurale, que nous n'avons pas abordée, présente un aspect complémentaire dont il faudra se soucier...

## CHAPITRE 1

# DESCRIPTION GEOMETRIQUE ET MINERALOGIQUE DES SKARNS

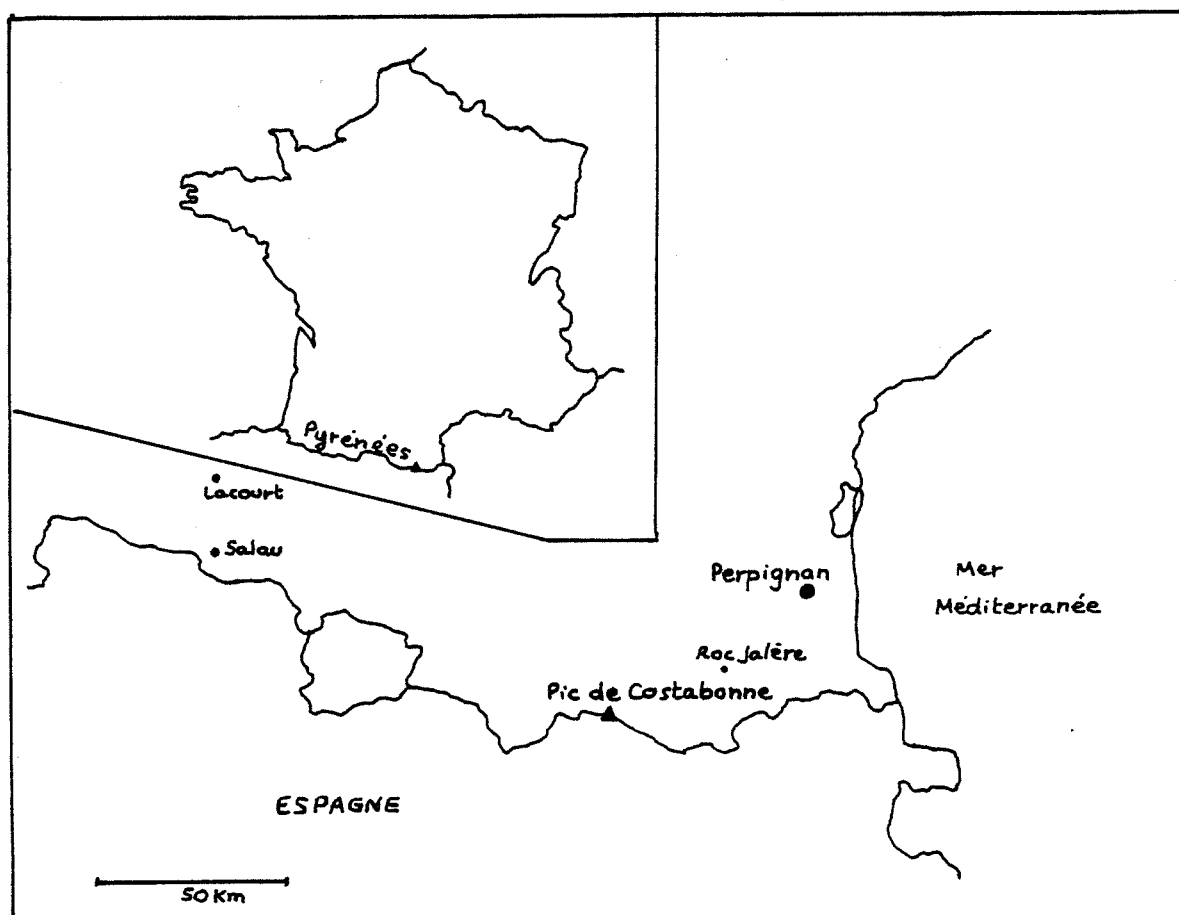
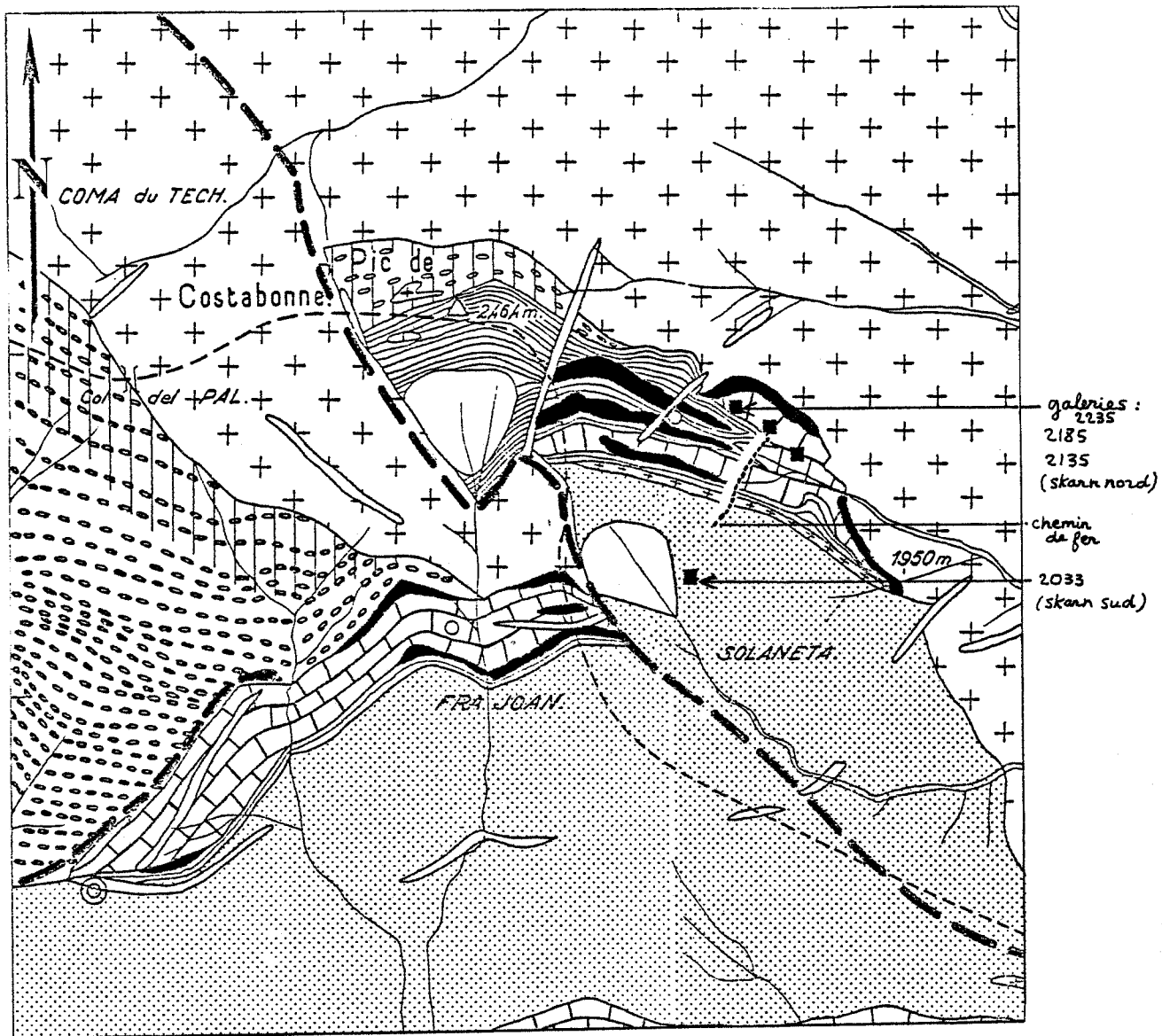


FIGURE 1

PLAN DE SITUATION

gîtes étudiés



500 m

Carte géologique  
du contact sud du granite de Costabonne  
Guitard et Laffitte (1960)

fig 2

- |  |                          |  |                 |
|--|--------------------------|--|-----------------|
|  | granite                  |  | skarn           |
|  | filon d'alaskite         |  | micaschiste     |
|  | gneiss ocellés           |  | filon de quartz |
|  | cornéennes               |  | faille          |
|  | calcaires métamorphiques |  | galerie         |

## 1 - CADRE GEOLOGIQUE -

Nous présentons ici quelques éléments tirés de la bibliographie et fixant rapidement le cadre géologique. On pourra se rapporter à Guitard et Laffitte (1960), Autran et Guitard (notice de la carte géologique à 1/80 000 Prades, 1977) pour plus de détails, de même qu'aux rapports géologiques du BRGM pour des données géométriques et cartographiques sur le gisement (Guitard, 1955; Deremetz et Guitard, 1955, 1957).

Le granite hercynien de Costabonne, du nom du Pic de Costabonne (2460 m) est situé dans la zone axiale des Pyrénées, partie orientale, à proximité immédiate de la frontière espagnole (fig.1).

Il recoupe des assises paléozoïques métamorphiques contenant des niveaux carbonatés calcaires et dolomitiques aux dépens desquels se sont développés des skarns minéralisés en scheelite (fig.2).

### Estimation du recouvrement sédimentaire lors de la formation des skarns.

Les skarns sont formés dans les niveaux de base de la série réputée cambrienne de Canaveilles reposant sur les gneiss du Canigou. Dans la région, le socle hercynien ne montre pas de terrains plus récents que le Dinantien, la série étant apparemment continue depuis le Cambrien. Mais, par comparaison avec ce qu'on connaît dans les régions voisines, l'on pourrait avoir des terrains jusqu'à la base du Westphalien, érodés ici. La tectonique hercynienne la plus précocée, correspondant au paroxysme orogénique après lequel se mettent en place les granitoïdes pourrait être post Westphalien B (phase asturienne); une datation sur le granite de Costabonne a donné un âge de  $280 \pm 10$  millions d'années, cohérent.

Si l'on suppose que les skarns se sont formés par action de fluides post magmatiques d'origine granitique, ceci pourrait donc s'être fait sous un recouvrement sédimentaire comprenant des terrains du Cambrien au Namurien. On peut estimer de façon grossière un minimum de l'épaisseur totale à partir des indications de puissance données par J. Cavet (1957) :

Série de Canaveilles	
Cambrien et base de l'Ordovicien probable	2000 - 3000 m
Ordovicien moyen et inférieur	1500 - 2000 m
Asghillien - Dévonien supérieur	600 - 1200 m

auxquels on peut rajouter "plusieurs centaines de mètres" - prenons 300-600 m - pour Dinantien - Namurien d'après Casteras (1969) dans la notice de la feuille voisine FOIX. On obtient au total d'après ces chiffres un recouvrement minimum de 4400-6800 m. C'est là un raisonnement approximatif qui ne tient pas compte de la tectonique importante qui a affecté ces terrains : le recouvrement pourrait atteindre une dizaine de kilomètres d'après ce qu'on connaît côté espagnol (Autran, comm.pers.). Cela donne néanmoins une indication sur la pression solide qui pourrait être de 1.4 à 2.8 kb environ.

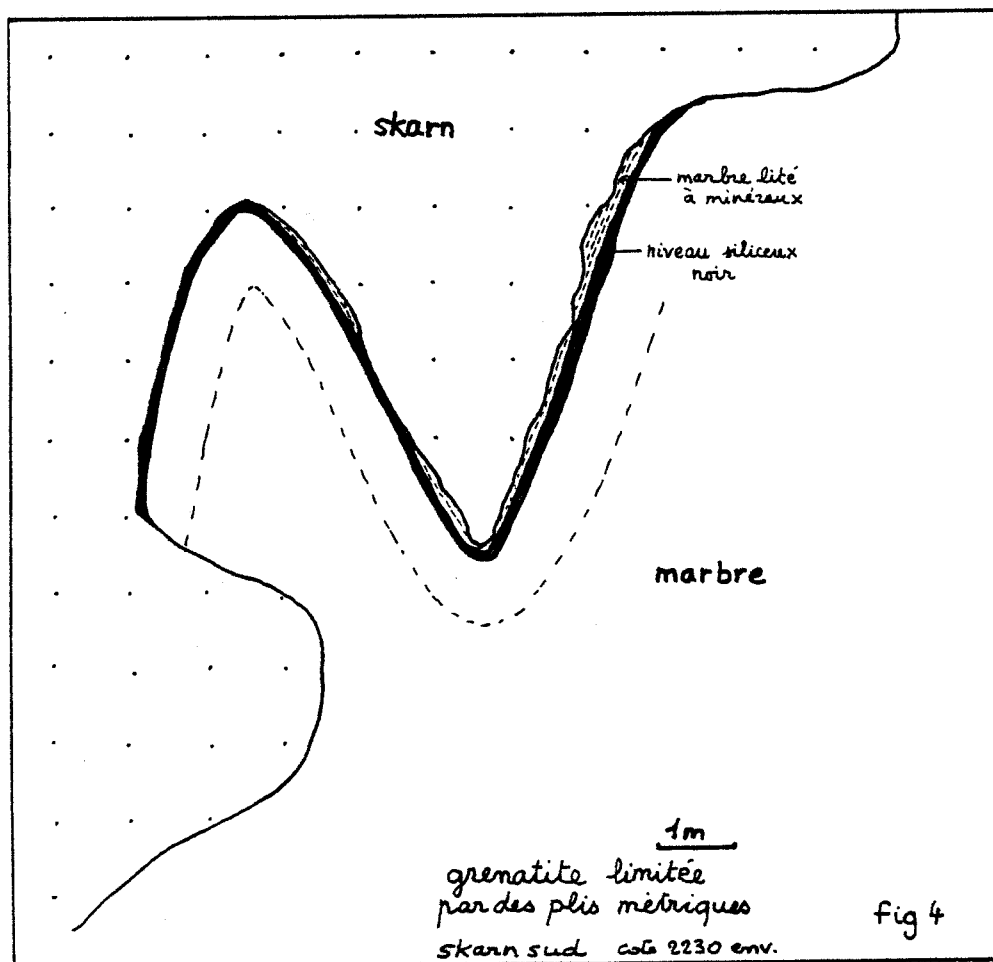
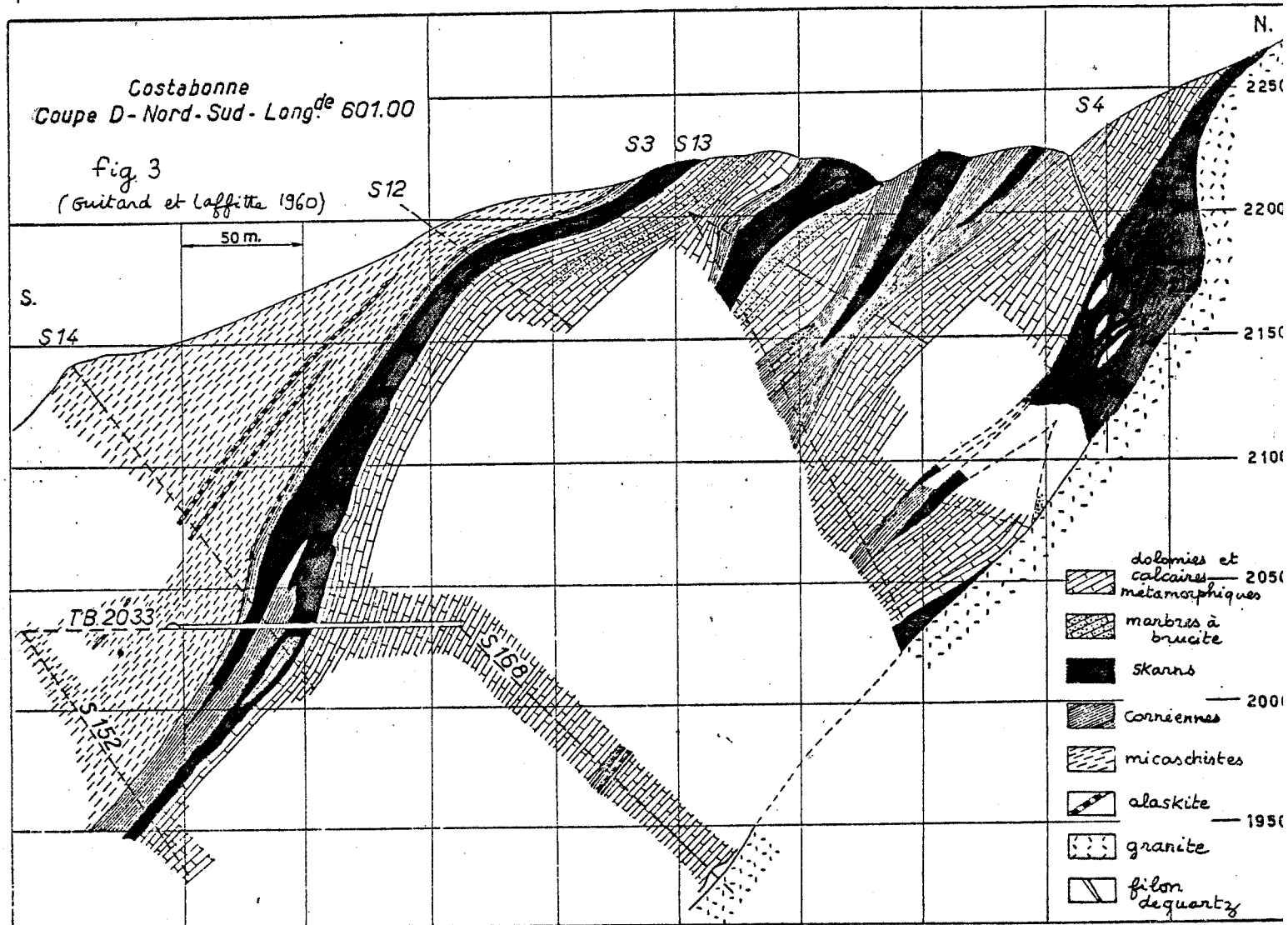
### Structure du gisement.

Dans la zone observée, la série est constituée de calcaires et dolomies métamorphiques, cornéennes rubanées calco-magnésiennes et micaschistes. La figure 3 donne une idée de la structure d'ensemble du gîte. Nous nous rapportons ici à Guitard et Laffitte (1960); les skarns forment de grandes lentilles au contact immédiat du granite, mais aussi aux contacts marbres (calcaires et dolomitiques)-cornéennes et micaschistes-dolomies. Les couches sont de direction sensiblement E-W et le pendage est en moyenne de 45° vers le Sud.

On rencontre successivement, en partant du Nord :

- le granite normal puis modifié.





- un premier skarn, très important (skarn nord).
- des dolomies et marbres à minéraux.
- des skarnoïdes développés aux dépens de cornéennes et des petits skarns dans des dolomies (skarns "intermédiaires").
- des dolomies.
- un skarn sud.
- des micaschistes.

[voir coupe plus détaillée en annexe]

Des observations de détail encore insuffisantes nous laissent penser que certains aspects géométriques des contacts entre cornéennes et marbres et la situation des skarns pourraient s'expliquer par des plis serrés métriques à décamétriques, de plan axial en gros parallèle au pendage général des structures. Ce point reste à travailler dans l'avenir.

### Morphologie.

La morphologie peut souligner la pétrographie et la structure à l'échelle locale (Guy et al, 1977).

Quelques observations dans la zone du gisement montrent les comportements contrastés des différentes formations vis à vis de l'érosion : les cornéennes semblent être les roches les plus résistantes : elles forment le pic de Costabonne lui-même (surmontant les granites situés plus au nord) et la partie supérieure du gisement qu'elles marquent de nombreuses petites arêtes. A Fra Joan, à l'ouest du gisement, en Espagne, elles encadrent des marbres en dépression par rapport à elles, de même au petit col de la crête séparant les vallons de Fra Joan et Solaneta, marqué là dans les marbres. Au niveau du "chemin de fer" (côte 2180 environ), dans le skarn sud, elles forment une petite crête au-dessus des grenatites du skarn.

Dans le terme cornéenne, nous associons les skarnoïdes formés à leurs dépens, les cornéennes étant en général plus ou moins transformées dans la zone observée.

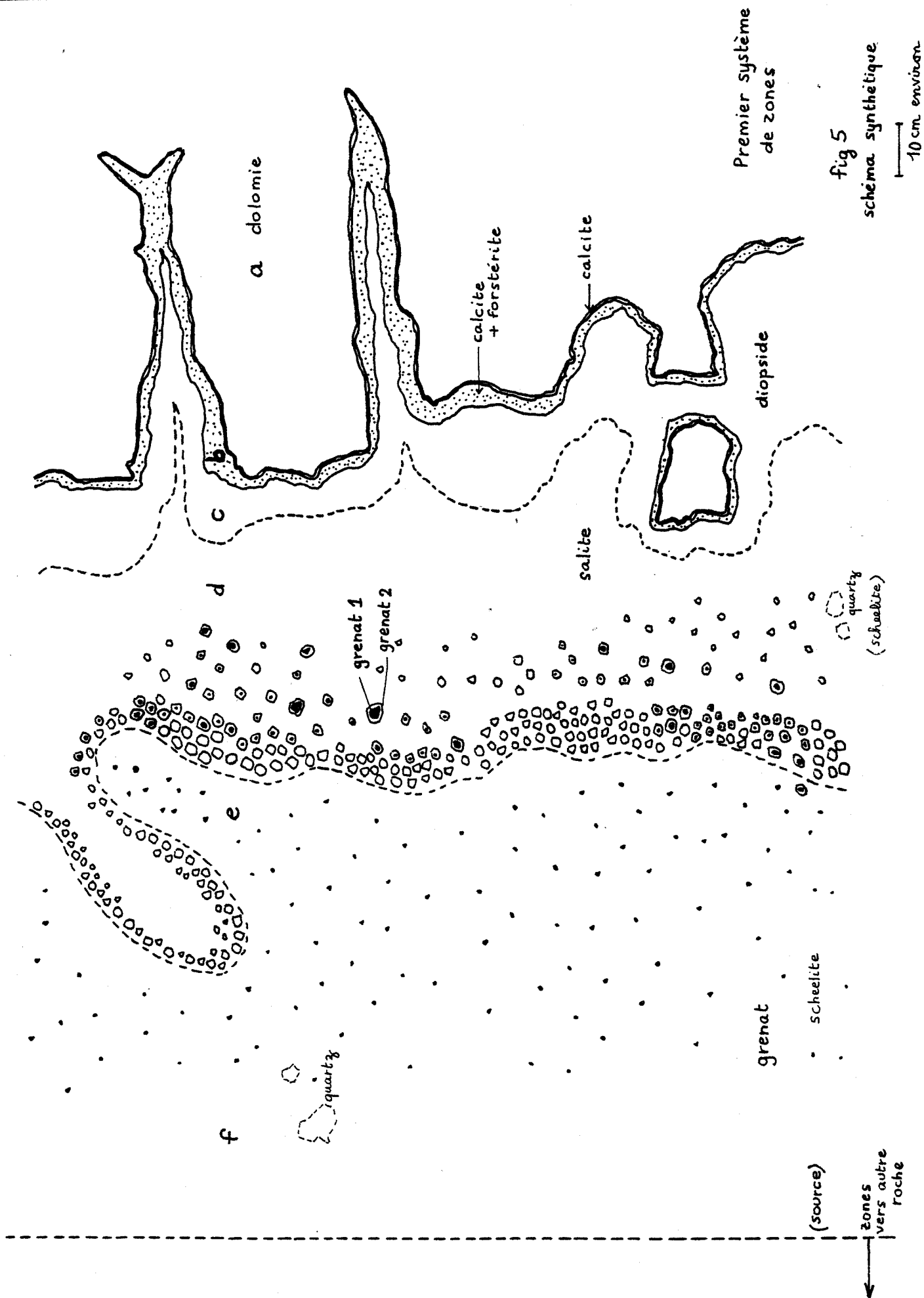
Les cornéennes sont ainsi plus résistantes que les skarns et les marbres, les skarns eux-mêmes le semblant davantage que les marbres (calcaires et dolomitiques) : la présence des cornéennes peut masquer cet effet, les skarns se développant le plus souvent au contact des cornéennes et des marbres. Néanmoins, dans le skarn sud, vers 2280 m, au-dessus du début du sentier dit "de la Coma" (rapports BRGM), certaines grenatites sans cornéennes émergent en beaux murs au-dessus des marbres.

A l'intérieur des skarns, on pourrait faire une distinction entre grenatites et pyroxénites (voir dans la section 2 la définition de ces formations), celles-ci étant moins résistantes que les premières; ceci se voit de façon générale et de façon particulièrement nette dans le skarn nord, vers 2200 m, où les grenatites sont en relief de plusieurs mètres au-dessus des pyroxénites.

Les granites quant à eux sont moins résistants que les cornéennes et probablement aussi les skarns, comme on le voit dans le skarn nord vers 2200m : la crête est surtout faite par les grenatites - le granite étant plutôt en contrebas, côté nord, sauf dans certains secteurs : l'intense silicification entre grenatite et granite fait là ressortir des roches marquées par l'abondance de quartz.

Nous n'avons pas d'arguments directs pour comparer, au niveau du gisement marbres, granites, gneiss et micaschistes, mais pour les premiers termes de l'échelle, nous pouvons proposer, par résistance décroissante : cornéennes - skarns (grenatites puis pyroxénites) - suivi de l'ensemble non classé marbres, micaschistes, gneiss granites. A l'intérieur des marbres, les marbres calcaires semblent plus résistants que les marbres dolomitiques (dans la partie intermédiaire du gisement par exemple, au niveau du chemin de fer, les marbres calcaires forment une petite crête dominant les dolomies).

D'autre part, la géométrie des skarns peut guider la reconnaissance des structures : les skarns se développent en effet (voir par exemple Soler 1977) à partir de voies de circulations préférentielles que sont les zones charnières de pli, les contacts entre ensembles lithologiques différents, les accidents. Nous avons observé localement, dans le skarn sud à la cote 2230 environ, une grenatite souligner une charnière de pli métrique repérable par un niveau sédimentaire lité (marbre à minéraux) qu'elle déborde plus loin (fig.4). Nous avons fait des observations analogues dans le skarn nord, en surface, au-dessus de l'entrée de la galerie 2185 et dans cette même galerie.



La qualité des affleurements de Costabonne pourrait permettre de compléter ces observations pour le moment sommaires : elles illustrent déjà l'importance pour la morphologie à l'échelle modeste, des "modifications pétrographiques liées à l'hydrothermalisme" (Lagasque, 1978).

## 2 - DESCRIPTION DES SKARNS - PREMIER SYSTEME DE ZONES -

Nous nous sommes restreints dans cette description, il convient de le souligner, aux roches formées aux dépens de dolomies et calcaires massifs, plus simples à étudier dans un premier temps. Nous ne parlons pas des skarnoides formés aux dépens des cornéennes calciques ou des schistes, ni des endoskarms, aux dépens du granite. La qualité et l'extension des affleurements nous donne assez de sûreté quant à la roche de départ, sauf peut-être dans les zones internes des skarns (grenatites) où l'on peut "converger" à partir de roches différentes : ainsi, dans le skarn sud, au niveau du chemin de fer une grenatite massive se développe aux dépens des cornéennes, de façon discordante sur elles, et leur lithologie irrégulière ne se suit pas dans la grenatite.

Nous présentons ici une coupe montrant les divers ensembles que l'on peut observer à partir des dolomies, coupe complète intégrant des observations faites plus facilement à des endroits différents. Pour la commodité, nous séparons diverses étapes temporelles qui en fait se superposent au même endroit : le texte et les dessins montreront les fondements mais aussi les limites de la démarche.

### Premier système de zones

A partir de la dolomie, on rencontre successivement (fig.5) : un assemblage calcite + forstérite, du clinopyroxène (diopside puis salite), du grenat (jaune andraditique, englobé dans un grenat brun plus proche du pôle grossulaire, lequel grenat forme ensuite la masse de la roche). Au delà se développent des roches métasomatiques formées probablement aux dépens des roches différentes situées de l'autre côté du contact avec les dolomies (roches à épidote et cornéennes, endoskarn et granite par exemple). Nos observations proviennent : du skarn sud, étudié dans la galerie 2033, au niveau du chemin de fer (côte 2180 environ) et dans les affleurements situés plus haut en direction du pic; des skarns intermédiaires, au niveau du chemin de fer principalement, et du skarn nord, dans la galerie 2185 mais surtout sous la crête un peu plus haut.

Nous avons fait des dessins auquel le lecteur se reportera. Le détail des analyses à la microsonde avec localisation est donné en annexe.

Détaillons les diverses zones :

#### zone a : dolomie

La dolomie est massive à l'affleurement (sans bancs), à patine légèrement brune, à petits cristaux équigranulaires de dolomite au milieu desquels on rencontre parfois des cristaux de calcite (visibles par coloration) et de la pyrrhotite.

#### zone b : assemblage calcite + forstérite

Les dolomies sont parcourues de tout un réseau de veines millimétriques à centimétriques suivant le réseau des diaclases (fig.6). Ces veines sont primitivement constituées d'un assemblage calcite + forstérite (fig.7 en lame mince), la calcite pouvant former une zone monominérale à l'extérieur tandis que la forstérite est à l'intérieur. La calcite - cela est visible en lame mince par coloration - peut se prolonger à l'intérieur de la dolomie par un chevelu entre les grains, en piqûres et dans les clivages des cristaux (fig.8) [ceci néanmoins pourrait ne pas être primaire mais lié à des circulations associées à l'ouverture des fractures au moment de la serpentinitisation de la forstérite, avec augmentation importante du volume].

Certaines veinules de skarn dans la dolomie montrent une calcite "sombre" en périphérie de la zone de calcite. Des dosages de cette calcite (analyses 212, 213, 217) ne montrent pas de variation particulière par rapport à la calcite de la veine (231). Pour l'une ou l'autre de ces analyses, on note (pourcentages pondéraux) un peu plus de MgO (6% pour la 213) ou de SiO<sub>2</sub> (0.5%).

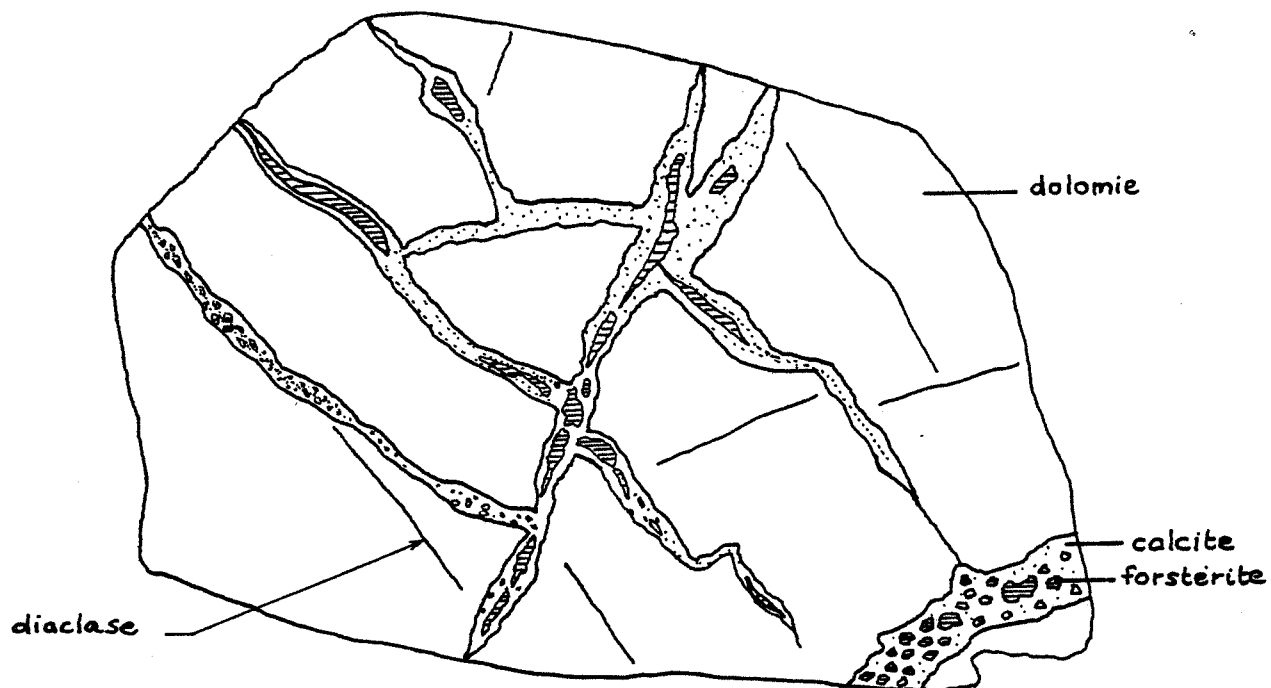
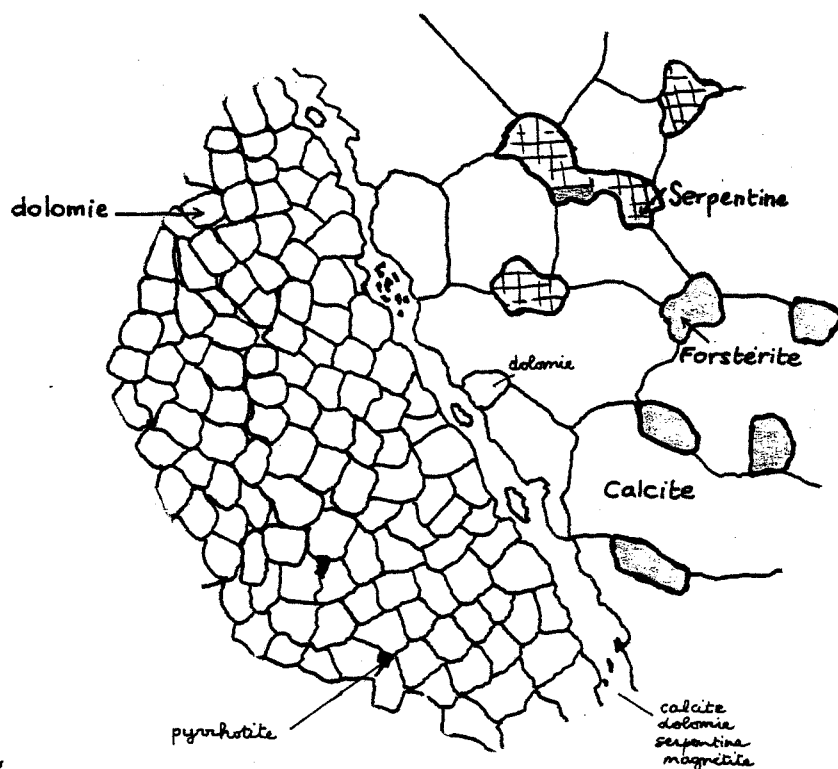


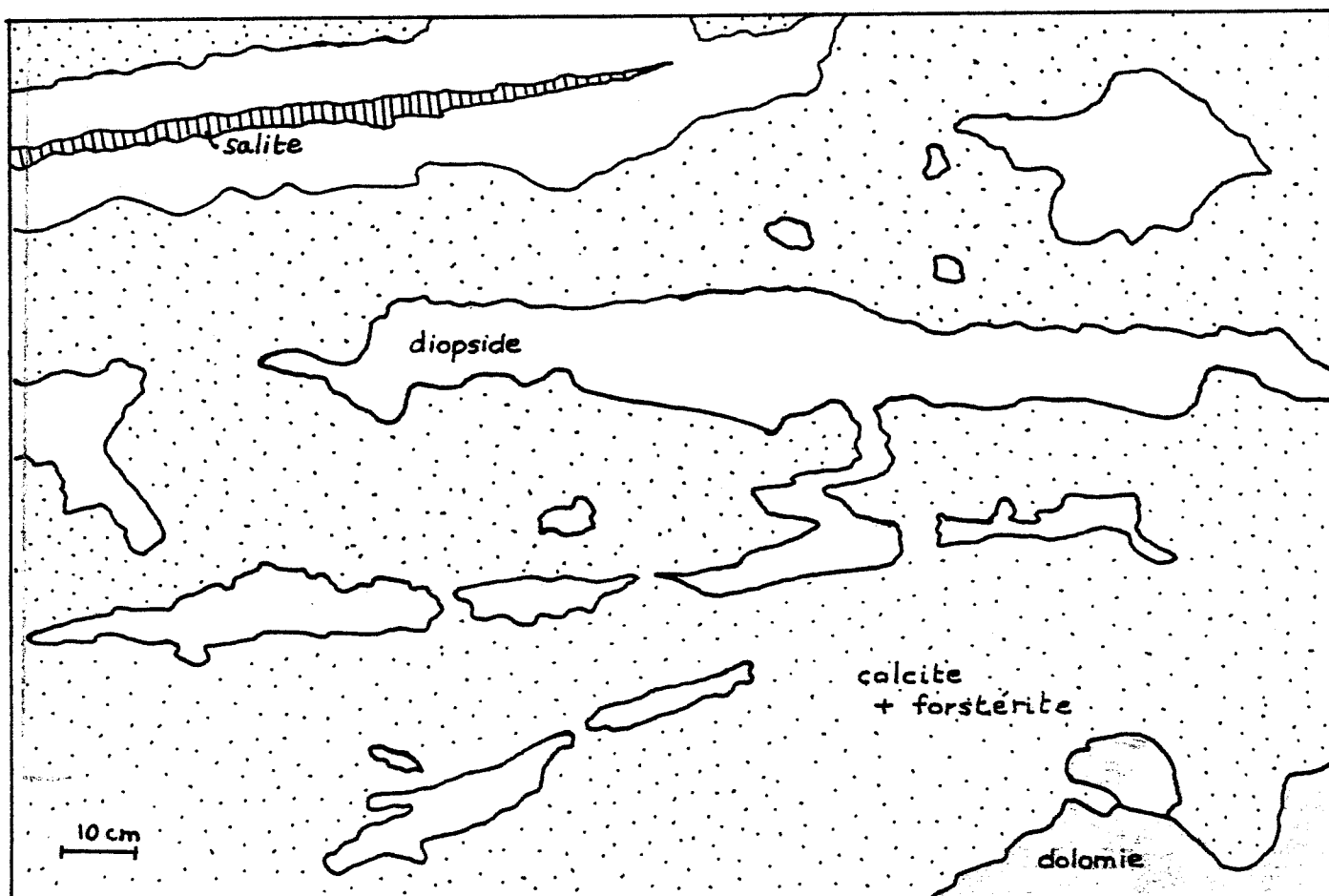
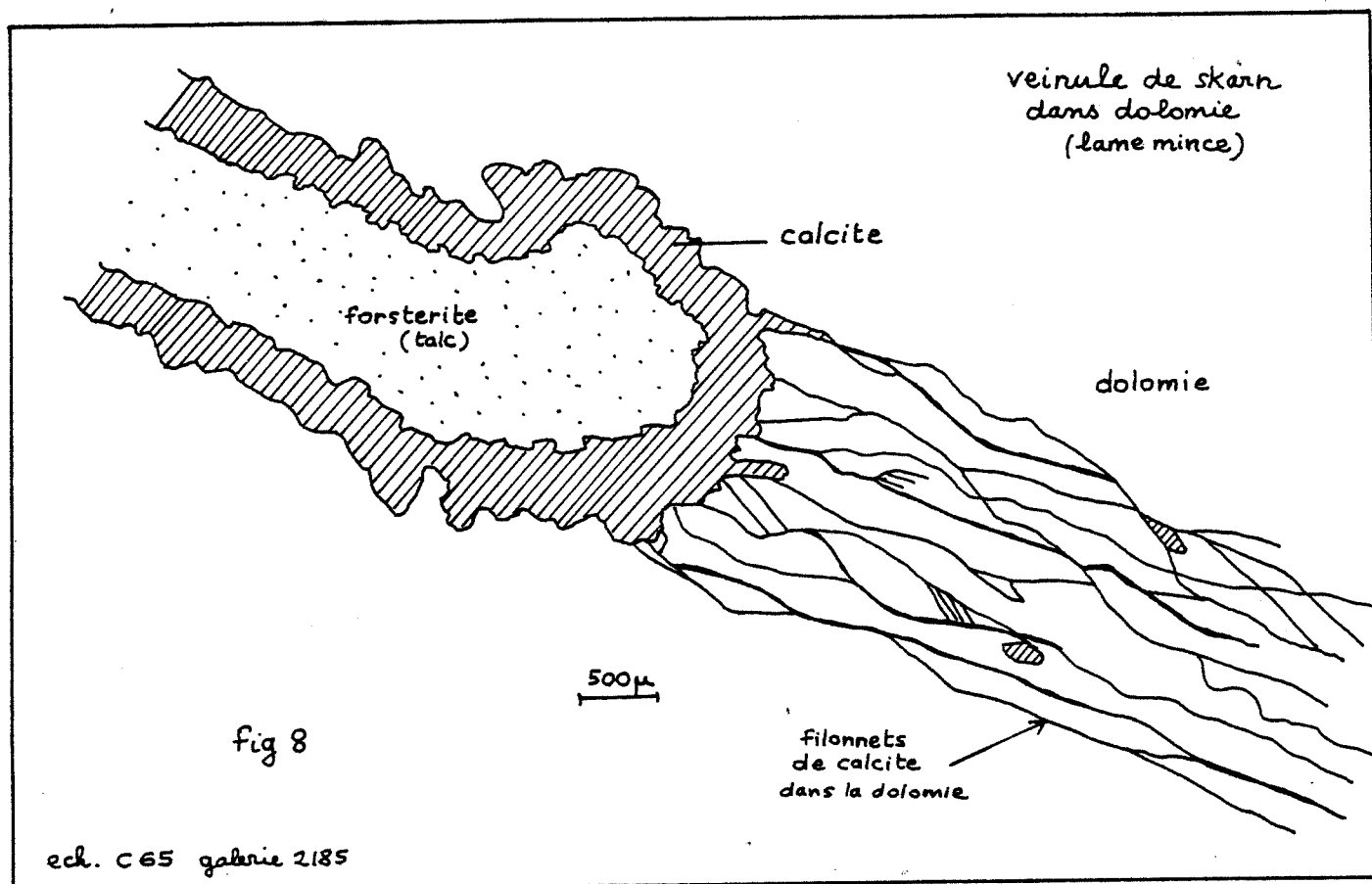
Fig 6 : Dolomies veinées  
( skarn sud  
chemin de fer )  
cf photo 2B

forsterite  
calcite + forsterite

fig 7  
bordure  
dolomie - assem-  
blage à calcite  
forsterite  
( lame mince )



ech CB 33'  
dolomies veinées gal. 2033



skarns intermédiaires  
chemin de fer

Premières zones des skarns

figure 9

La raison de la couleur est peut-être la taille de cristallisation (beaucoup plus fine). On a fait deux dosages de dolomies (203-219) montrant 32% de CaO et 22% de MgO : celles-ci contiennent plus de fer (1% FeO) que la calcite, qui, quant à elle, ne contient généralement pas beaucoup de MgO. (55% CaO, 0.5 à 1% MgO).

Spinelle et minéraux du groupe de la humite (chondrodite, clinohumite) peuvent se rencontrer occasionnellement dans une situation comparable à celle de la forstérite.

### zone c et d : diopside et salite

Après un front net on trouve le diopside pouvant former le centre de veines plus épaisses (fig.9) en beaux cristaux vert-blanc. On ne va pas plus loin pour ce qui est des veines qui se raccordent à des diopsidites massives.

Le premier pyroxène clair est suivi d'un pyroxène sombre formant une roche plus vert foncé souvent rouille en patine (oxydation du fer). Le contact entre les deux n'est en général pas visible; on l'a vu localement net.

Les pyroxènes, dans les pyroxénites claires comme sombres peuvent être en gros cristaux centimétriques (voire décimétriques pour le diopside), tantôt au contraire en agrégats de tout petits, les uns avoisinant avec les autres.

Les pyroxénites forment des roches massives et compactes, très peu poreuses par rapport aux grenatites voisines (impression macroscopique).

Les dosages des pyroxènes sont reportés sur la figure 10 : on s'est placé là dans l'espace de substitution Fe-Mg-Mn qui nous a semblé le mieux résumer les variations de composition des pyroxènes, alors que les autres éléments varient peu ou sont d'importance secondaire; les teneurs en aluminium n'atteignent pas le pourcent. On donne fig. 11 quelques analyses complètes de minéraux de skarn (voir annexe pour la suite complète des analyses).

### On voit là deux populations distinctes:

- une première proche du pôle diopside avec peu de manganèse :

80	<	Mg	<	100%
0	<	Fe	<	20%
0	<	Mn	<	8%

- une seconde de composition intermédiaire entre diopside et hedenbergite que l'on peut appeler une salite; elle est plus riche en manganèse :

45	<	Mg	<	60%
25	<	Fe	<	40%
		Mn	~	15%

On remarque aussi le dessin d'une évolution avec substitution continue Fe-Mg et ce en deux branches disjointes correspondant aux deux groupes indiqués.

On peut penser que cette évolution est polarisée, l'origine étant au pôle diopside et la fin, après la discontinuité, à une salite de composition  $\text{Ca Mg}_{0.45} \text{Fe}_{0.40} \text{Mn}_{0.15} \text{Si}_{206}$  environ.

On est en cela guidé par le contexte géologique des analyses puisque les échantillons ont une situation spatiale non quelconque :

- le premier groupe correspond parfaitement aux pyroxénites claires en avant des skarns (diopsidites) ou au diopside des veines dans les dolomies (zone c)
- tandis que le second correspond à la zone suivante du pyroxène sombre développé dans les skarns massifs en pyroxénites ou rencontré dans les grenatites (zone d).

Remarquons malgré tout que l'on n'a pas de série d'analyses de pyroxènes reliés spatialement à corrélérer avec la courbe précédente. Mais l'existence d'une telle courbe dessinée par l'ensemble des analyses et la situation des deux grands groupes nous font penser à une évolution le long de cette courbe : c'est à dire, les minéraux vont spatialement de plus en plus vers le pôle salite envisagé quand on va vers l'intérieur des skarns. Nous reviendrons sur la signification possible de cette évolution.

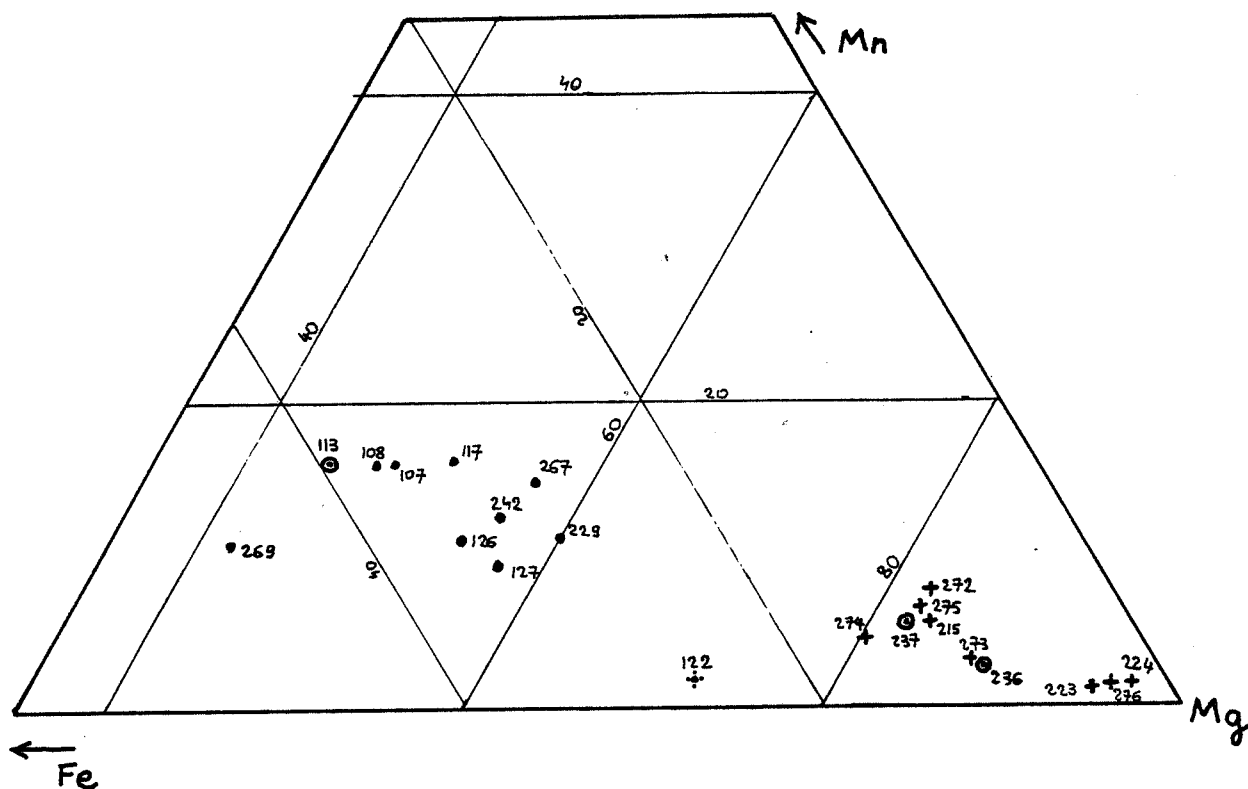
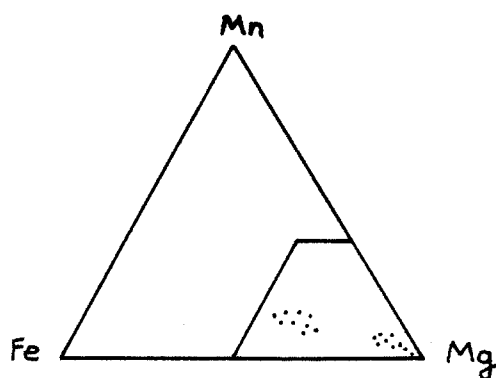


figure 10

Analyses des pyroxènes

- pyroxène dans grenat masse
- ⊙ pyroxène dans grenat 1
- + diopside, dolomies veinées
- ⋯ skarniide



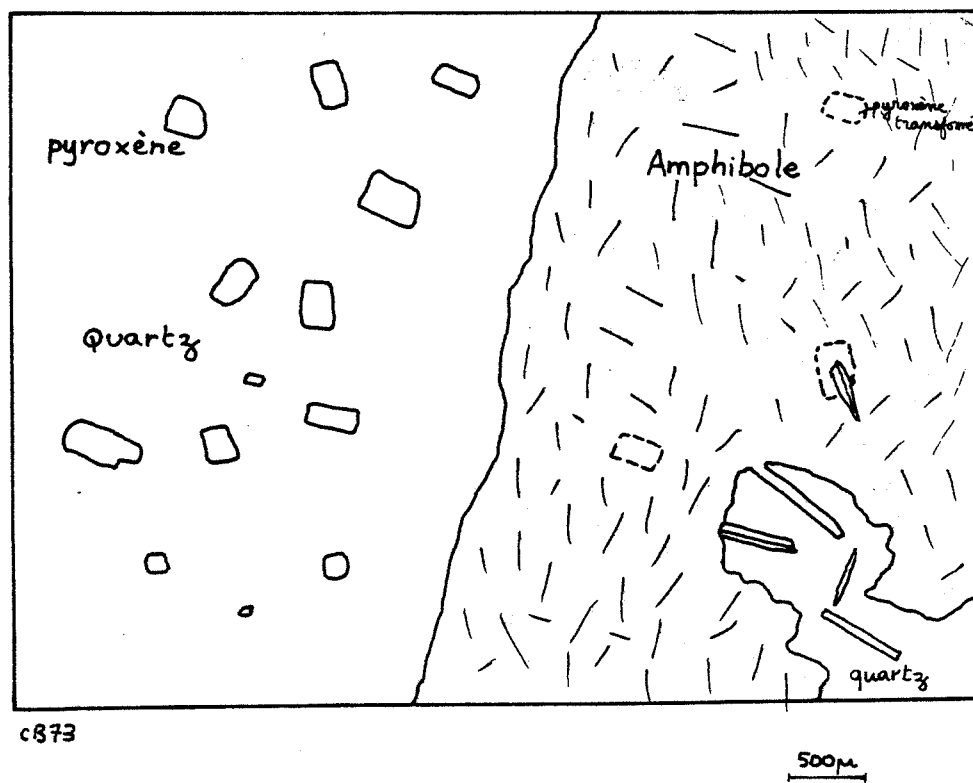
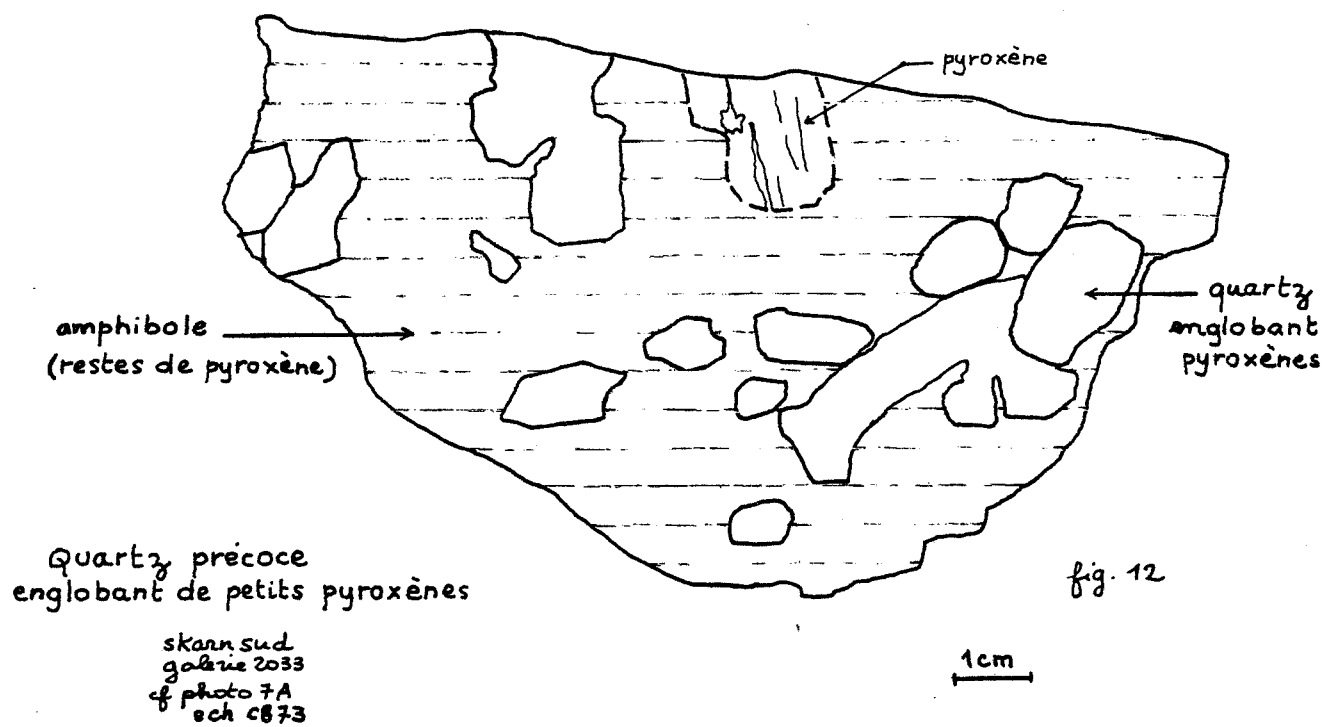
situation dans le triangle complet



n° de dosage (cf annexe)	diopside 215	salite 107	salite 242	grenat 1 238	grenat 2 245	grenat 2 251	grenat 3 243	trémolite 216	actinolite 260	phlogopite 214	chlorite 105
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.08	0.09	0.01	0.01	0.00	0.00	0.10	0.14	0.00	0.00
SiO <sub>2</sub>	53.35	52.47	51.67	35.43	36.45	37.23	37.20	57.48	51.69	37.14	29.91
FeO	3.70	11.55	9.85	25.69	20.02	11.49	9.40	1.18	18.55	2.27	20.14
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.03	6.19	0.00
MgO	14.85	8.81	9.70	0.14	0.01	0.00	0.06	23.14	10.18	29.76	18.91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	0.25	0.15	1.64	7.22	13.40	19.45	0.30	1.06	14.66	15.49
MnO	1.61	5.15	3.74	0.24	2.83	5.03	10.55	0.26	4.26	0.01	2.10
CaO	23.70	23.49	23.68	36.65	29.40	30.91	21.35	13.10	11.67	0.01	0.55
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00	0.05	0.20	0.04	0.10	0.00	0.00	0.03	0.00
Total	97.44	101.80	98.88	95.14	96.20	98.03	98.13	95.62	97.62	90.08	87.10

fig. 11

Dosages de quelques minéraux de skarn  
à Costabonne  
(voir l'ensemble des dosages en annexe)



### pyroxène - quartz

Nous avons vu localement dans les pyroxénites des cristaux de quartz englobant de tout petits pyroxènes isolés avec lesquels ils ont poussé (figures 12 et 13). Ce quartz protège le pyroxène de l'altération ultérieure le transformant partout ailleurs en amphibole où il peut se rencontrer encore en résidus. Les assemblages quartz-pyroxène forment des taches vert clair centimétriques au milieu de la roche à amphibole beaucoup plus sombre.

Ils suggèrent une sérieuse porosité et perméabilité de la roche à ce stade, donc au stade actuel si rien ne remplit les pores.

La signification de ce quartz précoce sera envisagée plus loin.

### zone e et f : les grenats

Du grenat forme les zones suivantes. Le passage se fait de façon progressive, le grenat commençant à pousser dans la pyroxénite, formant des roches allant de pyroxénite à grenat à grenatopyroxénite, avant d'arriver aux grenatites massives (cf. figure 5).

Les observations plus précises montrent que le grenat pousse en deux générations : un premier grenat jaune (grenat 1) suivi d'un grenat brun (grenat 2) qui l'englobe. Le grenat jaune n'est pas partout visible mais, à chaque fois qu'on le voit, il précède le grenat brun.

Au front (zone des roches mixtes grenat-pyroxène) on peut trouver des taches de grenat jaune dispersées dans la pyroxénite : le grenat brun se développe en auréole autour (fig. 14). Puis l'on passe à une grenatite massive avec encore des taches de grenat jaune qui n'existe plus plus loin.

Au microscope on observe que le passage du grenat 1 au grenat 2 se fait de façon relativement brutale, soit avec orientation cristalline de 2 sur 1, soit avec un recul du premier grenat qui ne subsiste plus qu'en squelettes au sein du second (fig. 15). En périphérie du grenat 1, dans le grenat 2, nous avons parfois observé de fines fibres difficilement dosables et qui semblent être à l'heure actuelle de la calcite (analyses 271, 305). Ces fibres peuvent se rencontrer en dehors du contexte à grenat 1.

En l'absence de tout grenat 1, le grenat 2 peut se développer seul dans la pyroxénite à partir de veines (fig. 16 et 17).

De belles structures de croissance sont parfois visibles, surtout pour le grenat deux : elles permettent de suivre les interférences entre la croissance de cristaux voisins, l'influence d'inclusions etc...

Les deux grenats ont des anomalies optiques d'anisotropie, en secteur ou parallèlement à la croissance.

Elles ont aidé à distinguer pour un échantillon particulier les deux générations de grenat non également anisotropes : des restes fins de grenat 1 (confirmation à la sonde) de même orientation cristalline on pu ainsi être mis en évidence au sein du grenat 2 apparaissant macroscopiquement homogène.

La scheelite automorphe est rencontrée dans le grenat 2. (Nous reviendrons sur ce point et sur la situation de la scheelite en général dans le chapitre 4 de ce travail).

Les grenatites forment des roches denses mais géodiques, les géodes étant remplies fréquemment de quartz et calcite; on rencontre localement (Fra Joan) des roches homogènes à grenat + quartz, avec jusqu'à 30% de quartz en volume (impression macroscopique).

Les grenats sont fréquemment idiomorphes; donnant à la roche un gros grain (centimétrique) caractéristique à l'affleurement.

### Analyses des grenats.

Nous avons reporté sur la fig. 18 les compositions des grenats en faisant intervenir Fe, Al, Mn, Ca. Nous avons pris le fer total sans correction. Les corrections dont nous disposons montrent en effet que  $\text{Fe}^{2+}$  est en général faible, sauf pour les valeurs par ailleurs hautes en Mn pour lesquelles la correction est faite sur la figure. Sur la figure suivante (19) nous avons reporté les valeurs corrigées qui ne concernent qu'une partie des analyses : elles sont là représentées en projection

les diverses  
générations de grenats

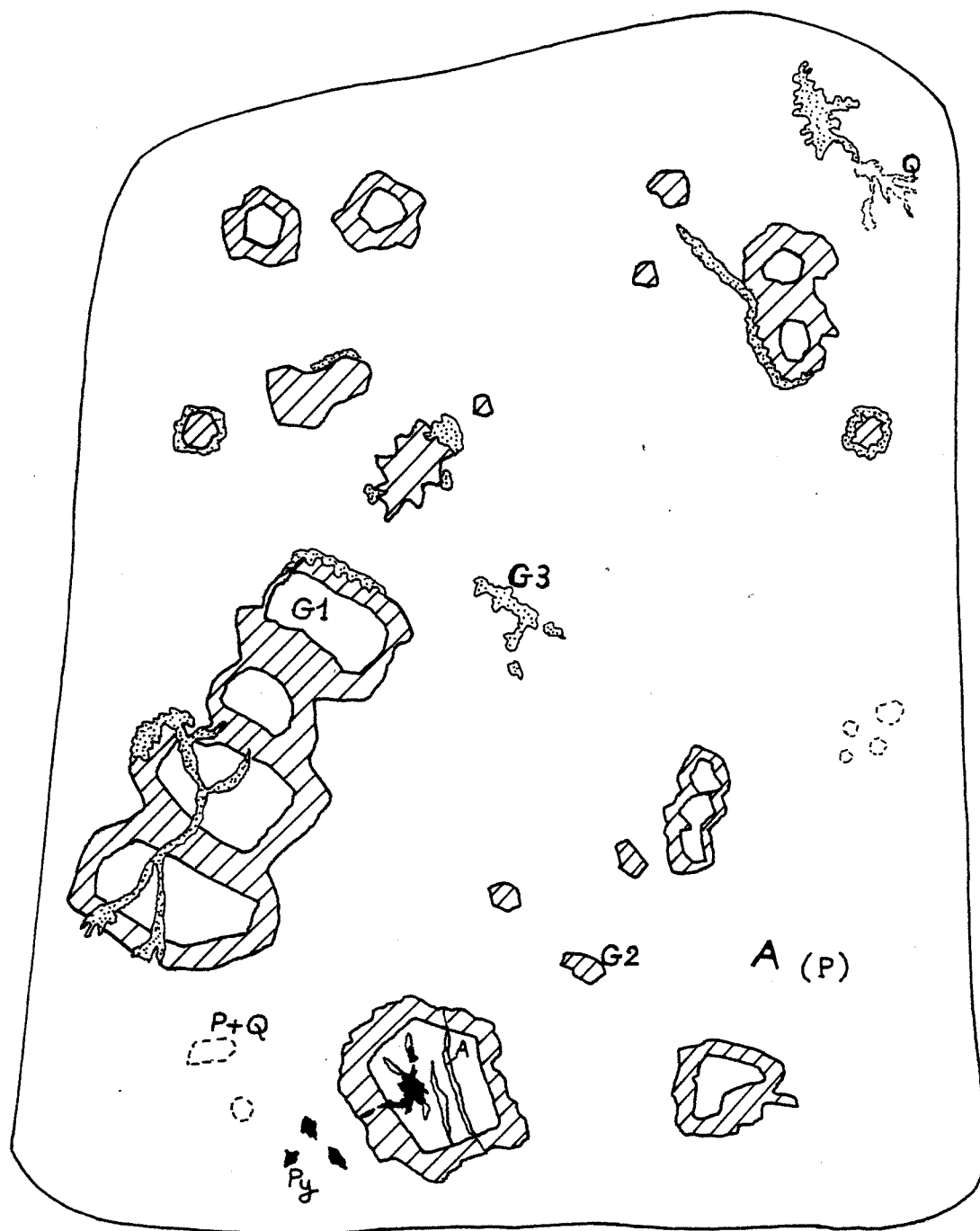
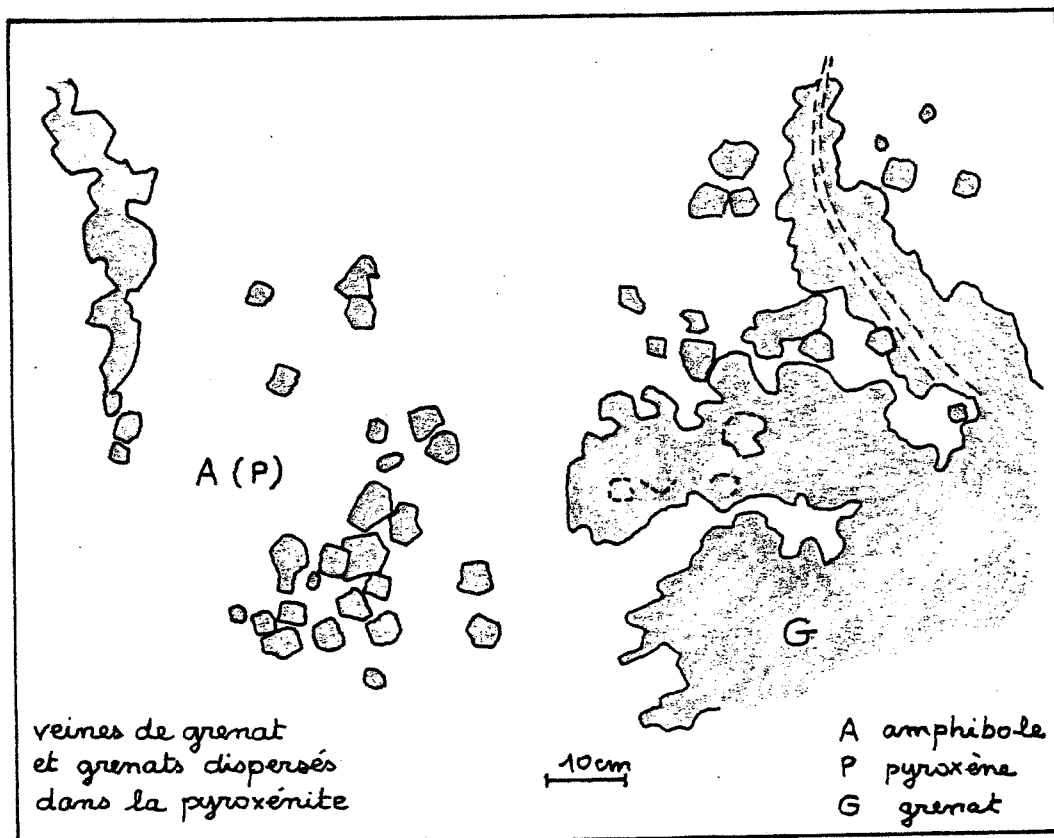
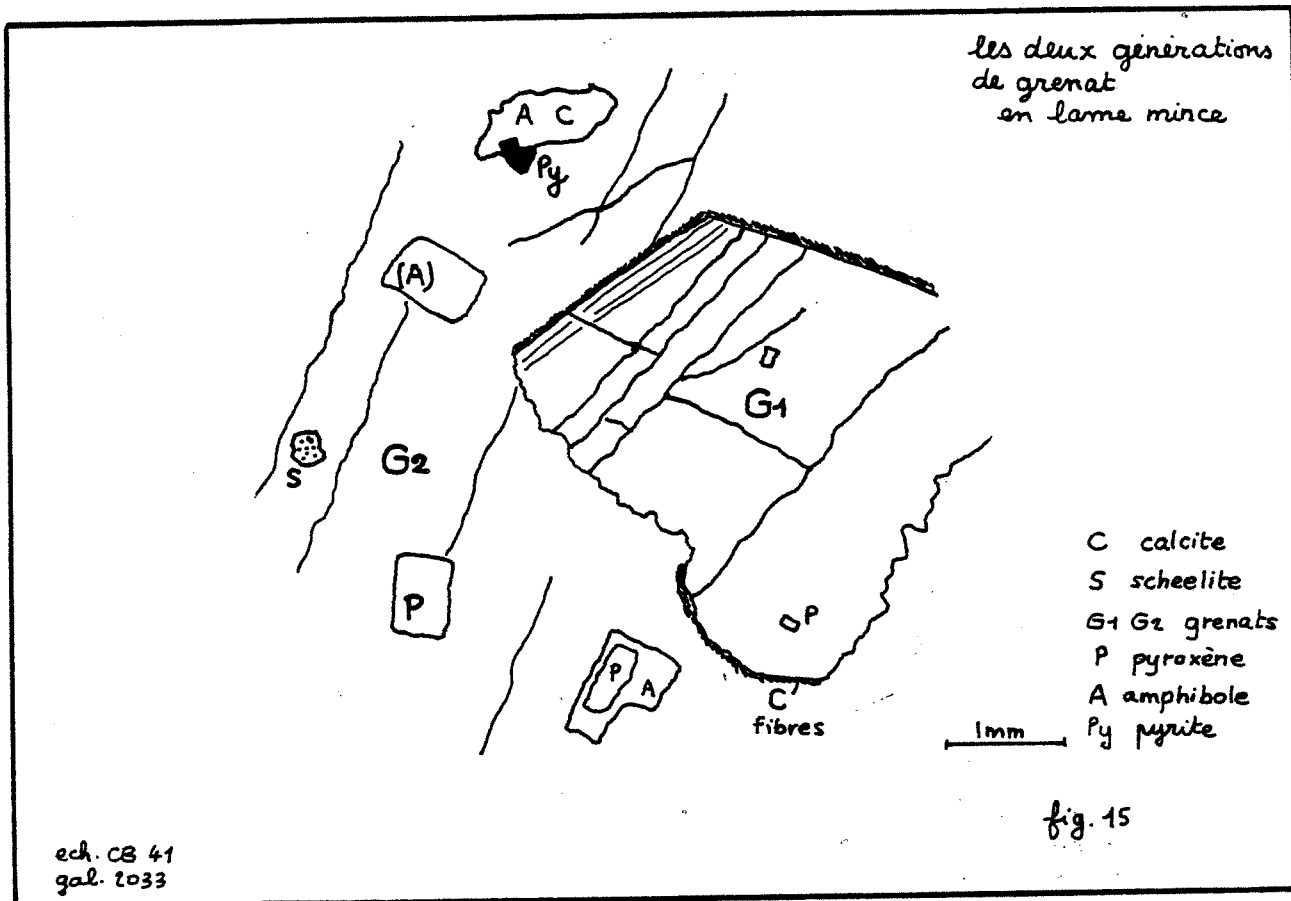
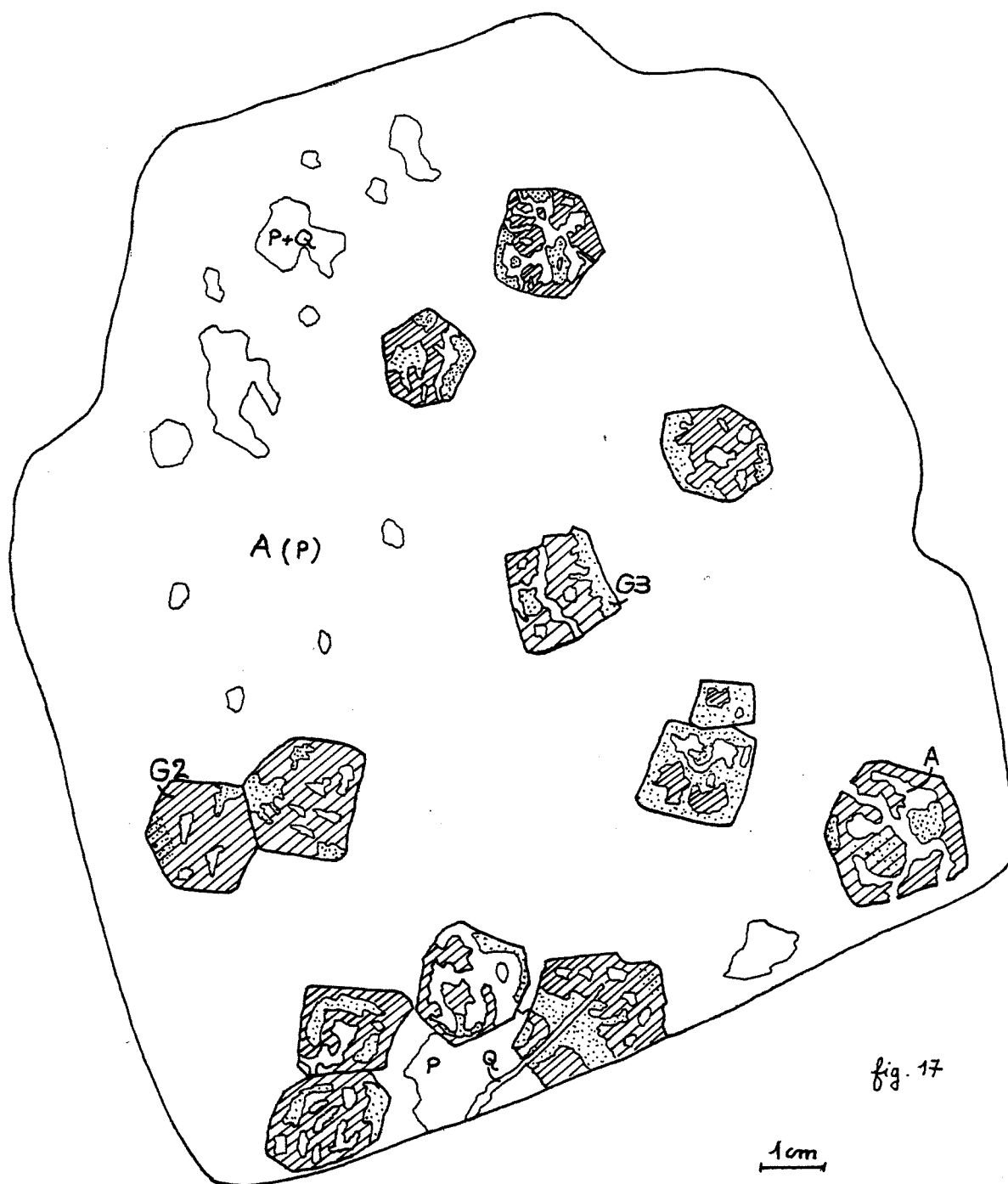


fig 14

G1	G2	G3	Grenats
P			Pyroxène
A			Amphibole
Q			Quartz
Py			Pyrite

skann sud  
galenie 2033





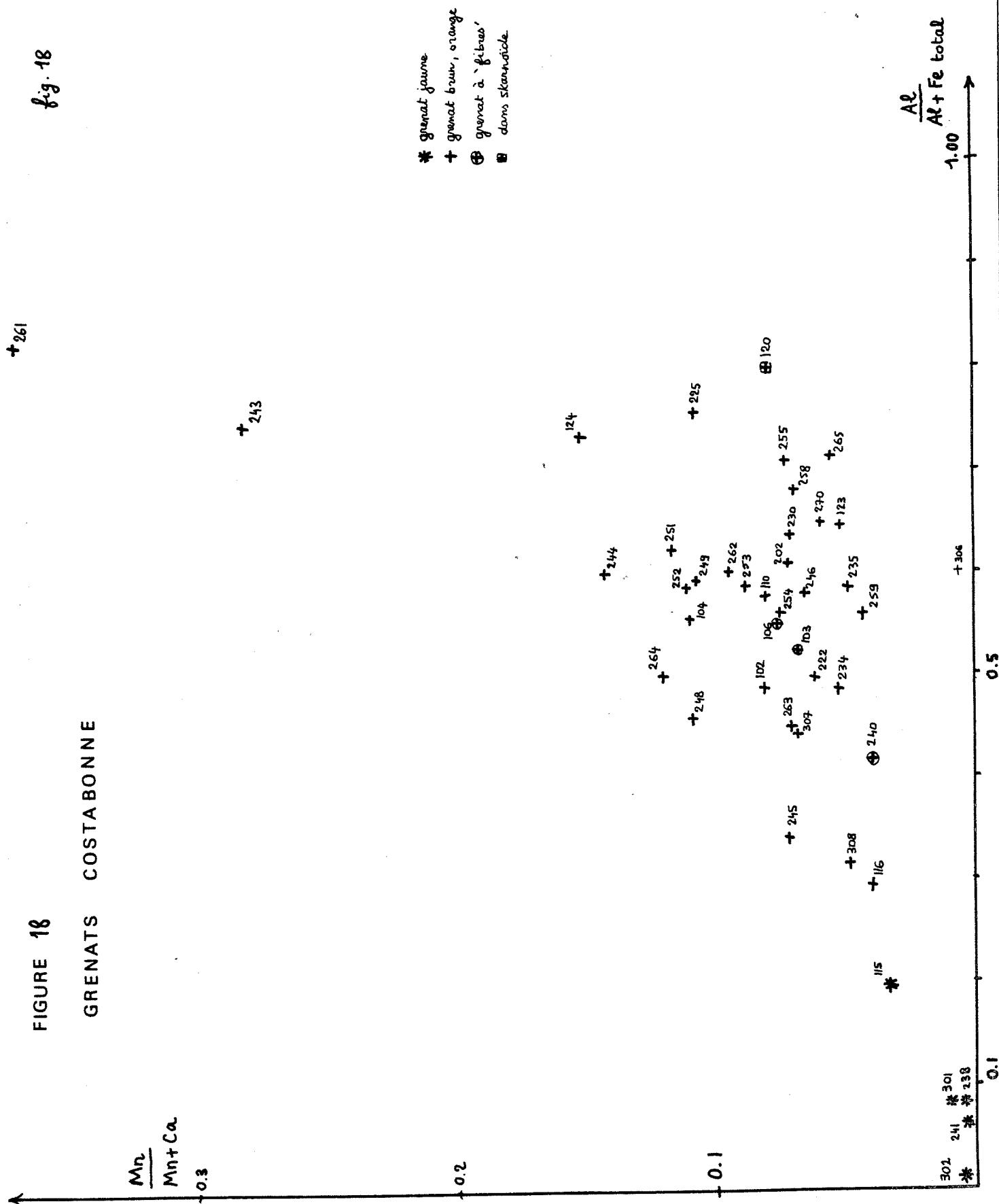
gal. 2033  
Grenats dispersés  
dans la pyroxénite  
(détail de la figure précédente)

G2	G3	Grenats
P		Pyroxène
A		Amphibole
Q		Quartz

FIGURE 18

## GRENATS COSTABONNE

fig. 18



(géométrie descriptive) sur le plan  $\text{Ca-Mn-Fe}^{\text{II}}$  en-dessous de la ligne de terre, l'axe vertical rabattu portant le pourcentage d'andradite. On peut distinguer trois grands groupes :

- le premier est tel que :

$$\begin{aligned} 0 &< \text{Al}/\text{Al} + \text{Fe} < 0.1 \\ \text{Mn}/\text{Mn} + \text{Ca} &< 0.01 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{il correspond à } \text{GR} + \text{AD} &= 100\% \\ \text{AD} &> 90\% \end{aligned}$$

(GR = grossulaire, AD = andradite)

- le second est tel que

$$\begin{aligned} 0.3 &< \text{Al}/\text{Al} + \text{Fe} < 0.8 \\ \text{avec surtout } 0.45 &< \text{Al}/\text{Al} + \text{Fe} < 0.65 \\ \text{et } 0.04 &< \text{Mn}/\text{Mn} + \text{Ca} < 0.14 \text{ avec concentration autour de } 0.9 \end{aligned}$$

il correspond environ à :

$$\begin{aligned} 85 &< \text{GR} + \text{AD} < 95\% \\ 25 &< \text{AD} < 65\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Alm} &\text{ voisin de } 2.5\% \\ 5 &< \text{Sp} < 15\% \end{aligned}$$

(Alm = almandin, Sp = spessartine)

- pour le troisième on a :

$$\begin{aligned} \text{GR} + \text{AD} &\sim 60\% \\ \text{AD} &< 10\% \quad \text{Alm} = 5 \text{ à } 15\% \quad \text{Sp} = 25 \text{ à } 35\% \end{aligned}$$

Ces analyses dessinent une courbe reliant la teneur  $\text{Mn}/\text{Mn} + \text{Ca}$  (Ca décroît au profit de Mn et  $\text{Fe}^{2+}$ ) à  $\text{Al}/\text{Al} + \text{Fe}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  décroît au profit de Al).

Cette courbe correspond très probablement à une évolution minéralogique (et géométrique) puisque le premier groupe correspond aux grenats jaunes centraux, le deuxième au grenat masse englobant et le troisième à la bordure finale de ce dernier ou l'intérieur de veinules le recoupant.

Cette évolution avec la polarité indiquée se retrouve sur des échantillons individuels sur lesquels on a fait plusieurs dosages perpendiculairement aux lignes de croissance (cf. fig. 18 bis) :

ainsi les suites 245 - 244 - 243 (voir dessins donnés avec analyses en annexe)  
ou 263 - 262 - 261

montrant un saut très brutal entre le grenat 2 formant un ensemble continu et le grenat 3 à part.

- Les associations 302 - 115 - 116 - 308  
ou 301 - 307

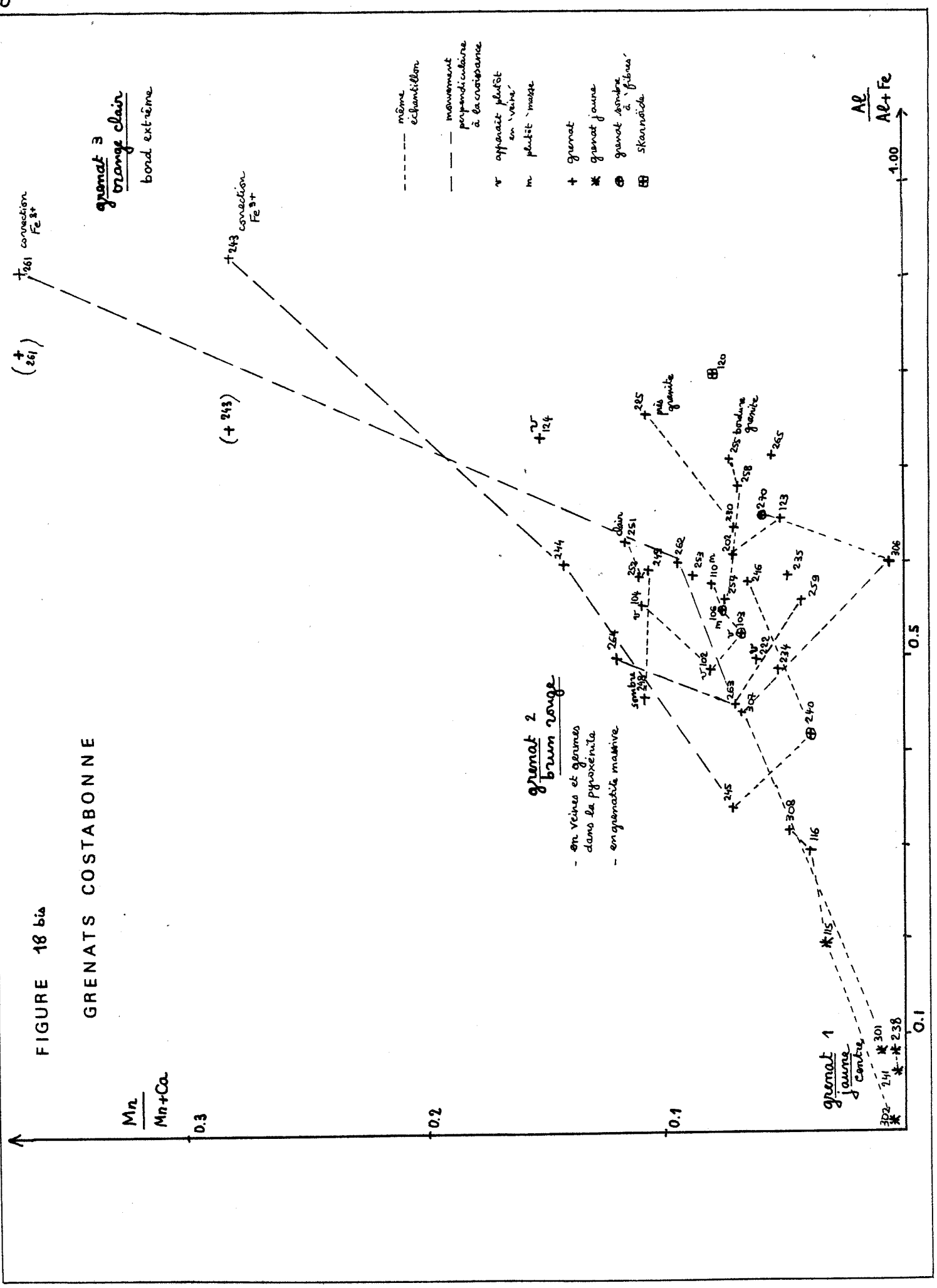
entre le grenat 1 et le grenat 2 dessinent la même évolution et montrent ainsi que des compositions entre les groupes G1 et G2 existent.

Mais très souvent semble-t-il on observe à un endroit donné des paliers de composition pour grenat 1 et grenat 2 associés comme la fig. 20 le montre : cette copie d'un enregistrement à la microsonde sur une traversée grenat 1 - grenat 2 montre que les compositions des grenats sont là parfaitement constantes sur plusieurs centaines de microns, (et même au-delà, à l'échelle millimétrique, comme on l'a vu en essai manuel). On observe deux paliers nets. Dans le grenat plus alumineux, il y a de petites variations Al-Fe bien corrélées. Remarquons que, pour ce grenat, on observe des anomalies optiques en lamelles parallèles à la croissance qui pourraient être reliées à ces variations (cf. Verkaeren 1971).



FIGURE 18 bis

GRENATS COSTABONNE



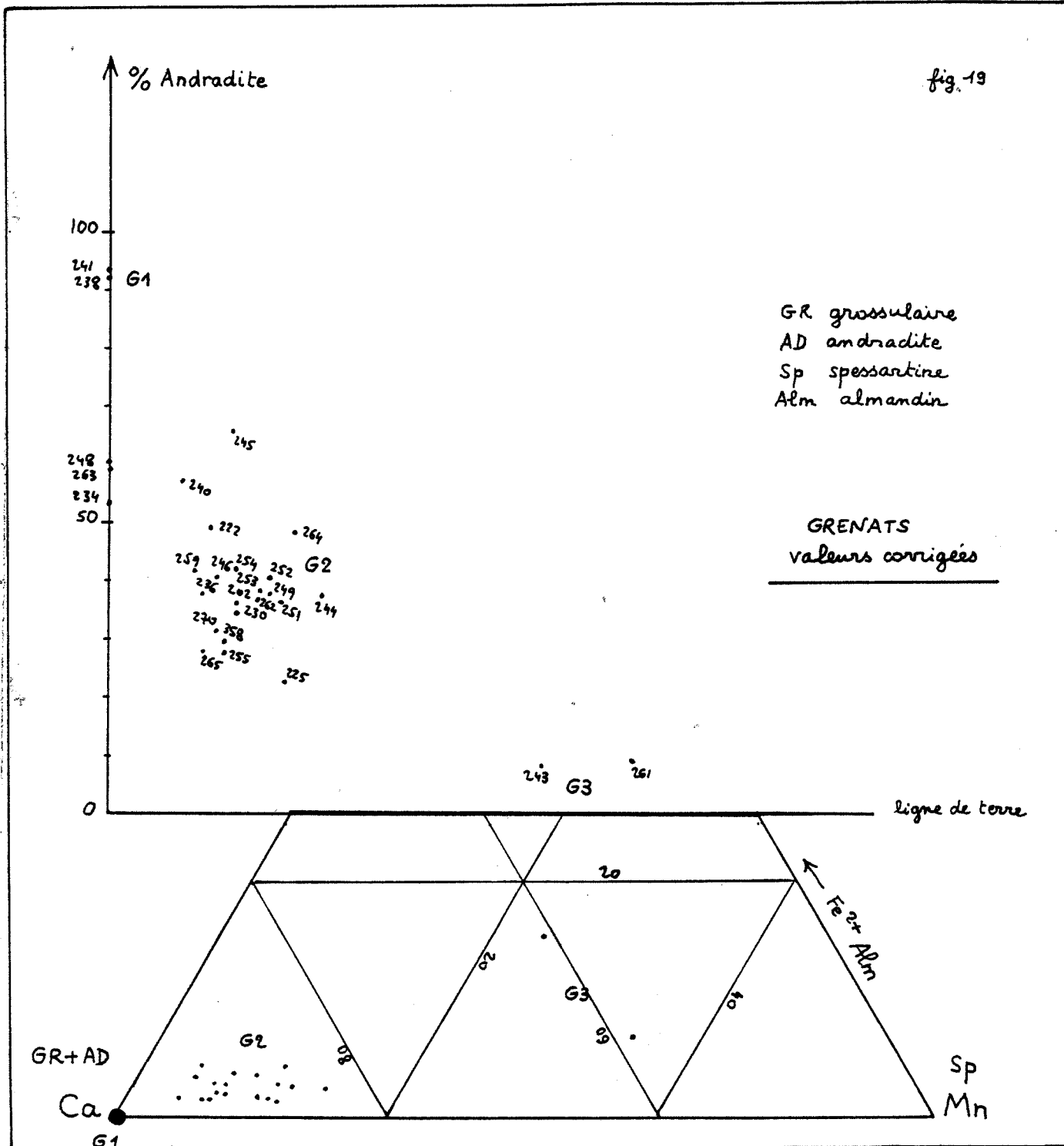
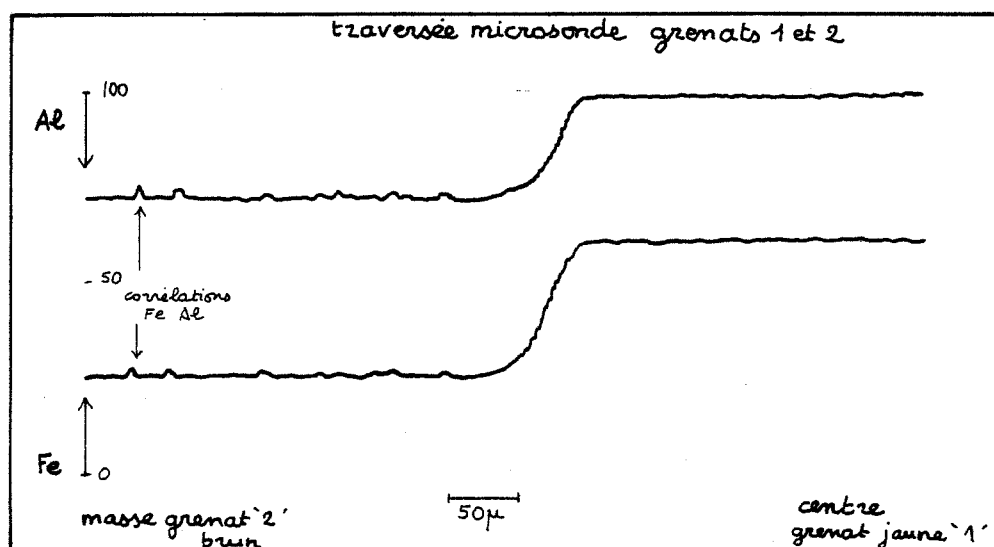


fig. 20

d'après enregistrement  
échelle  $\frac{1}{5}$  en ordonnée  
 $\frac{1}{10}$  en abscisse  
échantillon CB 41



Les analyses permettent de discuter un des problèmes qui se pose à Costabonne, concernant les grenats 1 et 2, à savoir leurs rapports et la situation texturale des grenats 2.

En effet, pour parler de ceux-ci, nous avons d'abord fait sur le terrain une distinction entre des grenats, tous postérieurs au grenat jaune, dont certains se développent autour des grenats 1 dans les pyroxénites, lorsque ceux-ci sont présents, ou les englobant en grenatite massive, et d'autres seuls à partir de veines dans les pyroxénites ou les grenatites. Il y a des nuances de couleurs, les grenats précédents pouvant paraître plus "clairs" (orangés) que les premiers autour des grenats 1, qui, quant à eux, apparaissent plus brun rouge.

Pour cette raison, nous avons fait des analyses à la microsonde, en notant la situation texturale, les nuances de couleur telles qu'elles apparaissent et nous arrivons à la conclusion que le grenat englobant le grenat 1 (dosage n°10 par exemple) est le même que le grenat pouvant pousser en "taches" dans les pyroxénites à partir des veines (123, 202).

On retrouve bien sûr des distinctions sur la couleur correspondant à des différences de composition en accord avec l'évolution mise en évidence : à un endroit donné le plus sombre est moins alumineux et moins riche en Mn que le plus "clair" et est antérieur à lui (couple 248-251 par exemple).

Mais, à l'intérieur du nuage du groupe 2, on trouve mélangés des grenats "masse" (grenatites massives) et des grenats "veine" (veines dans pyroxénites) reconnus comme tels.

#### Explication possible (figure 21)

Le passage G1 → G2, discontinu, avec par ailleurs des variations continues de composition Mn-Ca Fe-Al sur d'autres portions de courbe, renvoie au phénomène métasomatique; nous y reviendrons.

Il est bien possible que, dans un premier temps la "colonne métasomatique" présentait deux zones spatiales de grenats : G1 puis G2 (à partir de la dolomie). C'est d'ailleurs ce que l'on a observé localement au skarn de Fra Joan à quelque distance du gisement (fig.22).

Les grenats jaunes poussent là jusqu'à proximité immédiate du marbre dans lequel on les voit localement, et forment une première zone, accompagnés d'un pyroxène sombre, tandis que l'on trouve plus loin une zone de grenats bruns.

Nous avions espéré une telle zonation initiale préservée : découverte dans le mur du refuge, nous l'avons retrouvée non loin de là.

Pour expliquer les relations les plus courantes entre les grenats 1 et 2, on peut penser qu'il y a eu, au cours de l'avancée de la colonne G1 puis G2, une fracturation accompagnée d'un changement de conditions tels que l'on ne pouvait plus faire les premières compositions de grenat lors de la reprise de la colonne (baisse de  $fO_2$ , ou de T par exemple). On a alors continué de faire une série de grenat 2 (avec variation possible de composition) mais "démarrant" à une teneur en Al atteignant déjà au moins 45% :

- ce grenat a pu se développer aux dépens des pyroxénites à partir des veines, et reprendre la formation de grenatite à partir d'elles.

- il a pu aussi pousser sur des grenats 1, là où il y en avait, grenats 1 se détruisant au profit du grenat 2; comme cela se passait d'ailleurs lors de l'avancée du système de zones primaires. Comme on l'a vu, la destruction du grenat 1 n'est pas toujours complète. Localement le passage du grenat 1 au grenat 2 peut se faire sans arrêt de croissance.

Remarquons que la croissance du grenat 2 seul dans les pyroxénites n'est observée qu'en l'absence de grenat 1.

La relation (qu'il resterait à préciser) entre formation des skarns et fracturation entraîne que la zonation se définit de façon plus floue, "statistique" (télescopage des zones) : "le grenat est plutôt de ce côté ci, le pyroxène plutôt de celui-là". Au cours de la visite des skarns du secteur de Hanover (New Mexico) avec MM. Burt et Einaudi (1978) nous avons vu de même de belles relations zonaires grenat-pyroxène, alors qu'ailleurs le même grenat "recoupe" le pyroxène.

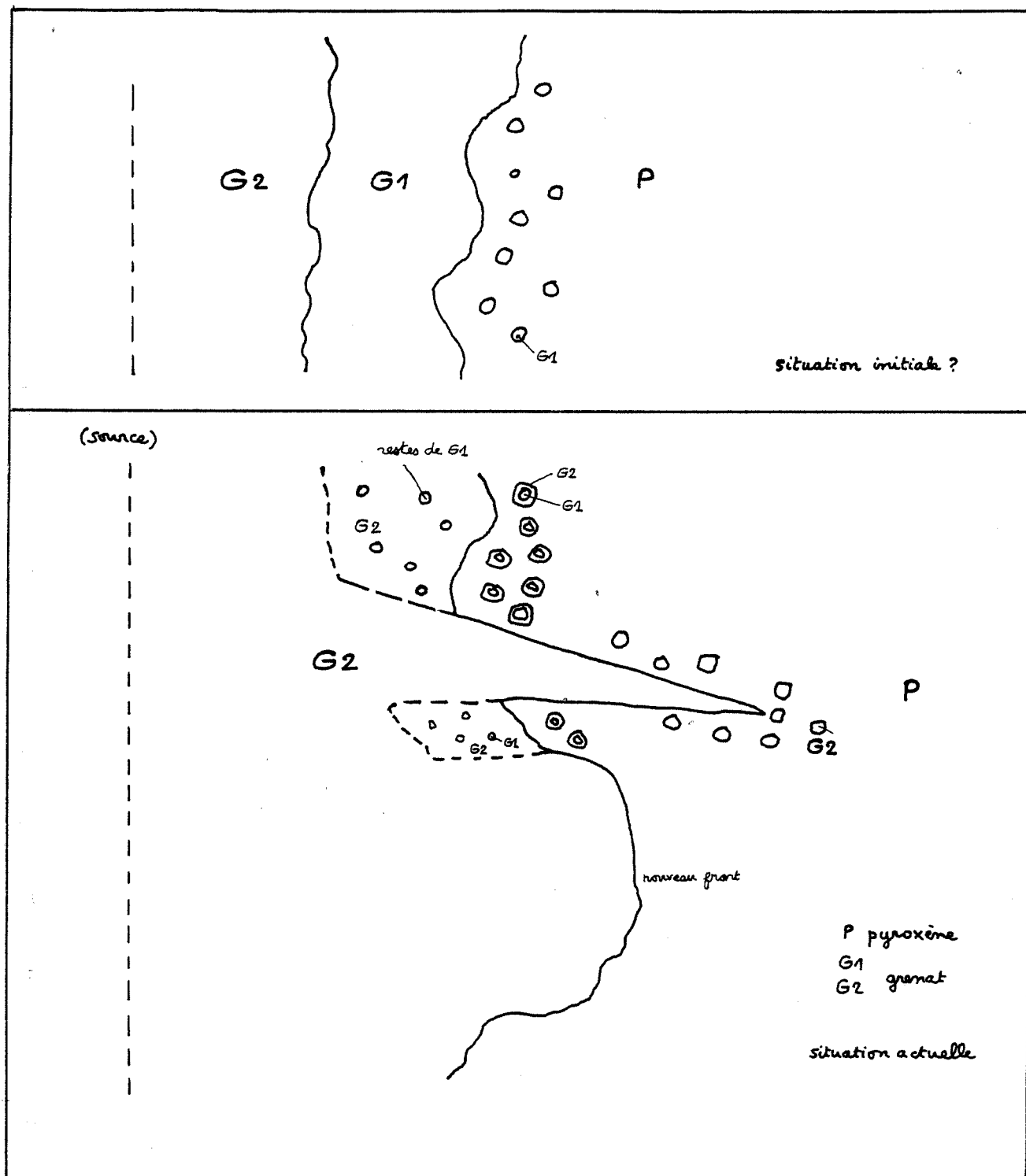


FIGURE 21

SCHEMA EXPLICATIF  
RELATIONS DES GRENATS

La situation du grenat 1 en avant du grenat 2, ajoutée au fait que le deuxième grenat a dépassé ensuite le premier, fait que celui-ci se rencontre aujourd'hui en situation intermédiaire dans la zonation : il n'est ni en avant dans les pyroxénites, ni plus en arrière dans les zones internes. Cela correspond bien aux observations tant au skarn sud qu'au skarn nord où les grenatites massives contre les cornéennes et le granite ne montrent pas de grenat jaune. Ces grenatites représentent d'ailleurs un point de convergence relative de l'évolution, du point de vue composition (analyses 225 255 230) : on remarque que c'est un grenat de composition très voisine que l'on trouve à Salau (Soler 1977).

Le grenat 3 ultime de couleur généralement plus claire reprend quant à lui le réseau de fractures du grenat 2 mais il peut aussi être sécant par rapport à lui. Lorsqu'il se forme avec même orientation cristalline que le grenat 2 on voit au dosage un net saut de composition, dans le sens général du mouvement mis en évidence précédemment.

Shimazaki (1977) quant à lui, observe sur les skarns du Japon une augmentation de  $Fe^{II}$  et Mn du centre vers la périphérie des grenats en bonne correspondance avec les données de Costabonne. A propos des teneurs en manganèse, celles-ci apparaissent un peu dispersées autour de la tendance d'ensemble sur les fig. 18 et 18 bis : il y a là en partie un effet d'échelle puisque les valeurs en Mn/Ca sont grossières par rapport à celles de Al/Fe.

### Rapports grenats pyroxènes.

Nous employons ici des expressions renvoyant au mécanisme de formation ; nous y reviendrons aux chapitres 2 et 4.

Les observations de terrain et en lame mince montrent que l'on reste toujours dans une situation proche de l'équilibre entre grenat et pyroxène : une situation où l'on ne transforme pas brusquement du pyroxène en grenat (même s'ils sont bien en relations zonaires) et où l'existence de germes de grenat dans le pyroxène joue un rôle prépondérant pour la croissance du grenat ; les pyroxènes englobés dans les grenats ou interstitiels entre eux gardent assez souvent leur forme. Le rôle des germes joue aussi bien pour les grenats 1 et 2 d'une même génération que pour 1 vis à vis de 2 lorsque celui-là est présent.

Le grenat peut se développer en veines jusque dans le diopside, mais non au-delà.

Les compositions des pyroxène et grenat au front ne correspondent sans doute pas de façon générale à la salite de fin d'évolution pour le pyroxène et l'andradite de début pour le grenat. On peut penser que, dans le premier temps, on avait plutôt une suite diopside (ou clinopyroxène peu ferrifère) - andradite puis, dans le deuxième temps, on s'est déplacé à une situation de front : salite - grossulaire 30 à 50%, réglé en cela probablement par  $fO_2$  contrôlant la compétition andradite-hedenbergite.

La succession diopside-andradite est classique dans les skarns (Atkinson and Einaudi, 1978 par exemple).

Du point de vue composition, ce chevauchement des deux colonnes grenats et pyroxènes est confirmé par des analyses portant sur le pyroxène contenu dans le grenat 1 : ainsi les numéros 236 et 237 montrent un diopside tandis que 113 est une salite. Le grenat englobant le diopside (238) est plus riche en fer que l'autre (116) qui, bien que de la 1ère génération, s'apparente au groupe des grenats 2. Ceci semble indiquer que la reprise des grenats affecte bien toute la colonne qui contenait déjà des grenats du groupe 2 : la première génération de grenat au sens textural ne s'identifie pas aux grenats 1 (défini par le groupe de composition).

C'est là un fait d'importance mis à jour en cours de rédaction et non développé ici, bien qu'il demande de rectifier certaines formulations. Ceci peut expliquer de nombreuses nuances observées à Costabonne et s'accorde bien avec les données de Collins (1977) : ses grenats de Lost Creek (Montana, USA) se présentent en plusieurs générations : les deux générations majeures montrent (zone I désignée par cet auteur) lorsqu'associées : la première une composition plus riche en andradite que la seconde, le saut majeur de composition correspondant aux teneurs les plus riches en fer : les pyroxènes montrent quant à eux des teneurs plus riches en fer pour la deuxième génération que pour la première.

Ces développements indiquent que les discontinuités texturales cachent la continuité, semble-t-il d'un phénomène. Une fracturation permet à la colonne de se dépasser elle-même, ne fut ce que d'un peu, et de montrer des relations texturales nouvelles. Nous y reviendrons au chapitre 2 (la vision de Collins est différente).

### Épaisseurs des zones

Les observations faites, tant sur le skarn sud que sur le skarn nord indiquent que la pyroxénite a une épaisseur de quelques dixièmes de la masse des skarns, grenatopyroxénites et grenatites pouvant être dans le rapport 1/3 2/3 environ. L'assemblage calcite + forstérite fait quelques centimètres de puissance au maximum. La fig. 21 bis donne la zonalité et les dimensions du skarn nord d'après Guitard et al. (1960).

Les rapports des deux générations de grenat ont été étudiés avec des matériaux provenant surtout de la galerie 2033, skarn sud, où les relations sont parfois spectaculaires.

Les pyroxénites à grenats dispersés, avec augmentation de la proportion de grenat dans la roche vers les zones "internes" des skarns s'observent dans cette même galerie et aussi, de façon particulièrement nette, dans le skarn nord, à 2200 m environ, où cette évolution s'observe sur une grande puissance.

Dans les skarns intermédiaires les relations entre l'assemblage calcite + forstérite et dolomie d'une part, diopside de l'autre sont remarquables : digestion de la dolomie par l'assemblage calcite + forstérite, qui peut avoir là une puissance métrique (la taille et le nombre des reliques à bords nets de dolomie diminuent progressivement sur plusieurs mètres); apparition au milieu de la roche à calcite - forstérite de veines de diopside cristallisé en cristaux centimétriques.

Remarquons que les skarns sont dépourvus de grenat à cet endroit, tandis que le pyroxène ferrique n'est observé que rarement.

Nous avons observé la présence de graphite dans les marbres dolomitiques encaissants (Touré, 1978). Nous reviendrons sur ces particularités dans le chapitre 4.

Les contacts avec les marbres non dolomitiques, observables par exemple dans la partie supérieure du skarn sud, sont caractérisés par l'absence de veines et un front net de pyroxène sans doute ferrique (patine noire) qui forme la première zone derrière laquelle le système se développe apparemment de la même façon que ce que l'on a décrit plus haut (grenatopyroxénite et grenatite). Le pyroxène peut localement englober de petites reliques centimétriques de marbre, au niveau du front qui reste dans l'ensemble beaucoup plus régulier.

### Dolomitisation

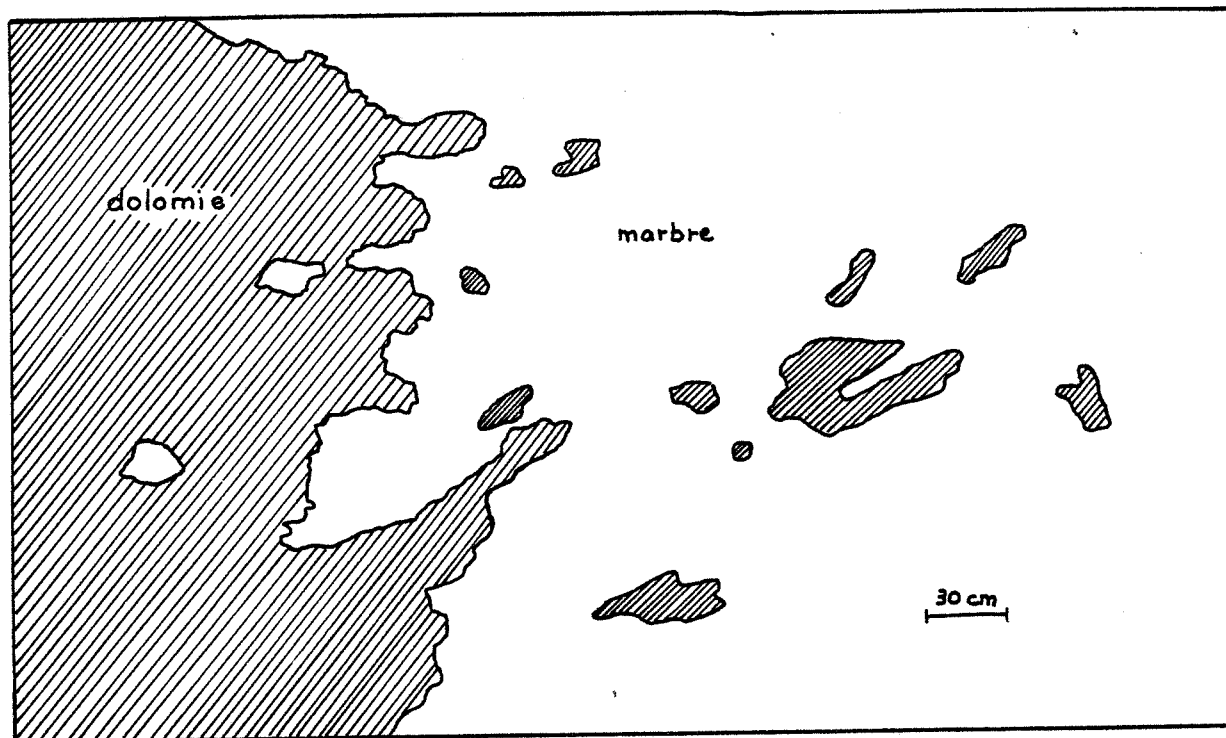
Loin de la zone des skarns et du granite (par exemple sur la piste de bergers, côté Fra Joan en Espagne, vers 1900m) la série sédimentaire montre des bancs dolomitiques et calcaires aux limites nettes, gardant une allure en bancs.

Par contre il semble que, là où il y a des skarns, les rapports des calcaires et dolomies soient différents, d'après ce que nous avons vu à proximité du skarn nord vers la côte 2230, à Fra Joan sur l'épaule du refuge ou encore, hors du gisement de Costabonne, à Roc Jalère près d'Amélie les Bains, Pyrénées Orientales, avec P. Toulhoat.

Dans ce cas certains contacts sont beaucoup plus irréguliers dans l'ensemble comme dans le détail. Ils apparaissent dentelés, le marbre étant constellé de tâches de dolomies d'un côté tandis que, de l'autre, il peut rester des enclaves de marbre dans une zone quasi complètement dolomitique (figure 21 ter).

Nous donnons ici des éléments d'interprétation. Nous n'y reviendrons pas.

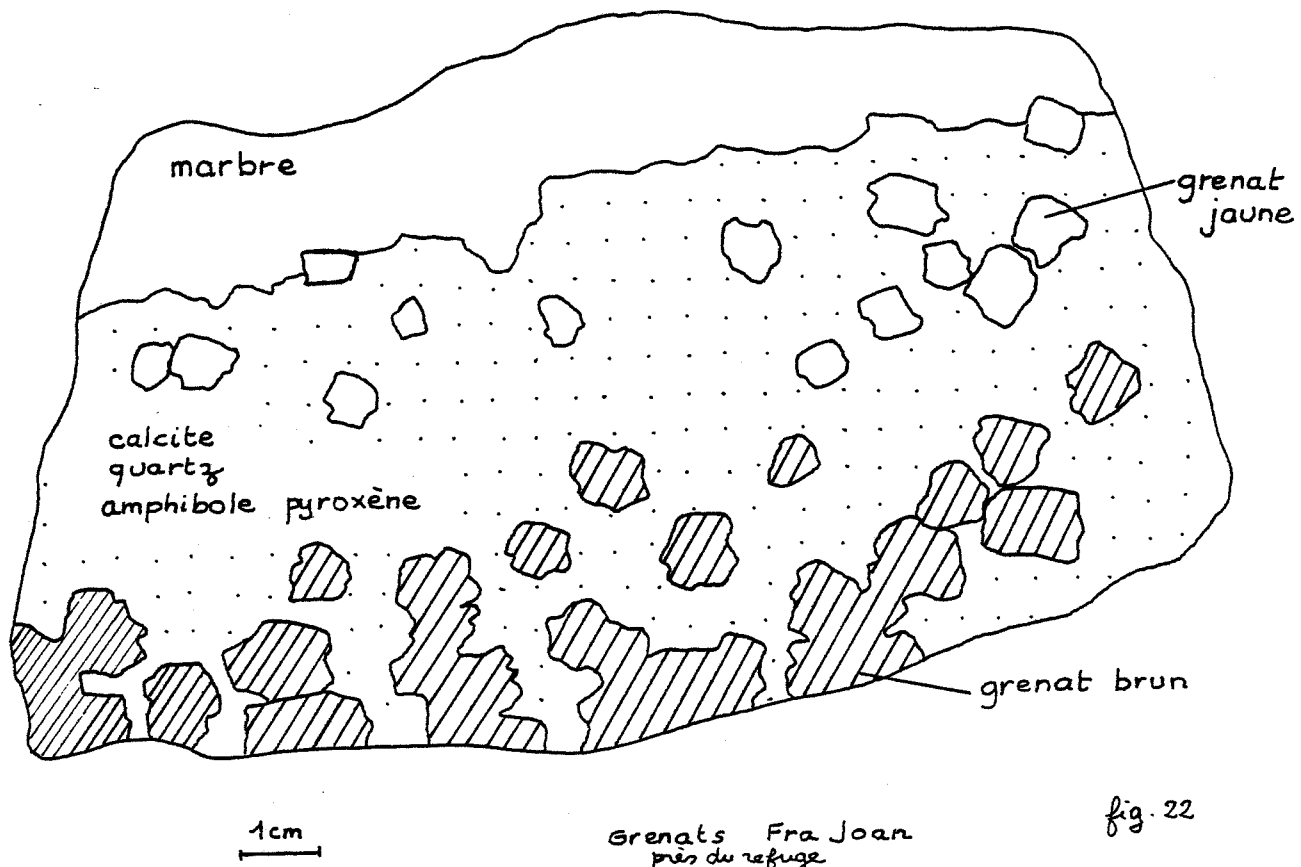
Des analyses isotopiques préliminaires ont été faites (échantillon 1010 chapitre 3). Celles-ci montrent que l'on reste, du point de vue carbone dans la zone du comportement inerte de celui-ci ( $\delta^{13}C = 1$ ). En oxygène un apport semble se faire sentir et la comparaison 1010 ter 1-2 montre que la dolomie est plus "touchée" par rapport au marbre (c'est l'inverse pour 1010 a, mais pour une variation plus de deux fois moindre, de l'ordre des variations de 80 à l'intérieur des groupes); la dolomitisation se fait elle par les fluides skarnisants (1ère phase) avec le magnésium libéré par la skarnification ?



Skarn nord  
près de l'entrée  
de la galerie 2235  
cf photo 78

dolomies métasomatiques

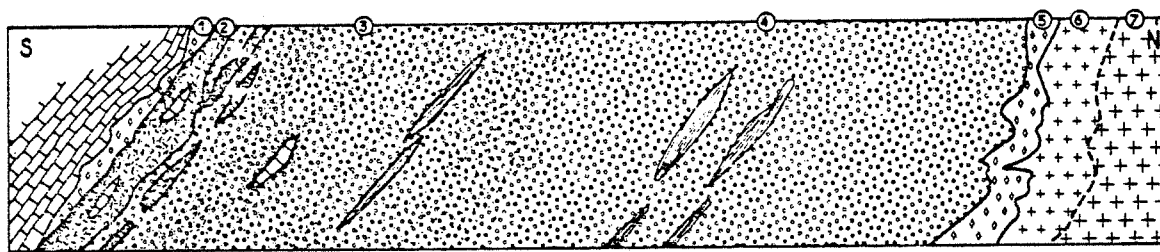
fig 21 ter



Grenats Fra Joan  
près du refuge

fig. 22

La transformation de dolomie en grenatite, à calcium constant libère une quantité de magnésium pouvant fabriquer en gros un volume de dolomie égal à l'ancien. Mais il faut aussi du  $\text{CO}_2$  : est-ce celui libéré par la skarnification, et dont le carbone est sédimentaire redonnant donc pour les dolomies le  $\delta$  des marbres; ceci serait cohérent avec les résultats isotopiques, mais reste à préciser; cf Pinckney and Rye (1972).

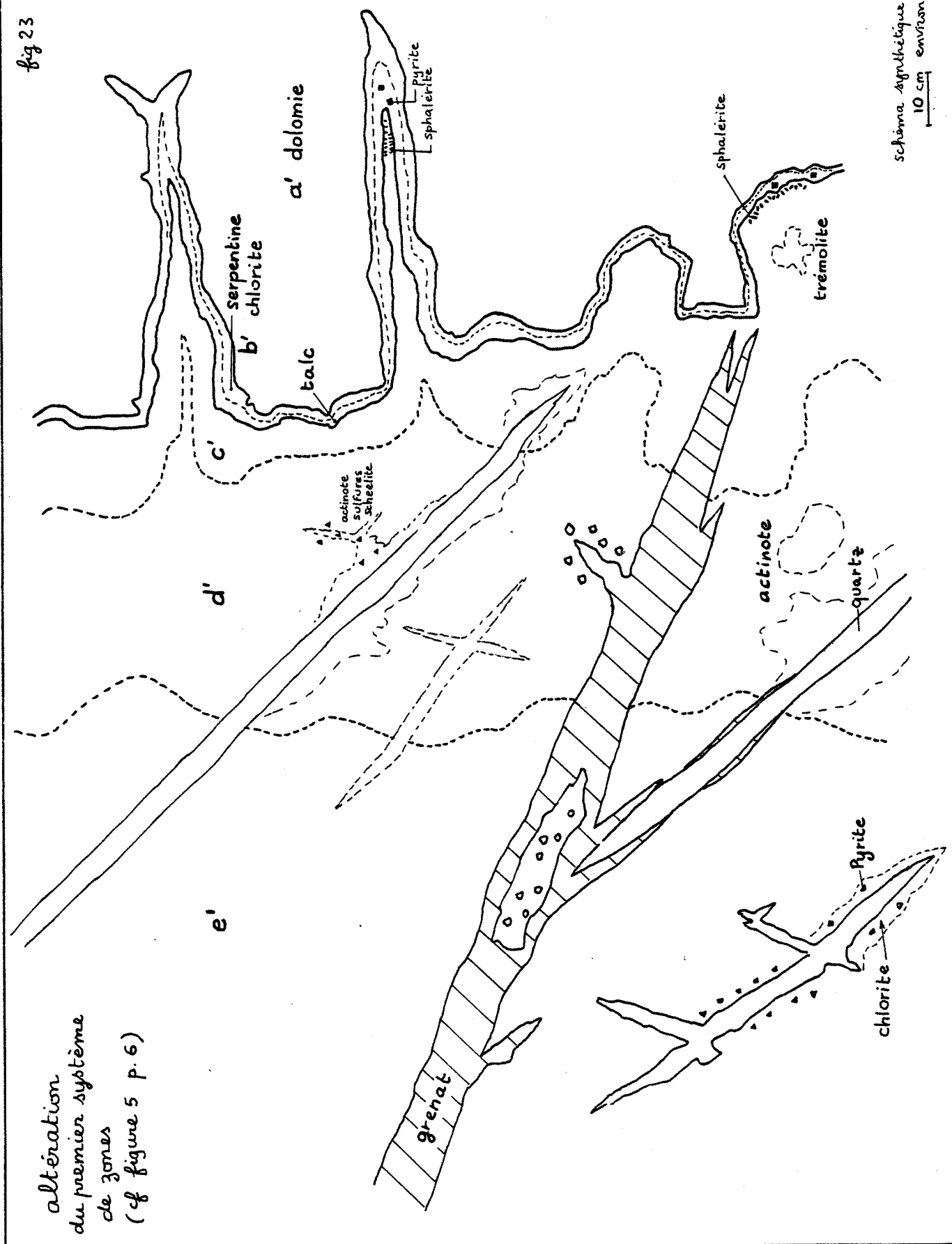


— Zonalité du skarn nord. (Guitard et al. 1960) fig 21 bis

- 1) Quartz à scheelite et sulfures. 2) Pyroxénite. 3) Grenatopyroxénite minéralisée en scheelite. 4) Grenatopyroxénite stérile. 5) Skarn quartzique. 6) Granite modifié. 7) Granite normal.



fig 23



### 3 - ALTERATION DU PREMIER SYSTEME DE ZONES -

Les roches en relations zonaires telles qu'on les a décrites en 2 sont reprises par diverses altérations : les minéraux de celles-ci, il convient de le remarquer, ne débordent pas les skarns : tout se passe dans un cadre fixé par les premières zones (voir schéma d'ensemble fig.23).

Ce que nous avons vu, à propos des grenats notamment, montre qu'il ne faut sans doute pas voir dans ces altérations un phénomène complètement nouveau et indépendant. Ainsi le dernier grenat en veinules dans les grenats antérieurs se rattache à une même évolution de composition que ces derniers.

La séparation en deux paragraphes, correspondant à la distinction classique phase primaire - altération hydrothermale, ne doit pas cacher la possibilité d'un fil conducteur entre ces phases, qui sont d'ailleurs en nombre supérieur à '2'.

#### magnétite

Elle est rencontrée dans les grenatites et grenatopyroxénite du skarn nord (échantillonnée à 2200 m - on en connaît aussi dans la partie basse de ce skarn). Elle se développe aux dépens du grenat, qu'elle transforme parfois préférentiellement suivant certaines bandes de croissance, en relation probablement avec la composition. Elle précède très probablement la phase majeure d'hydroxylation et dépôt des sulfures; cela est suggéré par la relative indépendance de ces paragénèses, la relativement faible transformation du pyroxène associé à la magnétite, mais nous n'avons pas d'argument direct. L'antériorité de la magnétite aux sulfures est cohérente du point de vue thermochimique (voir par exemple Soler 1977).

Remarquons que la magnétite est observée dans certains skarns en relation zonaire après le grenat (Burt, 1972).

#### hydroxylation - sulfures

Cette étape voit la transformation plus poussée des silicates primaires, en même temps que se déposent des sulfures et de la scheelite (secondaire donc par rapport à celle signalée plus haut). Le réseau de fractures emprunté par les grenats 2,3 est réutilisé et prolongé. Ainsi, il peut rester du grenat trois aux épontes des veines de cette nouvelle génération; ainsi les sulfures et le grenat trois ont parfois la même situation par rapport aux pyroxènes.

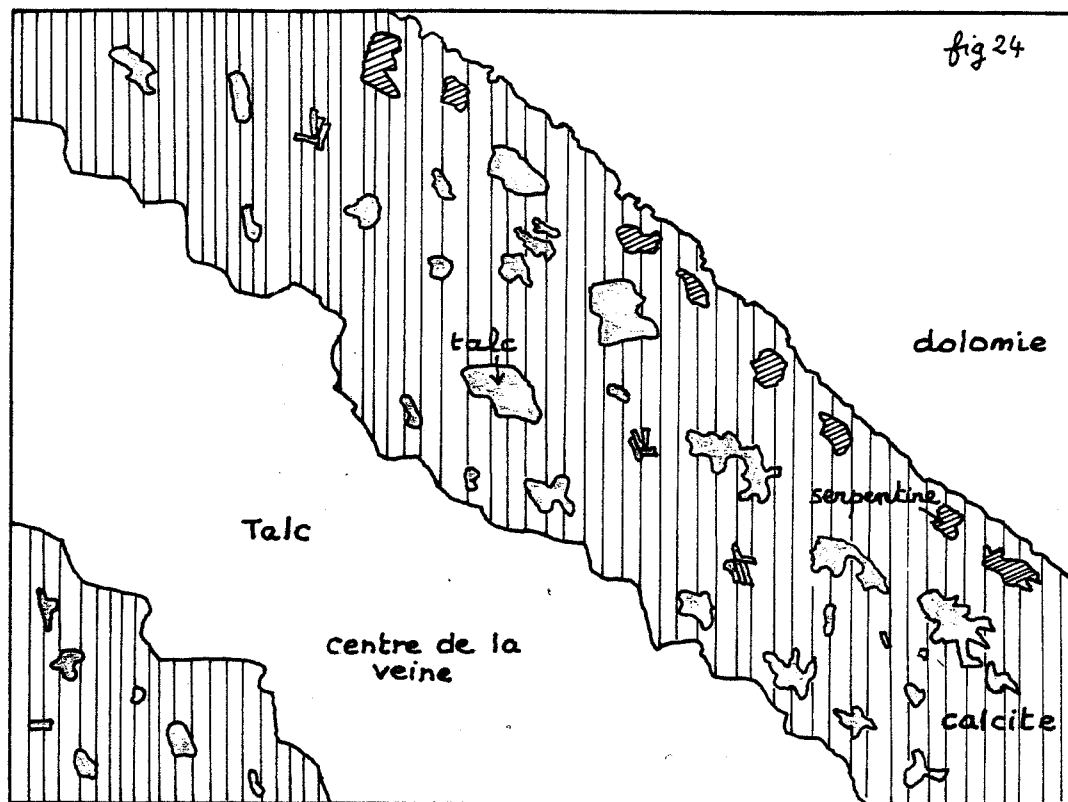
Une nouvelle série des minéraux se forment, transformant la zonation initiale a b c d e f en la zonation a' b' c' d' e' f', les limites étant imposées en gros par la zonation initiale (il y a des nuances dans le détail). Tous ces phénomènes de transformation semblent contemporains.

a' reste a : les marbres, au moins minéralogiquement ne sont pas modifiés (ils peuvent l'être du point de vue isotopique, voir chapitre 3).

b'1 b'2 b'3 b'4 brucite serpentine talc trémolite. Nous mettons sur le même plan divers minéraux probablement formés en partie aux dépens de la zone à forstérite, la relation d'ordre indiquée étant mise en évidence lorsque plusieurs d'entre eux sont associés. Nous parlerons à part de la brucite, un peu plus loin.

la serpentine (b'2) se développe sur les grains de forstérite, à partir de cassures : elle la pseudomorphose au milieu de la calcite.

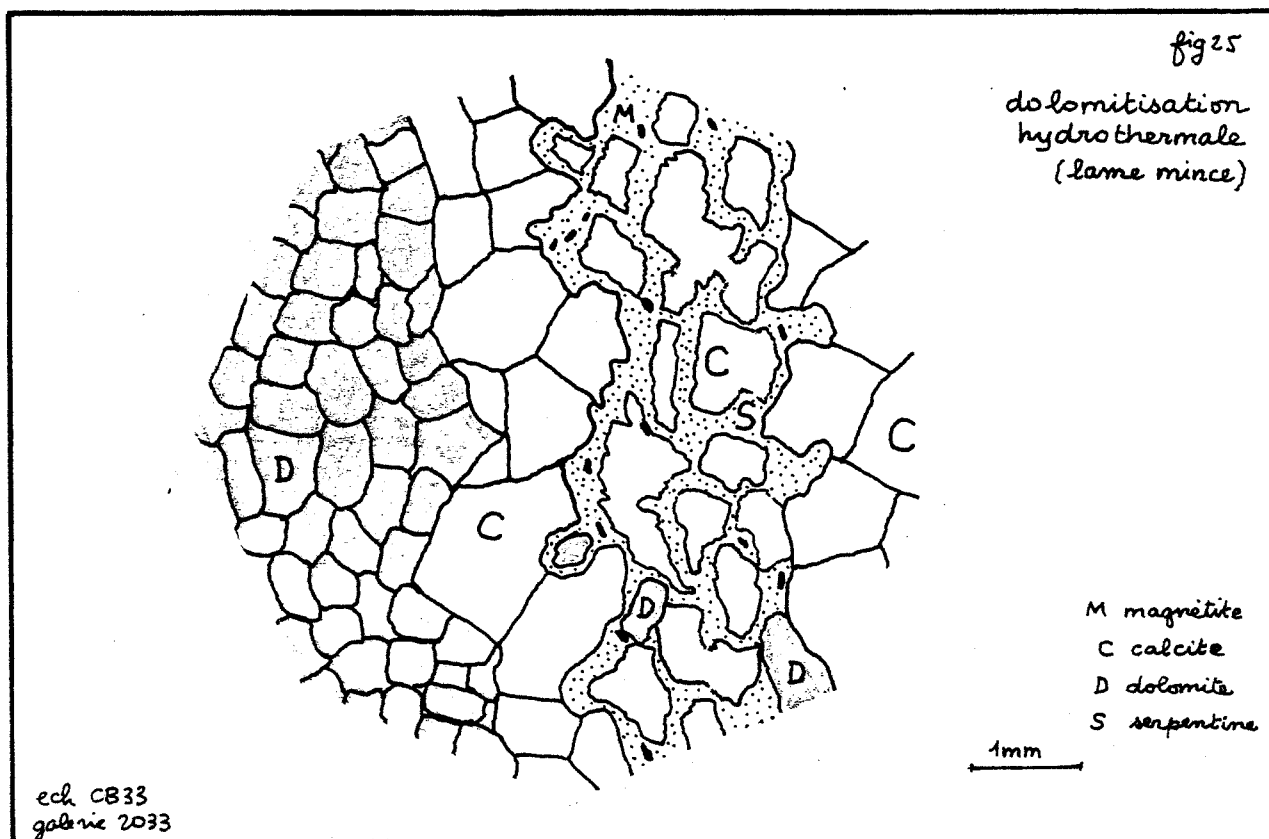
le talc (b'3) peut se développer de la même façon, mais plus à l'intérieur : les pseudomorphoses laissent penser que ces minéraux se développent à partir de la même forstérite et que l'on a là en quelque sorte une zonation développée sur la forstérite initiale (fig.24).



ech DV  
dolomies veinées  
skarn sud  
chemin de fer

talc et serpentine  
(après forsterite)  
veinule de skarn

250  $\mu$



ech CB33  
galerie 2033



On rencontre ces mêmes minéraux sans plus de trace de forstérite initiale en relation zonaire dans de petites veinules en une succession dolomite/calcite/serpentine/talc, le talc occupant le centre de la veine.

Une chlorite peut se rencontrer dans ce contexte (formée aux dépens d'un spinelle ?).

La magnétite est fréquemment rencontrée avec la serpentine.

Une redolomitisation semble contemporaine de ces phénomènes: une dolomie "hydrothermale" à l'aspect ondoyant caractéristique et souvent pseudomaculée (Fontelles et al. 1973) se forme sur les plages de calcite associée à la serpentine et la magnétite. La figure 25 montre ces divers minéraux dont les relations sont mieux montrées sur la figure 26 à plus fort grossissement : les plages de calcite sont entourés de dolomie, dolomie que l'on retrouve aussi noyée dans la serpentine.

la trémolite (b'4) peut se rencontrer en une zone parallèle au diopside, à l'extérieur de celui-ci, séparée de la dolomie par talc et calcite, le talc pouvant être absent-fig.27-(on la rencontre aussi, comme on le verra plus loin, formée aux dépens du diopside sans ambiguïté). Cette disposition peut suggérer le développement de la trémolite aux dépens de la forstérite initiale, développement pouvant gagner sur serpentine et talc situés en avant du point de vue zonaire, mais ne pouvant dépasser l'extension de la zone initiale b (d'où leur disparition possible).

### sulfures

Dans les zones b'3 et b'4 à talc trémolite calcite on peut rencontrer de la pyrite qui peut exister jusque dans la calcite avant la dolomie, si ces zones s'étendent jusque là. Par contre, on n'a pas de sphalérite, sauf exceptionnellement, alors qu'elle est ailleurs associée à la pyrite.

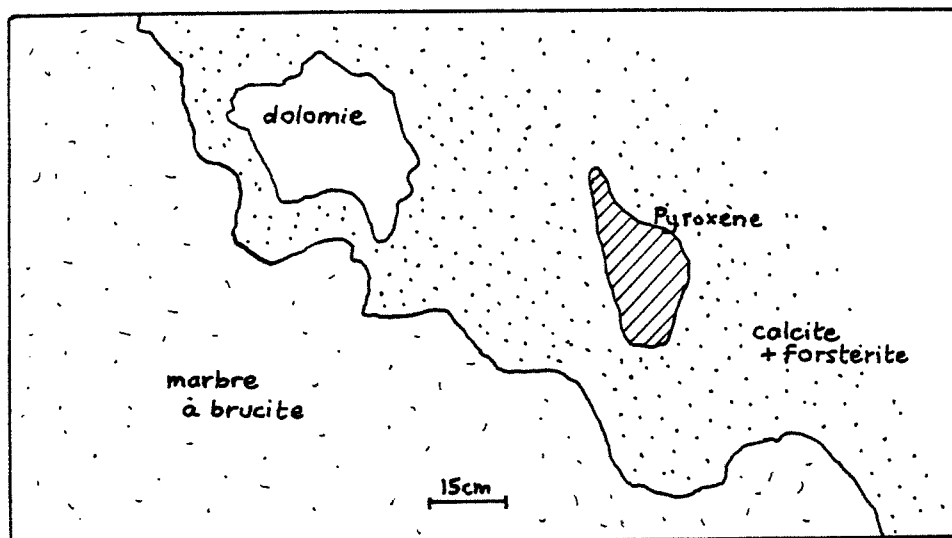
les marbres à brucite. Nous rassemblons ici les données sur les marbres à brucite. Nous n'y reviendrons pas. Ils se développent dans la partie intermédiaire du gisement où les skarns sont caractérisés par la grande extension de la première zone à calcite + forstérite (et à un degré moindre, du diopside) et l'absence de grenat. Des observations de terrain montrent que la brucitisation semble postérieure à la formation des skarns : ceux-ci ont dû se développer en effet, non pas aux dépens du marbre à brucite mais d'une dolomie que l'on trouve encore en reliques dans le skarn, tout près du contact avec le marbre à brucite (fig.28) contact qui est tout à fait irrégulier sur celui-ci. On voit d'autre part une étroite relation de voisinage entre les associations calcite + forstérite (serpentine) et calcite + brucite, avec une disposition nodulaire identique. Ceci ajouté à la découverte occasionnelle de restes de forstérite dans les nodules de brucite, la fréquente association de brucite et magnétite (cf. serpentine magnétite) laisse penser que les marbres à brucite ont pu localement se développer aux dépens de l'assemblage calcite + forstérite ou éventuellement, de façon encore postérieure, aux dépens de calcite + serpentine.

Pour trancher entre ces deux dernières hypothèses, on peut remarquer que, du point de vue des isotopes du carbone et de l'oxygène (voir chapitre 3) les marbres à brucite (NT 1, CB 36, CB 80) se situent dans le même groupe, relativement individualisé, que celui des roches à calcite serpentine, calcite talc (CB 48, CB 33, groupe des DV, etc...).

On serait ainsi tenté de mettre sur le même plan serpentine + calcite et brucite + calcite, en relation zonaire surimposée à calcite + forstérite, la brucite étant toujours à l'extérieur des skarns. C'est pour cette raison que nous avons parlé des marbres à brucite à ce niveau de la rédaction, à propos de la zone "b".

La zonation talc serpentine brucite pourrait correspondre (Nguyen Trung 1975) à une diminution du potentiel de la silice.

Il reste que le développement de ces roches ne s'est pas fait sur une dolomie banale : l'encaissant dolomitique est ici particularisé par la présence de graphite qui pourrait expliquer l'extension de la 1ère zone (voir chapitre 4) : nous en avons trouvé aussi dans les marbres à brucite.



skarns intermédiaires  
au dessous du chemin de fer

fig 28

aspect des relations  
entre skarn et marbres à brucite

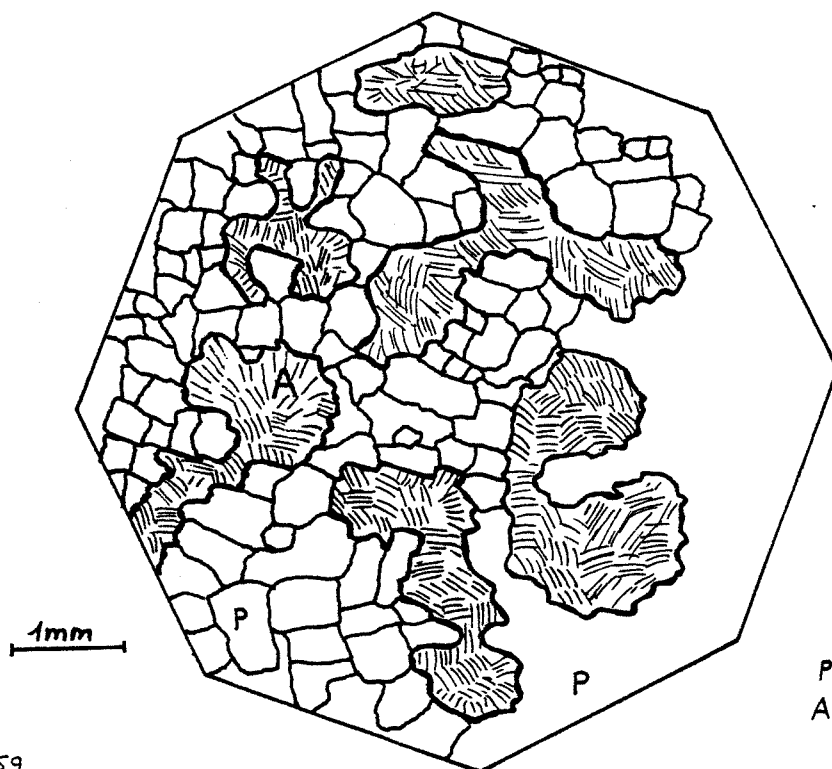


fig 29

P pyroxène  
A amphibole

ech. CB59  
gal. 2033

développement  
de l'amphibole sur le pyroxène

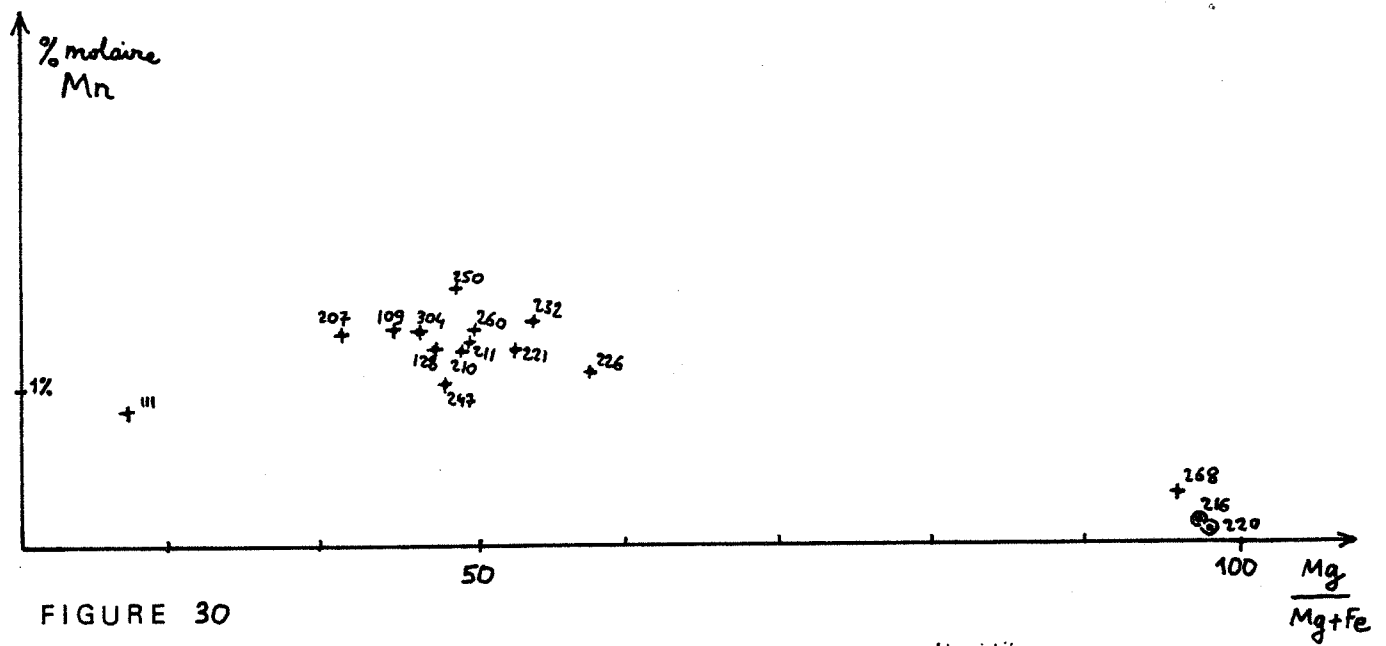


FIGURE 30

AMPHIBOLES COSTABONNE

● diopsidites  
dolomies veinées

	Pyroxène n° 126	Amphibole associée n° 128
Fe nb de moles	3.54	5.98
Mg	5.51	5.29
$\frac{Fe}{Fe+Mg}$	0.39	0.53
Mn	1.70	1.30

	n° 107 108	n° 109
Fe	3.80	6.48
Mg	5.05	5.29
$\frac{Fe}{Fe+Mg}$	0.43	0.55
Mn	1.70	1.4

fig. 31

Du point de vue chimique, la formation de marbres à brucite correspond à une désilicification conduisant à une composition proche de la dolomie initiale : ainsi l'analyse NT (voir annexe) avec un peu plus de  $\text{SiO}_2$  et peut être moins de  $\text{CO}_2$  qu'une simple dolomie.

Il reste souvent des enclaves dolomitiques dans le marbre à brucite : mais, malgré ce fait et la proximité de composition on ne peut admettre la formation directe de marbre à brucite à partir de la dolomie, qui ne donnerait pas le même résultat du point de vue textural. On connaît de toutes façons de telles enclaves dolomitiques au sein précisément de l'assemblage calcite + forstérite.

Remarquons que c'est dans les marbres à brucite que l'on trouve les borates (Guitard et al. 1960). Les développements donnés ici sur la formation des marbres à brucite sont des hypothèses plausibles, à examiner plus en détail dans un travail ultérieur, notamment en lame mince.

c' (diopside) trémolite. La trémolite, avec éventuellement de la calcite, peut se développer en tâches sur le diopside. fig.29. On connaît aussi de belles roches de trémolite pure pouvant apparaître en bordure de veines à diopside (paragraphe précédent).

Le phlogopite (dosage n°214) se développe aussi de façon tardive dans la zone à diopside (aux dépens d'un minéral alumineux primaire...). Il a été rencontré aussi en veines dans la dolomie (n° 206) dans un contexte mal étudié. Ces deux minéraux sont peu abondants; le diopside est en général peu transformé, alors que le pyroxène ferrifère l'est davantage.

Pyrite et sphalérite peuvent se rencontrer, associés à la paragenèse précédente. La sphalérite en général s'arrête à cette zone précipitant parfois au front c' - b' en une belle frange.

d' actinote. L'amphibole ferrifère se développe plus à l'intérieur des skarns aux dépens du pyroxène sombre, associée fréquemment à la calcite. La transformation reste limitée, les restes de pyroxène étant rarement absents. On peut rencontrer de belles pseudomorphoses de pyroxène en amphibole à l'intérieur des grenats.

Du quartz peut aussi être associé à l'amphibole (différent du quartz antérieur englobant les pyroxènes cités plus haut).

L'amphibole pousse parfois en fines baguettes sur le pyroxène avec l'axe c en commun.

Nous donnons fig.30 les compositions des amphiboles (nous n'avons pas fait les corrections en vue de la représentation triangulaire Fe Mn Mg comme pour les pyroxènes. Nous prions le lecteur de nous en excuser).

Les dosages 268, 216, 220 montrent la trémolite, développée aux dépens du diopside, dans les dolomies veinées ou les skarns à diopside en bordure des dolomies.

Les autres analyses montrent que la composition de l'amphibole des skarns massifs est restreinte à 40-50% pour Mg/Mg + Fe avec 3 à 5% de  $\text{MnO}$  en poids.

Les amphiboles sont enrichies en fer avec moins de manganèse par rapport aux pyroxènes dont elles dérivent, ce que l'on voit sur quelques analyses couplées (fig.31). Nous n'avons pas étudié la signification de ce partage.

Remarquons enfin que l'amphibole ferrifère peut "voyager" et précipiter dans veines et géodes jusque dans les diopsidites (telle n°221 dans la diopsidite CB 72).

Les sulfures (pyrite, sphalérite) se développent de façon relativement abondante, associés souvent à la croissance de l'amphibole.

e' f' transformation des grenats. Les grenats de Costabonne ne sont pas épidotisés; de l'épidote est parfois rencontrée avec les grenats tardifs dans le quartz. On observe une calcitisation, limitée à certaines bordures ou veinules - fig.32, ou une chloritisation, rare.



calcitisation  
des grenats  
(veinules)

ech. CB 63  
galerie 2033

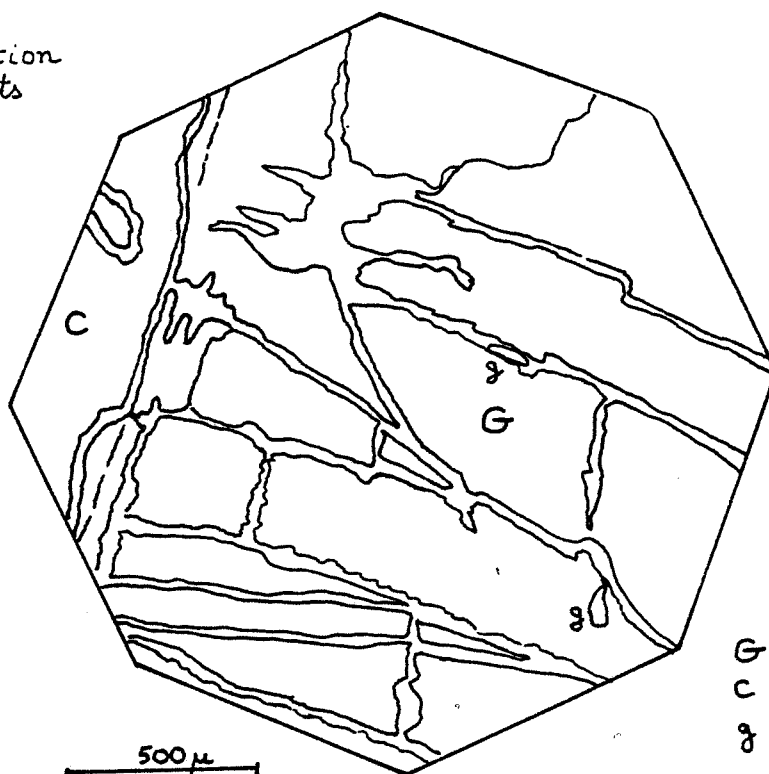


fig 32

G grenat  
C calcite  
g goethite

dissolution  
du grenat 1  
au sein du  
grenat 2

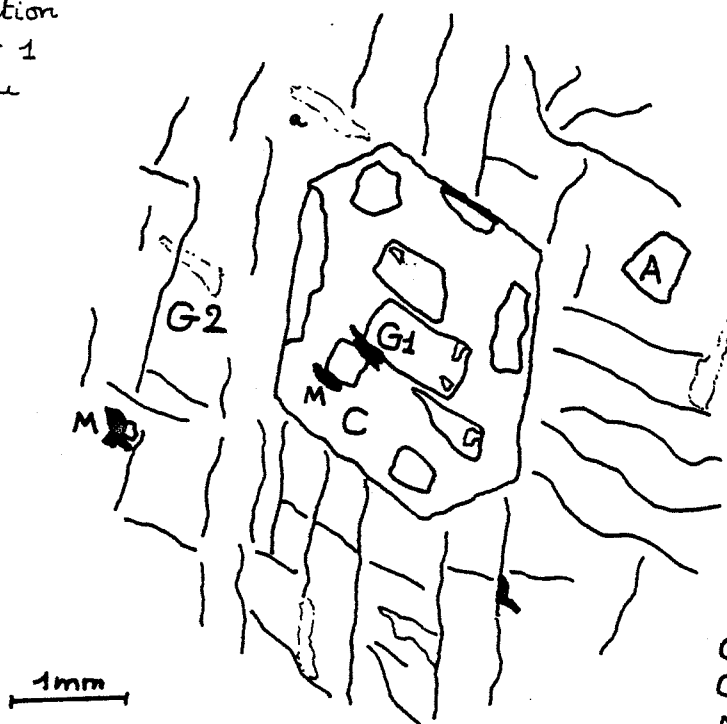


fig 33

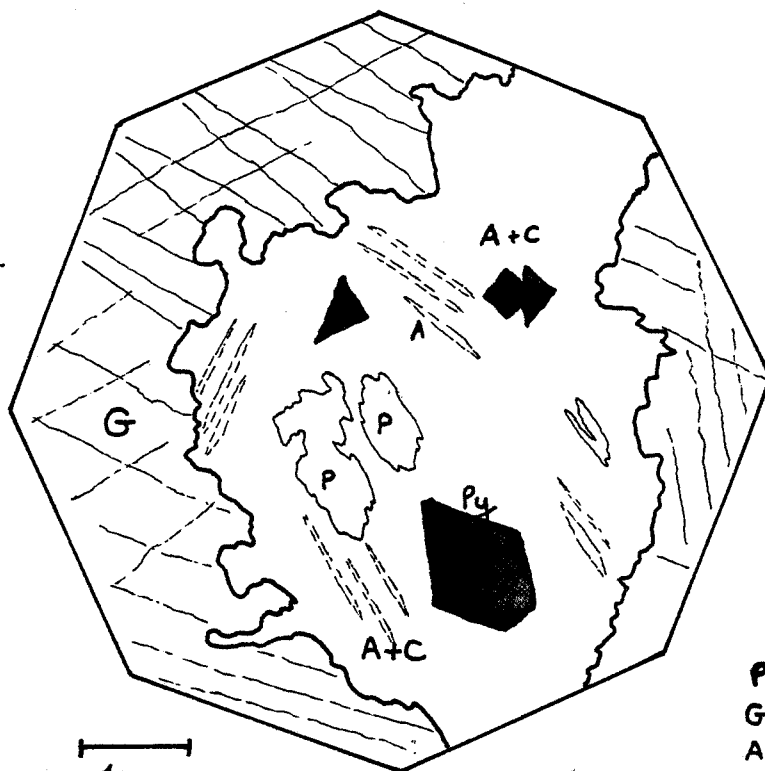
G1 G2 grenat  
C calcite  
M magnétite  
A amphibole  
a altération de G  
(calcite)

ech. GL 18

situation des  
sulfures dans  
les grenatopyroxé-  
nites

fig 34

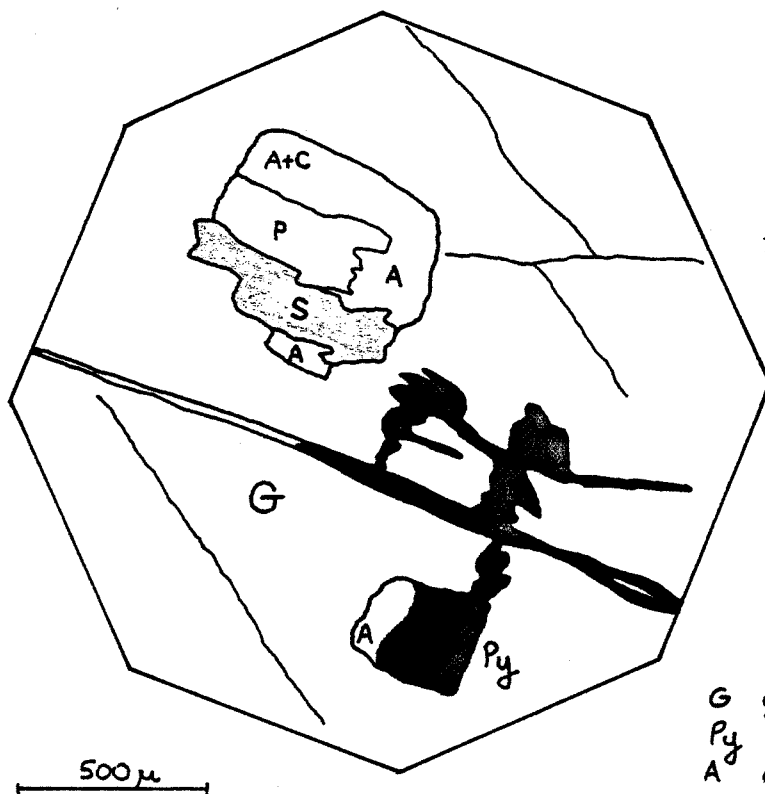
ech CB49  
gal. 2033



P pyroxène  
G grenat  
A amphibole  
C calcite  
Py pyrite

ech. CB41  
gal. 2033

fig 35



G grenat  
Py pyrite  
A amphibole  
P pyroxène  
S stilpnomélane

Le grenat peut se dissoudre, surtout le grenat 1, plus facilement que le grenat 2, et laisser des trous en forme de grenat négatif, trous qui peuvent être remplis par du quartz ou de la calcite (fig.33).

Dans les trous des grenats peuvent se développer amphibole-calcite-quartz-sulfures-fig.34. Il ne peut rester, dans certaines grenatopyroxénites, que des squelettes de grenat isolés au milieu de l'amphibole.

Le stilpnomélane est rencontré parfois en petites tâches sur le grenat ou l'amphibole de rétro-morphose de pyroxène au milieu du grenat (fig.35 et dosage correspondant n° 309).

### sulfures

pyrite et sphalérite se rencontrent dans les skarns sombres dans tout un réseau de fractures et micro fractures reprenant les minéraux primaires.

Ils sont généralement ensemble, mais on peut trouver certaines concentrations de l'un sans l'autre, la sphalérite associée à l'amphibole, la pyrite plutôt dans des veinules remplies par le quartz et calcite (fig. 36 et fig.précédentes).

D'autres sulfures (molybdénite, bismuthinite, galénobismuthite - la galénobismuthite a été décrite dans des skarns italiens par Lopez Luiz et al. 1969) ont été rencontrés dans le cortège précédent. La sphalérite montre parfois des inclusions de chalcoppyrite.

La scheelite accompagne très généralement les sulfures (fig.37). Nous en reparlerons au chapitre 4.

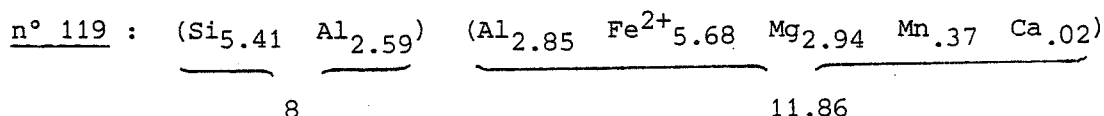
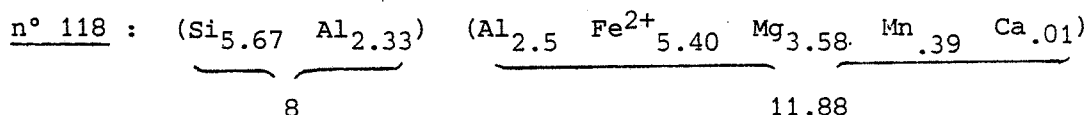
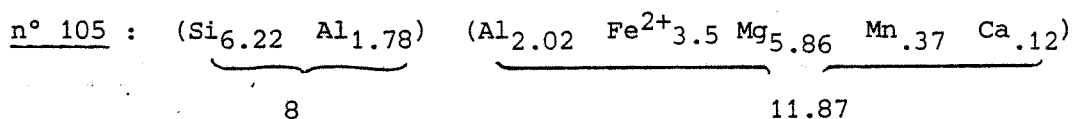
La fluorine, dans une situation analogue à celle de la calcite par rapport aux autres minéraux a été rencontrée dans les skarns. Nous l'avons peu étudiée mais cette simple mention ne doit pas en faire sous-estimer l'importance dans le gisement et, de façon générale dans la formation des skarns (cf.Burt 1971, Verkaeren 1974).

### veines tardives

Des veines à quartz-calcite sans doute plus tardives que ce qui précède traversent grenatites et pyroxénites. A leur éponte les roches sont massivement chloritisées sur quelques centimètres. De la pyrite, à l'exclusion semble-t-il d'autres sulfures est associée.

Les dosages 105 201 256 (voir annexe) correspondent à la chlorite à l'intérieur des skarns tandis que 118 et 119 se rapportent, aux épontes des veines, à des roches à calcite chlorite où l'on reconnaît à peine des fantômes de grenats et pyroxènes.

Les formules structurales dont on dispose donnent; pour  $8H_2O$  :



montrant des chlorites de composition moyenne quant à Fe et relativement riches en Mn, par rapport aux données de Deer et al(1962). Fe+Mg

Les rapports Fe/Fe+Mg sont respectivement 0.60 (118) 0.66 (119) 0.57 (201) 0.49 (256). Les chlorites aux épontes de la veine (n°118 et 119) sont un peu plus riches en fer.

Situation  
des sulfures

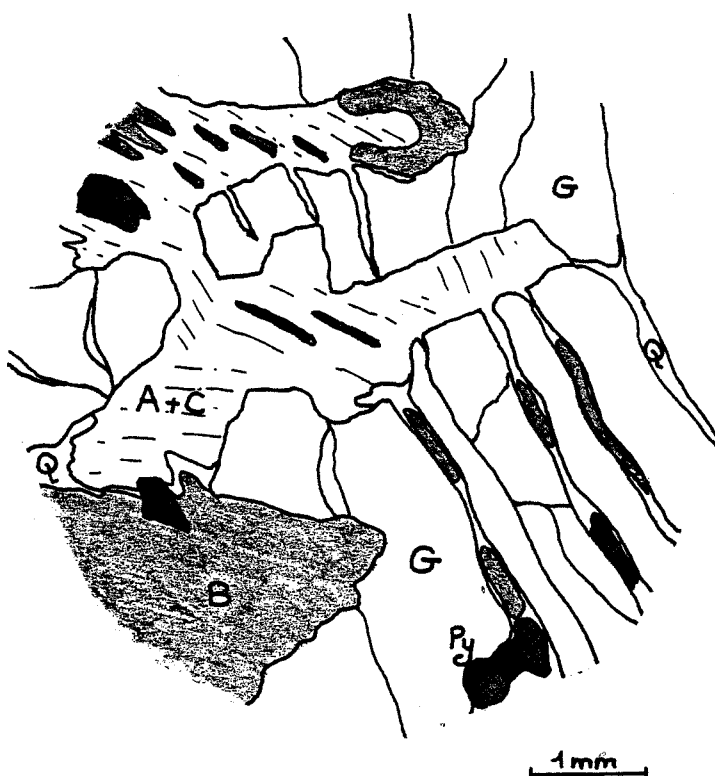


fig 36

ech CB62  
gal. 2033 E

G granat  
A amphibole  
C calcite  
Q quartz  
Py pyrite  
B blende

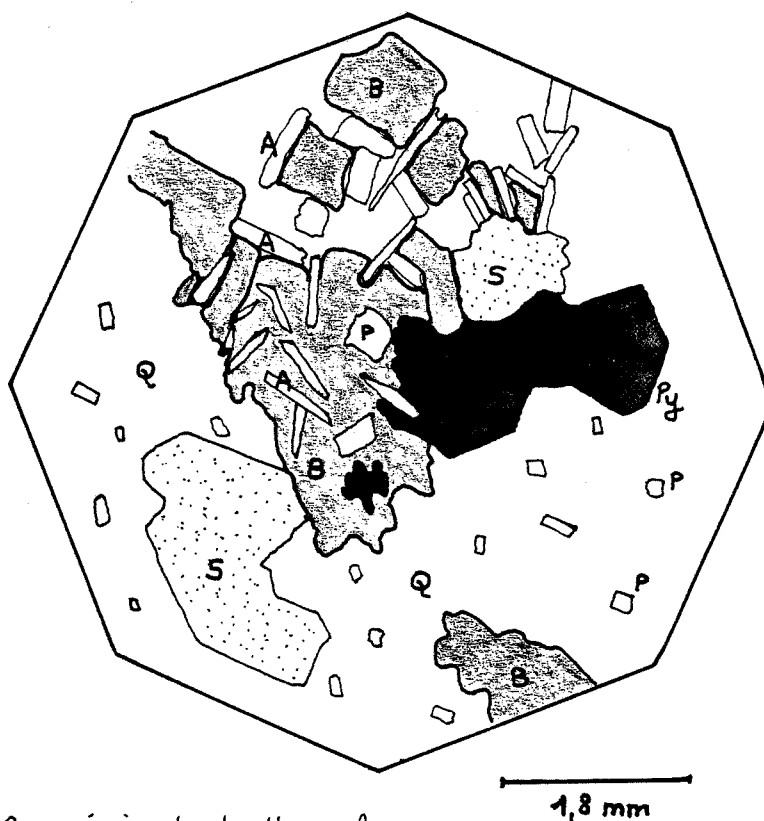


fig 37

ech. CB1  
2033

Paragénèse hydrothermale

S scheelite  
P pyroxène  
A amphibole  
B blende  
Py pyrite  
Q quartz

Le numéro 105 se sépare des valeurs précédentes, tant pour  $Fe/Fe + Mg$  égal à 0.37 que pour  $Al^{IV}$  égal à 1.78 (les autres sont à 2.3 - 2.6). Il correspond à une chlorite de fine altération de grenat, en dehors de toute veine à chlorite.

Parmi les phénomènes tardifs, signalons l'existence des veines d'une serpentine probablement postérieure à celle décrite plus haut recoupant les marbres eux mêmes et les premières zones de skarn : calcite + forstérite (serpentine) et diopside (skarns intermédiaires).

Enfin la présence fréquente d'hydroxydes dans les paragenèses ferrifères des skarns est probablement en relation avec une altération météorique bien postérieure.

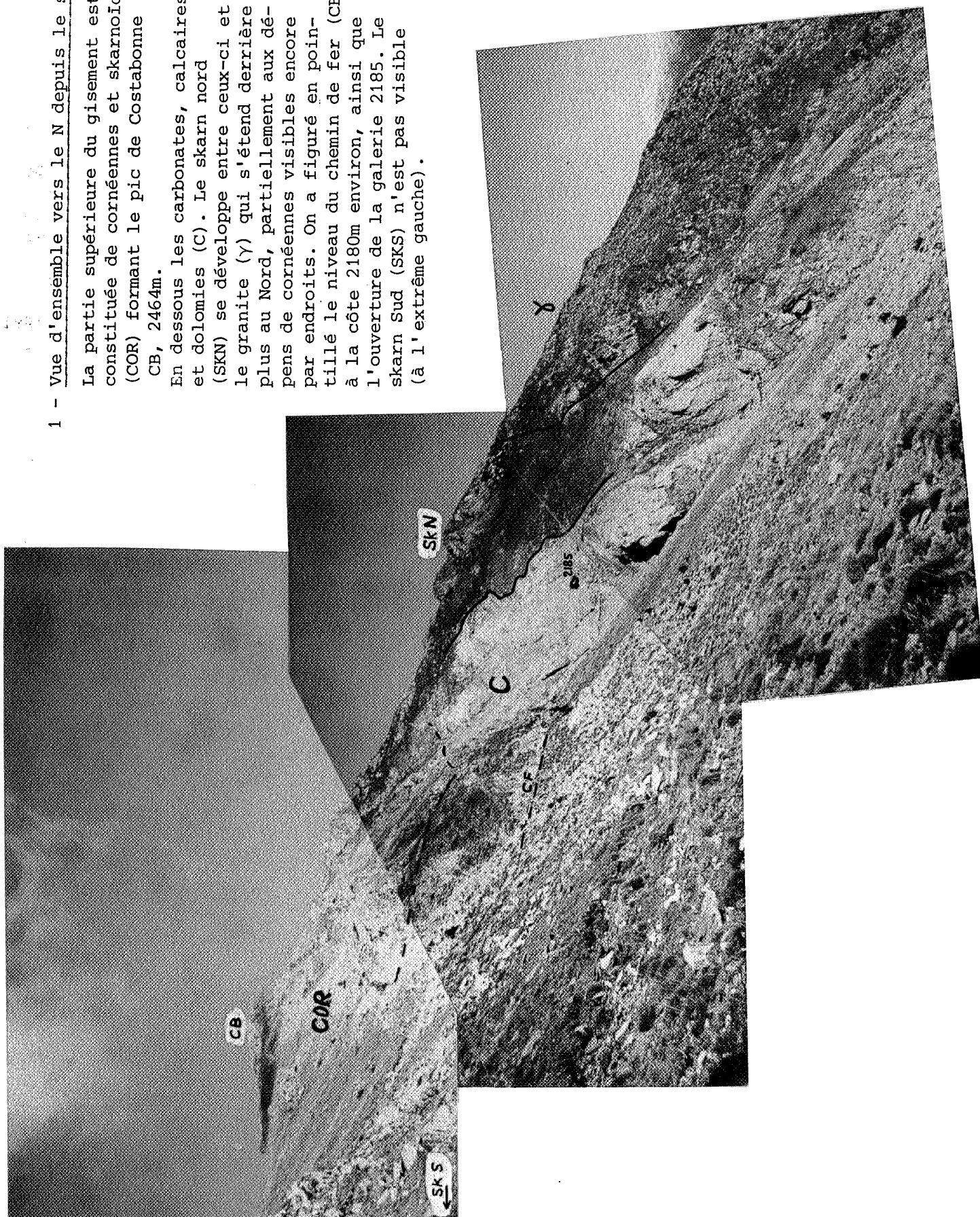
Nous avons présenté les roches comprises entre marbres et grenatites. De l'autre côté des grenatites, rappelons entre autres pour mémoire - cela nous permet de situer quelques dosages supplémentaires donnés en annexe - des schistes qui passent à la grenatite par une zone à épidote (skarn sud, au niveau du chemin de fer). L'épidote n° 121 en provient. Elle est purement alumineuse. - le granite (skarn nord) séparé de la grenatite par un endoskarn à minéraux calciques (voir Guitard et al. 1960) : l'épidote ferrifère n° 227 (77% du pôle Fe) en provient.

Une altération reprend le granite en bordure des skarns (plagioclases séricitisés etc...) : de la pyrrhotite (dosage n° 315) a été trouvée dans ces faciès.

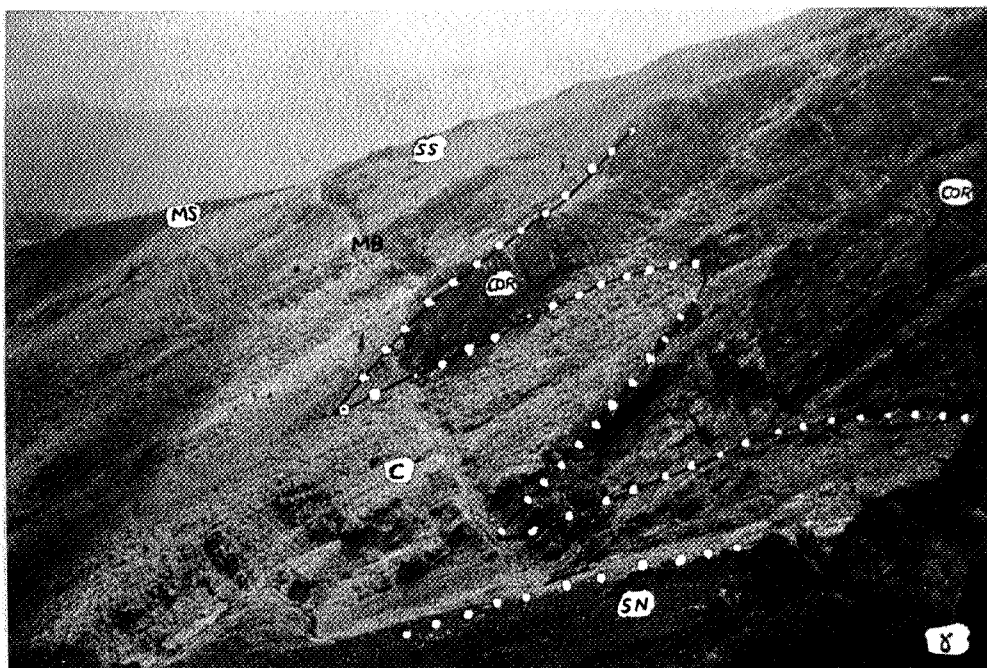
1 - Vue d'ensemble vers le N depuis le skarn sud.

La partie supérieure du gisement est constituée de cornéennes et skarnoïdes (COR) formant le pic de Costabonne CB, 2464m.

En dessous les carbonates, calcaires et dolomies (C). Le skarn nord (SKN) se développe entre ceux-ci et le granite ( $\gamma$ ) qui s'étend derrière plus au Nord, partiellement aux dépens de cornéennes visibles encore par endroits. On a figuré en pointillé le niveau du chemin de fer (CF) à la cote 2180m environ, ainsi que l'ouverture de la galerie 2185. Le skarn Sud (SKS) n'est pas visible (à l'extrême gauche).

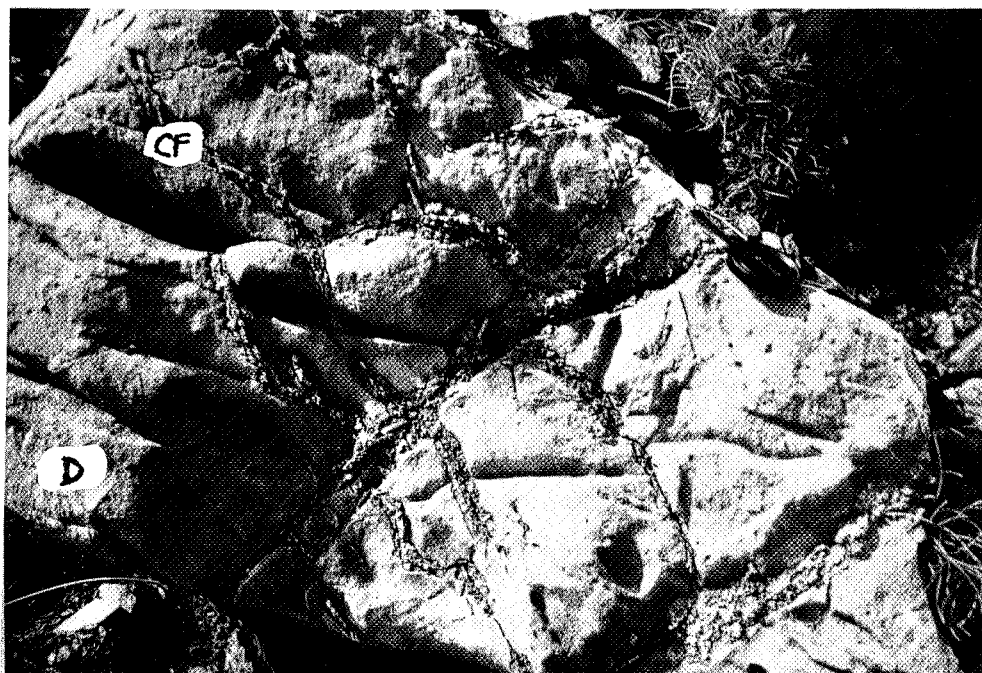






2A - Vue d'ensemble vers le S depuis le granite ( $\gamma$ )

Les pointillés blancs limitent la partie supérieure du gisement constitué de cornéennes et skarnoïdes (COR) de la partie inférieure constituée de carbonates, calcaires et dolomies (C), aux comportements morphologiques différents. Les cornéennes forment deux V pénétrant dans les carbonates. Le niveau du chemin de fer est bien visible ici, sur une longueur de 300m environ, au milieu de la photo. Au fond : les prairies plus molles des micaschistes (MS), puis la petite crête du skarn sud (SS), les marbres à brucite et skarns "intermédiaires" (MB); sous le granite, on voit un peu du skarn nord (SN).



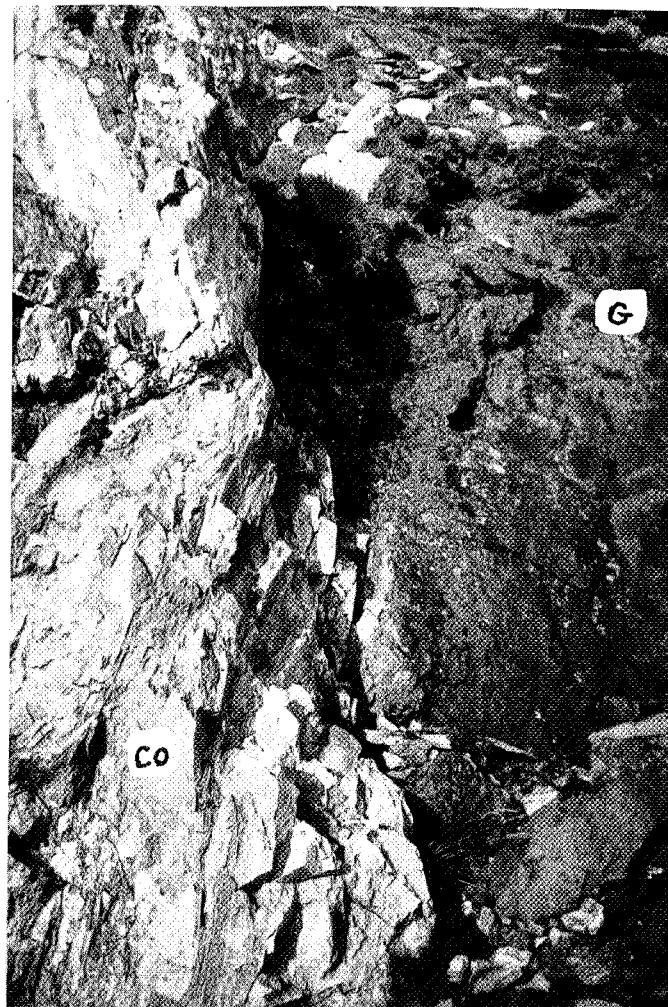
2B - Dolomie (D) veinée de calcite - forstérite (CF); largeur des veines 1-2 cm. skarn sud, chemin de fer.





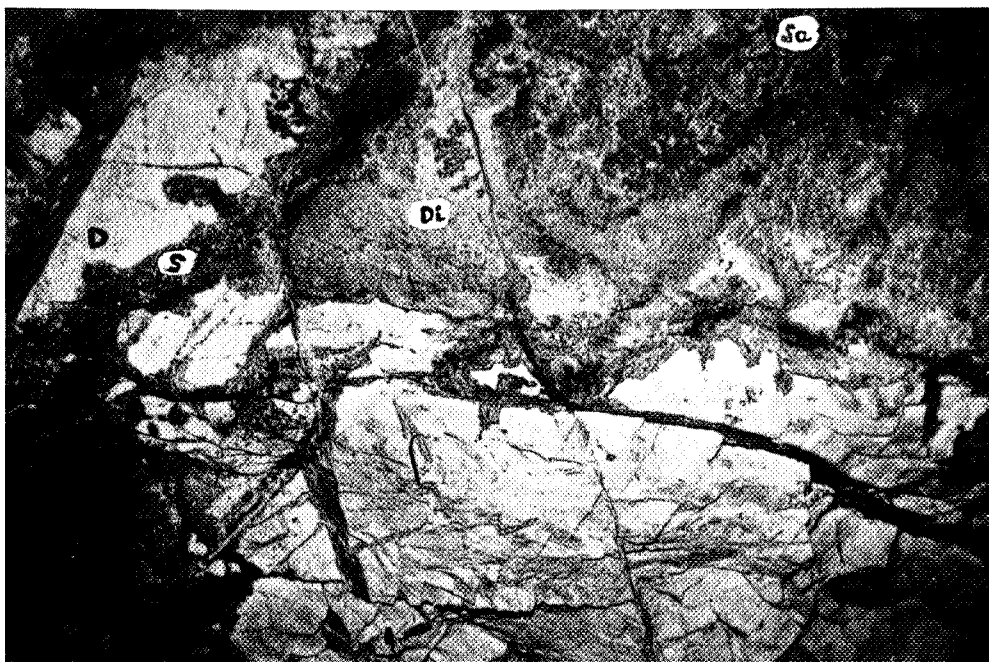


3A - Contact grenatite (G), granite ( $\gamma$ ); skarn nord, galerie 2185.  
bande sombre siliceuse (Q).



3B - Discordance de la  
grenatite du skarn S (G)  
sur les cornéennes (CO),  
au niveau du chemin de fer.  
Le litage des cornéennes  
disparaît dans la grena-  
tite.  
Largeur de la photo 3-4m.





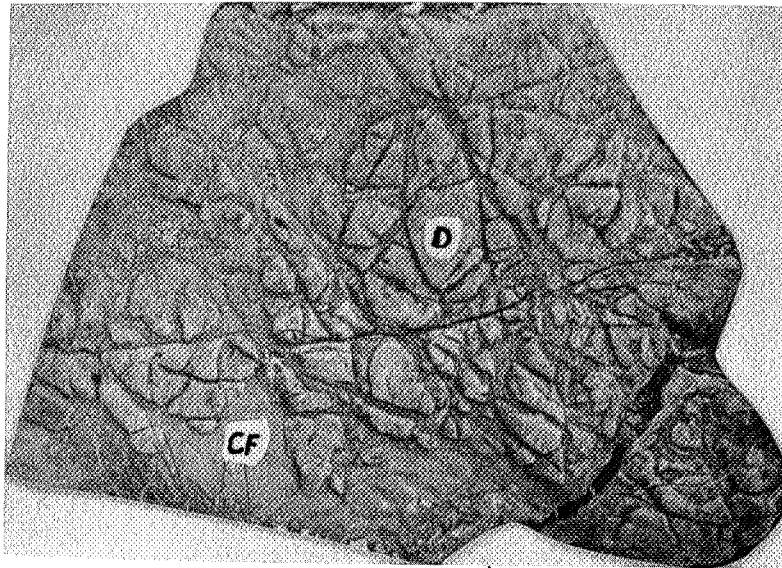
4A - Skarn dans dolomie (skarn sud, galerie 2033)

Veines noires dans serpentine (S) (après forstérite) dans dolomie (D). Plus à l'intérieur du skarn : diopside (Di) puis salite (Sa). (hauteur 1m).

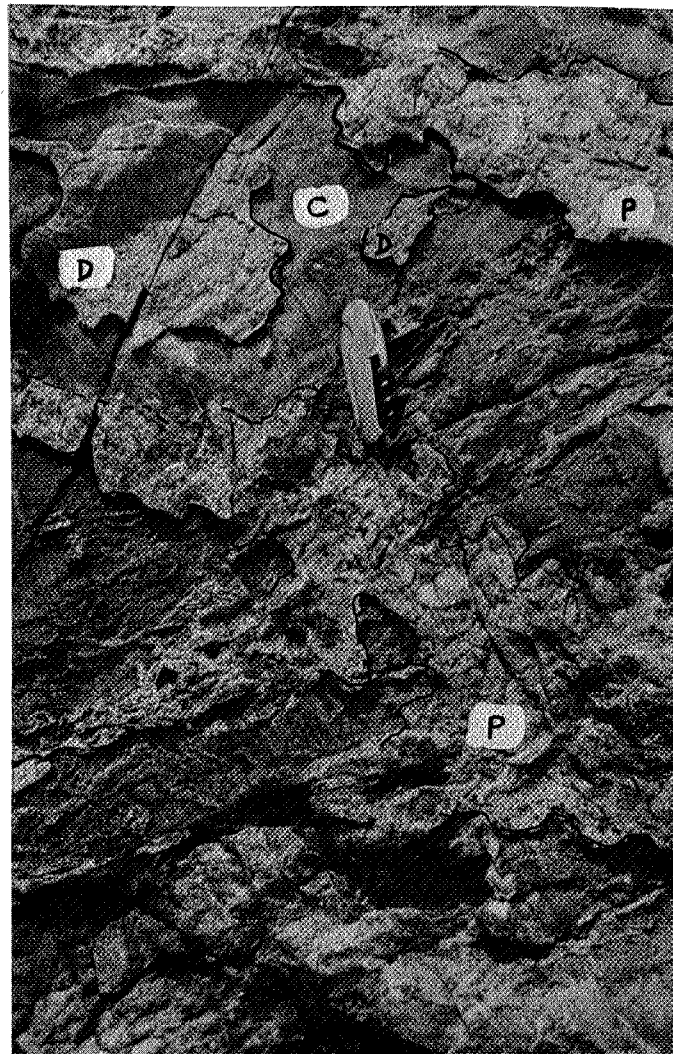


4B - Grenats (G) poussant dans pyroxénite (P) maintenant ouralitisée, à partir des veines visibles sur les deux côtés de la photo (galerie 2033, skarn sud).  
Les grenats sont centimétriques.



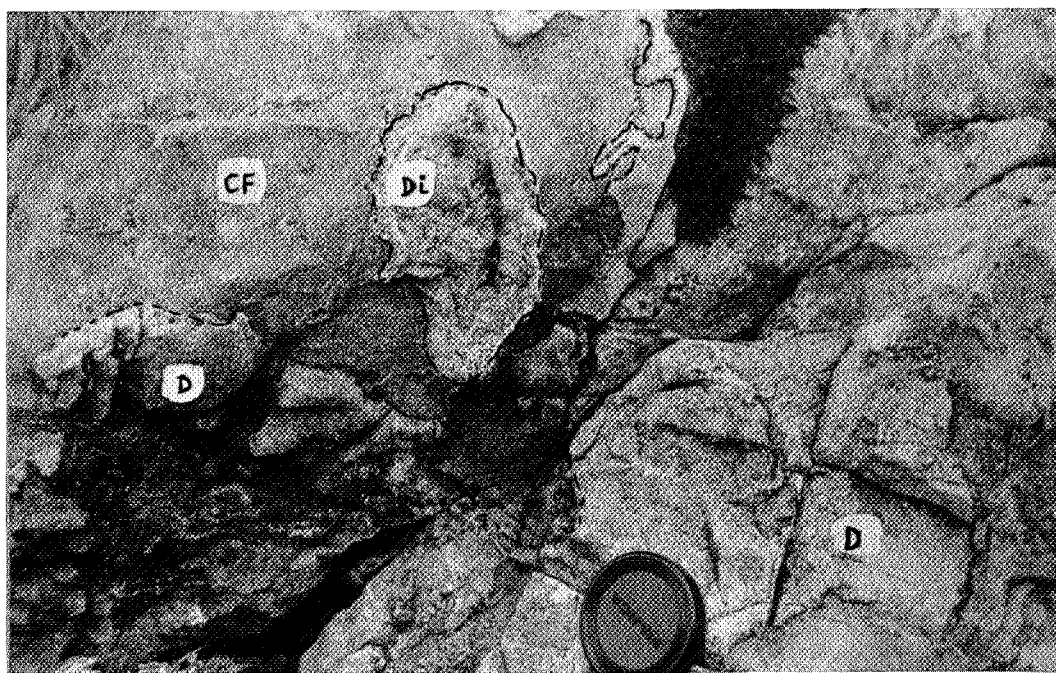


5A - Résidus de dolomie décimétriques (D)  
dans skarn à calcite - forstérite (CF) (skarns intermédiaires,  
chemin de fer).

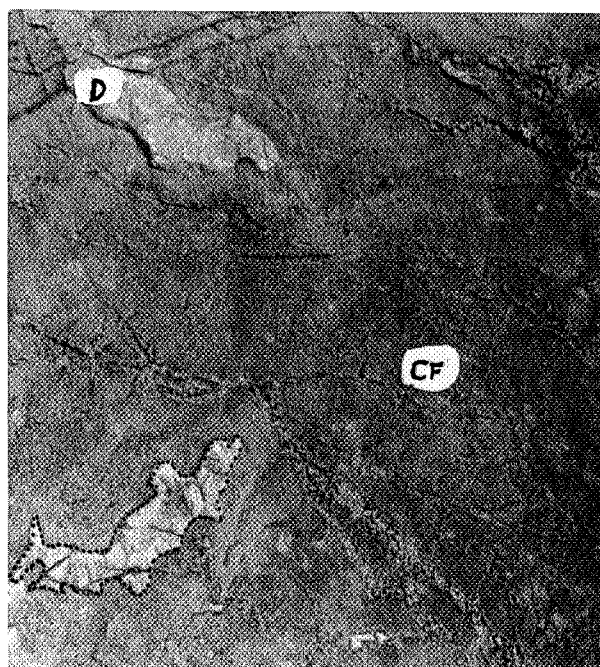


5B - Skarn à diopside et calcite - forstérite  
(skarns intermédiaires, chemin de fer).  
Des restes de dolomie (D) au milieu de l'assemblage calcite forstérite (C) au sein duquel poussent des grands cristaux de diopside pluricentimétriques à décimétriques (P) en veines qui s'étalent localement.





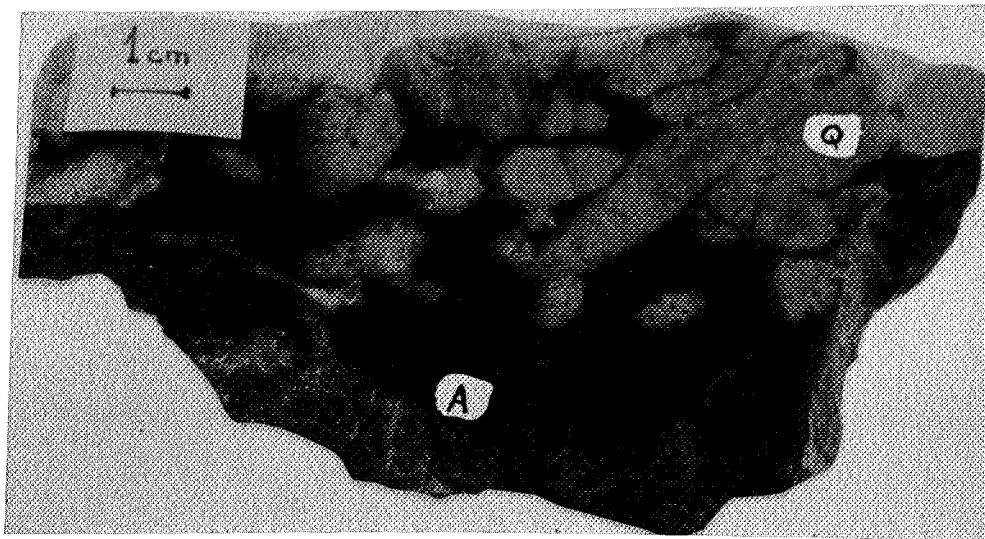
6A - Skarn à diopside (Di), calcite - forstérite (CF) dans dolomie (D).  
Remarquer les limites tranchées (skarns intermédiaires, au dessous  
du chemin de fer).



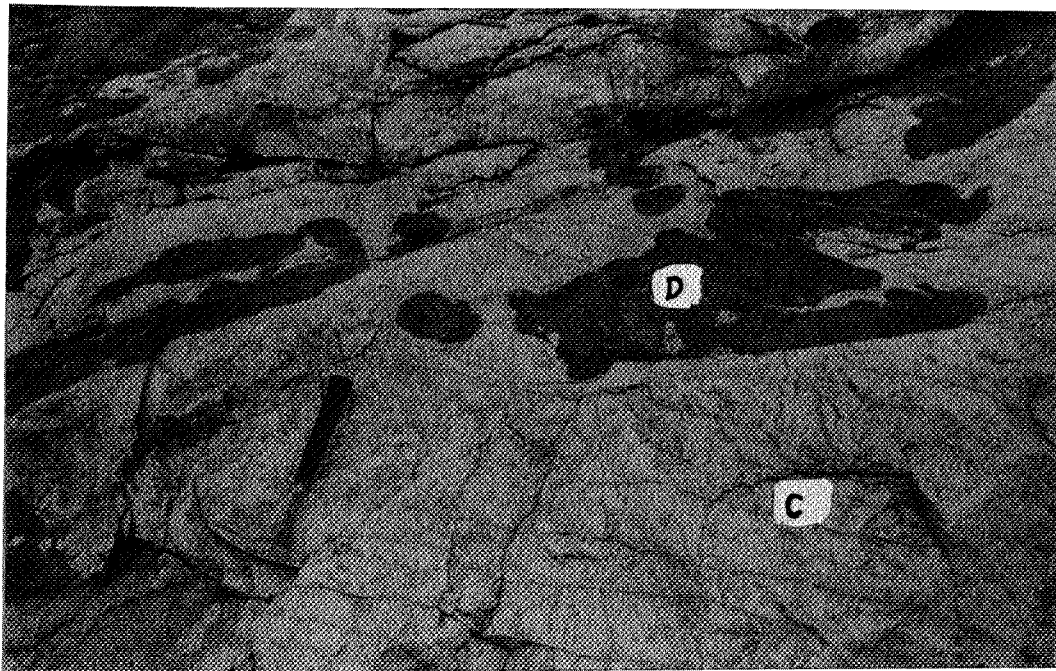
6B - Reste de dolomie centi-  
métriques (D) dans l'assem-  
blage calcite + forstérite  
(CF) montrant une transfor-  
mation quasi complète de la  
dolomie (skarns intermédiaires,  
au-dessus du chemin de  
fer).





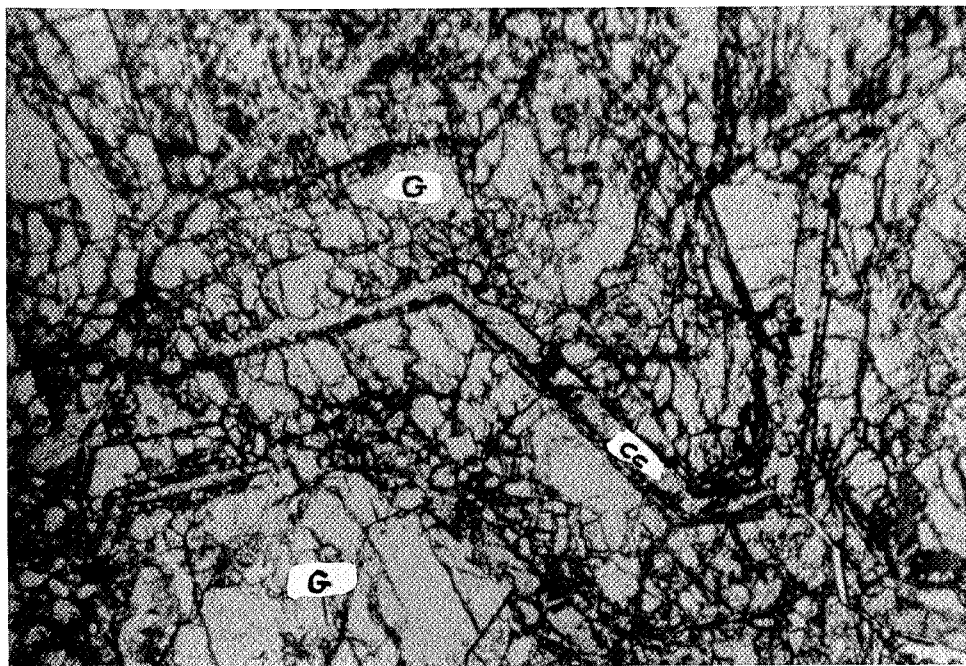


7A - Cristaux de quartz englobant de petits pyroxènes (Q) protégeant le pyroxène de l'ouralitisation (A) (skarn sud, galerie 2033).

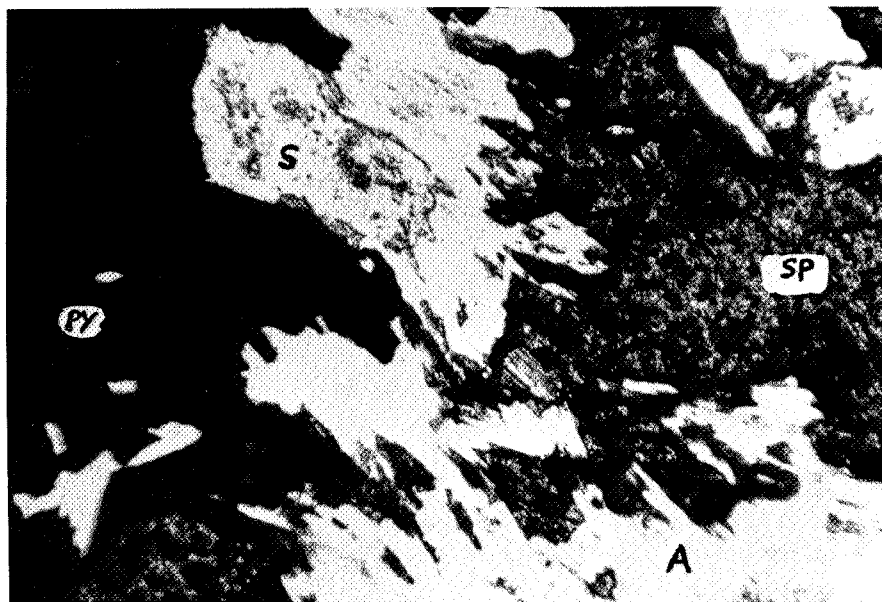


7B - Dolomie hydrothermale (D) poussant dans marbre calcaire (C) en tâches décimétriques; skarn nord, à proximité de l'entrée de la galerie 2235.





8A - Dissolution de grenat (G) (millimétrique)  
parallèlement à la croissance calcite (CC); skarn nord



8B - Association pyrite (PY) sphalérite (SP) amphibole (A)  
scheelite (S) (skarn nord ech.CB 20); largeur de la photo  
2 mm environ.  
Les données isotopiques confirment l'équilibre PY-SP.



## CHAPITRE 2

# LA FORMATION DES SKARNS : REFLEXIONS



## INTRODUCTION

Nous développerons dans ce chapitre certaines considérations générales utiles pour l'interprétation des données d'observation et d'analyse que l'on a offertes précédemment. Elles pourront paraître un peu éloignées de la géologie, mais nous pensons qu'il convient de partir des fondements du raisonnement pour bien connaître la validité des modèles particuliers (et savoir comment les améliorer par la suite en les dépassant). Nous avons repris à notre compte des résultats de différents auteurs pour en montrer l'application.

Les roches que nous avons présentées montrent, pour les silicates primaires, un aspect organisé d'ensemble dans l'espace, dont l'un des caractères principaux est celui d'une orientation, d'une relation d'ordre entre les assemblages a b c d e f; c'est-à-dire b se développe aux dépens de a, c de b, etc... la succession indiquant une polarité : les observations de détail nous ont bien montré le sens des transformations (filonnets de calcite dans la dolomie, pyroxènes inclus dans la grenatite etc...); sens en accord avec la géométrie en plus grand (veines dans les dolomies se raccordant à l'ensemble des skarns; voire même situation cartographique des skarns).

Si l'on envisage un aspect local, on peut considérer, que cette transformation se soit faite en une fois dans un phénomène continu ou en plusieurs fois, qu'un morceau de dolomie fixé à tel endroit s'est transformé successivement en calcite + forstérite, diopside, salite puis grenat.

Les données analytiques nous montrent que ces transformations induisent des modifications chimiques importantes mettant en jeu apports et départs d'éléments.

Diverses considérations sur lesquelles nous ne revenons pas, indiquent que l'hypothèse explicative la plus vraisemblable est celle de l'action d'une phase fluide d'ailleurs présente dans les roches en inclusions nombreuses permettant les échanges chimiques, apportant des éléments, en évacuant d'autres; phase fluide percolant (nous pourrions faire la part de la diffusion sans mouvement de fluide) d'une zone source située quelque part dans les zones internes f jusque vers les zones externes c, et dans le massif dolomitique (sens de parcours en relation avec celui des transformations). La différence de pression entre la zone source et le massif dolomitique est le moteur du mouvement de l'eau dont la composition chimique à la source est telle qu'elle réagit pour former - par un mécanisme qu'il reste à préciser - les zones minéralogiques observées.

Telle est en somme notre hypothèse de base, que nous ne justifions pas de façon complète a priori, mais que nous allons étudier dans ses conséquences et illustrer.

Nous n'envisageons pas, pour les roches étudiées, l'hypothèse sédimentaire (cf discussion par Bartholomé (1971) sur ce point; il faudrait débattre de cette possibilité pour l'étude des cornéennes et skarnoïdes); nous ne considérons pas non plus l'hypothèse d'une granitisation des marbres (phénomènes à l'état de fusion qui, si elle existe ailleurs, notamment pour les marbres dolomitiques (cf. travaux des auteurs soviétiques, Alexandrov 1976, Vassilef 1971) ne nous paraît pas adaptée ici. Disons simplement que, dans l'un et l'autre cas, les relations géométriques et texturales seraient bien différentes de celles que nous avons décrites.

Nous ne nous préoccupons pas ici de la source des fluides en question (leur origine plus ou moins lointaine...) que nous nous contentons de voir arriver dans le massif dolomitique à l'affleurement et réagir avec celui-ci.

Daubrée (1879), analysant les dépôts et transformations par les sources thermales concluait que dans nombre de gisements miniers l'eau seule avait pu déposer certains silicates anhydres dans des séries carbonatées (développement bien connu du pyroxène et de l'amphibole dans le calcaire, sans que ceux-ci passent à l'état de fusion)



Plus récemment, Autran et al. (1970) ont analysé le rôle de l'eau dans le domaine profond, eau que les granites peuvent libérer par cristallisation (et mobiliser) et envoyer en surpression (capable d'ouvrir des fractures) dans l'environnement. Fonteilles (1962, 1968, 1978) a étudié de plus près l'application aux skarns.

D'autre part, l'analogie, quant aux résultats observés, avec les colonnes de génie chimique, les échangeurs d'ions, la chromatographie, assurent notre hypothèse. Les données minéralogiques disponibles aujourd'hui permettent enfin de préciser les conditions dans lesquelles se passent ces phénomènes, en même temps qu'elles montrent la cohérence de ce qui est imaginé. Holland (1972), Helgeson (1970) ont donné des indications quantitatives sur les solutions hydrothermales libérées par les plutons et leur interaction avec l'encaissant.

C'étaient là quelques traits géologiques à avoir à l'esprit avant d'aborder le problème, d'un point de vue thermodynamique.

Il conviendra de distinguer les questions relatives à la définition du système et de son environnement, en premier lieu, de celles de la transformation de ce système et de la prévision de son évolution, enfin de celles de la modélisation de l'évolution compte tenu d'hypothèses simplificatrices. Nous abordons ces divers points dans l'ordre.

Les ouvrages de F. Fer (1970, 1971) nous ont grandement aidé dans la discussion qui suit.

## 1 - DEFINITION DU SYSTEME LOCAL

### Phase solide

On peut remarquer que tel morceau de roche à un endroit donné était baigné de fluides au moment des transformations, fluides qui ont circulé, ont changé de composition... et maintenant disparu : doit-on les inclure dans le système ? Mais ce qui nous intéresse, ce qui intéresse le géologue c'est la roche qu'il voit aujourd'hui sur le terrain et sur laquelle porte l'investigation (analyses etc...) : dolomie, assemblage calcite + forstérite ou encore pyroxénite etc... et l'on compare ces différents assemblages comme étapes d'une transformation à un endroit donné.

En fonction de cela, il est tout à fait possible de définir un système comme la phase solide de quelques cm<sup>3</sup> à un endroit donné  $X_0 Y_0 Z_0$ . Une telle définition est plus proche de la réalité géologique actuelle à l'échelle où nous l'avons étudiée.

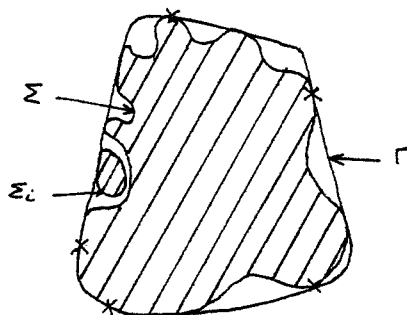
De façon plus précise, on peut se donner un volume suffisant pour qu'il soit représentatif (cf les sous systèmes en thermodynamique statistique) de quelques cm<sup>3</sup> délimité autour d'un point de coordonnées  $X_0 Y_0 Z_0$  par une surface  $\Sigma$  appuyée sur la roche initiale avant transformation et donnée par une équation  $\varphi(x, y, z, t) = 0$ , pour  $t$  avant transformation.

Au cours du temps, cette surface peut éventuellement se déformer par rapport aux coordonnées d'espace et même se déplacer (autrement dit, si on marque le point  $X_0 Y_0 Z_0$  au temps  $t_0$  il peut avoir changé de position au temps  $t$ ).

Si l'on n'a pas toutes les étapes de la transformation de cette surface, du moins en a-t-on un certain nombre; on pourrait théoriquement retrouver cette surface dans les roches ultérieures (grenatite par exemple) si on l'appuie au départ sur des minéraux ne participant à aucune réaction.

Cela est délicat pour la dolomie. Dans les cornéennes par contre, on peut parfois suivre des lits de sphène jusque dans les zones à grenat des skarnoïdes, sans qu'ils aient apparemment réagi.

La surface  $\Sigma$  peut ne pas être connexe, c'est-à-dire ne pas être d'un seul tenant : elle peut-être l'union des surfaces individuelles  $\Sigma_i$  isolant les grains ( $\Sigma = \cup \Sigma_i$ ). Chaque  $\Sigma_i$  peut éventuellement s'annihiler (dissolution d'un grain), renaître; dans ce cas, il est nécessaire de pouvoir dire si l'on fait partie du système de départ. On peut définir une enveloppe géométrique  $\Gamma$  de  $\Sigma$  (on suppose que cela est possible), enveloppe qui limite un morceau de roche macroscopique (solide + pores), tandis que  $\Sigma$  ne limite que la phase solide. On peut suivre ainsi les transformations à l'intérieur du volume géométrique  $\Gamma$ , tandis que le système à proprement parler (sur lequel porte les analyses, bilans etc...) est limité à la phase solide.



Ces considérations peuvent paraître un peu formelles. Elles donnent néanmoins, même si elles ne sont pas applicables dans l'immédiat, des définitions levant les ambiguïtés présentes par exemple lorsqu'on parle de "variation de volume du système". Le volume (intégrale à l'intérieur d'une surface) peut être celui limité par  $\Gamma$  (roche + vide) ou celui limité par  $\Sigma$  (solide seul). La porosité est la différence des deux volumes.

Il convient de remarquer que l'on se limite habituellement à un volume fixe de roche pour toutes les zones (1cm<sup>3</sup> par exemple) ; cela permet certes d'étudier les apports et départs d'éléments et donne même des indications sur les variations de volume. Mais ce ne sont que des variations relatives (exprimées généralement en pourcent cf. Thomson, 1959) et non des variations absolues. Et d'autre part cette surface non matérielle ne peut pas se prêter aux conditions aux limites les plus générales sur le système, mécaniques notamment, que l'on devra inclure dans un stade ultérieur plus complet du travail.

#### Système ouvert

D'une façon générale le système échange de la chaleur et du travail avec l'extérieur mais ici bien sûr il échange de la masse (flux à travers  $\Sigma$ ) : c'est un système ouvert (les fluides ont permis ces apports et départs mais par la convention précédente on les a mis en dehors du système).

Ainsi pour former une veine de calcite + forstérite il a fallu apporter de la silice et enlever du CO<sub>2</sub> à la dolomie.

Ces changements de la composition chimique du système sont un des caractères essentiels des phénomènes étudiés ici : changement du "corps" lui-même ( $\sigma\mu\mu\alpha$  métasomatose) et non seulement de sa "forme" ( $\mu\omicron\rho\phi\eta$  métamorphisme, mis à part les échanges sur H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> intervenant dans ce cas là !).

#### Paramètres définissant le système à un instant t donné.

il convient de se limiter à des paramètres relatifs aux transformations qui nous intéressent. Si l'on n'exclut pas a priori les échanges de travail et chaleur avec l'extérieur, il faut se donner P (ou l'état tensoriel des contraintes) et T à tout instant. Mais ce qui nous intéresse surtout ce sont les concentrations des éléments chimiques dans la phase solide, soient les  $c_s^j$ , j variant sur l'espace des éléments qui s'échangent ici. A l'intérieur de la phase solide, on suppose les  $c_s^j$  uniformes.

Les éléments majeurs intervenant dans les échanges lors de la phase primaire à Costabonne, sont au nombre de sept. En les nommant en oxydes, ce sont CO<sub>2</sub>, MgO, FeO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>.

Dans la réalité la roche solide est constituée de plusieurs phases cristallines. On peut améliorer le système en se donnant dans  $\Sigma$  les interfaces  $\Omega$  limitant ces phases et les concentrations  $c_\varphi^j$  des éléments dans les différentes phases. Remarquons que ces données nous définissent l'extension des phases dans le système et font intervenir les surfaces limitant les phases.

Habituellement on définit un assemblage minéralogique par le dénombrement des phases sans parler de leur extension, puisqu'on ne se fixe pas un système par son volume : on parle des proportions des phases en présence ce qui revient à concentrer en un point sans dimension l'information que l'on connaît de la roche (par une

moyenne convenable). La règle des phases (dans la formulation de Gibbs) relie des variables intensives et ne considère pas le volume (la thermodynamique classique suppose implicitement des systèmes d'extension infinie (pas de limitation des phases par des surfaces) et parfaitement homogènes dans leur composition).

L'approche thermodynamique globale (règle des phases etc...) fixe un cadre, et nous l'utiliserons. Mais les remarques précédentes montrent quels changements de formalisme et d'échelle il faut opérer pour étudier plus en détail la réalité. D'autres aspects nous amèneront à ces conclusions.

## 2 - CHANGEMENTS GLOBAUX DE COMPOSITION CHIMIQUE ET PROBLEMES DE VOLUME à COSTABONNE

A, La comparaison des analyses chimiques nous renseigne sur les échanges relatifs d'éléments (système ouvert). Nous n'allons pas au delà de ces aspects relatifs pour le moment, restant bien en deça des développements précédents; rapportons les échanges à 1cm<sup>3</sup> de roche à l'affleurement, en exprimant les analyses (données en poids) en nombre de micromoles d'éléments par cm<sup>3</sup> (il faut pour cela corriger les données par les masses volumiques des roches). Au total les nombres de moles renvoient plus aux échanges effectifs que les données en poids.

Comme on l'a vu, les premiers assemblages sont repris par des transformations ultérieures : hydroxylation des silicates, dépôt de sulfures etc... Mais on peut remarquer qu'à Costabonne ces transformations restent très limitées en volume par rapport à la masse de la roche, et l'étude des analyses chimiques peut se rapporter au système primaire avec sans doute une assez bonne approximation. En tout cas, celles-ci nous renseignent sur la résultante de toutes les transformations.

### Masses volumiques

Nous avons fait quelques mesures de masse volumique de roches : les valeurs obtenues font intervenir la porosité; on a procédé pour le calcul de  $V$  par déplacement de liquide et  $V_{\text{mesuré}} < V_{\text{roche}}$ ; s'il y a de l'eau déjà retenue par la roche  $M_{\text{mesuré}} > M_{\text{roche}}$ ; et au total avec  $\rho = \frac{M}{V}$  on voit que  $\rho_{\text{mesuré}} > \rho_{\text{roche}}$ .

On a donc une limite supérieure de la masse volumique (la connaissance des masses volumiques des minéraux constitutifs permettra de discuter de la porosité et de ses variations, ce que nous verrons plus loin).

Quelques mesures faites sont données dans le tableau de la figure 1. Les pyroxénites et grenatites ont une masse volumique semblable de l'ordre de 3.3 à 3.4g/cm<sup>3</sup>, alors que pour le marbre NT6 on a 2.75. Guitard et Laffitte (1960) signalent pour les marbres des masses volumiques de 2.55 à 2.75.

Les tableaux 2 3 et 4 (annexe) donnent les analyses chimiques en micromoles par cm<sup>3</sup> de roche, respectivement pour : marbres et dolomies (en prenant 2.7g/cm<sup>3</sup>), pyroxénites (3.3 g/cm<sup>3</sup>) et grenatopyroxénites et grenatites (3.35 g/cm<sup>3</sup>).

Ces données sont issues des analyses originales de la série NT (tableau 1 en annexe) et des analyses données dans Guitard et Laffitte (1960).

En considérant, à la suite de la partie descriptive, que les roches à forstérite et calcite, pyroxénites et grenatites dérivent de dolomie étudions les changements chimiques en cause.

Les nombres de micromoles d'oxydes par cm<sup>3</sup> de roche pour les divers types de roches envisagés sont reportés sur la figure 2 côte à côte dans l'ordre de succession rencontré sur le terrain. La largeur de chaque colonne n'a pas de signification. Les éléments s'empilant dans chacun d'elle sont de hauteur proportionnelle en nombre de moles correspondant.

Nous avons fait des moyennes grossières à partir des analyses des tableaux cités.

Nous ne disposons pas d'analyse chimique de roche typique à calcite + forstérite (en proportions molaires 2-1 environ mises en évidence par l'observation et la considération de la réaction chimique fabriquant cet assemblage (voir section 13); nous avons néanmoins reporté des valeurs calculées pour permettre les comparaisons d'ensemble (traits en pointillés pour les limites CaO-MgO SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>).

n°	roche	masse volumique $\frac{g}{cm^3}$
NT6 1	marbre	2.75
NT6 2	'forsténite'	2.74
NT 2'	forsténite (serpentine) calcite	2.44
NT 2'	pyroxénite	3.33
	grenatite (gr.1+gr.2)	3.49
C 28	grenatite	3.29
SN4-2033	grenato pyroxénite	3.32
C 40	roche à quartz, amphibole	2.98
D	pyroxénite	3.24
C 42'	pyroxénite	3.32
	grenatite (+ magnétite)	3.42

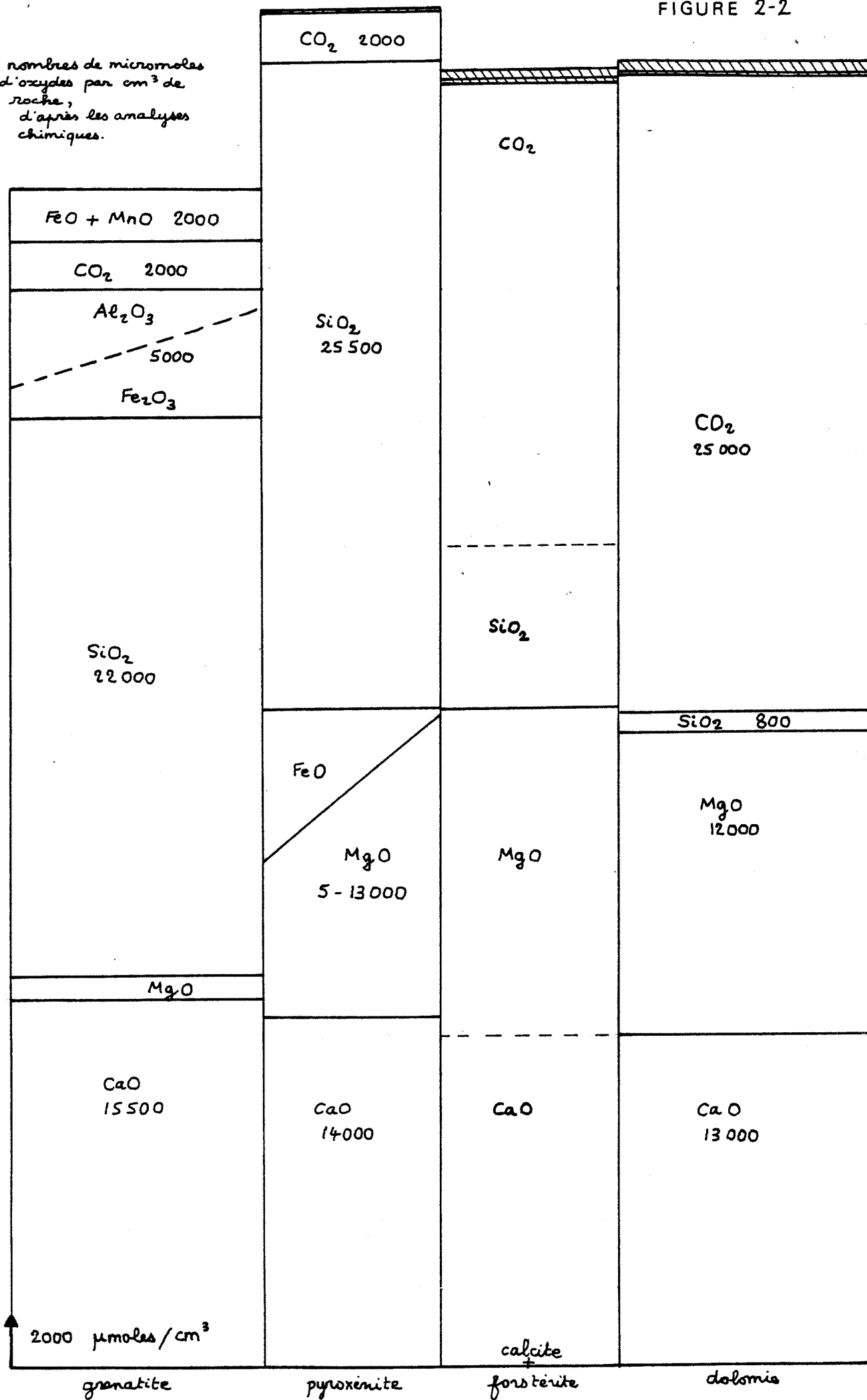
fig. 2-1

masses volumiques  
de roches de Costabonne

FIGURE 2-2

nombre de micromoles  
d'oxydes par  $\text{cm}^3$  de  
roche,  
d'après les analyses  
chimiques.

FeO  
MnO  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$



Par contre nous avons des analyses de roches de bordure de skarn où la forstérite se concentre, comme cela arrive parfois sans quasiment de calcite; forstérite en grande partie actuellement serpentinisée. Les analyses de ces roches sont données dans le tableau n°2 (masses volumiques mesurées 2.44, 2.74). Dans celles-ci MgO augmente aux dépens de CaO, mais sans aller au-delà des valeurs CaO + MgO de la dolomie et du diopside. — Commentaires —

On remarque précisément que les valeurs en CaO et MgO sont les mêmes dans la dolomie et le diopside (et probablement aussi dans les roches à calcite + forstérite).

Par contre, sur les trois premières zones, les changements les plus importants concernent SiO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> dont les quantités varient en sens inverse : diminution de CO<sub>2</sub>, augmentation de SiO<sub>2</sub>; leur somme en nombre de moles reste à peu près constante. L'augmentation de la silice quasi absente de la dolomie se fait en deux étapes correspondant à deux crans de diminution de CO<sub>2</sub>. Au-delà dans la grenatite CO<sub>2</sub> reste faible et constant. Dans la zone à pyroxène MgO peut-être remplacée par FeO après de 50%. Ensuite, le MgO chute et est tout à fait minoritaire dans la grenatite.

On a là encore une teneur en CaO semblable à celle des zones précédentes, et même légèrement accrue. Par contre, on voit augmenter Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui, jusque là était négligeable, tandis que FeO diminue.

La silice enfin diminue de pyroxénite à grenatite, où elle reste à un niveau élevé (25500 à 22000  $\mu$  moles).

En conclusion, pour passer de la dolomie à la grenatite, on voit que le CaO n'est pratiquement pas affecté, tandis qu'il faut, par cm<sup>3</sup> de roche :

apporter 22000  $\mu$  moles de SiO<sub>2</sub>  
5000  $\mu$  moles de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

plus un peu de MnO et FeO

enlever 12000  $\mu$  moles de MgO  
et 23000  $\mu$  moles de CO<sub>2</sub>

B. La connaissance des minéraux constitutifs des zones (par le microscope, les analyses à la microsonde) apporte des éléments de discussion sur les résultats précédents.

Les masses volumiques des minéraux sont respectivement (Fischesser; Robie et Waldbaum 1968) : dolomite : 2.87 g/cm<sup>3</sup>

calcite : 2.71

forstérite : 3.2

diopside : 3.21 (davantage pour la salite), grossulaire 3.6, celle de l'andradite étant encore plus forte.

La comparaison avec les masses volumiques mesurées (2.7 pour le marbre, 3.3 pour le pyroxène, 3.35 pour le grenat-en gros), manifesterait, si l'on considérait ces roches monominérales (ce qui n'est pas le cas en toute rigueur pour les grenatites mais l'est sans doute à peu près pour pyroxénite et dolomie) une certaine porosité actuelle pour marbre et grenatite de l'ordre de 6 à 7% tandis qu'elle apparaît nulle pour la pyroxénite. Cela confirme partiellement les impressions de terrain, notamment grenatites plus poreuses que les pyroxénites extrêmement massives. Mais, en ce qui concerne la grenatite l'examen en lame mince indique dans la roche une bonne proportion de quartz et calcite interstitiels cachant une porosité plus importante au stade primaire et maintenant la masse volumique.

Pour discuter de ces points, nous avons reporté sur la figure 3 les compositions en micromoles par cm<sup>3</sup> de minéral, connaissant les volumes molaires :

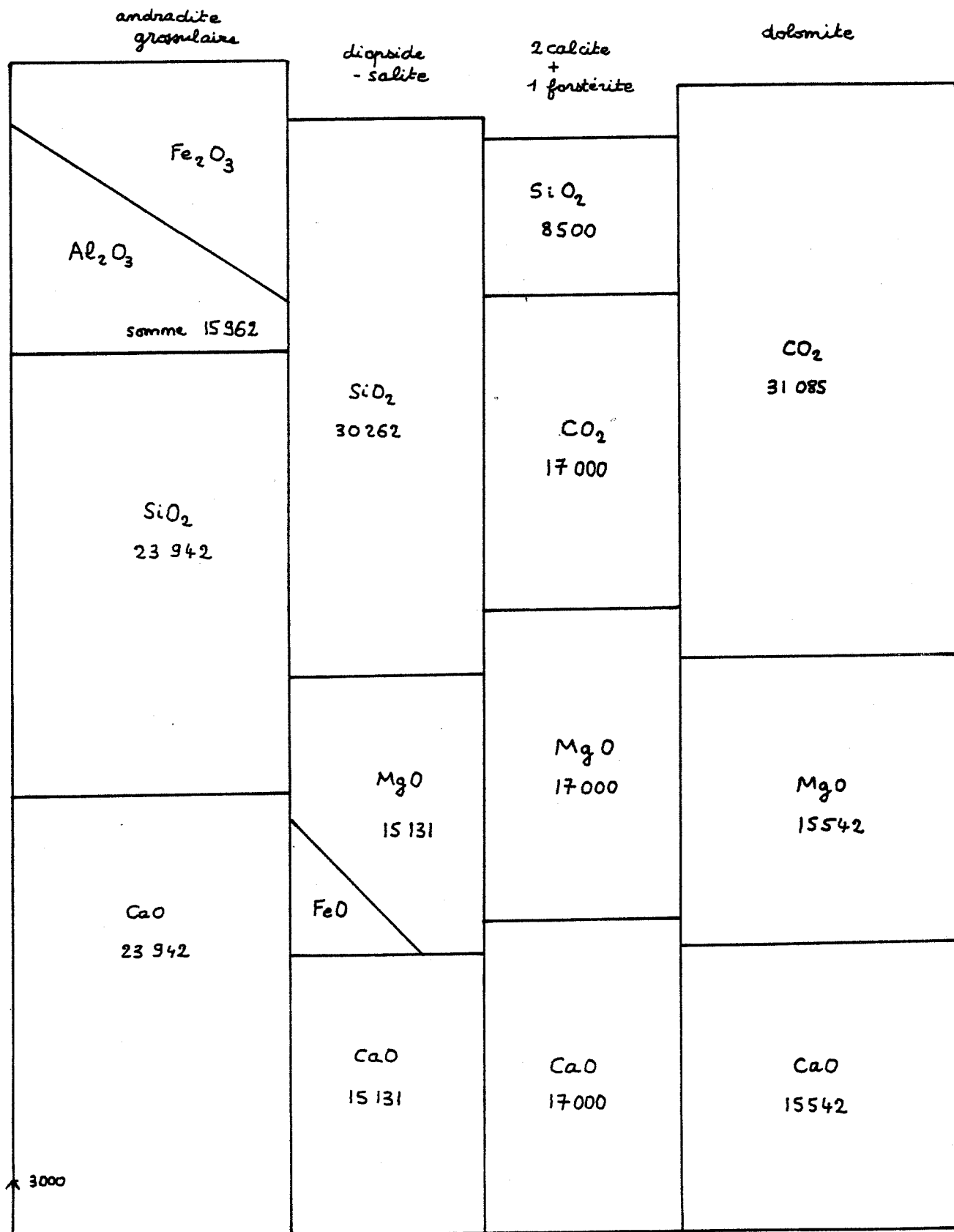
dolomite Ca Mg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; volume molaire 64.34 cm<sup>3</sup>

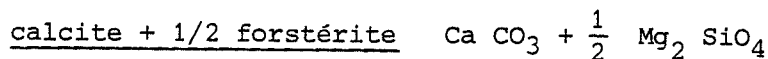
$$C_{CaO}^S = C_{MgO}^S = \frac{1}{64.34} = 15542 \mu \text{ moles}$$

$$C_{CO_2}^S = \frac{2}{64.34} = 31.085$$

FIGURE 2-3

micromoles / cm<sup>3</sup>  
de minéral  
(calculé)

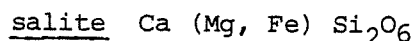




$$V_M = \frac{1}{2} 43.79 + 36.93 = 58.83$$

$$C_{\text{CaO}}^S = \frac{1}{58.83} = 17000 = C_{\text{MgO}}^S = C_{\text{CO}_2}^S \quad (\mu\text{moles})$$

$$C_{\text{SiO}_2}^S = 85000$$

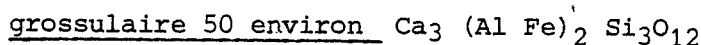


en prenant  $V_M = 66.09$  (celui du diopside)

$$C_{\text{CaO}}^S = \frac{1}{66.09} = 15131$$

$$C_{\text{SiO}_2}^S = 30262$$

$$C_{\text{MgO}}^S \text{ varie de } 15131 \text{ à } \frac{15131}{2} \quad (\text{pour } \frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}} = 0.5)$$



avec le volume molaire du grossulaire = 125.30 cm<sup>3</sup>

$$C_{\text{CaO}}^S = 23942 = C_{\text{SiO}_2}^S$$

$$C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^S + C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^S = 15962$$

La comparaison avec le même genre de diagramme obtenu à partir d'analyses chimiques (fig.2) montre que les valeurs déterminées ici sont toutes supérieures aux valeurs effectives, du fait de l'existence d'une porosité.

Mais les comportements des éléments sont en bon accord; il y a pourtant un problème notable concernant CaO dans le grenat. Il semble que dans la réalité CaO n'augmente qu'assez peu, alors que le passage de 1 cm<sup>3</sup> de pyroxène à 1 cm<sup>3</sup> de grenat exigerait ici un apport important de CaO; les valeurs de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont aussi moins importantes dans la réalité.

D'après les données réelles, il semble qu'en fait CaO reste constant; le grenat étant une phase dense, cela diminue la quantité de grenat possible et doit augmenter la porosité de façon importante.

A titre de comparaison, maintenons CaO constant = 13988  $\mu\text{moles}$  (pour 1cm<sup>3</sup> de dolomie au départ, avec une dizaine de pourcent de porosité, qui est la porosité actuelle probable).

En le transformant en l'assemblage 1 calcite + 1/2 forstérite on obtient un volume solide de 0.82 cm<sup>3</sup> pour 0.90 cm<sup>3</sup> de dolomie, ce qui correspond à une augmentation de la porosité de près de 10 %.

En formant du pyroxène, le nouveau volume solide serait 0.92 cm<sup>3</sup> (= 66.09 x 13988), ce qui nous ramène à la porosité initiale.

La transformation de pyroxène en grenat, à CaO toujours constant nous amène alors à un volume solide de  $\frac{125.30}{3} \times 13988 = 0.58 \text{ cm}^3$ , ce qui représente près de 40% de diminution de volume, ce qui <sup>est</sup> énorme. Une telle porosité est ultérieurement diminuée par la précipitation de quartz et calcite.

Si l'on se ramène au volume initial de 0.90 cm<sup>3</sup> on peut partager le volume restant  $0.90 - 0.58 = 0.32 \text{ cm}^3$  en proportion 3 quartz et 1 calcite par exemple (d'après les observations) ce qui rajoute  $\frac{3}{4} \times 0.32 \times \frac{1}{22.69} = 10577 \text{ micromoles de SiO}_2$  et  $\frac{0.32}{4} \times \frac{1}{36.93} = 2167 \mu \text{ moles de CaO et CO}_2$ .

Ces divers résultats sont portés sur la figure 4.



micromoles / cm<sup>3</sup> de roche  
à Ca constant  
(calculé à partir  
de minéral + porosité)

FIGURE 2-4

granatite		diopside		dolomie (10% porosité)	
CO <sub>2</sub>	2167			2 calcite + 1 forsténite	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9325	SiO <sub>2</sub>	30 262	SiO <sub>2</sub>	7771 6994
SiO <sub>2</sub>	+ 10577		27 976	CO <sub>2</sub>	15542
					13988
SiO <sub>2</sub>	13988				
total SiO <sub>2</sub>	24565	MgO	15131	MgO	15542
					13988
CaO + 2167		FeO	13988		13988
CaO	13988	CaO	15131	CaO	15542
					13988
total CaO	16155		13988		13988

Au total, on observe une bonne correspondance avec les données analytiques brutes données sur la figure 2, que ce soit pour  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CO}_2$ . Les teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  restent inférieures dans les analyses : la présence de pyroxène dans les grenatites est responsable d'un peu de  $\text{MgO}$  et  $\text{FeO}$  diminuant  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  probablement.

Cela indique que, pour les roches où quartz et calcite représenteraient jusqu'à 40% de la roche en volume, la conservation du volume solide + pores est une hypothèse plausible : de telles grenatites ont été observées au petit col séparant les vallons de Fra Joan et de Solaneta. Ceci implique notamment une <sup>très grande</sup> porosité de la roche au stade primaire. Mais, en règle générale, le grenat semble représenter plus de 60% de la roche, dans les grenatites. On peut alors imaginer deux hypothèses : soit la roche (solide + pores) s'est tassée (diminution de volume par diminution de la porosité), soit du grenat supplémentaire a précipité; en prenant du  $\text{CaO}$  dans le fluide source, les deux phénomènes pouvant coexister avec précipitation de quartz et calcite diminuant ultérieurement une partie de la porosité restante. On ne peut pas, du point de vue des analyses, trancher entre les deux hypothèses car on arrive aussi à de bonnes correspondances en rajoutant un peu de grenat et moins de silice et calcite dans les "32cm<sup>3</sup>" disponibles calculés plus haut, ce qui revient au même qu'augmenter la proportion de grenat par diminution de volume.

Une discussion cas par cas (et non plus sur une moyenne), en estimant de façon précise les proportions des minéraux en présence, serait nécessaire.

L'existence de grenatites très poreuses (abondance relative de quartz) indique que du grenat supplémentaire ne semble pas avoir précipité. Si l'on admet que les conditions chimiques étaient les mêmes pour les diverses grenatites, les différentes proportions de quartz s'expliquent par des variations différentes de volume (diminution de la porosité à des taux différents). Les différences peuvent tenir à la situation tectonique (zones de plis abritées ou au contraire zones de plus forte pression... cela reste à étudier). Les variations maximales de volume (formant des grenatites sans quartz) conduiraient, pour un cube de dolomie de 10 m de côté, à un nouveau cube de 8.3 m environ dans le cas d'une réduction isotrope. Si cette réduction ne se fait que dans l'épaisseur des structures (perpendiculairement au contact lithologique où serait située la source) cela conduirait à des réductions de 3-4 m (6m de grenatite pour une épaisseur initiale de 10m de dolomie) ce qui est considérable.

Du point de vue des pressions, le maintien d'une porosité importante au stade primaire signifie que la pression fluide peut atteindre la plus petite des contraintes principales sur le solide; mais cela n'est pas général comme on l'a vu et la pression fluide est plus souvent inférieure à cette valeur.

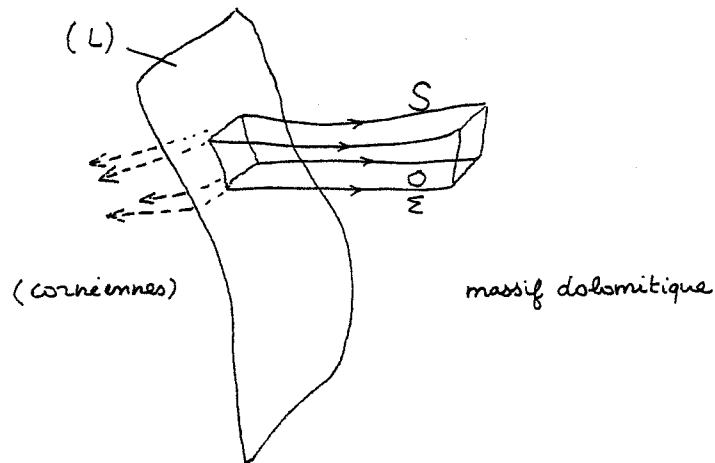
### 3 - SYSTEME D'ENSEMBLE

Nous intéressent à une série de transformations affectant un morceau de dolomie fixé dans l'espace ("il devient calcite + forstérite, puis pyroxène, puis grenat") nous avons donné la définition d'un système local.

Mais, si l'on parle du système de zones, on envisage un autre système : on embrasse d'un seul regard l'ensemble du massif dolomitique depuis la source jusqu'à l'infini.

Il convient de séparer les deux aspects du système pour éviter des confusions quant à ce qu'on dit de sa transformation.

Ainsi, de même que nous avons pris un élément de roche de quelques cm<sup>3</sup> autour d'un point, délimité par  $\Sigma$  et  $\Gamma$ , de même nous pouvons prendre pour système global un massif dolomitique semi infini, réduit à la phase solide, limité par des surfaces S et G généralisées, extensions de  $\Sigma$  et  $\Gamma$ . Pratiquement S peut-être une extension de  $\Sigma$  depuis une zone source d'un côté (discontinuité lithologique (L) dolomie-cornéennes par exemple) jusqu'à quelques dizaines de mètres de l'autre, s'appuyant sur une surface unité et limité par les tubes de courant du fluide.



#### 4 - CONDITIONS AUX LIMITES

C'est précisément sur le système d'ensemble que l'on se donne des conditions aux limites, notamment sur la source. A l'intérieur (au sens géométrique; car  $\Sigma$  est une portion de  $S$  en contact comme elle avec l'extérieur) l'"information" est véhiculée par le fluide compte tenu des échanges fluide-roche antérieurs et apporte une variation en fonction du temps des conditions aux limites portant sur le petit système  $\Sigma$ . L'étude du mouvement du fluide et des échanges doit permettre de prévoir cette variation.

Donnons quelques indications sur des conditions aux limites possibles :

- à  $t < 0$  un massif dolomitique limité par  $S$ ,  
baigné par un fluide en équilibre à la pression  $P_1$ ;  
les concentrations des éléments sont  $c_s$ .
- à  $t > 0$  un fluide à la pression  $P_2 > P_1$   
arrive le long de la surface source  $(L)$ ,  
et est défini par des concentrations  $c_f$  des éléments.

On peut considérer que les caractéristiques du fluide en  $P$  et  $c_f$  sont constantes au cours du temps (on peut aussi se les donner variables).

La définition complète ajouterait la distribution de  $T$  (et pour  $P$  les données tensorielles en tout point).

Remarquons qu'en toute rigueur  $(S)$  n'est pas définie pour  $t < 0$  (puisque'il n'y a pas mouvement de fluide). La dilution des fluides et le grand retard de la formation des skarns par rapport à leur mouvement font que, dans la pratique cela n'est pas gênant.

Nous ne nous étendons pas sur les conditions aux limites les plus générales. Il s'agira de discuter des simplifications à opérer (voir dans ce chapitre les paragraphes suivants et le dernier paragraphe consacré à l'hydrogéologie).

#### 5 - TRANSFORMATION DU SYSTEME

##### Déséquilibre

L'observation du système global aujourd'hui figé suggère comme on l'a dit l'idée d'une transformation par étapes, chaque zone se développant aux dépens de la précédente. C'est dire que les paramètres définissant le système (les  $c_j^S(x, y, z, t)$  bien sûr, mais peut-être aussi  $S$  etc...) varient en fonction du temps, ce qui est la négation de l'équilibre. On peut bien dire que le système d'ensemble est en déséquilibre.

Mais, pour un système local autour de  $P_0$ , après avoir été en équilibre apparemment avant l'arrivée du premier front puis en déséquilibre en une série d'étapes (variation des  $c_j^S$ ) on aboutit à une situation qui n'évolue plus par la suite : on semble avoir atteint une nouvelle situation d'équilibre; ainsi la grenatite peut avoir une dizaine de mètres d'épaisseur, les premières zones étant "rejetées" plus loin à

l'intérieur du massif. On peut dire ceci en toute rigueur si la composition du grenat ne varie plus (zones "internes" des grenatites) ce qui exige au moins la constance des paramètres du fluide source au cours du temps.

Ainsi quand on parle du "déséquilibre du système" c'est donc le système d'ensemble que l'on envisage, et non local, la vocation du système local pouvant être de revenir à une situation constante dans le temps, après une étape transitoire révélée par l'espace, le déséquilibre étant permanent pour l'ensemble.

### Hypothèse de l'équilibre thermodynamique local

Les paramètres d'état du système varient donc en fonction du temps : peut-on dans ce cas là appliquer les lois de la thermodynamique ? Nous pouvons penser que les vitesses d'évolution du système géologique envisagé ici ne sont pas extrêmes et continuer d'écrire des relations valables localement entre les variables thermodynamiques décrivant l'état d'un petit élément du système : l'équilibre thermodynamique local est réalisé (Glandsdorff et al. 1971).

Cette conditions est plus générale que l'hypothèse d'équilibre chimique local proposée par Korjinski (1970) pour les roches métasomatiques et de laquelle les géologues sont plus familiers.

Elle s'exprime par l'existence d'une relation entre l'entropie  $s$ , l'énergie  $e$ , le volume spécifique  $v$ , et les concentrations  $N_\gamma$  en éléments pour le système local, relation locale c'est-à-dire indépendante des dérivées des grandeurs par rapport à  $x$  ou  $t$ . Accompagnée des définitions de  $T$ ,  $P$  et  $\mu$ , elle conduit à la relation

$$T \delta S = \delta e + p \delta v - \sum_\gamma \mu_\gamma \delta N_\gamma \quad (R)$$

ou relation de Gibbs.

### Evolution du système

L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local avec notamment la relation (R) est la base de la thermodynamique des phénomènes irréversibles.

La méthode employée consiste à faire des bilans de masse (pour chaque constituant), de travail et d'énergie pour le sous système entouré par  $\Sigma$  (voir par exemple Fer (1971) p.111 et suiv.) et, à partir de (R), d'établir une expression de  $\delta S$  ou génération d'entropie (la variation d'entropie volumique n'est pas incompatible avec l'équilibre thermodynamique local). On aboutit ainsi à une expression de  $\delta S$  faisant apparaître explicitement ce que l'on appelle les différents facteurs d'irréversibilité.

Au total la variation d'entropie par unité de temps fait intervenir :

- un terme résultant de l'interaction du système avec l'extérieur

$$\frac{deS}{dt} = \int_\Sigma \frac{\psi - \sum_\alpha \mu_\alpha J_\alpha}{T} n dA$$

[  $\psi$  flux de chaleur,  $J_\alpha$  flux massiques,  $n$  normale à l'élément d'aire  $dA$  ]

- un terme provenant de phénomènes internes à  $\Sigma$

$$\frac{diS}{dt} = \int_D \rho \sigma d\pi \quad \text{avec} \quad \rho \sigma = \psi \text{grad} \frac{1}{T} + \sum_\alpha J_\alpha \left( \frac{F_\alpha}{T} - \text{grad} \frac{\mu_\alpha}{T} \right) + \sum \chi_\lambda \frac{A_\lambda}{T} + \frac{v_i^j}{T} \frac{\partial w^i}{\partial x^j}$$

où  $\rho$  est la masse volumique,  $\sigma$  l'entropie massique,  $d\pi$  l'élément de volume (l'intégrale est étendue au domaine  $D$  limité par  $\Sigma$ ). Par rapport aux expressions précédentes on a en plus les termes  $F_\alpha$  forces à distance, le terme portant sur les réactions chimiques  $\lambda$  (vitesse  $\chi_\lambda$ , affinité  $A_\lambda$ ) et le terme de viscosité ( $w_j$  vitesse,  $v_j^i$  tenseur de viscosité).

On postule alors que  $\sigma > 0$ , sans se prononcer sur les termes de la somme. Au total d'ailleurs,  $d_e S + d_i S$  peut-être négatif : l'entropie du système peut décroître, l'irréversibilité ne se traduisant pas par  $dS > 0$  pour le système ouvert (on le verra pour Costabonne). Les équations énergétiques résultent alors du postulat de couplages généralisés entre les différents flux et forces apparaissant dans la génération d'entropie :

$$\begin{aligned} \psi &= \psi \left( \text{grad } \frac{1}{T}, \frac{F_\alpha}{T}, -\text{grad } \frac{\mu_\alpha}{T}, \frac{A_\lambda}{T}, \frac{1}{T} \frac{\partial w_j^i}{\partial x^j} \right) \\ J_\alpha &= J_\alpha \left( \begin{array}{ccccc} " & " & " & " & " \end{array} \right) \\ \chi_\lambda &= \chi_\lambda \left( \begin{array}{ccccc} " & " & " & " & " \end{array} \right) \\ v_j^i &= v_j^i \left( \begin{array}{ccccc} " & " & " & " & " \end{array} \right) \end{aligned}$$

Avec les bilans sur  $\Sigma$  ces équations déterminent l'évolution du système. Cela s'applique à un système homogène. Pour plusieurs phases, il faut faire la décomposition du type précédent pour chaque phase (bilans sur les "interfaces" + équations énergétiques) et rajouter les équations énergétiques d'interface, qui se ramènent à  $\tilde{\chi}_\lambda = \tilde{\chi}_\lambda(A_\lambda)$  où  $\tilde{\chi}_\lambda$  représentent les vitesses de réactions superficielles.

Nous voyons donc que la résolution du problème général demande de faire intervenir divers phénomènes qui sont associés, notamment réactions chimiques de surface et de volume, diffusion, flux de chaleur...

Nous avons mis le fluide en dehors du système : l'irréversibilité de l'évolution du système n'est pas due au fait qu'il y a mouvement de fluide (viscosité, diffusion, etc...). Elle réside, pour la phase solide, principalement dans les transferts de masse, réactions chimiques, diffusion, comme on le verra. On atteint les limites de la représentation à propos de réactions chimiques qui se font pour certaines à la frontière solide-fluide. On peut inclure cette zone frontière au solide, ce qui n'est pas gênant.

L'étude du solide peut-être accompagnée parallèlement d'une étude sur le fluide, de l'autre côté de la frontière  $\Sigma$ . On peut faire à son propos des bilans énergétiques incluant les pertes de charge, la viscosité, les réactions chimiques, les transferts de masse etc... Mais ce qui nous reste aujourd'hui c'est bien le système solide à diverses étapes de transformation, d'où notre choix de système. On est de toute façon nécessairement conduit à étudier certaines caractéristiques de l'évolution du fluide (notamment hydrogéologiques et chimiques) : celui-ci est responsable en dernier lieu des transferts de masse et des variations dans le temps des conditions aux limites portant sur le système local.

## 6 - HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES

Nous pouvons faire un certain nombre d'hypothèses simplificatrices dans le cas qui nous intéresse.

### - Les gradients de $T$ sont négligeables

On peut considérer que, à l'échelle des quelques mètres sur lesquels on observe les skarns, il n'y a pas de grad  $T$  appréciable. S'il y a un gradient de  $T$  par conduction du fait du granite on peut remarquer que, outre le fait qu'il se ferait peu sentir à l'échelle envisagée, il aurait une certaine orientation dans l'espace et que les skarns se forment indépendamment d'elle : en effet ils suivent divers chenaux et discontinuités lithologiques et, dans le détail leur polarité est quelconque (elle peut-être opposée) par rapport à l'orientation du granite : leur formation ne peut-être à mettre en relation avec elle (ainsi les développements des skarns nord et sud à Costabonne, dans les dolomies ont des polarités opposées).

Mais il convient surtout de remarquer que la formation des skarns est beaucoup plus lente que celle du mouvement des fluides (rapport  $10^5$ , voir fin de chapitre) du fait de leur dilution. Ces mouvements peuvent effacer des gradients de température qui auraient pu exister sur quelques mètres à l'endroit où se forme les skarns (ils effacent aussi les effets éventuels endo ou exothermiques des réactions).

D'autre part, on peut considérer que les fluides arrivent dans un environnement chaud (métamorphisme de contact antérieur à la formation des skarns) et qu'en core à l'échelle envisagée, on n'a pas de refroidissement.

Cela n'empêche pas qu'il y ait des circuits convectifs en grand etc... mais cela fournit un mouvement à l'eau comme condition aux limites sans qu'un gradient de T soit à mettre en relation avec les phénomènes observés. Tout cela est une question d'échelle.

#### - Les déformations du solide sont négligeables

Nous avons dit qu'il y avait des gradients de pression dans le fluide - c'est bien ce qui permet son mouvement - et donc probablement un peu sur le solide. Mais là encore on peut considérer que c'est négligeable sur les quelques centimètres de notre système local. La compressibilité des minéraux étant faible cela ferait intervenir des termes d'ordre inférieur que l'on peut négliger. Nous négligeons aussi les effets dus aux variations de volume par variation de la porosité ce qui ne fait pas intervenir la variation du volume solide (mais le travail des forces de pesanteur etc... dans cette déformation, que l'on peut ignorer).

Ces deux simplifications supposent en tout cas que P et T n'ont pas varié sensiblement pendant le temps de la formation des skarns (en se restreignant au système primaire par exemple). Elles amènent des réductions dans les équations énergétiques écrites plus haut:

- suppression des termes en gradient  $\frac{1}{T}$ , en  $\frac{\partial w^i}{\partial x^j}$  (pas de déformation donc pas de gradient de vitesse de déformation).
- suppression des  $F_\alpha$  (forces à distance).

Il reste alors, pour  $\psi$  (flux de chaleur) et  $\eta$  (tenseur de viscosité) des effets croisés avec les autres forces (les effets directs étant flux de chaleur - gradient de température, viscosité - gradient de vitesse de déformation).

#### Séparation de certains couplages

Nous pourrions, à ce niveau, nous restreindre aux effets non croisés (il resterait alors la diffusion sous l'effet de gradient de potentiel d'une part et les réactions chimiques de l'autre, non couplées).

Mais nous voulons montrer comment, en toute rigueur, on peut éliminer certains couplages, et ce que cela entraîne alors sur la représentation du système. Nous avons en effet à l'esprit, d'une part la conjecture de Korjinski (appliquée à la métasomatose et aux skarns) admettant que l'on peut faire une hypothèse chimique (équilibre chimique local) indépendamment des autres phénomènes; et d'autre part le fait qu'il est possible de séparer rigoureusement certains couplages moyennant certaines hypothèses sur le milieu. Précisément pour un fluide isotrope (isotropie c'est-à-dire : on peut faire tourner les axes de référence par rapport à la matière sans devoir changer les coefficients intervenant dans les relations physiques), les équations énergétiques se séparent en deux groupes où les couplages ne sont plus généralisés. On a ainsi :

- le couplage flux de chaleur - flux de matière
- le couplage réaction chimique - viscosité

ce qui, avec les simplifications précédentes (suppression des termes en  $\frac{1}{T}$ ,  $F_\alpha$  et  $\frac{\partial w}{\partial x}$ ) s'écrit :

$$\begin{cases} \psi = \psi(-\text{grad } \frac{\mu_\alpha}{T}) \\ J_\alpha = J_\alpha(-\text{grad } \frac{\mu_\alpha}{T}) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \chi_\lambda = \chi_\lambda(\frac{A_\lambda}{T}) \\ v_j^i = v_j^i(\frac{A_\lambda}{T}) \end{cases}$$

Cette simplification n'est a priori pas applicable à la roche, ensemble anisotrope de minéraux eux mêmes anisotropes.

Mais en fait, comme on l'a remarqué à la fin de la section 1 on s'intéresse en général à une abstraction de la roche qui revient à se donner en un point sans dimensions toutes les concentrations, ce qui revient à supprimer les surfaces limitant les domaines et à se ramener à quelque chose d'isotrope.

Dans chaque volume élémentaire, à l'échelle où l'on définit les choses on peut considérer que l'on a la roche avec diverses phases, en contact avec le fluide en proportions purement scalaires.

Ceci correspond assez bien à la réalité géologique à une certaine échelle.

Dans ce cas là on est tenté d'appliquer pour la roche (devenue un ensemble isotrope) la séparation des couplages mentionnée plus haut dans le cas d'un fluide isotrope. C'est déjà une simplification considérable regroupant des phénomènes de caractère tensoriel différents (déjà signalée sous une forme réduite par Fonteilles, 1978).

Mais cela n'est valable que pour des systèmes de quelques centimètres cubes pour lesquels les moyennes sur les divers minéraux constitutifs et donc le caractère "isotrope" ont un sens. Il y a alors séparation en deux groupes des couplages ce qui, ajouté aux hypothèses simplificatrices mentionnées dans le paragraphe précédent (suppression du terme de viscosité pour les réactions chimiques) montre que l'on peut faire des hypothèses sur les réactions chimiques indépendamment des autres phénomènes, ce qui donne en quelque sorte une justification à l'hypothèse de Korjinski (1970). Ceci ne s'applique plus pour des systèmes de la taille des grains : l'on ne peut plus du tout négliger l'anisotropie du milieu. Or il convient de remarquer que, dans la métasomatose on atteint parfois les limites de cette représentation (veinules à zones millimétriques par exemple), et que pour l'étude de la création même des zones métasomatiques cela n'est probablement pas non plus adapté (ce point sera aussi abordé dans une section ultérieure).

### Effets croisés

Poursuivons les simplifications dans le cadre du modèle grossier isotrope. Dans la séparation telle que nous venons de la décrire, il ne reste que deux effets purs :

- la diffusion par gradient de potentiel chimique (avec couplage entre les éléments).
- les réactions chimiques (avec couplage interne entre elles).

Un pas de plus dans les simplifications revient à considérer les effets purs comme prépondérants par rapport aux effets croisés (nous ne reprenons pas en détail la justification) et il reste le terme de diffusion pour le 1er groupe:

$$J_\alpha = - \sum_{\beta=1}^{c-1} L_{\alpha\beta} \text{grad } \frac{\mu_\alpha - \mu_\beta}{T}$$

et la cinétique chimique pour le second :  $\chi_\lambda = \sum \lambda_{\lambda\mu} \frac{A_\mu}{T}$

(avec  $L_{\alpha\beta}$  et  $\lambda_{\lambda\mu}$  coefficients de couplage dans l'hypothèse linéaire).

On a donc au total diffusion dans le solide et réaction chimique. Mais le modèle isotrope suppose qu'en tout point on a contact entre le fluide (extérieur) et la roche : on n'a donc pas à considérer une diffusion dans le solide car celui-ci n'a pas d'épaisseur. Il nous reste donc la loi de cinétique chimique.

A propos de la diffusion, il convient de remarquer que la suppression précédente n'implique pas l'absence de diffusion dans le fluide sous l'effet des gradients du potentiel.

Mais on a mis le fluide à l'extérieur du système et il intervient comme conditions aux limites.

Dans notre système très simplifié l'irréversibilité interne est réduite à la réaction chimique tandis que l'irréversibilité externe est due aux transferts de matière, ce qu'il convient bien de souligner.

Au total, pour la génération d'entropie on aura

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{1}{T} \sum A_\lambda \frac{\partial \mathcal{F}_\lambda}{\partial t} \quad (>0)$$

et

$$\frac{d_e S}{dt} = - \frac{dn_j^i}{dt} S_j + \frac{dn_k^k}{dt} S_k$$

de signe quelconque.

En portant dans la première relation  $A_\lambda = - \frac{\partial G}{\partial \mathcal{F}_\lambda}$

il vient  $\frac{d_i S}{dt} = - \frac{1}{T} \sum \frac{\partial G}{\partial \mathcal{F}_\lambda} \frac{\partial \mathcal{F}_\lambda}{\partial t}$

ce qui après intégration sur les transformations à T constant donne

$$\Delta_i S = - \frac{\Delta G}{T} \quad \Delta G \text{ relatif aux réactions chimiques entre l'état initial et l'état final.}$$

Le  $\Delta_e S$  étant calculable sur ce qui est rentré et sorti...

Si les données minéralogiques permettent de calculer le  $\Delta S$  total (on le verra plus loin), on est moins à l'aise pour la décomposition car il s'agit de savoir sous quelle forme chimique on fait entrer et sortir les éléments et réagir : leurs entropies et énergies libre pouvant changer.

Au total la différence entre le  $\Delta S$  mesuré et le  $\Delta S$  calculé par  $\Delta_e S + \Delta_i S$  est un test du modèle simplifié et renvoie aux autres facteurs d'irréversibilité.

On peut calculer le changement entropique global à Costabonne :

1 cm<sup>3</sup> de dolomie → 0,58 cm<sup>3</sup> de grenatite (variation de volume à Ca constant) ou, au maximum, jusqu'à 1 cm<sup>3</sup> de grenatite;

A 800°K  $S_{\text{Dol}} = 84.21$  calories

$S_{\text{grossulaire}} = 156.07$  calories

avec les corrections volumiques :

$$S_{1\text{cm}^3 \text{ Dol}} = \frac{84.21}{64.34} = 1.3088 \quad (V_{\text{Molaire dolomie}} = 64.34)$$

$$S_{0.58\text{cm}^3 \text{ Grossulaire}} = \frac{156.07}{125.3} \times 0.58 = 0.72$$

ce qui donne  $\Delta S = 1.31 - 0.72 = 0.59$  calories

ce qui représente 40% de baisse entropique.

Si l'on aboutissait à 1 cm<sup>3</sup> de grenat, on aurait quand même  $\Delta S = 1.31 - 1.25 = 0.66$  soit 6% de baisse.



L'entropie du système a diminué du fait des échanges avec l'extérieur (on ne calcule pas les termes intervenant dans le  $\Delta S$ , ne sachant sous quelle forme les éléments traversent le système et interagissent).

A ce niveau de l'exposé, il nous apparaît utile de faire le point : nous avons montré en bref dans cette section 6 que l'on pouvait réduire le problème (en sous entendant derrière ce mot le problème de la formation des zones métasomatiques) à un problème "chimique" (réactions chimiques); et ce, pourvu que l'on se place à une certaine échelle (isotropie des roches) et en supprimant certains facteurs qui ne semblent pas jouer un rôle direct (gradient de température - déformations).

Cette réduction justifie dans une certaine mesure l'idée de Korjinski de faire une hypothèse chimique indépendamment des autres phénomènes; mais, comme on le verra, cet auteur va en fait plus loin, en considérant que l'équilibre chimique est partout réalisé, ce qui revient à supprimer l'effet chimique lui-même; le déséquilibre chimique, qui est pourtant une caractéristique majeure du phénomène est évacué en "dehors", en des fronts sans dimension où se concentrent les réactions. Ce modèle donne néanmoins une bonne description de la réalité : nous en parlerons dans les sections 7 à 10 en y apportant notre propre contribution.

Mais, pour l'explication plus physique de la zonation il faudra au moins en revenir aux phénomènes chimiques (section 11). Une description plus adéquate encore devra ultérieurement prendre en compte les autres phénomènes que nous laissons ici de côté.

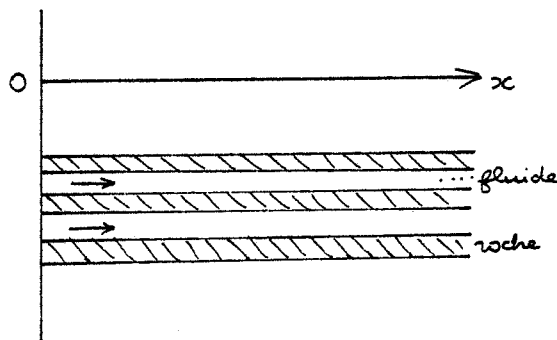
## 7 - LE MODELE DE KORJINSKI (1970)

Le modèle de Korjinski présenté en plusieurs fois à partir des années 50 et exposé dans l'ouvrage synthétique de 1970 (Theory of metasomatic zoning) rentre dans le cadre des considérations précédentes (simplifications du système); c'est-à-dire qu'il décrit les phénomènes à une certaine échelle. Il montre comment un système de zones métasomatiques peut se propager dans le temps et l'espace (c'est-à-dire : le système de zones s'entretient). Mais, à notre avis, il ne contient pas en lui-même la cause de l'existence des zones métasomatiques, cause qu'il faut chercher ailleurs :

Nous donnons quelques éléments de ce modèle. Nous renvoyons le lecteur à Korjinski (1970) ou Fonteilles (1978) pour plus de détails.

### Conditions aux limites- diffusion et percolation.

Si nous reprenons les termes utilisés dans ce travail, nous pouvons dire que Korjinski se donne des simplifications sur les conditions aux limites (cf. section 4), en se ramenant à un système à 1 dimension (axe des X) : on peut se représenter de façon volumique le système comme constitué de lamelles de roches sans épaisseur (disons épaisseur négligeable devant les trajets de diffusion dans le solide), le fluide étant en contact avec ces lamelles. On se ramène à l'étude d'une lamelle.



Pour ce qui se passe dans le fluide, Korjinski établit une distinction entre un modèle de percolation et un modèle de diffusion. Dans le premier cas le moteur de la migration des éléments (qui s'échangent entre la roche et le fluide) est un mouvement de fluide imposé de l'extérieur, par un gradient de pression par exemple. Il se fait à une vitesse  $v$  imposée, que Korjinski prend constante dans l'espace et le temps; nous discuterons dans la section 14 des formes possibles des lois  $v(x,t)$ .

Dans le second cas, les éléments sont mus par les gradients de potentiel dans un fluide immobile: c'est la diffusion. Les effets de diffusion pure ne peuvent pas conduire à des skarns d'épaisseur décimétrique comme on en observe à Costabonne et nous envisagerons ici le modèle de percolation; la diffusion peut jouer dans le détail dans les zones où le fluide est immobile ou perpendiculairement aux veines etc... En outre diffusion et percolation se distinguent par l'étude des compositions des minéraux à solution solide, ce que nous verrons pour grenats et pyroxènes à Costabonne.

#### Equilibre chimique local.

Considérant que les réactions chimiques sont rapides par rapport au mouvement des éléments, Korjinski considère qu'à l'échelle locale l'équilibre chimique est réalisé, tandis que les réactions chimiques sont réduites à des fronts sans dimension (que l'on suppose exister...) - ceci peut en principe s'exprimer par l'écriture de relations locales entre les concentrations des éléments dans le fluide, soient  $C_F$  et dans le solide, soient  $C_S$ .

On ne dispose pas de toutes les données permettant d'écrire de telles relations sur les concentrations mais, d'ores et déjà, les expressions en potentiels chimiques sont quantitativement possibles; l'hypothèse de l'équilibre chimique local permet de remonter aux conditions de formation des skarns (voir par exemple Burt 1968, 1972, Soler 1977).

Elle correspond sans doute assez bien à la réalité géologique pour un système de zones déjà établi, d'extension suffisante. Cette hypothèse peut être formulée malgré le déséquilibre d'ensemble, les transferts de masse etc... comme on l'a vu plus haut.

#### Bilan.

Associé à cette hypothèse d'équilibre chimique local et indépendamment d'elle, Korjinski établit, pour le transfert d'éléments entre une tranche de roche et le fluide, un bilan, compte tenu du mouvement du fluide transportant les éléments, à la vitesse qu'il se donne de l'extérieur (modèle de percolation).

Ce bilan exprime simplement que ce qui est perdu par le fluide est gagné par la roche et réciproquement. On a :

$$A \frac{dz}{dv} = \frac{dC_F^j}{dC_S^j}$$

reliant les variations  $dC_F$  et  $dC_S$  pour un élément  $j$  dans la roche et le fluide pour une épaisseur  $dz$  de roche, au volume  $dV$  de fluide ayant traversé une aire  $A$  (volume proportionnel, pour un temps  $dt$ , à la vitesse  $v$  du fluide).

#### Vitesse de propagation d'une composition.

Associant alors les relations d'équilibre liant les  $C_F$  aux  $C_S$  [qui peuvent en se restreignant à deux éléments échangés seulement, s'écrire sous la forme  $C_F = f(C_S)$  appelée isotherme] et à la relation de bilan, Korjinski établit la vitesse de propagation d'une composition  $C_S$  fixée, dans la colonne métasomatique.

En effet la donnée de  $C_S$  fixe  $\frac{dC_F}{dC_S}$  d'après les relations  $C_F = f(C_S)$  et donc aussi  $\frac{dz}{dv}$  d'après la relation de bilan; ce qui, par l'intermédiaire de la vitesse du fluide  $v$  et la porosité  $\omega$  ( $dv = A \omega v dt$ ,  $dv$  volume traversant  $A$  pendant  $dt$ ) fixe la vitesse  $\frac{dz}{dt}$  d'avancée de la composition  $C_S$ .

On voit par ce raisonnement que la vitesse la plus rapide correspond au rapport  $\frac{dc_F}{dc_S}$  ( $c_S$ ) le plus élevé. Ceci s'applique à deux classes de cas :

-a- il existe des discontinuités minéralogiques, correspondant à des  $\Delta C_S$  et donc aussi  $\Delta C_F$  finis (cette existence de discontinuités est une constatation extérieure au modèle - non déduite de lui - donnée par l'observation de la réalité) : en étendant alors le raisonnement précédent aux discontinuités  $\frac{\Delta C_F}{\Delta C_S}$  on voit que le système de zones peut se perpétuer si les divers fronts se suivent dans l'ordre des rapports  $\frac{\Delta C_F}{\Delta C_S}$  croissants.

-b- à l'intérieur de domaines de minéraux à solution solide la suite possible des compositions doit correspondre à des valeurs  $\frac{dc_F}{dc_S}$  croissantes; c'est dire que l'évolution de la tangente  $\frac{dc_F}{dc_S}$  à la courbe  $C_F = f(c_S)$ , soit la concavité de cette courbe, nous renseigne sur l'ordre cohérent des compositions : il se peut que des compositions particulières soient sautées : c'est là un caractère essentiel de la métasomatose de percolation (Korjinski, 1952).

La vision de l'avancée d'une colonne métasomatique, selon Korjinski, correspond ainsi à la variation des concentrations par marches d'escalier, les sauts se produisant sur de simples fronts, dans l'ordre des  $\frac{\Delta C_F}{\Delta C_S}$ ; le fluide traverse une zone sans réagir jusqu'au front suivant; les changements continus peuvent se faire pour certaines portions de composition des minéraux à solution solide.

## 8 - CONSEQUENCES - VARIANCE D'UN SYSTEME DE ZONES METASOMATIQUES (système d'ensemble)

Nous tirons ici des conséquences des équations précédentes, montrant à quelles contraintes un système de zones doit obéir, dans le cadre de la formulation d'équilibre.

Nous nous plaçons dans un espace à  $c$  constituants (ce sont les constituants que l'on voit s'échanger). Les relations d'équilibre entre phases demandent que l'on se donne a priori la variation possible, même limitée, de tous les constituants dans chaque phase (cf. Laffitte 1957 et aussi, sur ce point, et de façon plus générale Thomson 1959). Pour une roche de composition donnée, on suppose que l'hypothèse de l'équilibre nous permet d'établir des correspondances biunivoques entre les  $c_F$  et les  $c_S$  pour les différents constituants, ce qui, du point de vue dénombrement des relations nous permettra de nous placer sur un seul jeu de concentrations, les  $C_S$  par exemple (s'il n'y a pas d'équilibre ou s'il y a frottement chimique tout ce qui suit n'est pas valable). Une roche de composition fixée demande la donnée de  $C-I$  paramètres indépendants (ce sont les concentrations des éléments vérifiant la relation  $\sum c_i = 1$ ; si l'on se donnait aussi l'extension du système il faudrait se donner la valeur de la quantité absolue de chaque constituant, ce qui demanderait alors  $c$  relations).

Les degrés de liberté chimiques s'appliquent à un assemblage de phases de compositions et proportions non fixées : chaque phase n'impose qu'une relation (on ne donne pas la concentration de chaque constituant dans la phase); dans la pratique, tous les éléments ne sont pas sur le même plan, certains pouvant varier davantage que d'autres, pour des formes de courbe  $\mu(\text{concentration})$  différentes - Cela peut limiter certains degrés de liberté. La variance d'un tel assemblage est donnée par la règle de Gibbs  $v = c - \phi$ , où  $\phi$  est le nombre de phases (on rajoute habituellement les facteurs physiques). Pour Costabonne par exemple, la variance apparente pour les roches de composition non fixée "dolomie" ou "grenat" est égale à 6 (nombre de constituants du système : 7: CaO MgO SiO<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FeO Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 phase), c'est-à-dire que l'on peut se fixer arbitrairement de l'extérieur 6 concentrations dans le fluide sans que l'existence des phases ne soit menacée.

La règle des phases de Korjinski fait remarquer que, pour les systèmes ouverts, ce qui est le cas ici, (un fluide extérieur vient percoler la roche), la variance est probablement assez élevée (les concentrations dans le fluide à la source semblent a priori fixées précisément de l'extérieur) ce qui diminue le nombre des phases possibles d'après la relation  $\Phi = c - v$ .

En appelant  $m$  le nombre de constituants fixés de l'extérieur, ou constituants mobiles, il vient que  $\Phi \leq c - m$  (avec  $v \geq m$ ) ou encore, en appelant  $c - m = i$  (constituants inertes)  $\Phi \leq i$ . Nous donnons ces termes utilisés par Korjinski (1957).

Ceci s'accorde bien avec la tendance à la réduction du nombre de phases observée généralement dans le cas des skarns et roches métasomatiques.

Mais cette règle a le défaut comme nous le verrons plus loin, de laisser croire que le fluide peut "imposer toutes ses conditions", ignorant superbement la roche dans laquelle il pénètre.

Pour cette raison il nous est apparu qu'il fallait traiter le système de zones comme un tout (système d'ensemble tel que nous l'avons défini), pour accéder à une variance plus "extérieure" aux systèmes locaux, nous appuyant en cela sur le fait que les diverses roches en zonation ne sont pas indépendantes : précisément les relations aux fronts relient les différents assemblages les uns aux autres de façon symétrique (aux deux extrêmes : le fluide en équilibre avec la dernière zone d'une part, l'encaissant de l'autre), ce que nous allons développer ici.

#### Relations aux fronts.

Elle sont établies d'un point de vue purement mécaniste par un bilan sur les concentrations. Elles relient les concentrations en amont et en aval d'un front (ou de n'importe quel point) : l'occurrence à un même point d'un échange affectant les divers constituants exige que les variations soient reliées (relation à une même vitesse d'avancée) :

$$\left( \frac{\Delta c_F}{\Delta c_S} \right)_i = \left( \frac{\Delta c_F}{\Delta c_S} \right)_j = \dots = \left( \frac{\Delta c_F}{\Delta c_S} \right)_c$$

ce qui nous donne c-1 relations.

On doit considérer a priori les variations de tous les constituants. Si certains ne varient pas, les relations montrent que l'on doit alors avoir des rapports égaux à  $\frac{0}{0}$  (ce genre de relation interdit que l'un des deux  $\Delta c_F$  ou  $\Delta c_S$ , soit nul sans que l'autre le soit, ainsi par exemple, si le  $\text{CO}_2$  intervient dans les réactions, on ne peut logiquement le fixer arbitrairement de l'extérieur à une même valeur pour toutes les zones).

Ces c-1 relations relient sans degré de liberté possible, les définitions des roches de part et d'autre du front, données elles mêmes, pour une composition complètement fixée, par c-1 relations.

Cet aspect capital montre l'influence réciproque des deux milieux et nous demande un nouveau regard sur un système de zones métasomatiques. En effet, les c-1 relations se transportent de front à front (de point en point) et expriment le caractère lié des différentes zones, quels que soient d'ailleurs, il convient de le remarquer, le nombre de ces zones et leur définition du point de vue des phases : nous n'avons pas pris à ce niveau, sur ces facteurs (nous nous sommes placés du point de vue "roche" définie par les concentrations  $C_j^r$ ). Cette influence de l'encaissant apparaît à la reflexion assez logique : le fluide en équilibre avec une zone n'ignore pas l'encaissant situé plus loin : cette zone même avec laquelle il est en équilibre provient de la transformation de l'encaissant. Le caractère réciproque des influences peut aussi se faire sentir en disant : la roche s'avance dans le fluide et le transforme peu à peu (dans la mesure bien sûr où la roche constitue un "réservoir" suffisant non complètement transformé par le fluide et continuant de lui imposer certaines relations).

## Variance d'un système de zones métasomatiques.

La relation biunivoque entrée-sortie va entraîner, du point de vue de la règle des phases, que le nombre de liberté total du système est le même de chaque côté et qu'il n'est pas en tout cas égal à la somme des variances prises de part et d'autre par une application isolée de la règle des phases. Nous nous plaçons ici d'un point de vue plus global que précédemment en envisageant des assemblages de phases (sans se fixer ni leur composition, ni leurs proportions) tels qu'ils peuvent se rencontrer sur les distances métriques où se sont formés les zones, admettant que certaines conditions extérieures varient, (et sont responsables des valeurs particulières observées localement) sans que le nombre des phases ne change.

Si chaque zone  $z$  est représentée par un vecteur  $V_z$  de composantes  $c_j$ , en nombre  $c$  ( $c$  constituants), la variance du système de zones est la dimension du sous espace engendré par les  $V_z$ .

Si nous définissons chaque zone par son nombre de phase  $\phi_i$  ( $i$  variant sur le nombre des zones 1 à  $z$ ) la variance apparente de chaque zone est  $v_i = c - \phi_i$ .

La variance apparente totale est  $\sum (c - \phi_i)$  égale, pour  $z$  zones à  $cz - \phi$  ou  $\phi = \sum \phi_i$  est le nombre total de phases, chacune étant comptée autant de fois que de zones où elle est présente.

Mais il faut enlever à ce nombre, le nombre de relations imposées par les fronts égal à  $(z - 1)(c - 1)$  car pour  $z$  zones il y a  $z-1$  fronts et pour chaque front il y a  $c-1$  relations.

Et il faut d'autre part ne compter les phases qu'une seule fois, ce qui diminue le nombre  $cz - \phi$  calculé plus haut. En effet les relations imposées par la même phase dans deux zones  $z$  et  $z'$  différentes définissent le même sous espace dans les deux cas, les vecteurs  $V_z$  et  $V_{z'}$  étant certes différents : du point de vue dimension il ne faut pas compter cette relation deux fois.

Au total pour la variance globale  $v$  on a :

$$v = cz - \phi - (z-1)(c-1) = cz - \phi - cz + z + c - 1$$

qui donne

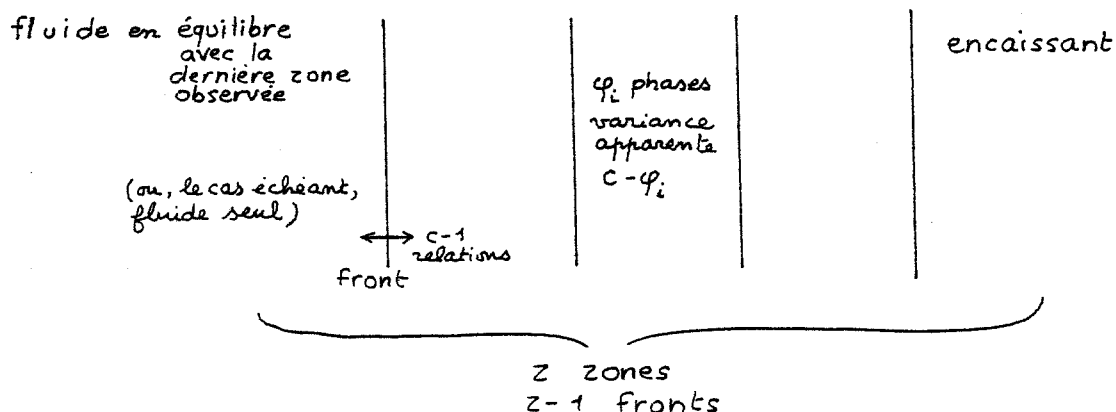
$$\underline{v = z + c - 1 - \phi}$$

La variance chimique d'un système de zones métasomatiques serait donc, dans le cadre des hypothèses faites, égale à  $z + c - 1 - \phi$  où  $z$  est le nombre de zones,  $c$  le nombre de constituants indépendants, et  $\phi$  le nombre de phases comptées une seule fois chacune.

La discussion avec M. Fonteilles nous a permis de donner cette loi sous forme générale. Nous nous sommes aperçus par la suite que Korjinski (1970) avait dénombré les relations aux fronts ( $c-1$  relations) sans en tirer les aspects développés ici (se préoccupant du nombre minimum de zones).

Nous allons établir des conséquences et applications de cette règle en supposant qu'elle est valable, ce qui pourra s'éprouver dans l'avenir.

Le schéma ci-dessous résume les problèmes



### Conséquences de $v = z + c - 1 - \phi$

a. Si l'on fait  $z = 1$  dans la relation précédente, on a bien  $v = c - \phi$  qui constitue la règle de Gibbs.

b. Il y a au moins autant de phases que de zones,

c'est-à-dire  $\phi \geq z$

Il vient alors  $v \leq c - 1$

exprimant ce que nous avons dit plus haut à savoir que la variance ne peut dépasser la valeur qu'elle a en un point, limitée pour l'existence d'une phase à  $c-1$ .

Notamment  $c-1 < 2$  ( $c-1$ ) qui serait la somme maximale des variances pour les zones extrêmes.

On ne peut donc se fixer de l'extérieur que  $c-1$  paramètres au maximum. C'est dire que, si l'on fait certaines hypothèses du côté de l'encaissant, on se restreint en nombre de degré de liberté, du côté de la source (nous illustrerons cet aspect).

Au maximum  $v = c-1$ , ce qui impose  $z = \phi$ .

Au minimum  $v = 0$ , ce qui conduit à  $\phi - z < c - 1$ , ce qui limite l'excès du nombre de phases au nombre de zones.

C. La règle énoncée s'applique à tout système partiel de  $z$  zones. Si l'on sait que toutes les zones y sont, c'est-à-dire que, au delà de la dernière zone il y a le fluide seul qui gagne aux dépens d'elle,

cela ne change rien, si l'on compte  $H_2O$  parmi les constituants (la phase fluide impose encore 1 relation).

d. Solutions solides.

Les variations de composition des solutions solides n'ont pas été considérées ici dans la mesure où ce sont des variations, importantes certes, ne changeant rien du point de vue du dénombrement des phases; dans le dénombrement des zones, l'on n'a pas à compter des compositions différentes pour un même minéral.

Nous ne poursuivons pas davantage la discussion générale sur la variance d'un système de zones, qui pourra être complétée et critiquée dans l'avenir.

Remarquons que nous n'avons pas accédé directement au nombre lui-même de zones, mais simplement au nombre  $z - \phi$  excès du nombre de phases au nombre de zones. Si les contraintes sur  $z - \phi$  sont respectées, on peut avoir un nombre de zones variables:

on voit notamment que, pour des zones monominérales, leur nombre est parfaitement indifférent à la variance et au nombre de constituants (si le nombre de ceux-ci a été choisi en tenant compte de tout le système bien sûr) : on peut en "rajouter" autant qu'on veut à la colonne métasomatique. C'est dire aussi que ce sont des raisons en dehors de ce cadre qui vont fixer l'existence et le nombre de telles zones.

#### e. remarques sur les facteurs physiques.

Nous n'avons pas précisé pourquoi ils n'interviennent pas dans le dénombrement de la variance du système de zones.

Avec 2 facteurs physiques (P, T) il y a, pour z zones, 2z degrés de liberté. Mais l'égalité à chaque front des pressions et températures de part et d'autre demande de soustraire 2 (z-1) relations et il reste bien au total 2 pour les facteurs physiques agissant sur l'ensemble.

## 9 - APPLICATIONS

Il convient d'observer que la variance ne nous donne qu'un nombre de degrés de liberté, sans savoir lesquels, la discussion géologique doit permettre, dans chaque cas particulier, d'en décider.

#### - Costabonne -

fluide - grenat - pyroxène - calcite + forstérite - dolomie.

$$z = 5 \quad \phi = 6 \quad c = 8 \quad (\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ MgO CaO FeO Fe}_2\text{O}_3 \text{ SiO}_2 \text{ CO}_2 \text{ H}_2\text{O})$$

le grenat étant la dernière zone.

$$v = c + z - \phi - 1 = 8 + 5 - 6 - 1 = 6$$

6 degrés de liberté que l'on peut "répartir" entre la source et l'encaissant.

Si par exemple on se fixe  $f\text{CO}_2$  dans l'encaissant, de façon extérieure au système, alors il reste 5 degrés du côté de la source.

On pense par exemple à  $\mu\text{SiO}_2 \quad \mu\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \mu\text{FeO} \quad \mu\text{Fe}_2\text{O}_3$

(ces éléments n'entrant pas dans la composition de l'encaissant, on peut penser au contraire que c'est la source qui les impose). Il reste par exemple une relation entre  $\mu\text{CaO} \quad \mu\text{MgO}$  et  $f\text{CO}_2$  par exemple.

Tout le reste est alors fixé par les valeurs précédentes et le système des zones :

- en particulier  $f\text{CO}_2$ ,  $\mu\text{CaO}$  et  $\mu\text{MgO}$  à la source, imposés par l'encaissant
- en particulier  $\mu\text{SiO}_2 \quad \mu\text{Al}_2\text{O}_3 \quad \mu\text{FeO} \quad \mu\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans l'encaissant en plus de  $\mu\text{CaO}$  et  $\mu\text{MgO}$  maintenant complètement déterminés. On voit alors que  $f\text{O}_2$  est fixé par les potentiels  $\mu\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\mu\text{FeO}$  et qu'il l'est dans tout le système de zones (en relation avec les teneurs  $\text{Fe}^{\text{II}}$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans la grenatite notamment).

Il y aurait sans doute d'autres façons de concevoir les degrés de liberté à répartir entre la source et l'encaissant.

Si l'on voulait se fixer  $f\text{O}_2$  de façon extérieure, à la fois à la source et l'encaissant, on aurait 1 degré de liberté de moins. On n'aurait plus de relation possible entre  $\mu\text{CO}_2 \quad \mu\text{CaO} \quad \mu\text{MgO}$  à la source par exemple; ou encore, on ne pourrait plus se donner qu'une relation entre  $\mu\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\mu\text{FeO}$  à la source, sans se donner leurs valeurs absolues; cela reste à discuter.

Cette approche montre que le fluide n'est pas quelconque et que, de façon symétrique, certaines concentrations (en  $\text{SiO}_2 \quad \text{Al}_2\text{O}_3 \dots$ ) dans l'encaissant sont fixées à des valeurs qui peuvent différer des valeurs initiales dans cet encaissant.

- Salau -

Zonation complète :

fluide - grenat - pyroxène - calcite - calcite + graphite

$$z = 5 \quad \phi = 5$$

$$c = 8 - 1 = 7 \quad (\text{Al, Fe}^2, \text{Fe}^3, \text{Ca, C, O, Si, H})$$

on est obligé de faire la distinction C-O à cause du graphite; il y a une relation entre  $\text{Fe}^2$ ,  $\text{Fe}^3$  et O ce qui donne 6 constituants indépendants.

$$v = c + z - \phi = 6$$

Si on se donne 1 degré de liberté dans l'encaissant (relation  $f\text{O}_2 - f\text{CO}_2$  dans le marbre graphitique) il reste 5 arbitraires du côté du fluide:

$\mu\text{Si}$   $\mu\text{Fe}^2$   $\mu\text{Fe}^3$   $\mu\text{Al}$  par exemple et une autre relation liant  $\mu\text{Ca}$   $\mu\text{O}$  et  $\mu\text{C}$ .

Alors tout le reste est déterminé,  $f\text{O}_2$  notamment dans tout le système de zones par les valeurs à la source et l'encaissant.

Ceci exprime assez simplement l'influence de l'encaissant, sans faire intervenir de mécanisme particulier, contrairement à ce que nous avons écrit dans le chapitre 4 (diffusion réductrice de l'hydrogène), dans une formulation que nous ne reprenons pas. Les relations aux fronts imposent les "décalages"  $\Delta C$  dont le niveau lui-même, en valeur absolue est fixé d'un côté ou de l'autre par l'encaissant ou la source.

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 bas niveau dans l'encaissant.

#### roches de départ polyminérales

Dans le cas de roches de départ polyminérales où un assemblage de  $\phi$  phases se réduit progressivement à 1 phase (avant la dissolution complète éventuelle) par transformation des phases les unes après les autres, on a :  $z = \phi$  et  $v = c - 1$  (la variance est maximale car il n'y a pas de phase nouvelle).

Les degrés de liberté du côté de l'encaissant diminuent d'autant les arbitraires sur le fluide. On pourra se rapporter à Pascal (1979) pour ce genre de colonne.

A Costabonne même les exemples pourront provenir de l'étude des schistes et des cornéennes <sup>(cf Pascal 1979)</sup> envisageant la transformation simultanée de schistes et cornéennes et de marbres de part et d'autre d'un contact guidant le fluide source, on peut être éventuellement amené à faire encore certaines restrictions sur la variance globale, si l'on considère que l'un et l'autre encaissants converge vers la même grenatite. Nous entreprendrons ces points dans l'avenir.

#### 10 - ISOTHERMES.

Nous restons dans le cadre des paragraphes précédents, c'est-à-dire concernant un système de zones déjà établi en train de se propager, avec équilibre local : nous avons indiqué que, dans la métasomatose de percolation, certaines compositions de minéraux à solution solide pouvaient-être sautées, bien que possibles dans les conditions régnantes. Sur ce point, les données fournies par les analyses des minéraux de Costabonne, pyroxènes et grenats (figures 5 et 6) donnent une belle illustration : elles montrent en effet des sauts de composition interrompant des branches à variation continue : les flèches indiquent le sens de l'évolution, mis en évidence par la distribution spatiale des échantillons, ou des analyses particulières montrant différentes compositions pour un même échantillon (voir chapitre 1).



L'existence isolée de compositions intermédiaires (par exemple entre G1 et G2) traduit sans doute l'existence de phénomènes de diffusion, dont l'importance est prépondérante dans les secteurs où le mouvement du fluide est beaucoup plus lent (perpendiculairement aux veines notamment). Les compositions correspondantes ont tendance à se faire dépasser par les suivantes ("self sharpening front" des chromatographes). Ces compositions intermédiaires existent dans les grenats mais non les pyroxènes; de même les grenats montrent des zonations, les pyroxènes non. Le phénomène de formation est probablement le même pour les deux minéraux mais il est probable que les vitesses de diffusion intracristalline soient plus lentes dans le grenat : il se rééquilibre plus lentement et montre, à un endroit donné, certains états antérieurs (actuellement blindés). Le saut de composition des pyroxènes est mieux marqué.

Kerrick (1977) a étudié de ce point de vue pyroxènes et grenats de skarns et conclut par la même raison (sauts de composition) à la métasomatose de percolation dans son cas, associée à de la diffusion locale donnant certaines particularités de composition des grenats.

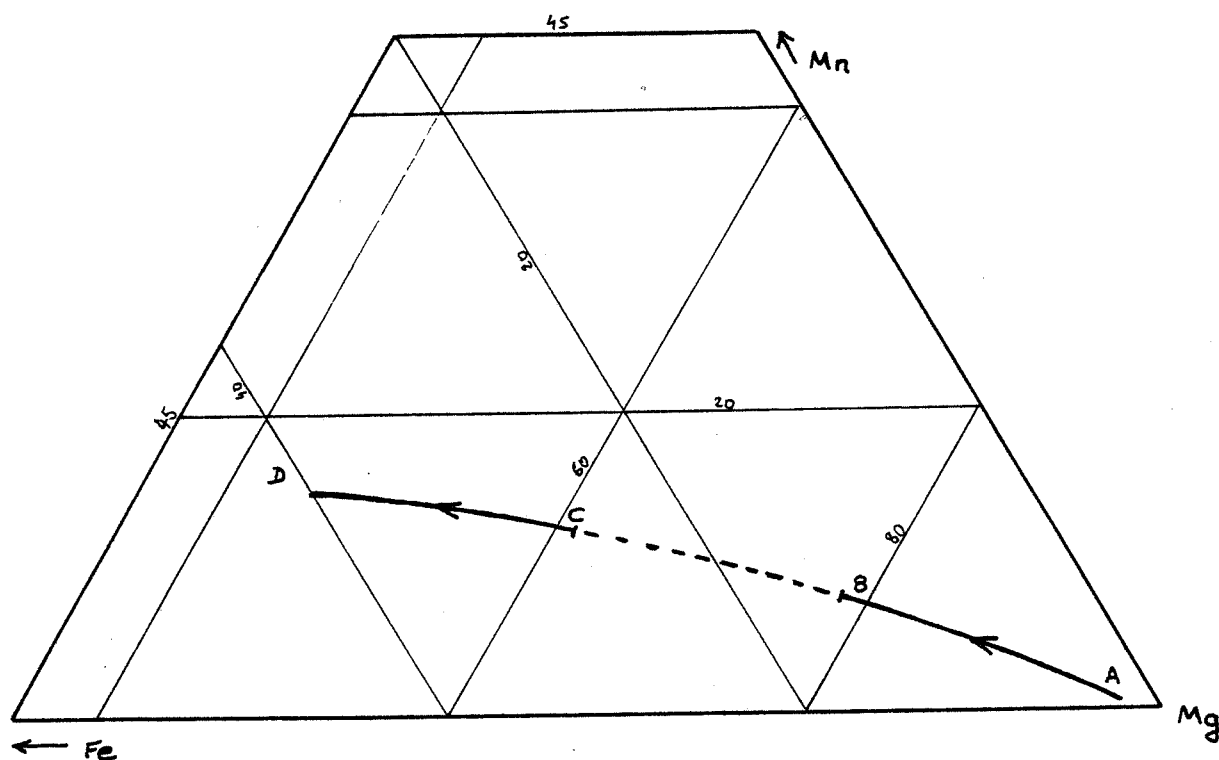
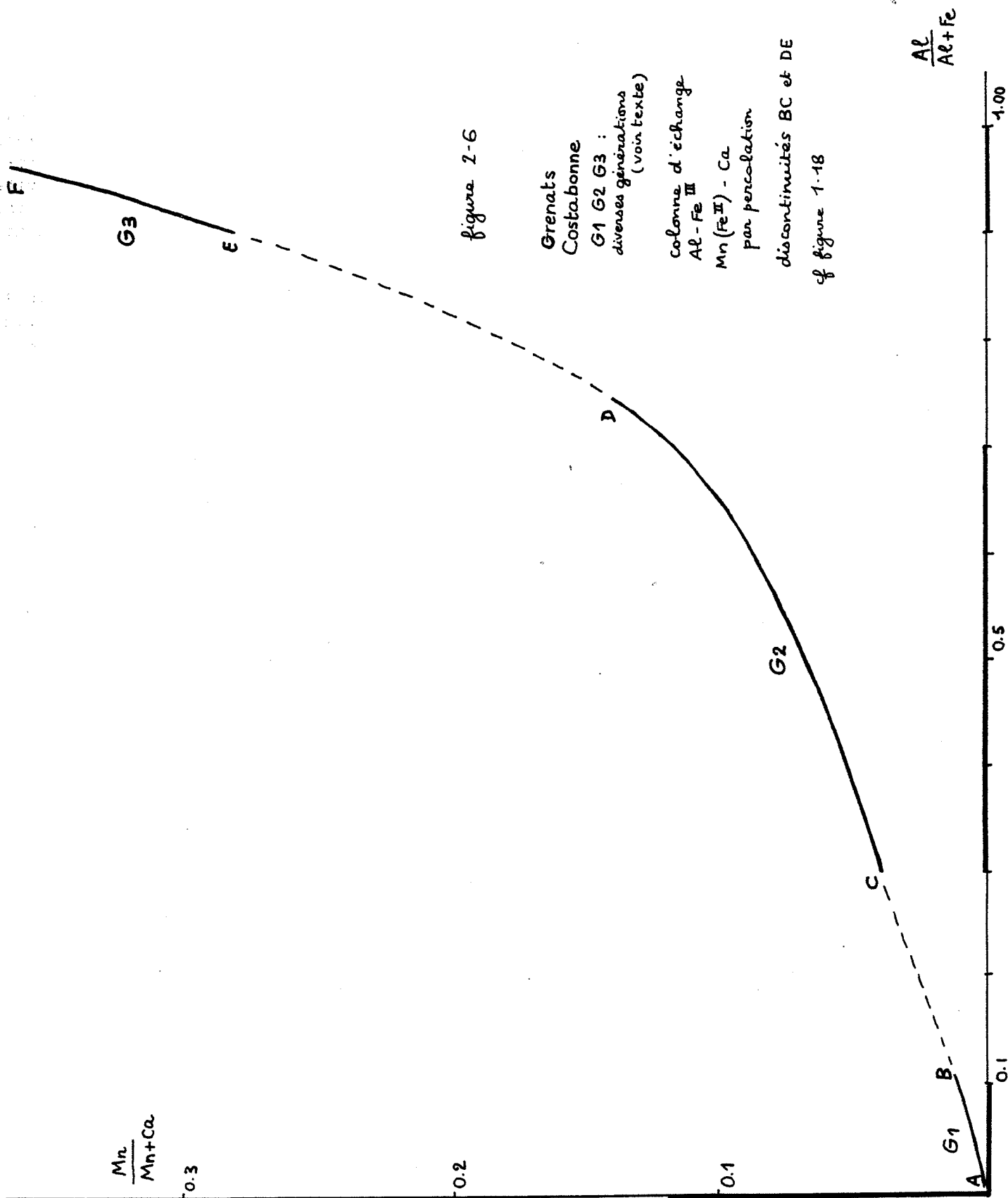


FIGURE 2-5

PYROXENES COSTABONNE

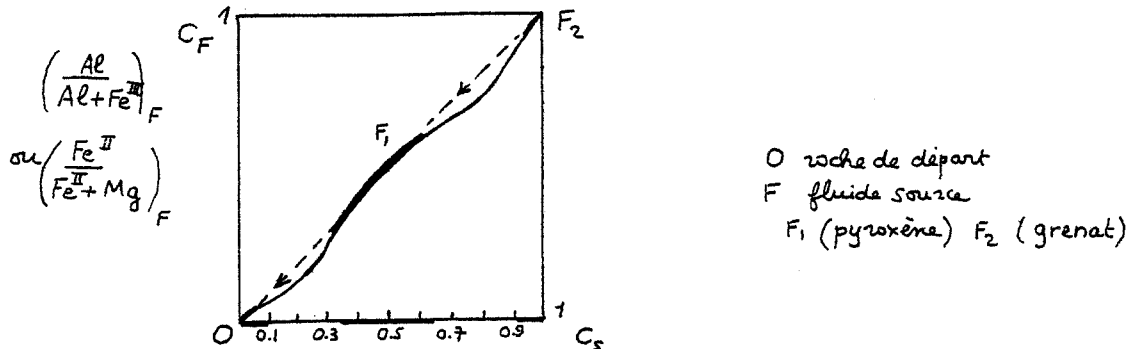
cf figure 1-10

colonne d'échange  
Mg - Fe - Mn  
A roche départ  
D roche arrivée  
- fluide source  
discontinuité BC



Si l'on fait l'hypothèse que la distribution des analyses est bien produite par la forme de l'isotherme on pourrait, pour les colonnes pyroxènes et grenats, en dessiner des formes possibles.

Ainsi il semble que les isothermes doivent avoir une forme du type de celle dessinée ci-dessous; avec pour les grenats : roche de départ : bas rapport  $Al/Al + Fe^{III}$  et fluide source haut rapport  $Al/Al + Fe^{III}$  et pour les pyroxènes roche de départ bas rapport  $Fe^{II}/Fe^{II} + Mg$  et fluide source haut rapport  $Fe^{II}/Fe^{II} + Mg$



donnant une variation continue autour des compositions intermédiaires (0.35 - 0.65) et des variations possibles mais limitées près des pôles (0-0.1 ou 0.9 - 1.0) plus limitées dans le cas des grenats que des pyroxènes.

Ces comportements s'observent aussi pour le manganèse dans le pyroxène et dans le grenat (dans ce cas saut majeur de  $\frac{Mn}{Mn + Ca}$  entre G2 et G3).

Il serait intéressant de voir si une telle forme est vraisemblable, compte tenu des données minéralogiques sur les solutions solides et de la connaissance des fluides.

S'agissant dans les deux cas de roches monominérales (grenatites et pyroxénites) l'équilibre chimique fluide-roche correspond à l'égalité des potentiels dans le fluide et le minéral pour tous les constituants  $i$ .

$$\mu_{\text{Fluide}}^i = \mu_{\text{Minéral}}^i$$

$$\Leftrightarrow \mu_{OF}^i + RT \log a_F^i = \mu_{OM}^i + RT \log a_M^i \quad (1)$$

en admettant que l'on puisse se restreindre à une loi ne faisant intervenir que l'activité du même constituant (cela est vrai dans un certain domaine).

On peut faire à ce niveau une approximation en considérant que les variations activité-concentration n'ont pas les mêmes comportements dans le fluide et la roche.

Ainsi dans le fluide, si l'on considère que les solutions sont assez diluées, sans grande variation des concentrations, on doit être assez près des lois linéaires du type  $a_F^i = \gamma^i C_F^i$  (2)

$\gamma^i$  ne variant pas beaucoup pour les variations de  $C_F^i$  intervenant.

Par contre dans le solide, pour une solution de substitution  $Fe^{II}-Mg$  ou  $Fe^{III}-Al$  comme dans pyroxènes et grenats, où les concentrations relatives varient de 0 à 1, on ne peut plus admettre des relations linéaires entre activité et concentration (l'approximation sur le fluide est au moins justifiée de façon relative à ce qui se passe dans le solide) : on a pour le solide des lois plus compliquées dérivant de modèles de solutions solides, que l'on peut écrire

$$a_M^i = f(C_M^i) \quad (3)$$

En portant (2) et (3) dans (1), il vient :

$$\mu_{OF}^i + RT \log \gamma^i C_F^i = \mu_{OM}^i + RT \log f(C_M^i)$$

ce qui donne une loi  $C_F^i = A f(C_M^i)$   
ou  $f$  est la fonction précédente

(relation activité-concentration dans le minéral)  
et  $A$  une constante positive dépendant de  $T$ :

$$A = 1/\gamma^i \exp\left(\frac{\mu_{OM}^i - \mu_{OF}^i}{RT}\right)$$

Ce raisonnement nous donne donc une loi  $C_F(C_S)$  semblable à l'isotherme cherché, et la concavité de la courbe qui nous intéresse pour les sauts de composition nous est donnée directement par celle de la loi  $a_M^i = f(c_s^i)$

C'est là une première approximation pouvant nous donner quelques indications. Dans l'avenir, on pourra étudier l'isotherme  $C_F(C_S)$  en partant de la relation (1) elle-même et en utilisant la connaissance des variations de concentration dans le fluide lui-même.

Nous avons à peine abordé cet aspect. Les quelques données brutes dont nous disposons (Ganguly (1976), Hensen et al (1975), Ganguly et al. (1974), Cressey et al. (1978), Oka et al. (1974) - nous donnons à titre d'information ces références, aimablement communiquées par B.J. Wood de Manchester), indiquent que les courbes  $a(c)$  pour grenat et pyroxène peuvent avoir la forme de la courbe  $C_F(C_S)$  donnée précédemment. Les pentes à l'origine sont plus proches de  $a = c^2$  pour les grenats (ou plus exactement  $a = x^2$  avec  $x$  fraction molaire dans l'espace de substitution).  $a = c$  pour les pyroxènes, peut-être responsables de la restriction plus grande pour les grenats que les pyroxènes des compositions voisines des pôles. Cela reste à travailler d'un point de vue quantitatif.

Un point qu'il faudrait aussi envisager est l'association des colonnes pyroxènes et grenat en une même surface, que l'on semble couper en des courbes différentes au stade primaire et à la reprise de celui-ci ; après la fracturation dans la phase primaire mise en évidence par les grenats, (voir chapitre 1) toute la suite ordonnée des compositions (incluant certains sauts) est reprise par une nouvelle suite ordonnée (incluant aussi des sauts) décalée un peu dans l'espace par rapport à la première (la fracturation amène brusquement un peu plus loin vers l'aval certaines compositions), sans être complètement identique à cette première (on a vu notamment que la première colonne était riche en  $Fe^{III}$  : andradite, peu de salite (?) ; tandis que la seconde est plus riche en Al et  $Fe^{II}$  : grossulaire et salite en plus du diopside). Ce peut être un point intéressant et donnant une extension à la notion d'isotherme pour le moment illustrée à 1 dimension.

## 11 - QUESTIONS SUR LE MODELE DE KORJINSKI.

Dans les sections 7 8 9 et 10, nous avons discuté de la cohérence du modèle proposé par Korjinski, montrant un ensemble de zones métasomatiques se maintenir dans l'espace (c'est-à-dire, si des discontinuités existent, et répondent à certaines conditions, elles guident les réactions mettant en jeu le fluide nouveau, qui s'équilibre par paliers avec les zones rencontrées en les faisant progresser). Nous avons observé une bonne correspondance de cette vision des choses avec les faits observés.

La description précédente supposait notamment l'équilibre réalisé à l'intérieur de chaque zone.

Dans cette section nous posons un certain nombre de questions montrant les limites de cette façon de voir, notamment du point de vue de l'explication de l'existence des zones elles-mêmes : cela peut nous renvoyer à des états antérieurs des roches qu'il est certes difficile d'imaginer mais que nous devons examiner.

Ces questions s'adressent à Korjinski ou à nous même, contestant ce que nous avons cru comprendre. Elles portent essentiellement sur le problème de l'existence des zones métasomatiques.

### a) ne pourrait-on pas former directement la dernière zone ?

En associant en effet les deux hypothèses : - le fluide source est en quantité illimitée et - l'équilibre chimique se réalise instantanément entre la roche et le fluide on pourrait être tenté de croire que, à l'arrivée du fluide dans l'encaissant, il se forme directement la dernière zone. C'est-à-dire par exemple, le grenat se forme directement aux dépens de la dolomie en une réaction qui correspond en gros à la somme des réactions individuelles des premiers fronts ; ou encore, pour un assemblage polycristallin au départ, quel qu'il soit, si l'on

considère que les transformations sont instantanées, elles le sont pour tous les minéraux également et conduisent directement à la dernière zone.

Du point de vue de la variance (sections 8 et 9), ce point de vue n'est pas gênant. Avec  $z = 2$  (encaissant d'une part, dernière zone d'autre part),

il vient  $v = c + z - \varphi - 1 = c + 1 - \varphi$

ce qui, pour  $v = 0$  donne  $\varphi = c + 1$  : comme le nombre de phases dans l'encaissant est limité à  $C$ , cela laisse 1 phase possible au moins pour la dernière zone (dans ce cas rien n'est imposé de l'extérieur); et pour  $v = c - 1$  au maximum, cela donne  $\varphi = 2$  : 1 phase dans l'encaissant, 1 phase dans la dernière zone.

b) les discontinuités entre zones sont-elles déduites des équations ?

Nous comprenons en effet le modèle de Korjinski de la façon suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{bilan infinitésimal } \left( \frac{dc_F}{dc_S} \right)_i = \left( \frac{dc_F}{dc_S} \right)_j = \dots \\ + \text{ équilibre local} \\ \text{relation } c_F = f(c_S) \\ + \text{ existence de discontinuités} \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} \text{les zones doivent se développer} \\ \text{dans l'ordre croissant des} \\ \frac{\Delta c_F}{\Delta c_S} \end{array}$$

c'est dire que l'existence de discontinuités n'est pas dérivée de l'association des équations de bilan et d'équilibre local (on pourrait sauter toutes les discontinuités d'un seul coup par équilibre local direct avec le fluide incident dans la dernière zone), mais elle est ajoutée à ces équations (comme venant de l'observation par exemple). Tout s'ordonne ensuite parfaitement (le système est "établi"; les fronts se suivent dans l'ordre des  $\Delta c_F / \Delta c_S$  etc...) mais l'existence elle-même des zones est incluse a priori et ne s'impose pas par le raisonnement lui-même.

c) à l'échelle "microscopique" des "début" du phénomène, la description en termes d'équilibre local n'est pas adaptée.

Lorsque le déséquilibre existe (sous forme de zones) il se propage, mais la somme des équilibres locaux ne peut expliquer comment s'est établie cette succession de zones.

Pour expliquer cela il faut reprendre une formulation complète incluant au moins la possibilité de déséquilibre chimique, et peut-être aussi les autres phénomènes que nous avons laissé de côté dans la section 6 (aspect anisotrope : surfaces et volumes; diffusion etc...).

hypothèses possibles pour la formation des zones.

Nous ne reprenons pas en détail au niveau du formalisme.

Nous discutons quelques hypothèses qui nous viennent à l'esprit ou qui proviennent de domaines d'application voisins :

a - origine cinétique ?

L'existence des zones pourrait-être expliquée par la cinétique : ainsi la vitesse correspondant à la réaction du premier front est plus rapide que celle correspondant au deuxième, et c'est lui qui s'avance le premier. Il faudrait ajouter que la cinétique ne doit avoir qu'un rôle initiateur car on doit aboutir rapidement à une situation malgré tout proche de l'équilibre local; il faudrait pour tester cette hypothèse analyser la cinétique possible des diverses réactions observées et établir le raccord rigoureux avec les équations de Korjinski (sur les vitesses respectives des fronts) une fois le système établi.

On peut se demander si, du point de vue textural, cet effet correspondrait à l'observation : on pourrait s'attendre à rencontrer en effet pour les débuts du phénomène, l'association au même endroit des divers minéraux possibles commençant à pousser simultanément (même si ils se séparent ensuite) ce qui n'est jamais observé.

b - diffusion ayant préalablement formé les zones ?

Une autre possibilité est d'imaginer la diffusion des éléments sans mouvement de fluide entre un milieu silicaté source et l'encaissant : les concentrations varient de façon continue, les zones s'expliquent par le passage des seuils correspondants à la stabilité des minéraux.

La percolation trouverait alors un système de zones tout prêt, qu'elle se contenterait d'élargir en supprimant éventuellement certaines compositions de solution solide (conformément aux relations sur les vitesses de propagation). Cette hypothèse est proposée par Burt (1972), Frantz et Weisbrod (1974). Cela peut sans doute exister localement, lorsque les roches voisines contiennent les éléments nécessaires pour fabriquer un tel système de zones, mais cela demanderait discussion, par exemple en ce qui concerne le fer pour former les skarnoïdes à partir des cornéennes calciques; et pour des skarns zonés d'épaisseur métrique se développant uniquement à l'intérieur des carbonates, à partir des veines, cela est plus difficilement imaginable. La diffusion seule à partir du fluide du centre de la veine ne pourrait expliquer des zones de taille importante : le renouvellement de fluide demande son mouvement et il est probable que la percolation télescope dans ce cas la diffusion du fait des différences de vitesse. Or ces veines montrent bien une zonation.

c - degré d'avancement de la réaction fluide source + roche

Helgeson (1968, 1970) explique quant à lui les zonations d'altération hydrothermale comme correspondant à différents avancements de la réaction encaissant + fluide de source;  $\xi$  (degré d'avancement) croît vers la source. Le lien  $\xi$  - espace (le modèle en fonction de  $\xi$  est établi en système fermé) correspond au fait que le mouvement du fluide étale dans l'espace des portions de système à des stades d'évolution différents.

Cette démarche (comme d'ailleurs celle proposée en a) repose sur des situations de déséquilibre au contraire de b. Dans le cas des skarns, à plus haute température que les roches étudiées par Helgeson, on doit aboutir assez rapidement à une situation proche de celle décrite par Korjinski (équilibre fluide roche : c'est-à-dire, à un endroit donné on ne peut pas en bloquant le mouvement du fluide et en attendant, obtenir des minéraux correspondant à  $\xi$  plus élevé). En système ouvert, remarque Helgeson, toute la suite des événements correspondant à la suite des  $\xi$  croissants peut ne pas être observée;

il nous semble que cette approche mérite d'être étudiée quantitativement dans le cas des skarns. Il y a sans doute une unification à faire entre ces phénomènes d'altération hydrothermale et la formation des skarns, phénomènes qui ne sont pas qualitativement différents même si les déséquilibres sont importants dans le 1er cas et sans doute faibles dans le second (indépendamment de cela nous avons remarqué dans le chapitre 1 la "continuité" entre la formation des skarns et les altérations).

Les zones observées dans l'altération météoriques procèdent aussi de phénomènes semblables (cf. Fouttac et al. (1977); les auteurs ont utilisé le modèle donné par Helgeson).

La modélisation de colonnes de réactions tenant compte du déséquilibre fluide - substrat a été aussi faite par les chimistes (cf. Helfferich 1962 ch.9 pour les colonnes d'échanges d'ions).

remarque sur la notion d'isotherme.

A la suite de ces réflexions nous voyons l'importance de considérations chimiques pour aller plus avant dans la compréhension des phénomènes, la pure vision mécaniste (bilan d'échange) étant descriptive mais non explicative. Cela nous amène à faire quelques remarques sur la notion d'isotherme telle qu'on l'a utilisée plus haut : il convient précisément de remarquer que l'isotherme n'exprime pas une propriété intrinsèque des minéraux se traduisant par une relation ( $C_F$ ,  $C_S$ ) une fois pour toute mais que ce n'est sans doute que la section d'une surface déformable sous les actions extérieures telles que celles qui peuvent gouverner les réactions chimiques (et pas seulement T).

Une simple écriture de bilan ne peut nous dire si l'échange auquel il correspond (et qui se traduit par une réaction chimique) est possible ou non. Une vision plus chimiste est nécessaire. Kerrick (1977) faisait cette remarque en notant qu'au niveau d'un bilan, on ne considère pas la forme sous laquelle on fait entrer et sortir les éléments et qui peut-être fondamentale (complexes etc...).

## 12 - OBSERVATIONS DE DESEQUILIBRES à COSTABONNE

Certaines observations de détail montrent l'existence probable de déséquilibres entre la roche et le fluide dans le système de zones établi, à Costabonne. Elles se traduisent par des transformations se faisant dans la masse de la roche et non en de simples fronts où le rééquilibrage serait instantané.

Ainsi les filonnets de calcite dans la dolomie en un chevelu (révélé par la coloration) nous font sentir les "début" de la transformation : ce n'est pas ici une roche biminérale ou calcite et dolomite coexistent en équilibre mais bien le début d'une transformation non achevée; la dolomie peut être blindée par la calcite réactionnelle et préservée dans sa masse par la lenteur de diffusion intracristalline, si le déséquilibre entre la solution et la roche reste faible (d'où faibles gradients de potentiel).

De même le passage pyroxène → grenat révèle à Costabonne un léger déséquilibre entre la roche et le fluide. Ce passage n'est pas réduit à un front mais s'étale sur toute une zone dans laquelle croissent des cristaux de grenat sans nucléation nouvelle (ce qui fait penser que le déséquilibre est limité; la probabilité de faire de nouveaux germes est faible et l'existence de germes (phénomènes de surface etc...) joue un rôle prépondérant; cf. Gruffat et Soustelle (1974), dans une étude thermodynamique de la formation des germes). Ce point est relativement original dans les skarns, tel que décrit dans la zonation.

Les zonations blindées dans les grenats traduisent aussi le défaut d'un rééquilibrage complet entre le fluide et la roche.

Bien sûr les déséquilibres sont plus importants dans les phases ultérieures à basse température (les pyroxènes ne sont jamais complètement rétrotransformés en amphibole) mais il convient de remarquer qu'ils existent à l'intérieur du système primaire zoné.

## 13 - LES REACTIONS CHIMIQUES à COSTABONNE

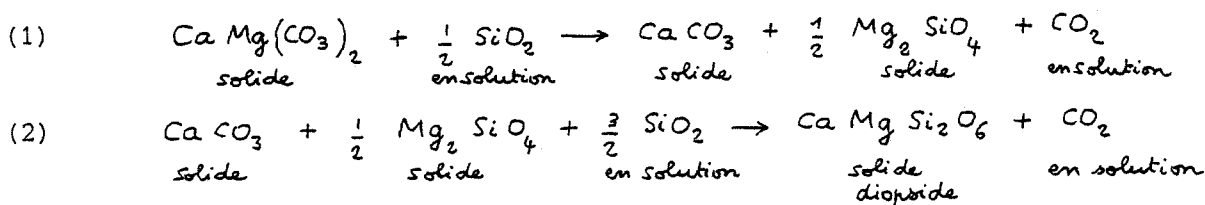
Nous donnons ici un inventaire de réactions observées illustrant le point de vue chimique des phénomènes et les échanges d'éléments, sans que l'écriture de ces réactions soit elle-même originale.

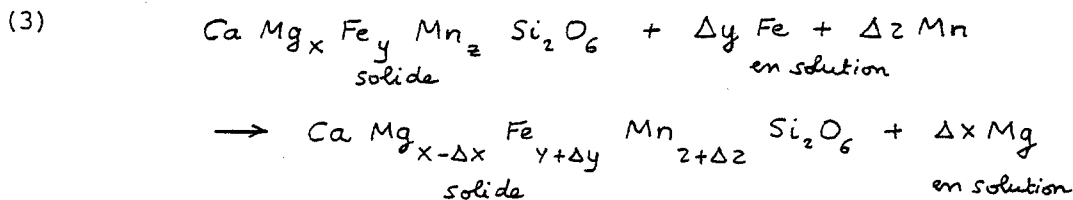
### Système primaire

Nous avons observé la suite de réactions :

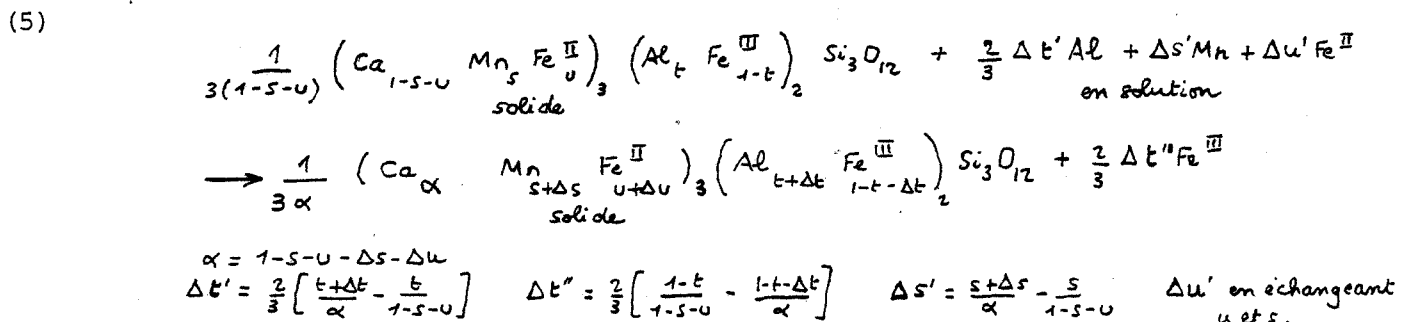
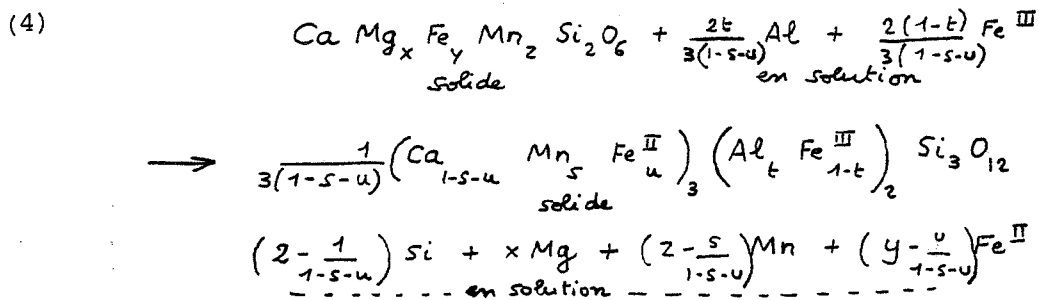
- (1) dolomie + fluide → calcite + forstérite
- (2) calcite + forstérite + fluide → clinopyroxène
- (3) clinopyroxène + fluide → clinopyroxène
- (4) clinopyroxène + fluide → grenat
- (5) grenat + fluide → grenat

Compte tenu des dosages des minéraux ces réactions peuvent s'équilibrer de la façon suivante, avec l'hypothèse Ca inerte (justifiée par la considération des analyses chimiques, voir au début de ce chapitre).





avec variations corrélées de  $x$ ,  $y$  et  $z$  en deux intervalles  
(cf. figure 5)  $[x+y+z = 1]$ .



avec variations corrélées de  $s$ ,  $t$  et  $u$  en trois intervalles  
(cf. figure 6)

### Commentaires

La réaction (1) peut se séparer en deux réactions :

- 1' dolomie + fluide  $\rightarrow$  calcite  
1'' calcite + fluide  $\rightarrow$  forstérite (+ calcite)

formant deux sous zones, une première à calcite, une seconde à forstérite.

(Pour 1') on peut penser à un effet de degré d'avancement : on peut obtenir la saturation en calcite plus tôt que celle de la forstérite (il se libère 2 moles de calcite pour 1 de forstérite) par l'action du même fluide siliceux comme en (1).

Pour (1'') on peut alors penser que l'on est plus proche de l'accomplissement de la réaction et que l'on peut former de la forstérite. Mais nous avons remarqué qu'on peut avoir parfois une zone monominérale sans calcite, séparée par un front net, alors qu'on pourrait s'attendre à une association "mélangée". D'autre part le mouvement du fluide devrait entraîner plus en aval le MgO libéré.

Si l'on considère que le fluide n'en apporte pas de nouveau en amont pour faire 1'', on est conduit à l'idée d'une diffusion en arrière de MgO, en quelque sorte pompé par la silice avec laquelle il fait de la forstérite.

Cette rétrodiffusion ayant tendance à séparer forstérite et calcite se produit en même temps que le phénomène d'ensemble se propage.

Elle produit une nuance d'amplitude centimétrique à peine dans le phénomène de percolation mais il semble bien là y avoir association des deux, à savoir diffusion et percolation.



Compte tenu des volumes molaires, la proportion 2 moles calcite - 1 mole forstérite donne en volume  $2 \times 36,9 \text{ cm}^3 / 43,79$ ; c'est-à-dire 0,60 FO pour 1 Ca, un peu plus de la moitié ; c'est approximativement ce qu'on observe dans les roches mixtes calcite - forstérite développés massivement dans les skarns intermédiaires.

Pour les réactions (3) (4) et (5) nous avons remarqué que leur régime avait pu varier entre les deux premières étapes de la phase primaire.

#### Altérations du système primaire.

Les réactions observés à ce stade sont notamment :

- (1) forstérite + fluide  $\rightarrow$  serpentine (+ magnétite)
- (2) forstérite + fluide  $\rightarrow$  talc
- (ou serpentine + fluide  $\rightarrow$  talc)
- (3) forstérite (+ diopside) + fluide  $\rightarrow$  trémolite
- (4) diopside + fluide  $\rightarrow$  trémolite (+ calcite)
- (5) salite + fluide  $\rightarrow$  actinote (+ calcite)

Nous ne détaillons pas ces réactions qui ne sont probablement pas à équilibrer à Ca constant, ce qui conduirait à des augmentations de volume très importantes (doublement par exemple pour la transformation pyroxène  $\rightarrow$  amphibole), mais peut-être plutôt à volume constant.

Elles restent incomplètes en général.

Elles mettent en jeu des apports de  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , libération de silice et de chaux pour pyroxène  $\rightarrow$  amphibole, chaux qui avec le  $\text{CO}_2$  apporté produit la calcite, tandis que la silice libérée peut-être utilisée dans les premières zones pour les transformations forstérite  $\rightarrow$  serpentine ou forstérite  $\rightarrow$  talc : cette deuxième réaction, pour des volumes semblables, correspond à davantage d'apport de  $\text{SiO}_2$  que la première.

La magnétite (peu abondante) peut apparaître en utilisant du fer sans doute présent en faible quantité dans la forstérite.

La dolomitisation hydrothermale observée dans la zone à calcite + forstérite peut se produire en utilisant du magnésium de la forstérite qui se serpentinise.

Remarquons que l'apport d'eau dans ces transformations peut rester très limité : avec un volume en gros constant, la transformation  $\text{Pyroxène} + 1 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2 \rightarrow 1 \text{ amphibole} + 3 \text{ calcite} + 2 \text{ SiO}_2$  correspond à 5% d'eau en volume par rapport au pyroxène. L'eau de porosité (porosité importante au stade primaire) peut parfois suffire.

Enfin, la baisse de pression le long du mouvement du fluide peut provoquer la précipitation de minéraux amenés à saturation, directement à partir du fluide, sans participer aux réactions avec la roche.

En effet, pour un minéral soluble proche de la saturation, un abaissement de pression accroît l'enthalpie libre molaire ( $\partial \bar{g} / \partial p = \bar{v} > 0$ ) et favorise la précipitation.

C'est ainsi que s'expliquent probablement la précipitation de quartz, calcite, sulfures, scheelite dans la phase hydrothermale (et de quartz dans la phase primaire).

Il peut aussi y avoir sulfuration des silicates, la pyrite utilisant le fer qu'ils contiennent.

La précipitation peut dépendre d'un effet de variation de paramètres chimiques. Ainsi, comme on le verra plus loin la précipitation très localisée de sphalérite en bordure des skarns clairs est sans doute à rattacher à une augmentation assez brutale de pH.

## 14 - INDICATIONS HYDROGÉOLOGIQUES.

### a. Introduction

Le mouvement du fluide, nous l'avons dit, assure la connexion de tous les systèmes locaux en un système d'ensemble, par les échanges fluide-roche.

Point n'est besoin, pour discuter des relations topologiques et de la minéralogie des skarns, de préciser les caractéristiques du mouvement du fluide. Dans le modèle de Korjinski, on se contente de prendre une vitesse  $v$  du fluide à un endroit, comme donnée extérieure.

Mais le fluide n'a pas toujours circulé : le phénomène d'ensemble a eu un début et une fin et les vitesses ne sont donc pas constantes au cours du temps.

Le modèle complet demanderait de faire intervenir les variations de porosité en relation avec les phénomènes de mise en solution et précipitation. Mais, sans arriver là, le simple modèle avec ses conditions aux limites, tel que nous l'avons présenté en 4, peut expliquer déjà la fin de la formation des skarns par exemple, ce que nous allons voir ici d'un point de vue semi quantitatif.

Remarquons que le modèle hydrogéologique permet d'accéder à la variable temps.

### b. Modèle

Une vitesse de fluide constante exigerait un gradient constant, ce qui requiert de maintenir simultanément à deux endroits donnés des charges constantes (ce calcul est fait dans Kerrik (1977) et nous en discuterons) : il faudrait maintenir par exemple à la source une pression voisine de la pression lithostatique et, quelques mètres plus loin dans le massif, une pression constante inférieure, par l'intermédiaire par exemple d'un grand chenal de sortie des fluides.

Mais les observations de terrain font plutôt penser à une sorte d'injection dans les terrains à partir d'une zone source, sans qu'il y ait particulièrement de chenal de sortie.

Nous pouvons alors prendre un modèle où la condition sur la pression basse n'est pas localisée; à la limite on peut prendre :

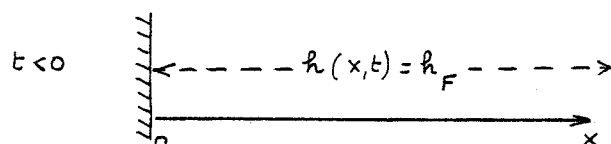
- à  $t < 0$  le massif entier est à une pression  $P_F$  inférieure à  $P_S$ , correspondant à une charge  $h_F$  et cela pour  $x$  de zéro à  $+\infty$ .
- à  $t \geq 0$  on se donne une charge  $h_S$  correspondant à  $P_S$  le long de  $x = 0$  seulement (source).

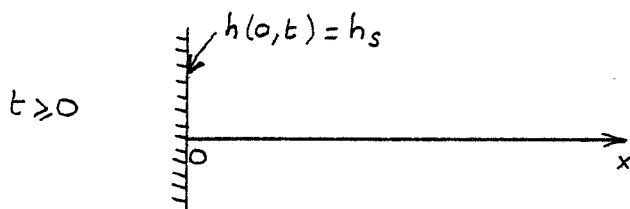
C'est là un modèle extrême indiquant des limites à ce qui se passe en réalité. En effet la formation des skarns se produit dans un contexte de métamorphisme de contact, métamorphisme à lui seul source d'eau permanente qu'il élève à une pression déjà importante. Le gradient de pression entre la source et l'encaissant pourrait, à  $t = 0$  même, être variable dans l'ensemble du massif en étant plus réduit déjà près de la source.

Cette restriction sur les pressions montre qu'il faudra utiliser le modèle pour  $t$  non près de zéro, en se plaçant au milieu d'une évolution plus lente montrant le remplacement progressif des fluides métamorphiques par les fluides magmatiques par exemple.

La vision d'une injection instantanée pourrait malgré tout se justifier du point de vue tectonique : le dépassement de seuils de rupture entraîne la fracturation qui permet au fluide de circuler.

### Conditions initiales et aux limites





### c. Résolution

On est dans le cas du massif semi infini avec variation brusque de charge (Marsily 1976) et la loi  $h(x,t)$  est alors donnée par :

$$h(x,t) = h_s - (h_s - h_F) \operatorname{erf}\left(x \sqrt{\frac{S_c}{4Kt}}\right)$$

solution de l'équation de diffusivité  $K \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = S_c \frac{\partial h}{\partial t}$  dans le cas particulier;

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad \operatorname{erf}(0) = 0$$

Et la vitesse sera donnée par  $v(x,t) = -K \frac{\partial h}{\partial x}$  (loi de Darcy)  
ce qui, en dérivant la relation  $h(x,t)$  donne :

$$v = K(h_s - h_F) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{S_c}{4Kt}} e^{-\frac{x^2 S_c}{4Kt}}$$

Nous détaillons les paramètres intervenant dans la loi de vitesse, en cherchant à obtenir des ordres de grandeur.

### Perméabilité

$$K = \frac{k \rho g}{\mu} \quad (\text{Marsily, 1976})$$

$$k = 10^{-6} \text{ ou } 10^{-7} \text{ darcy} \quad (\text{Kerrick 1977})$$

Villas et Norton (1977) estiment pour un contexte semblable la perméabilité de  $4 \cdot 10^{-9}$  à  $10^{-7}$ .

$$k = 10^{-6} \times 0.987 \cdot 10^{-12} \text{ en U.S.I.} \quad (\text{Marsily 1976}).$$

$$g = 9,81$$

Pour  $\rho$  on peut prendre la valeur à la pression moyenne de 1500 bars (voir ch.3)  
et  $T = 550^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 0.55 \text{ g/cm}^3 = 550 \text{ kg/m}^3$ .

Et  $\mu$ , viscosité :  $\mu = 8 \cdot 10^{-2} \text{ centipoise} \approx 8 \cdot 10^{-5} \text{ U.S.I.} \quad (\text{Kerrick, 1977})$

$$\text{On a alors pour } K : K = \frac{10^{-6} \cdot 0.987 \cdot 10^{-12} \cdot 550 \cdot 9,81}{8 \cdot 10^{-5}} \approx \underline{\underline{6.53 \cdot 10^{-11} \text{ m/sec}}}$$

Cette valeur est très faible et provient de la très faible perméabilité intrinsèque  $k$  du calcaire, qui est probablement une perméabilité d'interstices : avec un milieu fissuré il serait vraisemblable de multiplier cette valeur par 100 ou 1000 (E. Ledoux, comm.pers.). Cette existence de fissures est bien attestée par la réalité.

#### Emmagasinement spécifique $S_c$

$$S_c = \rho \omega g \left( \beta_1 + \frac{\alpha}{\omega} \right)$$

avec  $\omega$  porosité =  $10^{-2}$  (Kerrik 1977)

et  $\alpha$  coefficient de compressibilité spécifique du milieu poreux  
 $\beta_1$  " " " " " de l'eau

$$\beta_1 = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} \quad \text{par définition}$$

les tables (Kennedy et Holser dans Clark 1966) donnent à 550°C, le volume massique  $u$  de l'eau en fonction de  $P$ .

$\Delta\rho = 200$  pour  $\Delta P = 1 \text{ kb} \approx 10^8 \text{ kg/m}^2$  autour de  $\rho = 550$ , sur 1-2 kb.

$$\beta_1 = \frac{200}{550 \cdot 10^8} = 3.6 \cdot 10^{-9} ; \text{ c'est là un ordre de grandeur.}$$

$$\alpha = \frac{3(1-2\sigma)}{E} \quad \text{avec } E \text{ module d'Young}$$

$\sigma$  coefficient de Poisson (Marsily 1976)

On pourra prendre  $\sigma = 0.25$

$$E = 0.5 \cdot 10^6 \text{ b} = 0.5 \cdot 10^{11} \text{ u.s.I}$$

(d'après Clark, 1966, pour calcaire-dolomie).

$$\text{D'où } \alpha = \frac{3(1-0.5)}{0.5 \cdot 10^{11}} = 3 \cdot 10^{-11}$$

Et la diffusivité  $\frac{K}{S_c}$  est :

$$\frac{K}{S_c} = \frac{6.53 \cdot 10^{-11}}{550 \cdot 10^{-3} \cdot 9.81 \left( 3.6 \cdot 10^{-9} + \frac{3 \cdot 10^{-11}}{10^{-2}} \right)} = 3.6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\text{et } \sqrt{\frac{S_c}{4K}} = 26.35$$

La loi de charge est alors  $h(x, t) = h_s - (h_s - h_F) \operatorname{erf} \left( 26.4 \frac{x}{\sqrt{t}} \right)$

la loi de vitesse est alors :

$$v = 6.53 \cdot 10^{-11} \frac{2}{\sqrt{\pi}} 26.35 \frac{\Delta h}{\sqrt{t}} e^{-694 \frac{x^2}{t}}$$

$$v = 2 \cdot 10^{-9} \frac{\Delta h}{\sqrt{t}} e^{-694 \frac{x^2}{t}}$$

pour un  $\Delta p$  de 1 kb ( $P_S - P_F$ )  
la variation de charge est  $\frac{\Delta p}{\rho g}$  dont un ordre de grandeur est

$$\frac{10^3 \times 10^5}{10 \times 550} \approx 2 \cdot 10^4$$

ce qui donnerait alors  $v = 4 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\sqrt{t}} e^{-694 \frac{x^2}{t}}$

#### d. Relation entre la vitesse d'un front et celle du fluide

Nous prenons ici les considérations de Kerrick (1977) en estimant le rapport des quantités de silice dans le fluide et la roche pour la fabrication de grossulaire seul (à partir de la dolomie, dépourvue de silice). On sait que l'on peut se restreindre à 1 seul élément échangé, avec :

- une concentration de  $\text{SiO}_2$  dans le fluide source de 1% en poids (cette valeur nous paraît importante : elle vaut peut-être de l'ordre de 0.5% d'après les extrapolations des résultats de Kennedy (1950), ce qui avec  $\rho$  fluide donne  $0.55 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$ ;

- pour le grossulaire la concentration de silice de :

$$\frac{3 \times 60.85}{125.30} = 1.44 \text{ g/cm}^3$$

( $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{SiO}_3 \text{O}_{12}$  donne 3  $\text{SiO}_2$ ; la masse molaire de  $\text{SiO}_2$  vaut 60.85g;

le volume molaire du grossulaire est 125.30  $\text{cm}^3$ )

Si l'on considère que toute la silice du fluide est utilisée pour la formation de grossulaire, la silice perdue pendant le temps  $dt$  par le fluide traversant une section  $A$  du front est :

$$m_1 = A v dt \cdot 0.55 \cdot 10^{-2} \times \text{porosité} \quad (1)$$

où  $v$  est la vitesse du fluide;

La quantité gagnée par le grossulaire est  $m_2 = A v' dt \times 1.44$  (2)  
où  $v'$  est la vitesse d'avancée du front du grossulaire.

En écrivant que  $m_1 = m_2$ , on a :

$$v' = v \frac{0.55 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-2}}{1.44} \quad (\text{avec } 10^{-2} \text{ de porosité})$$

$$\text{soit } v' = v \times 3.82 \cdot 10^{-5}$$

Il y a donc environ un facteur  $10^5$  entre la vitesse d'avancée du fluide et celle de formation du skarn. Ce facteur peut-être divisé par 10 pour une porosité dix fois plus forte, ce qui est vraisemblable (voir section 2).

#### e. Longueur de skarn formé

La longueur de skarn formé est  $L(t) = \int_0^t v' dt$   
avec  $v'$  donnée par la relation précédente.

on voit que pour  $t$  suffisamment grand ( $t$  est en secondes dans la formule), on a une loi en  $\frac{1}{\sqrt{t}}$  indépendante de  $x$  ( $x$  pas trop grand).

Remarquons que c'est la même forme qui est donnée par Penkovskii dans un article russe non regardé en détail (calcul de colonnes métasomatiques);

la vitesse  $v$  tend vers zéro pour  $t \rightarrow \infty$

tandis que, pour  $L$ , longueur formée, l'intégration donne

$$L = 4 \cdot 10^{-5} \times 3.82 \cdot 10^{-5} \times 2 \times t^{1/2};$$

le skarn se forme vite au début, puis de plus en plus lentement

$$L = 3 \cdot 10^{-9} t^{1/2}$$

ce qui donne par exemple :

$t(\text{an})$	1	100	1000	10 000	100 000
$L(\text{m})$	$1.73 \cdot 10^{-5}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$	$0.55 \cdot 10^{-3}$	$1.73 \cdot 10^{-3}$	$0.55 \cdot 10^{-2}$

#### f. Commentaires

Les valeurs sont beaucoup moins optimistes que celles données par Kerrick (1977) : à peine 1 cm de skarn en 100 000 ans. Mais les deux approches sont différentes : Kerrick s'est donné un gradient constant et élevé, sur une petite distance, avec une perméabilité assez faible; nous nous sommes quant à nous donnés un gradient très faible en régime normal, puisque la condition est imposée entre la source et l'infini ; à l'échelle du massif la perméabilité est probablement plus grande que celle que nous avons prise : nous avons remarqué que l'existence de fissures pouvait probablement multiplier  $K$  par 100 ou 1000; de même, la porosité prise peut-être multipliée par 10 : on peut alors atteindre 5 m de skarn en 100 000 ans et ce résultat est comparable à ceux de l'auteur cité. Mais il convient de remarquer que la loi de vitesse reste différente : dans notre modèle la vitesse de formation n'est pas constante et tend vers zéro (loi en  $\frac{1}{\sqrt{t}}$ ); ceci est peut-être plus proche de la réalité

et montre que le phénomène peut se bloquer sans faire intervenir de cause extérieure particulière, et indépendamment des changements de porosité etc...

La loi de la longueur formée, <sup>est</sup> en  $\sqrt{t}$ , comme celle de la diffusion, et non en  $t$ . A la limite on voit que la diffusion sans mouvement de fluide peut se faire sentir de façon sensible pour les plus faibles vitesses de percolation.

Ces résultats demandent, sans doute, de nuancer les conditions aux limites telles qu'elles sont présentées dans le modèle de métasomatose de percolation de Korijinski.

E. Ledoux de l'Ecole des Mines de Paris a relu cette partie. Nous avons essayé de tenir compte de ses remarques.



CHAPITRE 3

INDICATIONS THERMOCHEMIQUES

GEOCHIMIE ISOTOPIQUE (s, c, o)





## 1 - INDICATIONS THERMOCHIMIQUES

Nous donnons ici quelques indications sur les valeurs de paramètres comme  $T$   $P_F$   $P_S$   $fO_2$   $fS_2$   $X_{CO_2}$   $pH$  dans le système primaire et lors de son altération.

Ces valeurs sont reportées sur les figures 1 et 2; les renvois (chiffres entre parenthèses) désignent un paragraphe du texte justifiant brièvement la valeur indiquée.

Nous n'avons pas mené une discussion complète de ces questions : nous nous contentons de tirer les indications de la bibliographie; quelques calculs faits en complément, ne sont pas reportés.

Certaines des valeurs présentées ici sont tirées d'analyses faites spécifiquement sur Costabonne (analyses minéralogiques et isotopiques des sulfures, voir annexe; mesures sur inclusions fluides).

Les données tirées de la bibliographie fournissent des limites supérieures ou inférieures des domaines de stabilité des minéraux, qui peuvent probablement élargir notablement les domaines réels : ainsi la limitation du domaine du pyroxène par l'assemblage pyroxène + calcite + quartz ne doit pas faire oublier que, dans la phase primaire, le pyroxène se développe lui-même en détruisant la calcite; ensuite c'est un peu le phénomène inverse que l'on observe : destruction des silicates pour former la calcite.

La détermination des paramètres suppose l'hypothèse de l'équilibre chimique roche  $\rightleftharpoons$  fluide qui doit être considéré isolément pour chaque zone, d'où la disposition des figures, comme on l'a vu plus haut : on ne peut donner a priori de valeurs des paramètres tels que  $fO_2$   $fS_2$   $f_{CO_2}$   $pH$  valables pour tout le gisement. D'ailleurs on verra que ces paramètres montrent bien des variations.

Les valeurs obtenues paraissent suffisantes pour fixer un cadre quantitatif que l'on utilisera pour l'interprétation des données isotopiques, dans la section 2.

Les fourchettes de valeurs pour les fugacités correspondent aux limites de l'intervalle de température choisi (plus forte valeur pour la température la plus élevée).

### a) Sources des données - système primaire (figure 1)

#### 1 $P_S = 1,5 - 2$ kb

- la pression pour ramener les données thermométriques fournies par les inclusions fluides dans l'intervalle probable de température pour la phase d'altération est de 1.7 - 2 kb (voir section 3).

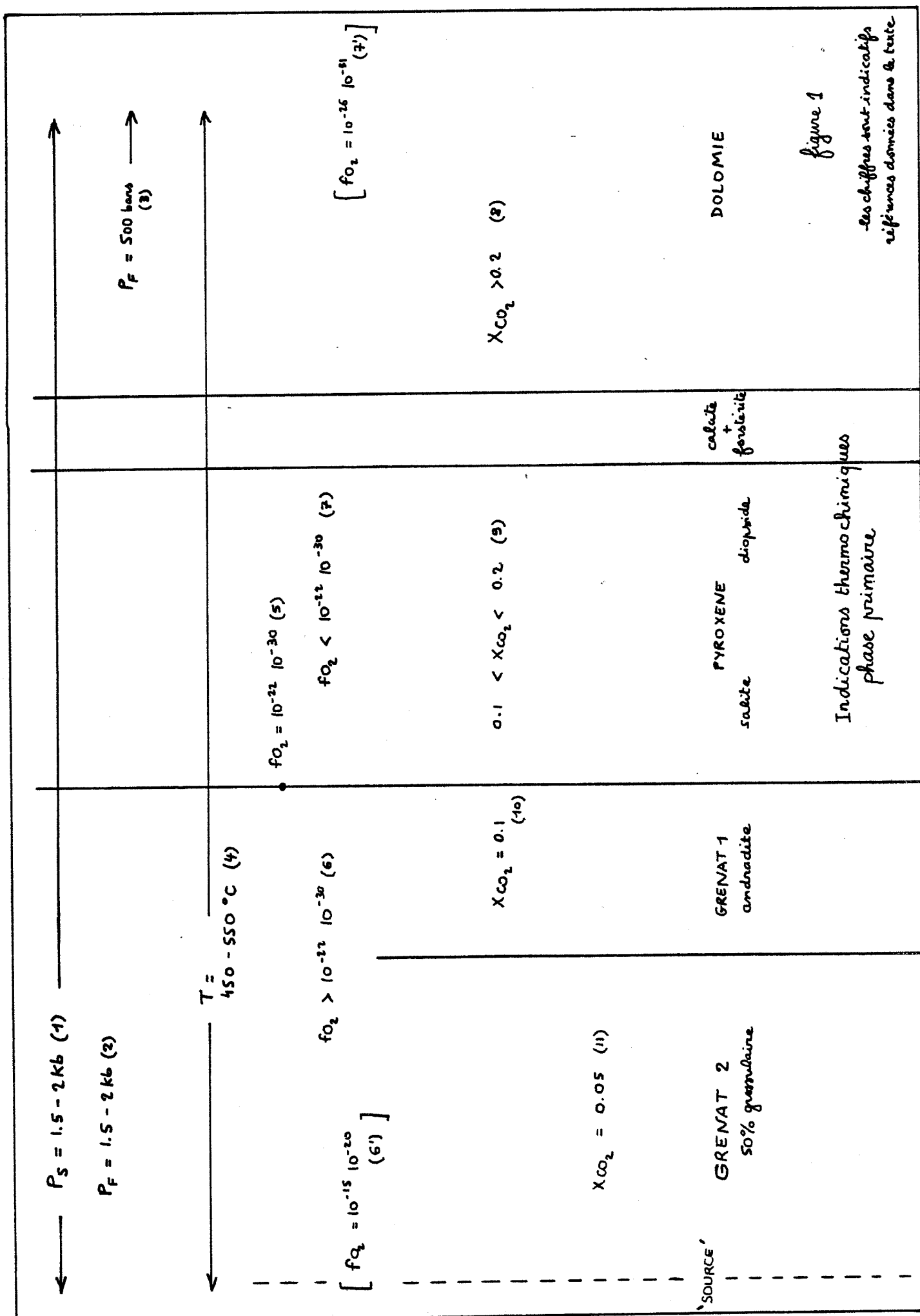
- les estimations grossières faites à partir du recouvrement sédimentaire donnent  $P_S$  dans l'intervalle 1.4 - 2.8 kb (chapitre 1).

#### 2 $P_F = 1.5 - 2$ kb à la source

- on suppose qu'à la source la pression fluide est égale à la pression lithostatique ( $C_f 1$ ) : elle est capable d'ouvrir et maintenir ouvertes des fractures dans la roche.

#### 3 $P_F = 600-750$ bars "plus loin" dans le massif

- c'est la valeur de la pression hydrostatique correspondant à  $P_S$  donné plus haut. On ne sait pas à quelle distance cette valeur est atteinte. Au voisinage des skarns, on reste sans doute proche de  $P_S$ ; ce paramètre n'a ainsi pas de valeur pour l'interprétation directe de la minéralogie des skarns mais peut intervenir dans les modèles hydrogéologiques (voir chapitre 2, section 14).



4)  $T = 450 - 550^{\circ}\text{C}$ 

- stabilité de la forstérite :  $T > 430^{\circ}\text{C}$  (Bowen et al. 1949)
- stabilité du grossulaire à 2 kb :  $T < 630^{\circ}\text{C}$  (Storre 1970)
- $450-550^{\circ}\text{C}$ , données isotopiques sur skarns semblables (Taylor et al. 1977).

5)  $f\text{O}_2 = 10^{-22} - 10^{-30}$  au contact grenat-pyroxène

- on sait en effet que l'on est là proche de l'équilibre (cf. ch. 1 et 2)

Le grenat est quasi andraditique au contact ;

Pour  $T = 450 - 550^{\circ}\text{C}$  et  $P_F = 2 \text{ kb}$

l'équilibre hédénbergite - andradite donne  $f\text{O}_2 = 10^{-22} - 10^{-30}$  (Gustafson 1974).

On est en dessus de cette valeur dans la zone à grenat et au dessous dans la zone à pyroxène.

6)  $f\text{O}_2 > 10^{-22} - 10^{-30}$  dans le grenat 1

- d'après l'auteur précédent

6')

- le fluide est peut-être encore plus oxydant à la source.

Le tampon hématite-magnétite donne  $f\text{O}_2 = 10^{-15} - 10^{-20}$

(cette association dans les zones internes de certains skarns à grenat (Burt 1972) n'est pas observée à Costabonne; c'est une limite supérieure pour la source).

7)  $f\text{O}_2 < 10^{-22} - 10^{-30}$ 

- d'après le même auteur.

7')

Dans le massif  $f\text{O}_2$  peut être encore plus bas s'il y a du graphite

(ce qui n'est le cas que localement à Costabonne)

$f\text{O}_2 = 10^{-26} - 10^{-31}$

8) 9) 10) 11)  $X \text{CO}_2$  (Taylor and Liou, 1978)

L'ensemble des valeurs indiquées correspond au tampon hématite-magnétite avec quartz et calcite : les valeurs réelles de  $X \text{CO}_2$  sont plus basses, mais l'ordre est respecté :

8)  $X \text{CO}_2 > 0.24$  marbre

9)  $0.2 < X \text{CO}_2 < 0.1$  hédénbergite

10)  $X \text{CO}_2 = 0.13$  zone à grenat

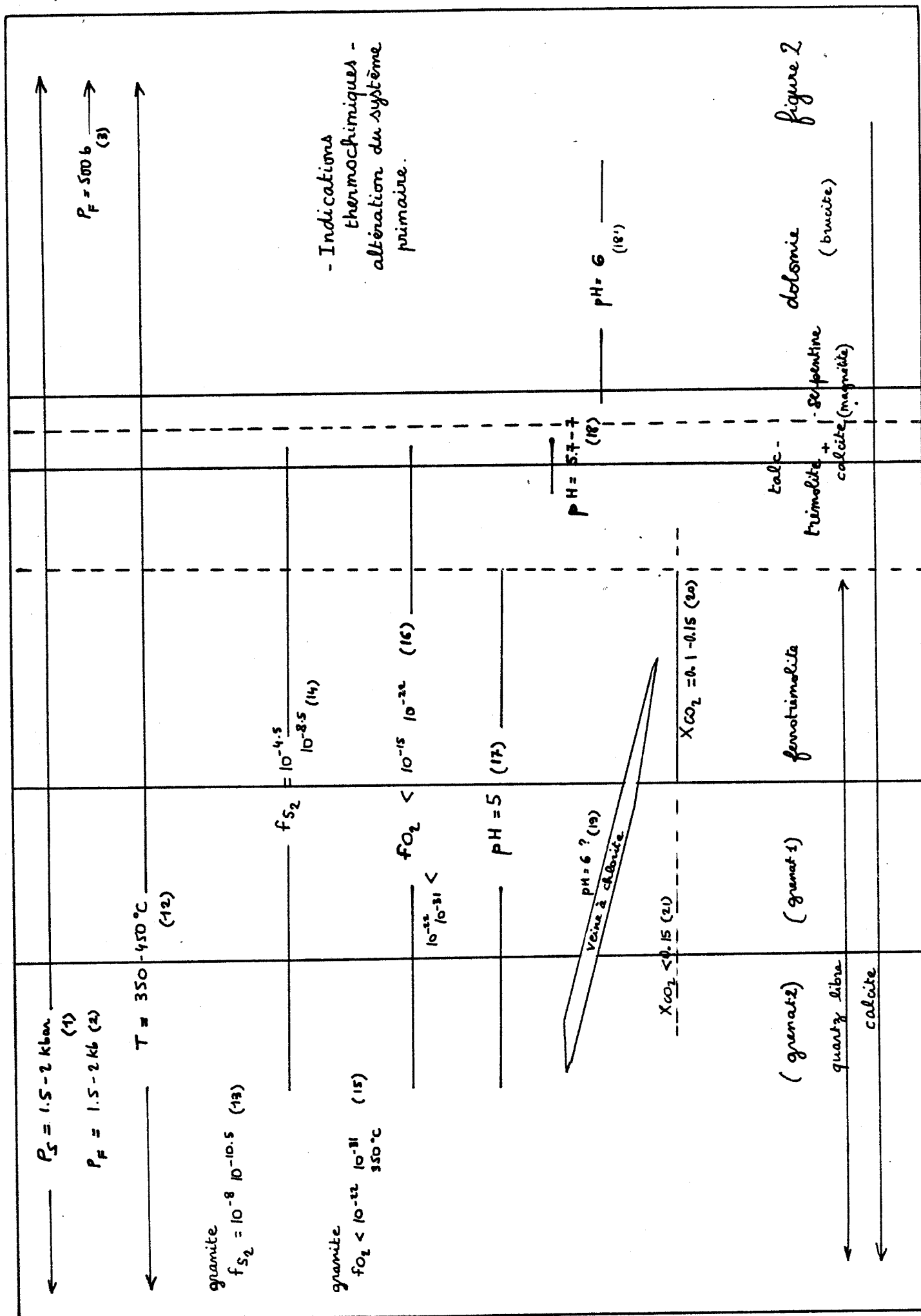
P. Soler (1977) pour l'assemblage hédénbergite + calcite + quartz aux mêmes T et P donne  $X \text{CO}_2$  de 0.1 à 0.5.

11)  $X \text{CO}_2 = 0.05$  pour le grossulaire GROS-50%

Kerrick (1976) donne, pour l'association d'un grenat 70-80% grossulaire et d'une épidote alumineuse (ce que l'on rencontre à Costabonne à la limite des grenatites et des endoskarns) :  $T = 400-450^{\circ}\text{C}$  au moins,  $X \text{CO}_2 = 0.05$  au moins; voir aussi Taylor and Liou (1978).

Remarquons les gradients de  $f\text{O}_2$  s'abaissant de la source vers l'encaissant et de  $F \text{CO}_2$  en sens inverse.

Le changement de conditions grenat 1 - grenat 2 correspond sans doute à une baisse de  $f\text{O}_2$ ,  $f \text{CO}_2$  et T.



b) Sources des données - altération du système primaire (figure 2)

Nous reprenons pour la pression les mêmes valeurs que précédemment pour les mêmes raisons.

12) T = 350°C - 450°C

- T < 500°C stabilité de la serpentine (Bowen 1949)
- T < 380°C environ pour serpentine-brucite dans Nguyen Trung (1975)
- T < 450-500°C stabilité de la prehnite (cornéennes)
- données isotopiques, coupe pyrite-sphalérite (section 2)
- données d'inclusions fluides, avec correction de P (section 3)

13)  $f_{S_2} = 10^{-8} \text{ à } 10^{-10,5}$  pour le fluide incident, dans le granite

- d'après la composition de la pyrrhotite  $Fe_{.915}S$  (dosage 315) donnant une relation ( $f_{S_2}$ , T) (Barton et Skinner 1967).

14)  $f_{S_2} = 10^{-4.5} \text{ à } 10^{-8.5}$  dans les skarns

- d'après la composition de la sphalérite (dosages 310 à 314) dans les skarns massifs jusqu'aux veines : 5 à 10% de FeS moléculaire; cela donne une relation ( $f_{S_2}$ , T) (Barton et Skinner 1967);  $f_{S_2}$  est supérieur à ce qu'il est dans le granite.

15)  $f_{O_2} < 10^{-22} \text{ à } 10^{-31}$  dans le granite.

- d'après les stabilités sulfures-oxydes dans le plan  $f_{O_2}$   $f_{S_2}$  (Holland 1959, 1965)

16)  $10^{-22} \text{ à } 10^{-31} < f_{O_2} < 10^{-15} \text{ à } 10^{-22}$  dans les skarns

- d'après les stabilités sulfures-oxydes dans le plan  $f_{O_2}$   $f_{S_2}$  (Holland 1959, 1965)

17) pH = 5 dans les skarns sombres (avant la trémolite)

Rye and al. (1974) donnent un pH de 4.8 dans le granite et de 6.7 dans le marbre à 350°C.

A plus basse température, le pH est plus acide, de l'ordre de 3 à 250-300°C (Rye et al. (1974) pour un fluide dérivé de pluton; Brown (1977) pour une solution siliceuse avant attaque d'une dolomie).

La saturation en silice, observée dans les skarns sombres où le quartz est toujours présent dans la phase d'altération, donne le même ordre de pH (Helgeson, 1970).

18) pH = 5.7 - 7 pour l'association talc-trémolite

- d'après les données de Brown (1977) citées.
- Il pourrait y avoir une légère remontée de pH dans la dolomie (Brown).
- la magnétite associée à la serpentine dans la zone jouxtant la dolomie, correspond à un pH basique de cet ordre à 350°C (Ohmoto, 1972).

La variation de pH (17) - (18) sur une courte distance sera illustrée par les données isotopiques (section 2).

19) pH = 6 veines à chlorite

La chlorite (stable à des pH basiques) est sans doute plus tardive que les minéraux envisagés ici. Les valeurs isotopiques de la pyrite associée (section 2) s'expliquant probablement par ce pH basique.

20)  $X_{CO_2} = 0.1$  à  $0.15$  pour ferrotrémolite-hédénbergite

- donnée par *Soler* (1977) à  $350^{\circ}C$ .
- la trémolite serait stable à  $FCO_2$  plus élevée.

21)  $X_{CO_2} < 0.15$  dans la zone à grenat ;

- le grenat ne se transforme pas en épidote (Taylor and Liou, 1978).
- l'association des données isotopiques sur C et S indique  $X_{CO_2}$  dans l'intervalle  $0.05 - 0.15$  environ (section 2).

Les observations pétrographiques montrent que l'on reste près de l'équilibre pyrite-pyrrhotite (en étant du côté de la pyrite dans la masse des skarns où l'on trouve occasionnellement de la pyrrhotite; celle-ci étant rencontrée au niveau du granite (avec parfois un peu de pyrite) et dans les skarns à encaissant graphiteux). Nous avons pu ainsi tirer des relations  $f_{S_2} - T$  d'après les compositions de la pyrrhotite et de la sphalérite.

La donnée de T fixe ainsi  $f_{S_2}$  et aussi  $f_{O_2}$  si l'on connaît la molalité du soufre en solution : nous discuterons de ces relations dans la section suivante en donnant des ordres de grandeur de concentrations de certaines espèces en solution (sulfurées et carbonées).

## 2 - GEOCHIMIE ISOTOPIQUE (S, C, O)

### 1- Introduction

Des analyses isotopiques ont été effectuées sur certains minéraux prélevés dans les skarns d'une part, dans la paragenèse de rétro-morphose de ceux-ci, et dans l'encaissant d'autre part. Elles concernent le soufre, le carbone et l'oxygène.

Pour le soufre, les analyses ont porté sur les sulfures : pyrite, sphalérite surtout et aussi pyrrhotite, molybdénite et bismuthinite.

Pour le carbone et l'oxygène, les analyses ont porté sur les carbonates calcite et dolomite de la phase hydrothermale et de l'encaissant sédimentaire.

Les parties précédentes situent les minéraux dosés ici dans leur cadre géologique.

Les analyses isotopiques servent donc à étudier la phase "hydrothermale" des skarns (pour la phase primaire, il faudrait par exemple les isotopes de l'oxygène dans les silicates).

Remarquons que nous avons déjà donné une partie des résultats et commentaires sur la géochimie isotopique dans les résumés scientifiques du BRGM (Guy B. et al. 1978, 1979).

Nous donnons en annexe la liste détaillée des résultats des analyses avec indications sur la localisation et la paragenèse, accompagnée de quelques définitions de géochimie isotopique et de quelques mots sur la préparation des échantillons et les manipulations.

### 2- Géochimie isotopique du soufre

#### a) Données brutes

Les valeurs du rapport  $\delta^{34}\text{S}$  rapporté au standard CDT (voir annexe) sont reportées sur les figures 3 et 4.

En 3 nous avons indiqué les valeurs en abscisses, les numéros des échantillons étant en ordonnée; chaque espèce analysée a son symbole.

En 4 nous avons construit des histogrammes pour les valeurs  $\delta^{34}\text{S}$

- pyrite et sphalérite

On observe ainsi :

#### . pour la pyrite (19 valeurs)

Le  $\delta^{34}\text{S}$  est compris entre + 2 et + 6 avec deux pics :

l'un autour de  $\bar{\delta} = + 3.7$  environ

l'autre autour de  $\bar{\delta} = + 5.7$

Ces deux groupes correspondent à des situations paragenétiques différentes que nous commenterons plus loin.

#### . pour la sphalérite (14 valeurs)

Les  $\delta$  sont compris entre + 1.5 et + 4.5

avec une valeur moyenne autour de + 2.8 (pic).

#### . pour la pyrrhotite

deux valeurs : + 1.7 et + 3.3 dans deux situations notablement différentes (voir plus loin).

#### . pour la molybdénite

quatre valeurs de 0.6 à 3.8, (moyenne + 3.2)  
sur un même domaine que celui de la pyrite.

#### . pour la bismuthinite

deux valeurs 1.2 et 1.5, moyenne 1.35



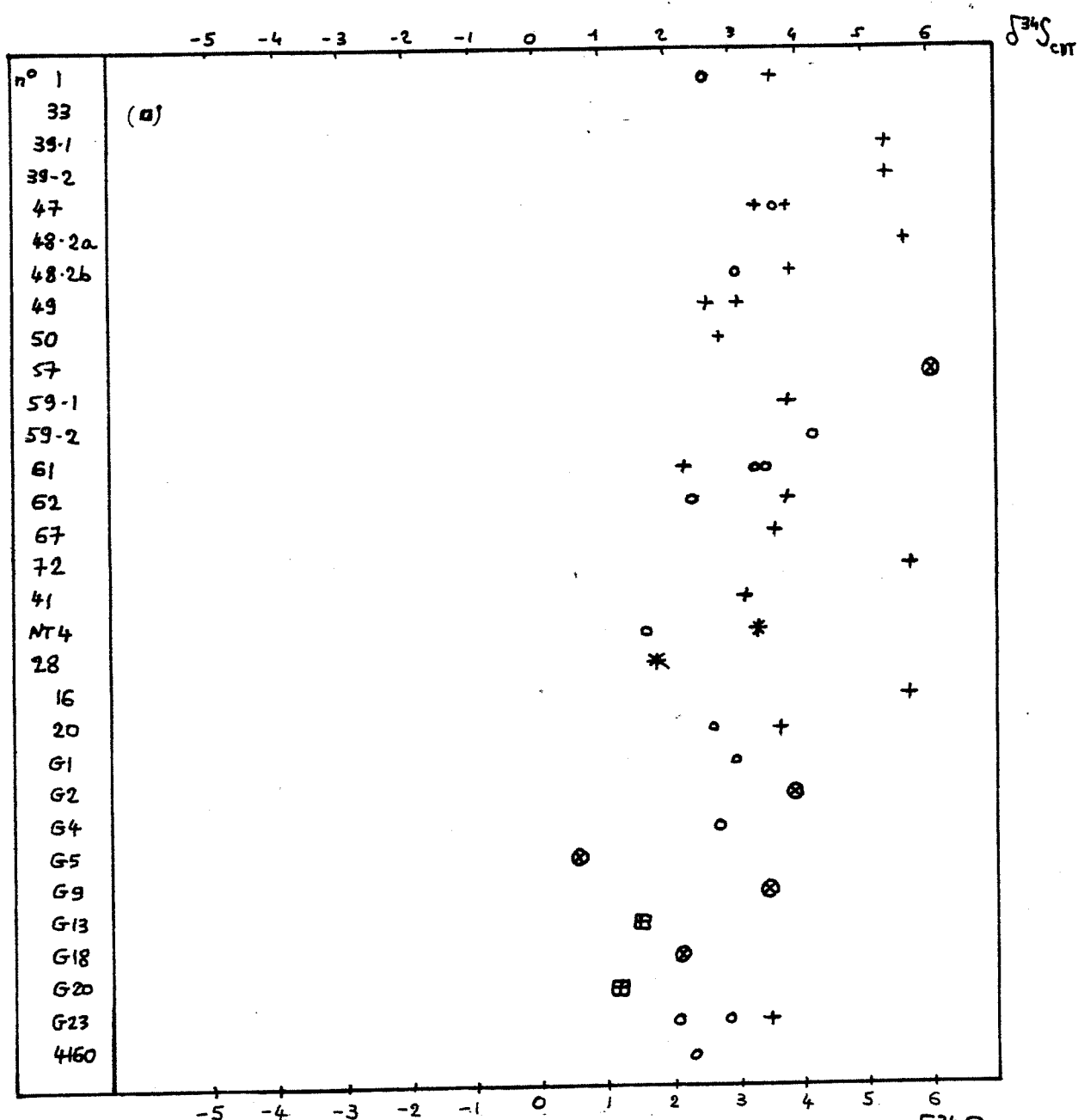


FIGURE 3

COMPOSITION ISOTOPIQUE  
SOUFRE COSTABONNE

+ Pyrite  
o sphalerite  
\* pyrrhotite  
⊗ molybdenite  
⊠ bismuthinite  
□ soufre total

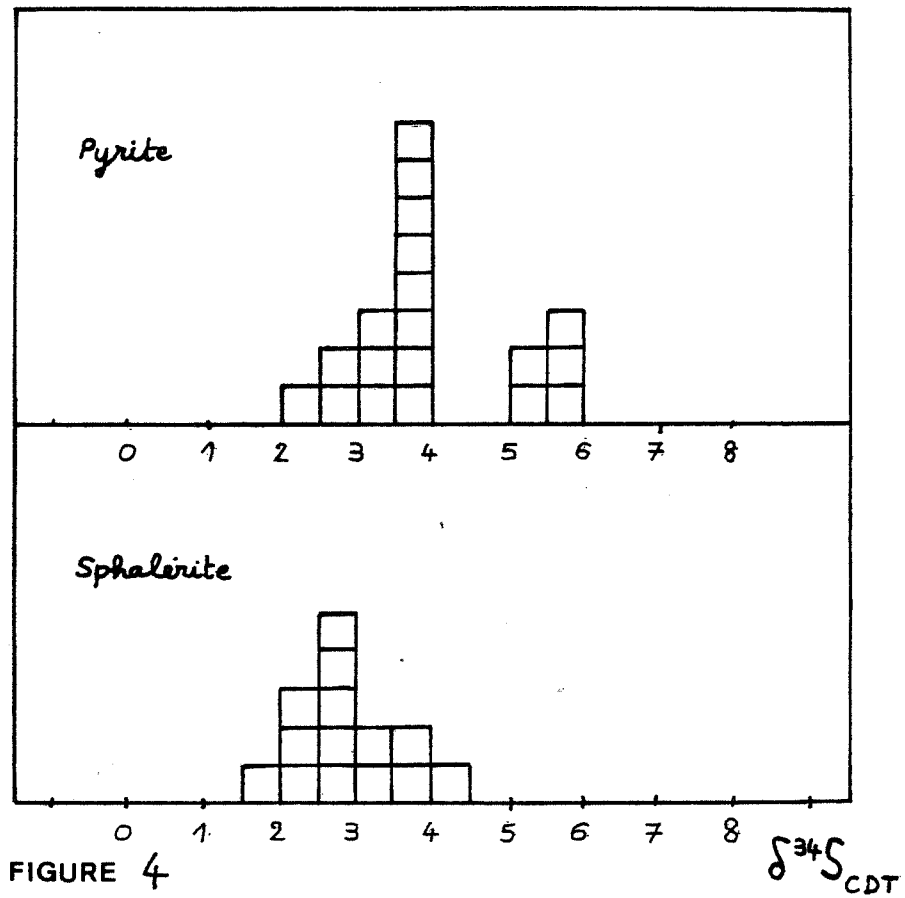


FIGURE 4

histogrammes

COMPOSITION ISOTOPIQUE  
SOUFRE COSTABONNE

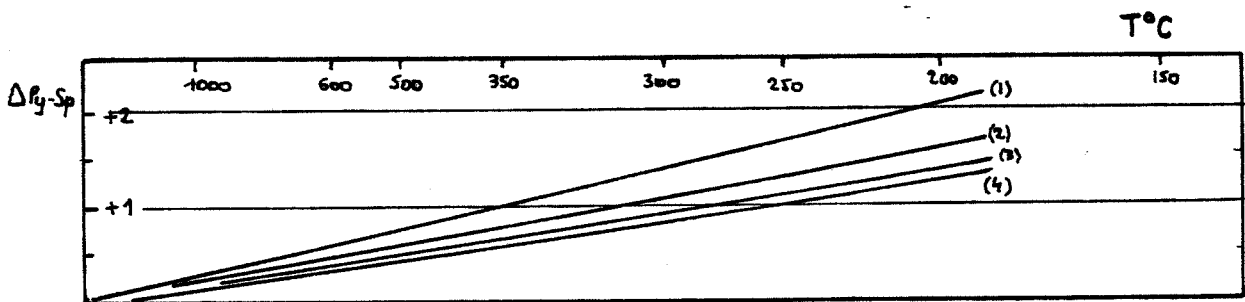


figure 5

$\Delta\text{Py-Sp}$  selon divers auteurs  
Ohmoto 1972 fig. 2

Enfin une dolomie en soufre total donne un  $\delta$  de -6, pour une seule valeur (c'est insuffisant); le soufre provient sans doute essentiellement de la pyrrhotite rencontrée de façon sporadique dans la dolomie.

### b) Variations suivant les niveaux

Il n'y a pas de variations en  $\delta$  entre les niveaux (2033 dans le skarn sud; 2135, 2185 dans le skarn nord), pour une même situation paragenétique, pyrite du 1er groupe par exemple, et l'interprétation va englober ces différents niveaux. Le cas des skarns intermédiaires sera examiné à part.

### c) Interprétation

#### c-1 introduction - facteurs à faire intervenir -

Nous donnons ici quelques considérations générales préalables à l'étude interprétative.

Nous ne redonnons pas les fondements de la géochimie des isotopes stables (voir par exemple Urey (1947), Bigeleisen et al. (1947) et son application aux sulfures, dans le domaine hydrothermal notamment; voir pour cela Sakai (1968), Ohmoto (1972), Rye et Ohmoto (1974) par exemple.

A la suite de ces auteurs, et notamment Ohmoto, énumérons les facteurs à faire intervenir et qu'il faudra débrouiller dans notre étude :

- le fractionnement isotopique entre deux minéraux en équilibre est une fonction de T seule; c'est-à-dire l'écart des  $\delta$ , soit  $\Delta$  est une fonction de T (loi en  $\frac{1}{T^2}$ ) pour laquelle on a des données théoriques et expérimentales.  
C'est un premier point que nous pourrions étudier facilement, donnant accès à T et indiquant si les minéraux envisagés sont à l'équilibre. Il s'agit des différences de  $\delta$ .
- la valeur absolue du  $\delta$  est fonction de nombreux paramètres (en presumant l'existence d'équilibre) notamment du  $\delta$  du soufre total source soit  $\delta S_{\Sigma}$ ; auquel on souhaite bien sûr remonter pour caractériser la source; mais le soufre total en solution se répartit entre différentes espèces en fonction de pH et  $fO_2$  principalement, - ce sont ainsi  $HS^-$ ,  $H_2S$  espèces réduites,  $SO_4^{2-}$  espèces oxydées - différentes espèces qui vont fractionner diversement le soufre. Ainsi les sulfures qui vont précipiter à partir de la solution peuvent voir leur  $\delta$  varier suivant les proportions des dites espèces, c'est-à-dire suivant les facteurs contrôlant cette répartition, pH et  $fO_2$  principalement; leur fractionnement à partir des espèces en solution dépend bien sûr toujours de T.

En toute rigueur, on ne peut donc remonter au  $\delta S_{\Sigma}$  que si l'on a des indications précises sur pH et  $fO_2$  (T pouvant être donné par un couple isotopique). On montre de plus que la molalité en soufre total,  $m_{\Sigma S}$ , dans le fluide joue sur les limites de stabilité des minéraux dans le plan (pH  $fO_2$ ) limitant les  $\delta$  possibles. Inversement, les données sur les  $\delta$ , si l'on est arrivé à déterminer les autres paramètres, peuvent permettre de déterminer le  $m_{\Sigma S}$ .

Nous sommes donc là devant un assez grand nombre de paramètres (T, pH,  $fO_2$ ,  $m_{\Sigma S}$ ,  $\delta S_{\Sigma}$ ; il a aussi l'force ionique) à apprécier; sans cela une détermination de  $\delta S_{\Sigma}$  est illusoire, ce qu'a bien montré Ohmoto (1972).

Pour estimer ces paramètres les études thermochimiques et minéralogiques des paragenèses sont indispensables et elles peuvent malgré tout définir de façon assez précise les domaines pH  $fO_2$  à envisager ici (voir indications thermochimiques, section 1) comme nous l'avons vu.

D'autre part il faut envisager les possibilités de variation des  $\delta$ , le sens et l'ampleur de ces variations en fonction de pH et  $fO_2$  ce qui, par correspondance entre les variations mesurées et l'effet qu'on pense prépondérant (pH par exemple) ne nous situe pas n'importe où dans le plan pH  $fO_2$  où est porté le réseau de  $\delta$ . C'est un deuxième point.

Enfin, le carbone peut donner lieu à des fractionnements pour les mêmes raisons que le soufre et l'association des données isotopiques du carbone et leurs variations, avec celles du soufre pourra préciser les domaines possibles de pH  $fO_2$  par exemple; compte tenu de tout cela, nous essayerons de remonter au  $\delta S_{\text{ES}}$  et  $\delta C_{\text{EC}}$ .

Nous devons aussi éliminer les hypothèses contradictoires quant aux sources possibles des éléments, et aux effets physico-chimiques responsables de fractionnement.

## c-2 thermométrie -

### couple pyrite-sphalérite

En règle générale, sur les couples observés,  $\delta S_{\text{Py}} > \delta S_{\text{Sp}}$ , ce qui indique que l'ordre d'enrichissement correspond à celui prévu par les données, et est comptable avec un équilibre par ailleurs suggéré par l'observation pétrographique (association pyrite sphalérite amphibole voir chapitre 1).

L'écart des  $\delta$ , soit  $\Delta$  peut-être estimé :

- à partir de l'écart des moyennes des deux populations principales de pyrite et sphalérite (voir § a)  
soit  $\Delta = 3.7 - 2.8 = 0.9$  environ

- à partir de la donnée de quelques couples particuliers  
(CB 20 : 1.08 ; CB 1 : 1 ; CB 62 : 1.5 ; CB 48 : 0.85; GL 23 : 0.7 à 1.4 - remarquons que, pour CB 48 et GL 23 on est dans des zones où les  $\delta$  peuvent varier rapidement par effet de pH et le couple ne correspond peut-être pas exactement à une situation chimique identique pour pyrite et sphalérite).  
Ce qui donne une moyenne de 1.1.

Pour  $\Delta = 0.9$ , les données sur le fractionnement (fig.5) donnent T dans l'intervalle 270-400°C.

Pour les couples particuliers cités, on a :

$n^o$	$\Delta$	T	remarques (pétrographie)
CB 20	1.08	240-340	équilibre probable
CB 1	1.00	250-350	" "
CB 62	1.5	150-280	" "
CB 48	0.85	290-400	" "
G 23	0.7	330-550	" " } voir remarque plus haut

La valeur moyenne se situe entre 300°C et 350°C.

### couple pyrite-molybdénite

Les données de SUVOROVA (1974) montrent que, entre 500 et 300°C le fractionnement molybdénite-pyrite varie entre 0 et + 0.7. Cela est cohérent avec les quelques valeurs dont nous disposons pour la molybdénite (c.a.d.  $\delta_{Mo}$  semblable à  $\delta_{Py}$ ). Nous ne précisons pas davantage.

Valeurs  $\delta^{34}\text{S}$   
et domaines de stabilité  
en fonction de pH et  $\text{fO}_2$

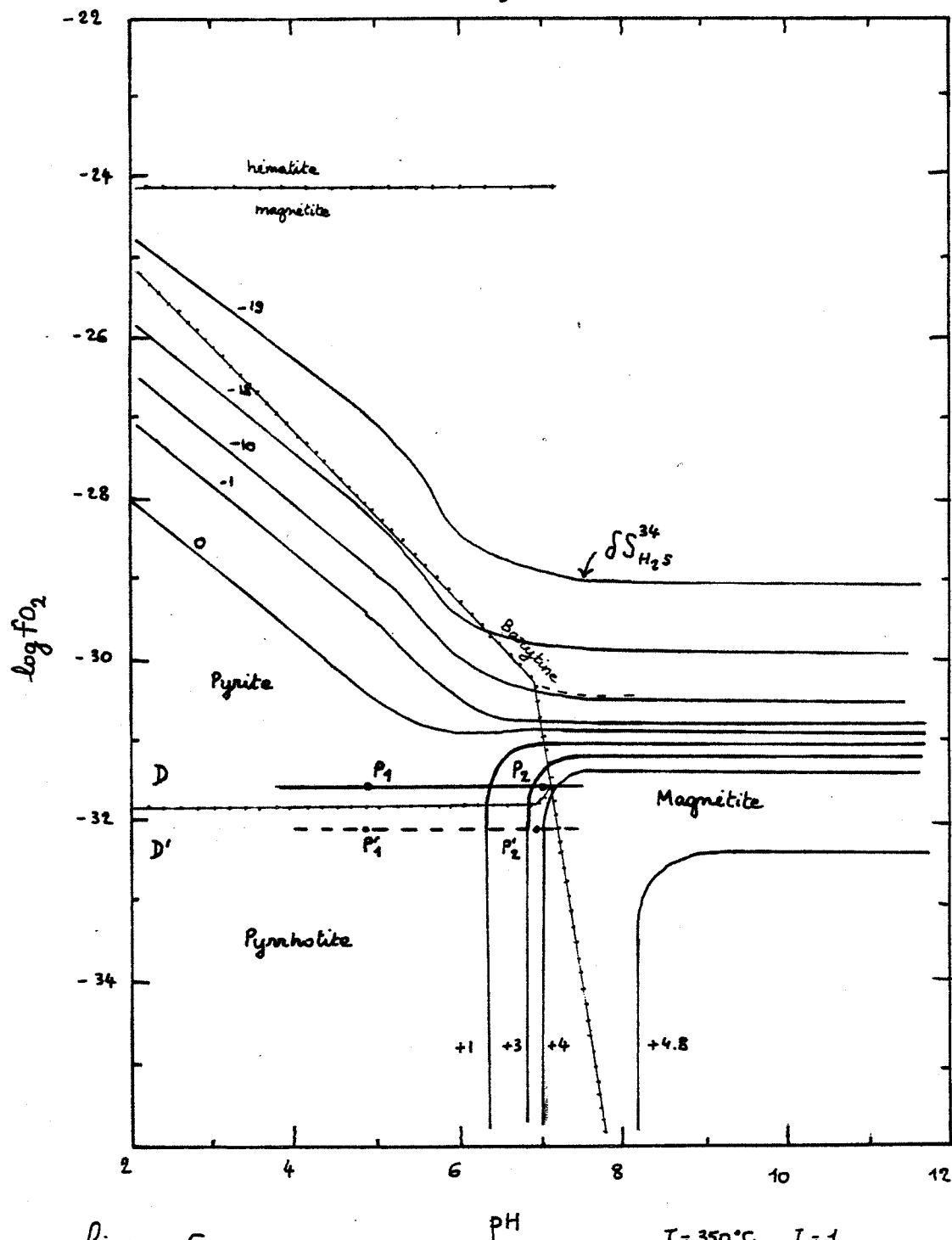


figure 5

$T = 350^\circ\text{C}$   $I = 1$   
 $\delta S_{\text{zs}} = 0$   
 ——— limite de domaine  
 de stabilité  
 pour  $m_{\text{zs}} = 5 \cdot 10^{-2}$   
 (approximatif)  
 (meilleure adaptation pour  
 $T < 350^\circ\text{C}$ )  
 points  $P'_1$  et  $P'_2$  pour  $\delta S_{\text{pyrrhotite}}$

d'après Ohmoto (1972)  
fig. 7

### remarque

Les  $\Delta_{Py-Sp}$  semblent moindres pour les échantillons CB 48, G 23 pour lesquels on n'est pas sûr d'un équilibre Py-Sp.

Si le  $\Delta$  est effectivement moindre, cela indique une T supérieure. Il est possible que les sulfures se soient déposées dans ces zones à la frontière des dolomies, avant ceux de la masse des skarns, à T plus élevé.

### c-3 les deux groupes de $\delta$ pour la pyrite.

a) pour T = 350, à la suite de la partie précédente, le diagramme des  $\delta$  dans le plan (pH fO<sub>2</sub>) à cette température est donné fig.6, d'après Ohmoto (1972).

Les  $\delta$  des pyrites montrent deux groupes; comme nous l'avons dit, qui correspondent - voir les détails des paragénèses en annexe - à des situations différentes, ce que nous reprenons ici :

1)  $\bar{\delta} = + 3.7$

pour la pyrite dans les skarns "sombres";  
rétromorphose de pyroxène (salite) et grenat : amphibole (ferrotrémolite)  
calcite quartz scheelite pyrite sphalérite.

2)  $\bar{\delta} = + 5.7$

pour la pyrite dans les skarns "clairs"  
rétromorphose de diopside, forstérite :  
talc calcite trémolite pyrite; magnétite (avec serpentine) sphalérite  
très peu abondante voir absente; pas de quartz.

b) Nous avons donné, dans la section 1, des indications sur les paramètres pH fO<sub>2</sub> qui vont nous permettre de nous "placer" sur le diagramme de la figure 6.

#### - situation en fO<sub>2</sub>

On sait que l'on reste tout le temps très proche de la limite pyrite-pyrrhotite, en restant dans le domaine de la pyrite (d'après la teneur en fer de la sphalérite), et ce depuis les skarns sombres jusqu'aux skarns clairs [la pyrrhotite est présente dans le granite avec un peu de pyrite; elle a été vue localement en fine mouche dans la paragénèse de skarn elle-même].

On se déplace donc sur une parallèle à la limite pyrite-pyrrhotite, dans le domaine de la pyrite, assez près de celui de la pyrrhotite; droite tracée sur la fig.6.

Ceci correspond à fO<sub>2</sub> = 10<sup>-31</sup> environ à T = 350°C.

Remarquons que la limite pyrite-pyrrhotite dans le plan pH-fO<sub>2</sub> est fonction de la molalité en soufre ici de 10<sup>-2</sup>. En augmentant celle-ci, on élargit le domaine de la pyrite et la droite peut se trouver un peu plus bas en fO<sub>2</sub>.

#### - situation en pH

On a là deux situations différentes.

. pour l'assemblage 1  
à quartz libre etc... nous avons montré que l'on doit être à un pH autour de 5.

. tandis que pour l'assemblage 2  
on est franchement basique avec un pH pouvant aller jusqu'à 7.

- c) On pourrait ainsi se trouver en P1 pour le premier assemblage et en P2 pour le second (voir figure 6).  
 or qu'observe-t-on pour les  $\delta$  ?
- une augmentation de + 2 environ, qui semble bien correspondre à la prévision du diagramme.

On passe à la limite d'ailleurs dans le domaine de la magnétite observable parfois en bordure externe des veinules, avec la serpentine, après la zone à talc - trémolite - pyrite.

Peut-être a-t-on une molalité en soufre supérieure à  $10^{-2}$  (mettons  $5 \cdot 10^{-2}$ ) : on n'observe pas de pyrrhotite dans les veinules alors que sur le diagramme le domaine de la pyrrhotite remonte un peu vers de plus fortes valeurs de  $fO_2$  quand on approche du domaine de la magnétite.

Remarquons que l'on peut calculer cette molalité par

$$m_{\text{S}_2} = \left( \frac{f_{\text{S}_2}}{f_{\text{O}_2}} \right)^{1/2} \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HS}} X_{\text{H}_2\text{S}} \gamma_{\text{H}_2\text{S}}}$$

(Ohmoto (1972) équation 29)

relatif à l'équilibre  $\text{H}_2\text{S}_{\text{aq.}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{S}_2$  de constante  $K_{\text{HS}}$ .

En portant dans cette relation

$f_{\text{S}_2}$  donné par la composition de la sphalérite à  $350^\circ$  soit  $10^{-8.5}$ ,  $f_{\text{O}_2} = 10^{-31}$ , les valeurs de  $K_{\text{HS}}$  et  $\gamma_{\text{H}_2\text{S}}$  données par les tables, avec  $a_{\text{H}_2\text{O}}$  de l'ordre de 0.9 et  $X_{\text{H}_2\text{S}}$  variant de 0.5 à 0.9 dans le domaine envisagé (Ohmoto (1972)) on trouve une molalité de 2 à  $4 \cdot 10^{-2}$  pour  $m_{\text{S}_2}$  valeur cohérente avec ce que l'on supposait.

L'évolution proposée reste dans le domaine des espèces réduites pour le soufre, (le soufre est surtout sous forme  $\text{H}_2\text{S}$ ), comme le montre le diagramme et les données de Ohmoto, cohérent d'ailleurs avec l'absence de sulfates dans la paragenèse de Costabonne (le domaine de la barytine est plus haut en  $fO_2$ ). On reste donc dans un domaine où l'équilibre isotopique (entre les espèces réduites du soufre) est considéré comme facilement réalisé (Sakai, Arnold) ce qui, sans doute montre la bonne réponse isotopique à l'effet de pH, considéré initialement par Sakai comme prépondérant (l'équilibre isotopique sulfates-sulfures est considéré comme plus difficile à réaliser).

Il est possible qu'à l'effet de pH prépondérant, se superpose une légère baisse de  $fO_2$  du skarn vers la dolomie - faisant de toute façon varier le  $\delta$  dans le sens observé - diminuant un peu l'amplitude de variation.

La situation du point de vue  $\delta$  dans le plan pH  $fO_2$  montre que l'on est malgré tout dans une zone où, pour de légères augmentations de  $fO_2$ , les  $\delta$  peuvent diminuer.

Cela explique peut-être les valeurs assez étalées de  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}}$  pouvant être de l'ordre de 1 à 2 alors qu'on a mis la moyenne vers 3.7 (à Salau par exemple où l'on est à  $fO_2$  plus bas, les  $\delta$  sont beaucoup plus stables autour de la valeur moyenne - voir chapitre 4).

Nous avons utilisé le diagramme établi pour  $T = 350^\circ\text{C}$  alors que  $T$  est peut-être plutôt de  $300^\circ\text{C}$ .

Pour une baisse de  $T$ , le domaine de stabilité de la pyrite s'accroît et, pour les molalités de  $10^{-2}$ , la limite des domaines de la pyrite et de la pyrrhotite est franchement perpendiculaire aux iso  $\delta$  sans influence de  $fO_2$ ; ce qui donne peut-être une meilleure adaptation aux prédictions théoriques. L'ensemble est cohérent malgré tout avec le diagramme à  $350^\circ\text{C}$  et nous n'avons pas repris le calcul complet pour  $300^\circ\text{C}$ .

#### Remarque

L'évolution de pH est classique, l'évolution du  $\delta$  est remarquable. On peut remarquer qu'elle se fait sur une distance relativement courte la zone à trémolite-talc étant de faible épaisseur et à limite tranchée : en quelques centimètres (2 ou 3 parfois) on passe d'un groupe (P1) à l'autre (P2).

Le deuxième groupe, correspond à une situation paragenétique ne concernant qu'un très faible volume de roche par rapport à l'ensemble : d'où le moindre nombre d'analyses, la pyrite étant par ailleurs assez finement cristallisée dans les petites veinules de talc. C'est un peu par hasard que nous avons découvert l'existence de ce groupe, par un  $\delta$  plus élevé que les autres pour la pyrite : et ensuite de prélever patiemment sur les fines tranches de caillou et de doubler certaines mesures.

#### Du point de vue du phénomène métasomatique

Il est intéressant de constater l'existence d'une situation de déséquilibre entre deux zones rocheuses voisines, le fluide semblant se mettre rapidement en équilibre avec la roche.

Ainsi pour le n° CB 48  $\delta S_{py} = 3.95$  au centre d'une veine à diopside trémolite et  $\delta S_{py} = 5.6$  dans la zone à trémolite-talc-calcite de bordure, soit près de  $2\delta$  de variation sur 1 ou 2 cm à peine.

#### c.4 pyrrhotite

La pyrrhotite suppose une situation légèrement plus réductrice que la pyrite. Cette situation se trouve dans le granite (CB 28) - nous n'examinons pas pourquoi - mais aussi dans les skarns intermédiaires à cause de la présence de graphite dans leur encaissant (NT4).

Peut-être est-on là sur une parallèle à la 1ère droite tracée, un peu plus bas, avec aussi des situations de pH différentes : acide dans le granite, plus basique dans la pyroxénite claire qui correspond au bord du skarn.

On pourrait-être ainsi aux points P'1 et P'2 et la correspondance des  $\delta^{34}S$  est en bon accord, puisque pour P'1  $\delta = 1.7$  et P'2  $\delta = 3.3$

Il resterait à faire davantage de mesures sur ces secteurs.

#### c.5 la sphalérite

Comme, nous l'avons dit, la sphalérite est généralement absente de la dernière zone à trémolite talc. Elle forme parfois une frange le long du début de la trémolite (alors que plus à l'intérieur on a du pyroxène non transformé par exemple). Et on n'a pas, du point de vue  $\delta$ , le groupe correspondant aux valeurs les plus hautes de la pyrite.

Néanmoins, la valeur la plus élevée de la sphalérite (CB 59  $\delta S_{sp} = + 4.2$ ) correspond à une situation proche de celle mentionnée plus haut à propos de la pyrite : on a là un cas exceptionnel où la sphalérite se trouve jusque dans la calcite avant la dolomie et son  $\delta$  est alors plus élevé.

Il n'est certes pas interdit à la sphalérite de se trouver à l'intérieur de la zone à trémolite-talc (on en voit de fines mouches localement) mais il semble bien que l'essentiel de la sphalérite précipite avant.

Helgeson (1970) écrit pour la sphalérite la réaction de précipitation  $Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS$ . Il considère que  $Zn^{2+}$  ne varie pas beaucoup avec le pH. Par contre  $S^{2-}$  augmente beaucoup (Ohmoto, 1972) et rapidement avec le pH, dans le domaine de pH autour de 5-6, et ceci pourrait expliquer la précipitation de la sphalérite, relativement brutalement. Pour la pyrite, Helgeson écrit une réaction avec  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $S^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$  moins sensible au pH; la concentration en  $S^{2-}$  passe de 0.01 à 0.6 environ (relativement au soufre total) pour pH variant de 6 à 8, multipliant ainsi  $a_{ZnS}$  par 60.

Ces observations sont cohérentes avec les études de Barnes (1967) sur la stabilité de la sphalérite, qui peut aller jusqu'à pH 8. Rye et al. (1974) font la même observations sur la précipitation de la sphalérite par effet de pH.

Les déséquilibres entre zones sur faible distance font que sphalérite et pyrite présentes dans une même roche peuvent ne pas être en équilibre. C'est ainsi que sur le CB 48 nous n'avons pas obtenu initialement d'équilibre isotopique entre sphalérite et pyrite (à moins d'envisager une T bien inférieure). En revenant au caillou nous avons vu que la sphalérite abondante avait été prélevée dans la zone centrale (diopside + un peu de trémolite) alors que la pyrite avait été extraite plus à l'extérieur dans l'assemblage calcite talc.



Cette constatation a été importante historiquement. Une nouvelle extraction de pyrite plus à l'intérieur a donné un  $\delta$  plus faible de 3.95 l'autre étant de + 5.6.

### c.6 roches à chlorite

De même que pour l'assemblage 2, la chlorite correspond aussi à un pH plus basique augmentant le  $\delta$ , ce qu'on observe sur les roches à chlorite CB 39 (transformation de grenatopyroxénite le long de veines tardives) :  $\delta^{34}\text{S}_{\text{py}} = + 5.4$ . Remarquons que là, la pyrite est seule, sans sphalérite.

Mais, dans le n° CB 47, la roche, moins chloritisée (on reconnaît encore des fantômes de grenat et pyroxène, et il y a de la scheelite) montre pyrite et sphalérite avec des  $\delta$  de l'ordre de 3.6 donc du 1er groupe.

Il est possible que la chlorite - postérieure à tout le reste - reprenne dans le deuxième cas une association où pyrite et sphalérite étaient déjà présentes, tandis que dans certaines roches à chlorite "massive" et pyrite, on a une nouvelle venue de pyrite.

### c.7 remarques à propos de l'interprétation des groupes de $\delta$

- A l'échelle où l'on a observé les variations de  $\delta$  on ne peut faire intervenir un gradient  $\frac{dT}{dx}$  pour les expliquer.

- D'autre part, les fluides étant sous forme de  $\text{H}_2\text{S}$  avec  $\Delta^{34}\text{S}_{\text{H}_2\text{S}-\text{py}} = + 0,2$  à 350°C (Ohmoto 1972),

le  $\delta$  du fluide en équilibre avec une pyrite à  $\delta = + 3.5$  est donc de 3.7 et si tout précipite un peu plus loin (système complètement fermé) on peut se trouver avec une pyrite à 3.7 mais pas à 5.7 ! Ce n'est donc pas un tel effet qui peut expliquer la variation de  $\delta$ . Si les espèces en solution étaient surtout sulfatées cela pourrait jouer dans le bon sens; mais on n'est pas dans ce cas, à cause de la paragenèse - (voisinage de Py-Po).

### d) Contribution à l'étude quantitative du système hydrothermal pour le soufre.

Dans son article de 1972, Ohmoto ne donne pas les diagrammes  $\delta = f(\text{pH}, f\text{O}_2)$  à toutes les températures intéressantes. Nous avons programmé sur ordinateur le calcul présenté par cet auteur pour  $T = 150, 200, 250, 300, 350, 400^\circ\text{C}$ . Ce programme détermine les proportions des espèces sulfurées en solution par la loi d'action de masse et ensuite le  $\delta$  de l'une d'entre elle de telle façon que le  $\delta$  total se conserve. Il faut faire intervenir les constantes de dissociation d'un certain nombre d'équilibres, les coefficients d'activité ainsi que les lois de fractionnement isotopique. Tout ceci est donné pour les températures citées, sauf 400°C pour lesquelles nous avons extrapolé graphiquement les données existantes (mais les solutions sont mal connues à cette T).

Le programme donne les mêmes résultats pour ceux signalés par Ohmoto. Il permet de se rendre compte de l'influence de divers facteurs ( $a\text{H}_2\text{O}$ ,  $I$ ,  $m_{\text{K}^+}$ ,  $m_{\text{Na}^+}$ ) sur les résultats, et aussi de tracer les domaines de stabilité en fonction de la molarité du soufre (non donnés par Ohmoto sauf pour quelques valeurs). Nous ne rendons pas compte de toute cela ici.

### e) $\delta$ du soufre total des fluides.

Une première approche pour calculer le  $\delta$  du soufre total est de "remonter" aux températures plus hautes pour lesquelles on n'a plus de fractionnement entre les espèces. Le  $\delta$  nous donne alors le  $\delta\text{S}_{\text{TS}}$ . Pour cela, si l'on dispose des  $\delta\text{py}$  en fonction de  $\Delta_{\text{py-sp}}$  par exemple avec une assez bonne précision, on peut les porter (fig.7), et l'intersection avec l'axe des  $\Delta = 0$  donne le  $\delta$  cherché. (On atteind sans doute les limites de la précision ici). On voit que ceci nous donne un  $\delta\text{S}_{\text{TS}}$  compris entre + 3 et + 4, sans doute voisin de + 3.5.



+ Py pyrite  
o Sp sphalerite

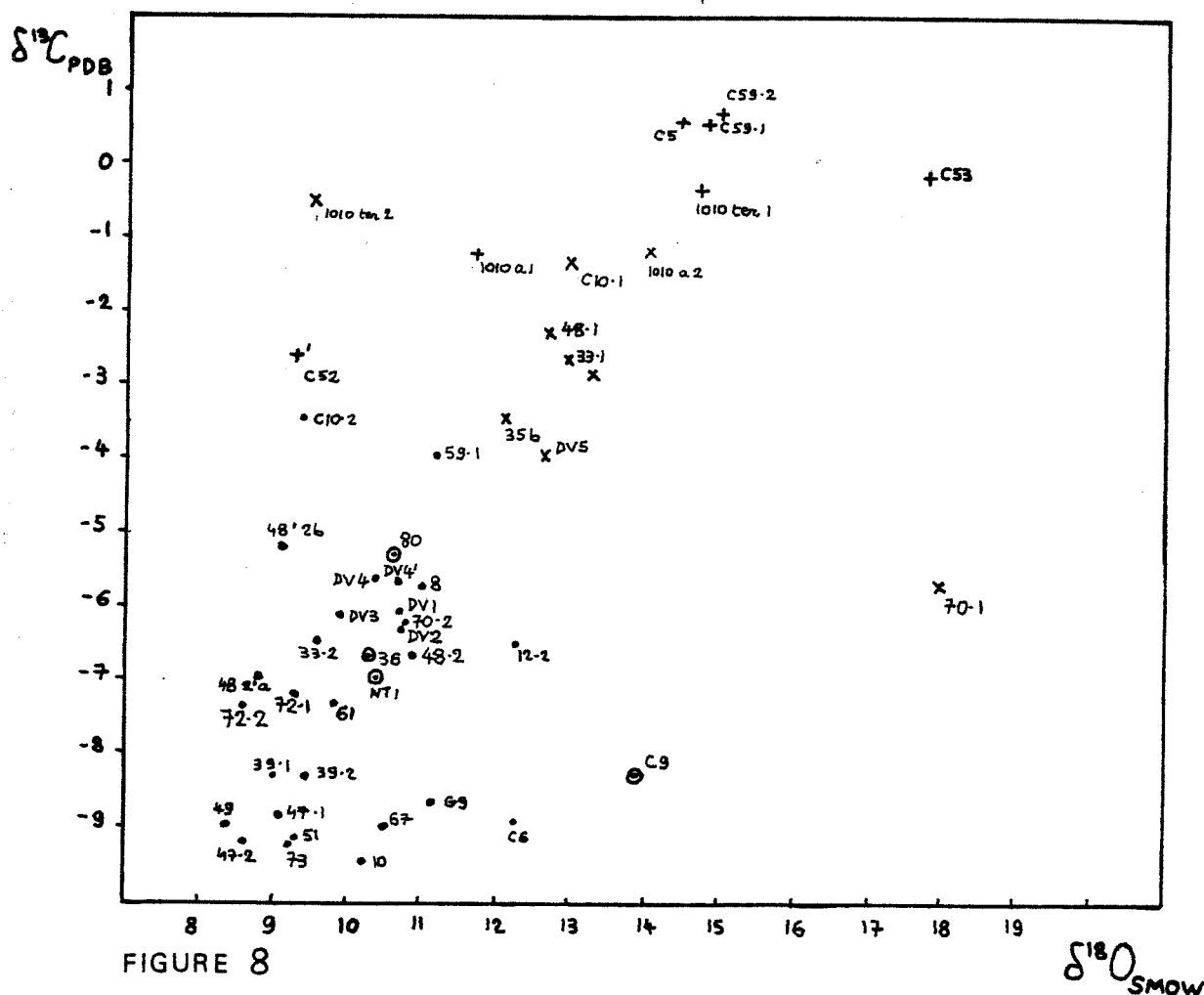


FIGURE 8

COMPOSITIONS  
CARBONATES

ISOTOPIQUES  
COSTABONNE

- + marbre
  - + marbre
    - silicates métamorphiques transformés
  - ⊙ marbre à brucite
  - x dolomie
    - calcite hydrothermale
- chiffres sans lettre : série C8

Une autre approche est bien sûr d'utiliser la situation sur le diagramme d'Ohmoto que l'on a déterminée plus haut.

A 350°C pour les valeurs les plus basses du 1er groupe de la pyrite (prenons  $\delta = +2.8$ ) tout le soufre est sous forme  $H_2S$  et  $\delta S_{\Sigma S} = \delta S_{H_2S}$  (1)

Sachant que, à cette T, on a  $\delta Py = \delta H_2S - 0.2$  (2) (Ohmoto 1972)

(1) et (2) donnent  $\delta S_{\Sigma S} = \delta S_{Py} + 0.2$

et on tombe alors

à  $\delta S_{\Sigma S} = +3$  à  $+3.7$  (pour  $\delta S_{Py} = 2.8$  à  $3.5$ )

cohérent avec le résultat précédent.

Avec la pyrrhotite (1 seule valeur à  $1.7$  - CB 28)

$\delta H_2S = \delta Po + 1.5$  et  $\delta S_{\Sigma S} = \delta S_{H_2S}$

on tombe sur  $\delta S_{\Sigma S} = +3.2$

On gardera comme conclusion celle d'un  $\delta S_{\Sigma S}$  de l'ordre de  $+3$

### interprétation

On sait que les  $\delta$  voisins de 0 ou proches de  $+1$  caractérisent les météorites et certaines roches basiques dont on peut penser qu'elles n'ont pas subi de modifications : c'est la signature "profonde", mantélique (Shima et al. 1963).

Pour les granites profonds, on a classiquement (Shima et al, 1963) des valeurs de  $\delta S_{\Sigma S}$  de  $+3$  (que cette valeur résulte de fractionnement magmatique ou d'assimilation de croûte).

Des analyses sur des skarns (Taylor<sup>et al.</sup>, 1977) ont donné des valeurs semblables autour de  $+3$ .

On serait tenté de comparer le  $+3.5$  obtenu à ces derniers résultats et de donc faire venir le soufre de "loin".

A l'inverse les  $\delta$  sédimentaires sont négatifs ( $-6$  à  $-10$ ); on peut se demander si, par un recyclage hydrothermal de ce soufre il est possible d'obtenir les valeurs  $\delta S$  des skarns. Dans les carbonates de l'encaissant le soufre semble sous forme de pyrrhotite disséminée. Le diagramme d'Ohmoto (1972) montre que le passage de Py à Po peut conduire (par augmentation de  $fO_2$ ) à une diminution de  $\delta$ , ce qui ne peut nous conduire, à partir de  $\delta = -6$  à un  $\delta$  de  $+3$  tel que celui mesuré pour la pyrite des skarns.

Du point de vue des paragenèses et des  $\delta$ , il ne semble donc pas que le soufre puisse être pris dans l'encaissant (encaissant dans lequel nous avons malgré tout insuffisamment de valeurs  $\delta^{34}S$  pour le moment). La source externe, d'après la bibliographie, est profonde, mantélique; nous n'avons pas été au delà de ces dénominations pour la source du soufre.

L'étude des isotopes du carbone et de l'oxygène des carbonates de skarn associés aux sulfures viendra confirmer l'origine "externe" probable des éléments (voir paragraphes suivants).

## 3 - GEOCHIMIE ISOTOPIQUE DU CARBONE ET DE L'OXYGENE DANS LES CARBONATES

### a) Valeurs brutes $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$

Nous avons porté sur la figure 8 les valeurs en  $\delta^{13}C$  rapporté au PDB et  $\delta^{18}O$  rapportées au SMOW pour un certain nombre de carbonates indiqués dans la légende. On dispose d'une cinquantaine de mesures. Les détails des paragenèses et situations des mesures sont donnés dans les tableaux de l'annexe.

Nous adoptons cette représentation simple dans un premier temps, sans faire intervenir la composition du fluide en équilibre avec chaque assemblage.

b) Grands groupes observés (figure 9).

Les mesures se répartissent dans le plan ( $\delta C$ ,  $\delta O$ ) en gros le long d'une courbe brisée délimitée sur la figure.

La distribution des valeurs le long de cette "courbe" n'est pas quelconque mais est en rapport avec la géométrie et les paragenèses.

Aux pôles extrêmes l'on trouve : d'une part les calcaires et dolomies de l'encaissant (I), d'autre part la calcite hydrothermale des skarns massifs (IV). Entre les deux les valeurs dessinent une belle évolution reliant ces deux pôles avec : les carbonates de l'encaissant en bordure des skarns (II) puis la calcite hydrothermale des veinules de skarns et les marbres à brucite (III), avant les diopsides (III') bordant les skarns massifs.

Taylor et O'Neil (77) observent une variation semblable dans le plan ( $\delta C$ ,  $\delta O$ ) reliée aux mêmes rapports géométriques.

Reprenons de façon plus détaillée ces groupes dont on donne une définition tranchée bien qu'il semble y avoir une variation continue.

$$\text{Groupe I} \quad \begin{cases} \delta^{13}C \text{ entre } -1 \text{ et } +1 \\ \delta^{18}O \text{ entre } +14 \text{ et } +23 \end{cases}$$

Ce groupe correspond à des marbres prélevés loin du contexte des skarns : C 53, C 59 1-2, C 5. Certains montrent des minéraux de métamorphisme (diopside - forstérite) non altérés.

La dolomie CB 12-1 est située en bordure d'une zone à calcite serpentine de bordure de skarn.

Nous nous sommes intéressés à la formation de skarns aux dépens de dolomies et n'avons pas prélevé de dolomie loin des skarns; (alors que cela a été fait pour les calcaires !) : d'où le fait que le groupe I contient surtout des marbres.

$$\text{Groupe II} \quad \begin{cases} \delta^{13}C \text{ inférieur à } -1 : -1 \text{ à } -4 \\ \delta^{18}O \text{ inférieur à } +13 : +10 \text{ à } +13 \end{cases}$$

Ce groupe correspond à des dolomies prélevées en bordure des skarns (1 cm ou un peu plus) : CB 48-1, CB 33-1, C 10-1, CB 35 b, DV5.

$$\text{Groupe III} \quad \begin{cases} \delta^{13}C \text{ varie de } -3 \text{ à } -7 \\ \delta^{18}O \text{ est stable autour de } +10 (+9 + 11) \end{cases}$$

Ce groupe contient déjà des calcites de skarn mais ce sont plus généralement des calcites de veinules de skarn dans la dolomie, associées à serpentine (ou forstérite), ou talc : ainsi CB 48-2, CB 33-2, C 10-2, DV 4, DV 4', CB 12-2, CB 59.

Toutes ces valeurs correspondent d'ailleurs aux mêmes échantillons que ceux cités dans le groupe II précédent, la première valeur correspondant à la dolomie en bordure, l'autre au skarn juste à côté (les valeurs correspondant à 1 même échantillon sont reliées par un trait sur la figure 9).

Le groupe DV (DV 1 - 2 - 3 - 4 - 4' - 5) correspond à une série d'analyses faites en divers points d'une veine (voir détail en annexe) : la variation la plus sensible, sur 1 ou 2 cm, concerne le passage de l'intérieur à l'extérieur, les valeurs à l'intérieur de la veine étant proches : la partie centrale 1 - 2 - 3 est située dans le bon sens sur l'évolution générale, par rapport à la bordure de serpentine 4-4', la dolomie encaissante étant franchement plus loin (voir figure 10). On retrouve cette variation sur CB 48, CB 33, C 10 etc...

Il y a aussi dans ce groupe des marbres à brucite (NT 1, CB 36, CB 80).

CS2' est un marbre apparemment loin des skarns. On remarque que les silicates de métamorphisme qu'il contient sont hydroxylés.

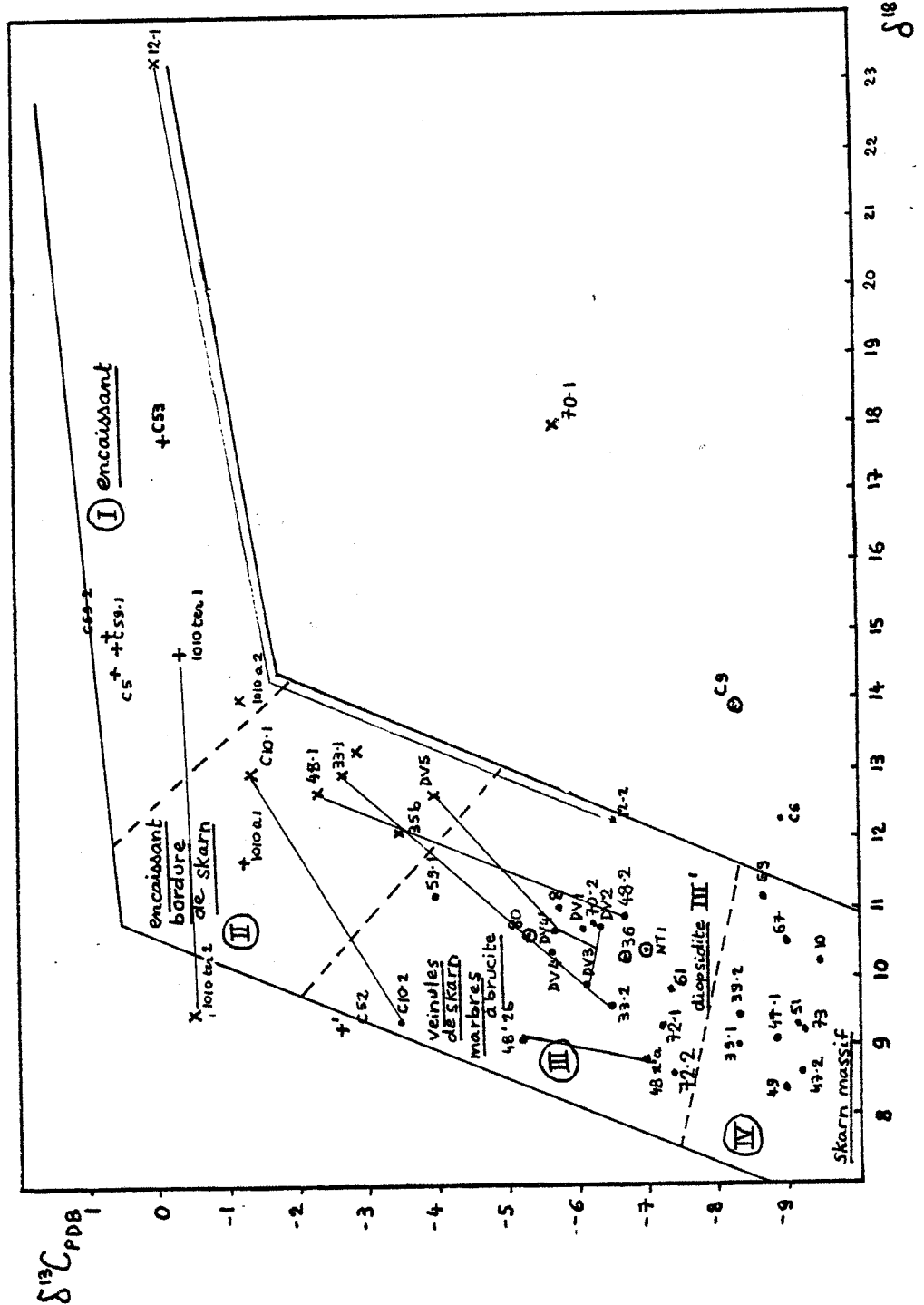
$$\text{Groupe III'} \quad \delta^{13}C = -7$$

Forme la transition entre III et IV.

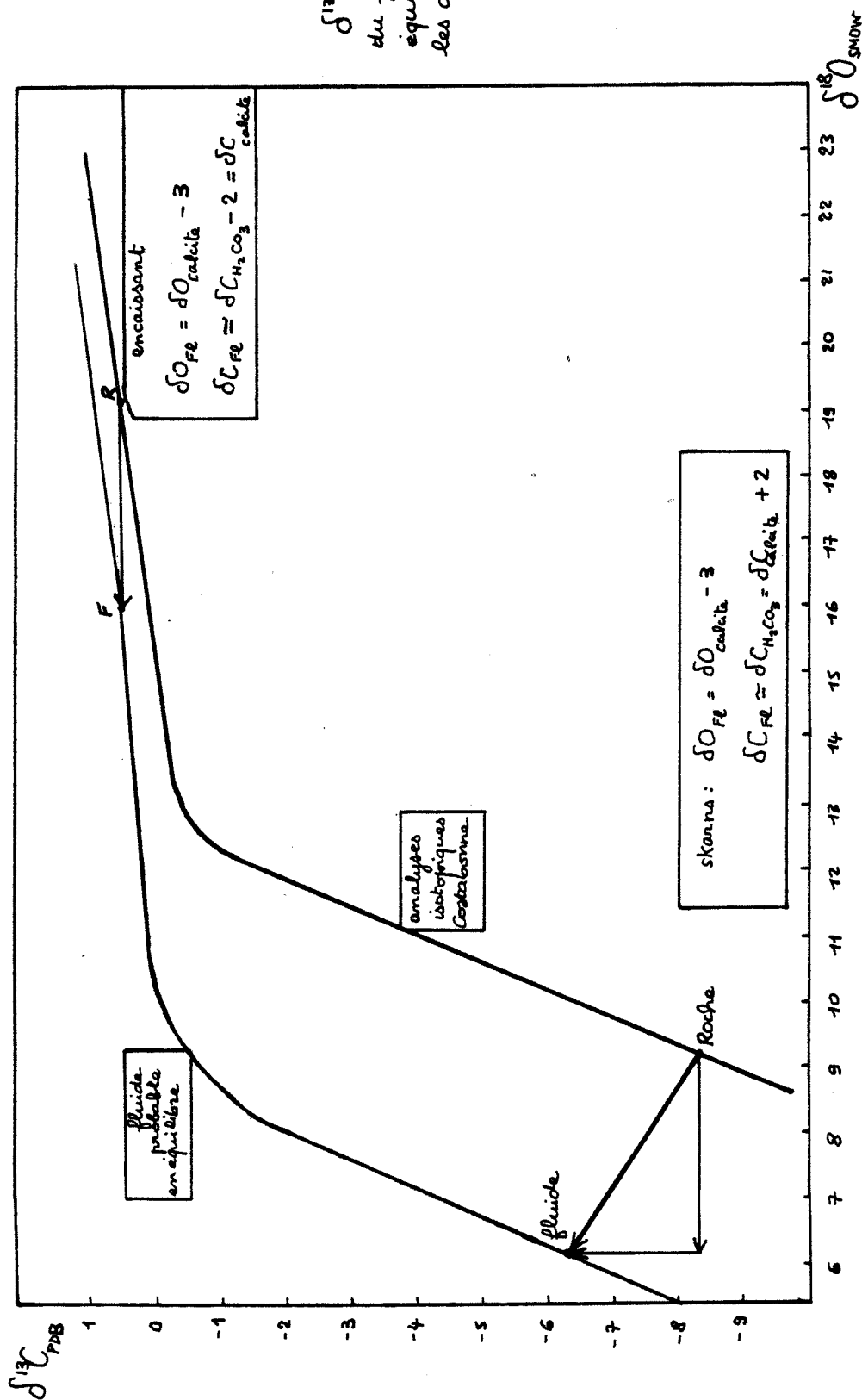
CB 72 et 48-2 correspondent au diopside entre veines et skarn massif.

figure 9

Groupes de valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  pour les carbonates



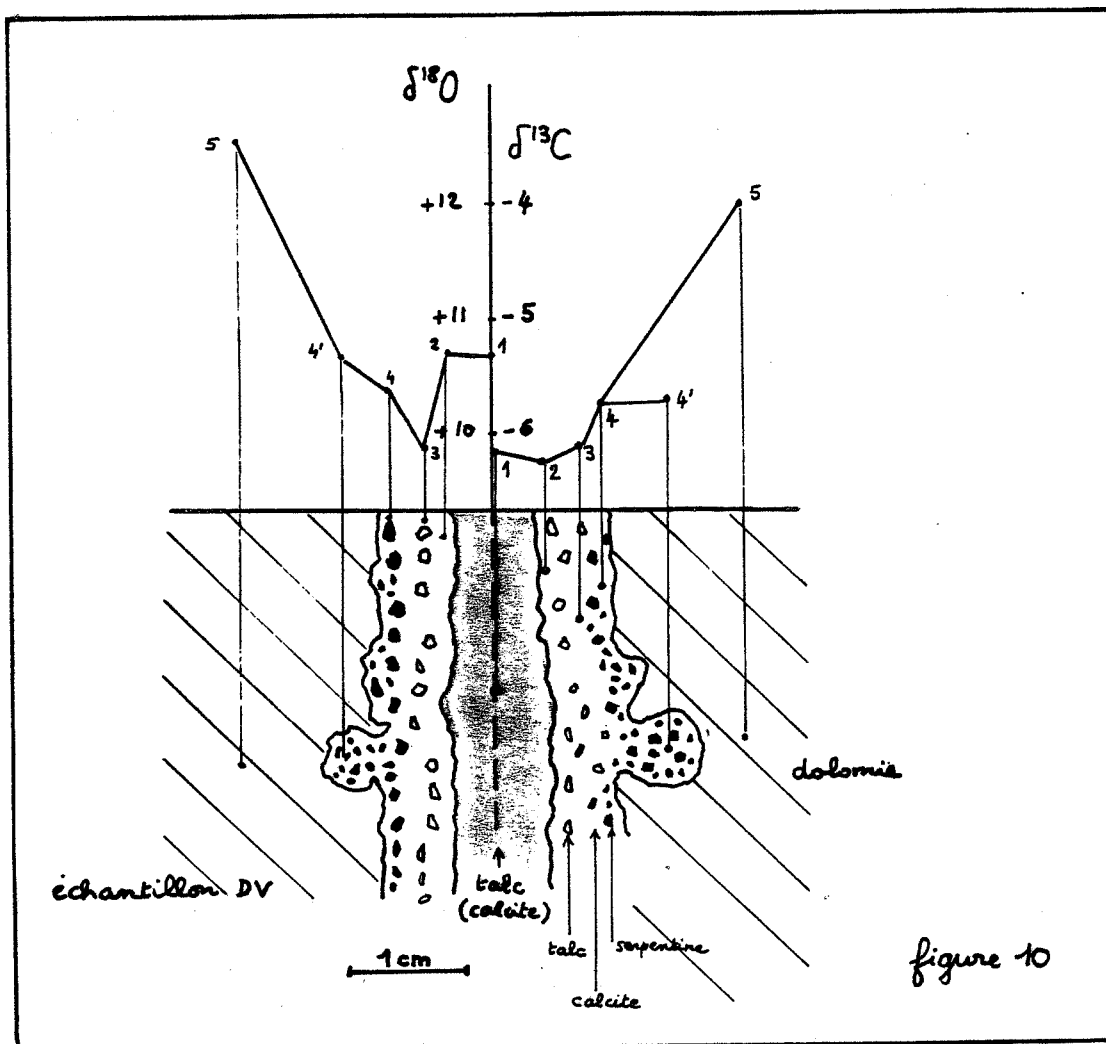
légende : voir fig. 8  
points reliés par un trait = même échantillon  
(distance inférieure à 5 cm).



$\delta^{13}C$  et  $\delta^{18}O$   
 du fluide en  
 équilibre avec  
 les divers carbonates  
 (cf. fig. 9)

hypothèse pour  $T = 350^\circ C$

figure 9 bis



$$\text{Groupe IV} \quad \begin{cases} \delta^{13}\text{C} = -8 \quad -9 \\ \delta^{18}\text{O} \text{ stable à } +8 \quad +10 \end{cases}$$

C'est le groupe purement hydrothermal, de la calcite des skarns sombres (grenatites et pyroxénites) associée à l'amphibole (67, 49, 47-1...) ou seule, en veinule (CB 39, 47-2). Avec éventuellement chlorite.

Nous n'avons pas énuméré toutes les valeurs : série 1010 : elle correspond à la dolomitisation hydrothermale des marbres (voir chap. 1). Nous parlerons plus loin du CB 70.

### c) Interprétation

#### c1 problèmes des rééquilibrages

On sait que les carbonates se rééquilibrent facilement en oxygène avec les eaux météoriques : c'est sans doute l'explication de la situation du n° CB 70-1, prélevé dans une zone très fracturée, au fond de la galerie 2033 : la dolomie a pris une couleur brune dans sa masse (formation d'hydroxydes interstitiels probablement par oxydation du fer contenu) ; l'oxygène met cette analyse nettement en dehors de la tendance d'ensemble. On verra d'un point de vue quantitatif que cette hypothèse météorique est plausible.

Le carbone, lui, est réputé comme beaucoup plus résistant aux changements ultérieurs ('hydrothermal carbonates are extremely resistant to carbone isotope exchange Taylor 1974).

Or on observe à Costabonne une variation en carbone de +1 à -10 ‰, variation qui est reliée à celle de l'oxygène; cette variation est aussi en rapport avec la situation paragenétique et géométrique dans la phase de rétro-morphose. Si une telle évolution a été conservée on peut penser qu'elle renvoie à la phase hydrothermale elle même, pour le carbone comme pour l'oxygène.

#### c2

Il reste à préciser ce qu'elle nous donne comme information sur la phase hydrothermale. Envisageons plusieurs hypothèses :

Peut-on expliquer une modification de  $\delta$  par variation des conditions physico-chimiques à partir des seuls carbonates sédimentaires ?

Les travaux de Ohmoto sur les carbonates (de pair avec l'étude du soufre) dans les systèmes hydrothermaux, montrent que l'on peut avoir, à partir de la même source en carbone, 20% de fractionnement isotopique pour  $\delta^{13}\text{C}$  par baisse de  $f\text{O}_2$  de  $10^{-30}$  à  $10^{-34}$  à 350°C (fig.11).

Cela est en partie possible ( $f\text{O}_2$  peut croître de l'encaissant vers le skarn) mais ne peut concerner qu'une partie du mouvement en  $\delta^{13}\text{C}$ ; en effet on devrait, pour expliquer une baisse de  $10\delta$  pour  $\delta^{13}\text{C}$ , traverser le domaine de stabilité du graphite, quelle que soit la molalité en C : or on n'observe pas de graphite avec la calcite des skarns (ni d'ailleurs généralement dans les marbres et dolomies). D'autre part, l'étude portant sur les sulfures nous a indiqué que l'on était au-dessus de  $f\text{O}_2 = 10^{-31}$  environ à 350°C, ce qui exclut aussi une variation de  $f\text{O}_2$  suffisante.

Ce n'est donc pas un effet de  $f\text{O}_2$  qui est responsable du mouvement du carbone.

Un effet de pH ne pourrait pas donner une telle variation à partir des carbonates sédimentaires (baisse de  $\delta$  de 5‰ seulement pour les pH de 11 à 4); cela joue peut-être dans le détail.

Enfin l'effet sur l'oxygène ne pourrait pas s'expliquer par un mécanisme du type de ceux étudiés par Ohmoto.



- On peut donc penser finalement qu'il a fallu apporter carbone et oxygène étrangers aux carbone et oxygène sédimentaires. L'évolution correspond globalement à une sorte de "mélange" entre les deux pôles extrêmes I et IV mis en évidence par les analyses, le pôle sédimentaire et le pôle "externe".

Nous éliminons aussi un effet de gradient  $\Delta T$ , les variations en  $\delta C$   $\delta O$  pouvant se faire, comme on l'a vu, sur des distances centimétriques où il n'y a pas de gradient appréciable de température. Pinckey et al. (1972) éliminent aussi cette hypothèse, incompatible d'ailleurs avec les grosses quantités d'eau mises en jeu.

### c3 "mélange"

L'effet observé, où les pôles extrêmes sont reliés de façon continue, revient à dire que les fluides hydrothermaux n'ont pas imposé leurs conditions d'un seul coup au niveau des skarns, en un front (on n'aurait que les groupes I et IV non reliés) mais que cette influence s'est faite progressivement. (en dépassant d'ailleurs le cadre des skarns).

On peut essayer de préciser le mécanisme de ce mélange :

- on aurait une droite entre les 2 extrêmes
- s'il s'agissait des influences de I et IV
- en proportions variables, les proportions jouant de la même façon pour le carbone et l'oxygène.

- en fait le schéma montre que le carbone et l'oxygène ont des comportements différents : l'oxygène s'homogénéise plus vite que le carbone dont le comportement semble moins mobile : ainsi, tandis que  $\delta^{13}C$  reste autour de zéro,  $\delta^{18}O$  baisse de + 20 à + 10 en passant du groupe I au groupe II.

Ensuite seulement, de II à IV le carbone varie beaucoup sur une faible distance ( $\delta^{13}C$  de 0 à - 9) tandis que l'oxygène ne varie plus beaucoup (décroît de + 10 à + 8).

La courbe dessine ainsi une ligne brisée avec d'abord un mouvement parallèle à l'axe des C sur l'oxygène, puis un mouvement parallèle à l'axe des O sur le carbone.

Le carbone est apporté par le  $CO_2$  dans le fluide; il semble donc que l'échange  $CO_2-CaCO_3$  est beaucoup plus lent que l'échange  $H_2O-CaCO_3$ . Cela se traduit par un comportement moins mobile du carbone, signalé déjà par Halfon et al. (1975), Rye et al. (1974).

C'est en somme là un effet de cinétique de réaction (échanges  $H_2O-CaCO_3$  et  $CO_2-CaCO_3$ ). Mais on pourrait invoquer d'autres explications à ces comportements différents du carbone et de l'oxygène : le filtrage des molécules  $CO_2$  retardées par rapport aux molécules  $H_2O$  amenant un retard du carbone sur l'oxygène qui, lui est, surtout apporté par  $H_2O$  (la proportion de  $CO_2$  dans le fluide est sans doute inférieure à 0.1 comme nous l'avons vu dans la section 1 de ce même chapitre).

Au total nous n'avons pas des échanges séparés sur le carbone et l'oxygène mais associés, l'échange sur l'oxygène précédant celui sur le carbone.

### c4 remarques

Nous avons remarqué que l'influence des fluides hydrothermaux se faisait sentir au delà des skarns. Dans les skarns, cette influence se traduit par des changements minéralogiques visibles, mais dans les carbonates de l'encaissant, elle continue de se faire sentir par les modifications isotopiques sur O et C sans que l'"allure" de la roche change; cela peut se traduire par des recristallisations et par la taille des cristaux - cf. les microcristallisations en rapport avec les changements isotopiques décrits par Pinckney and Rye (1972).

Ainsi les dolomies sont modifiées au contact des skarns ; mais aussi des marbres, pourtant loin des skarns, tel C 52' (dont les silicates sont hydroxylés...)

La distance où se fait sentir l'influence des fluides hydrothermaux n'est pas une simple distance aux skarns mais est reliée plutôt aux chenaux de circulation.

On peut remarquer que, dans la phase hydrothermale, il n'y a pas décarbonatation; au contraire on fabrique des carbonates et il faut apporter du CO<sub>2</sub>. En revanche lors de la phase primaire de décarbonatation, le CO<sub>2</sub> libéré sur place peut-être prépondérant; cela permet de remonter, par les isotopes de l'oxygène, à X CO<sub>2</sub> par l'étude du mélange H<sub>2</sub>O apporté - CO<sub>2</sub> sur place, ce que Taylor et O'Neil (1977) ont fait par l'étude de 18O/16O sur les silicates.

#### c5 Illustrations (cf. figure 9)

Nous ne prenons pas en détail toutes les analyses.

Mais les phénomènes précédents sont bien montrés sur des groupes d'analyses associées. Ainsi les mesures faites sur un même échantillon, dans la calcite de la veine - dans l'encaissant au bord de la veine (C 10, CB 48, DV, CB 33, CB 12) montrent des mouvements beaucoup plus importants en carbone qu'en oxygène : ainsi sur CB 48  $\delta C$  varie de 5,  $\delta O$  ne varie que de 1, sur 1 ou 2 cm. Sur CB 12 la variation est très importante aussi en  $\delta O$  : l'encaissant semble avoir été épargné ici.

D'une façon générale,  $\delta O$  varie davantage lorsque le niveau en  $\delta C$  est plus haut (roche moins "transformée") : ainsi pour C10 par rapport à CB 48-2 par exemple, où il n'y a pratiquement pas de mouvement sur l'oxygène.

#### d) Situation en pH-fO<sub>2</sub> - Association sulfures carbonates (fig. 11)

##### d1

L'étude des sulfures nous a placé approximativement aux points P1 et P2 pour skarn massif et veines. On voit alors que, pour  $m_{\Sigma C} = 3$  moles/Kg H<sub>2</sub>O on devrait être dans le domaine du graphite, ce qui n'est pas réalisé : on est donc à une molarité en carbone inférieure, de 1 à 2 moles/Kg H<sub>2</sub>O ?

L'équilibre  $C + O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$  de constante  $K_g$  permet de calculer  $m_{\Sigma C}$  :

$$m_{\Sigma C} = \frac{fO_2 \cdot K_g \cdot a_{H_2O}}{X_{H_2CO_3} \cdot \gamma_{H_2CO_3}} \quad \text{pour } fO_2 = 10^{-31} \text{ environ}$$

et  $X_{H_2CO_3}$  entre 0.5 et 0.9 (Ohmoto 1972)

on a  $m_{\Sigma C}$  de l'ordre de 2.

Par l'intermédiaire de  $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$  de constante  $K_{CO_2}$  on peut calculer

$$f_{CO_2} = \frac{X_{H_2CO_3} \cdot \gamma_{H_2CO_3} \cdot m_{\Sigma C}}{K_{CO_2} \cdot a_{H_2O}}$$

(équat. 54, Ohmoto 1972)

ce qui donne pour  $m_{\Sigma C} = 2$ ,  $X_{H_2CO_3} = 0.5$  une fugacité en CO<sub>2</sub> d'une centaine de bars.

Donc pour  $P_F$  de 1000 à 2000 bars,  $X_{CO_2} = 0.1$  à 0.05

Pour  $X_{H_2CO_3} = 0.9$  on double environ cette valeur :

c'est là un ordre de grandeur des paramètres qui, comme on l'a vu, varient tous dans l'espace.

Du point de vue de la stabilité de la calcite,

on voit que l'on est limité en pH, à des valeurs supérieures à 4.5, ce qui est cohérent avec les indications de la section 1.

##### d2 variations isotopiques

On voit que le passage  $P_1 \rightarrow P_2$  ne s'accompagne d'aucune variation isotopique, si  $fO_2$  reste au même niveau.

Si  $fO_2$  décroît un peu, on peut faire augmenter le  $\delta$  de la calcite de 1 à 2 ‰ dans le domaine de  $fO_2$  envisagé.

$\delta^{13}\text{C}$  et domaines de stabilité  
en fonction de pH et  $f\text{O}_2$

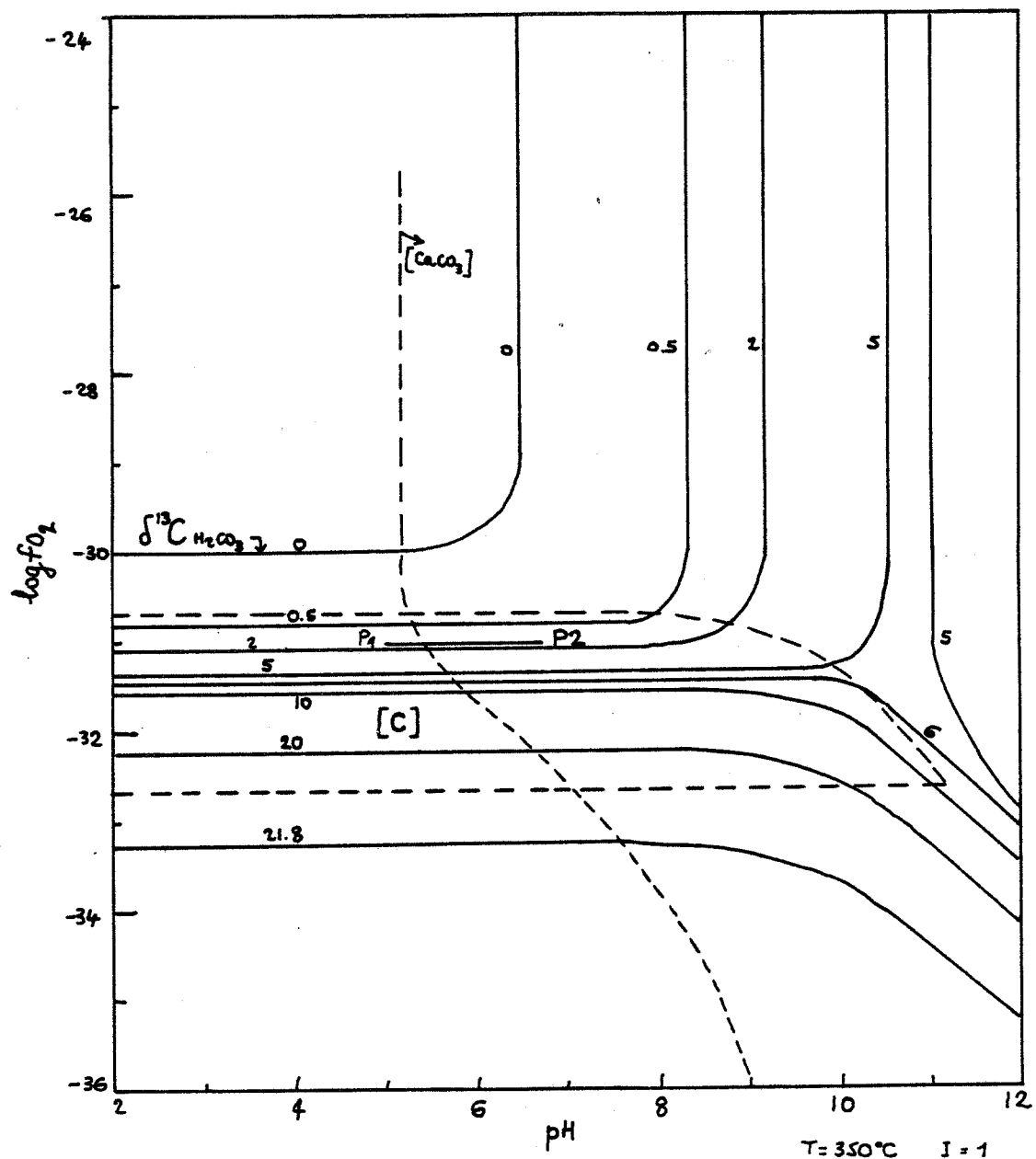
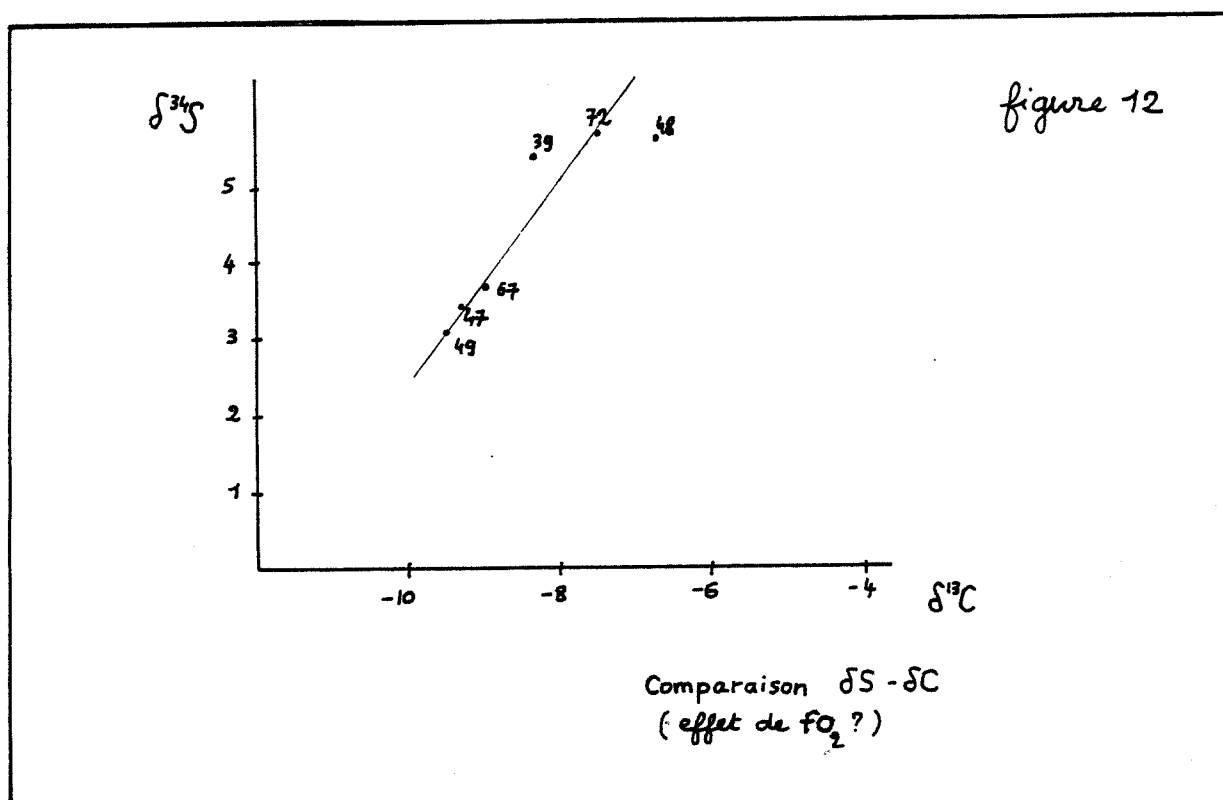
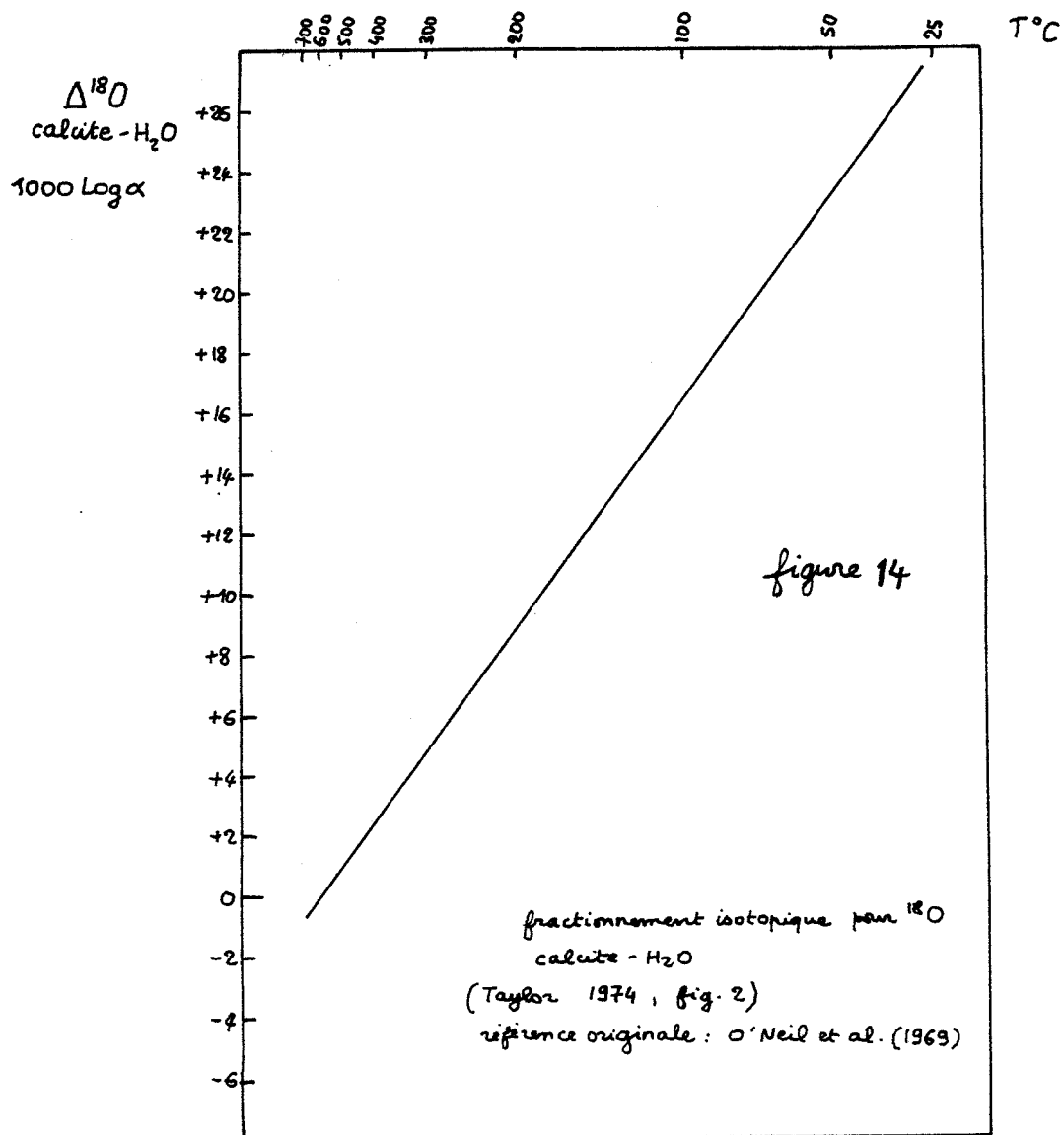
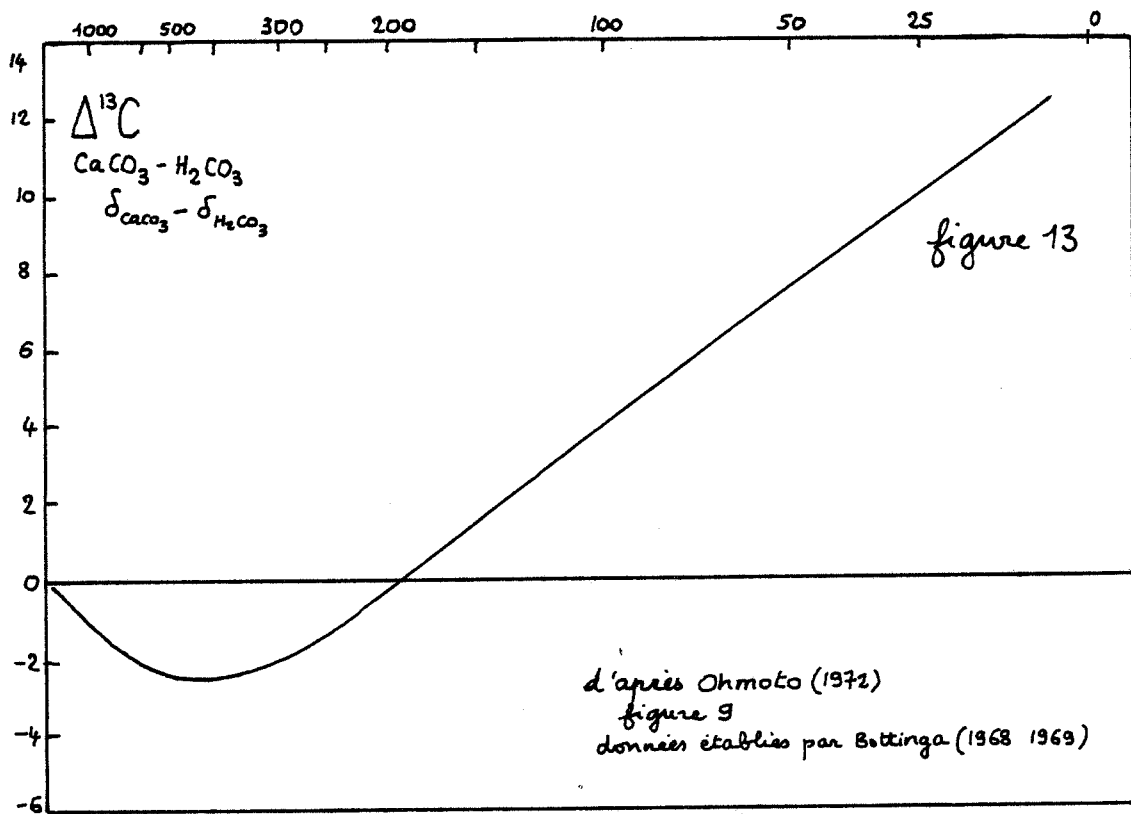


figure 11

d'après Ohmoto (1972)  
Fig. 13

$T = 350^\circ\text{C}$   $I = 1$   
 $\delta^{13}\text{C}_{\text{ZC}} = 0\text{‰}$   
--- domaines de stabilité  
de calcite et graphite  
pour  $\text{ZC} = 3 \text{ moles/kg H}_2\text{O}$   
(valeur probable inférieure)





Mais cette variation de  $\delta$  se fait dans le même sens que celle, beaucoup plus importante globalement, due au mélange encaissant - source extérieure et il est difficile de la mettre en évidence.

En rassemblant quelques couples pyrite-calcite  $\delta S - \delta C$  (fig.12) on obtient malgré tout une corrélation  $\delta S - \delta C$  valable même à l'intérieur du groupe "skarn massif" (49-47-67), qui laisse penser que l'effet "chimique" (pH fO<sub>2</sub>) se fait sentir sur le  $\delta^{13}C$  comme il le fait sur  $\delta^{34}S$ .

Au total seul un mouvement  $\Delta PH > 0$   $\Delta FO_2 < 0$  à T constant et dans la zone pH fO<sub>2</sub> approximativement déterminée (points P1 - P2) peut assurer les variations observées sur  $\delta^{34}S$  et  $\delta^{13}C$ .

La corrélation  $\delta S - \delta C$  mise en évidence fig.12 pourrait à la limite (sans effet de mélange superposé pour  $\delta^{13}C$ ) nous donner la pente dans le diagramme pH-fO<sub>2</sub> nécessaire pour obtenir les variations observées en  $\delta^{13}C$  et  $\delta^{34}S$  : effet de pH prépondérant, légère baisse de fO<sub>2</sub> (des skarns vers les dolomies).

Par rapport aux situations données par Rye and Ohmoto (1974) on peut remarquer que l'on est dans la situation de fO<sub>2</sub> intermédiaire : association pyrite-pyrrhotite-calcite, pas de sulfates :

les  $\delta S$  et  $\delta C$  sont uniformes (le mouvement correspond plutôt au "path A" tel qu'observé à Providencia Mine).

### e) Valeurs en $\delta C$ et $\delta O$ de la source

Ces valeurs sont obtenues par la considération du groupe IV hydrothermal - skarns sombres.

#### e1 carbone

La situation dans le plan pH-fO<sub>2</sub> (cf. fig 11) montre que le  $\delta_{H_2CO_3}$  est peut-être un peu supérieur à celui du fluide total (1).

Vers 350°C on a à peu près  $\delta_{calcite} = \delta_{H_2CO_3} - 2$  (2) (fig.13).

Si l'on considère que le groupe IV représente l'influence du terme source sans aucune influence de l'encaissant, le  $\delta_{calcite}$  à - 9 donne alors  $\delta_{H_2CO_3} = - 7$  d'après (2)

et le  $\delta C_{\Sigma C}$  est du même ordre ou un peu supérieur, d'après (1).

Si il y avait encore une influence de l'encaissant sur le groupe IV le  $\delta C$  serait encore inférieure à - 9, et le  $\delta$  total inférieur à la valeur source précédente. Les comparaisons avec d'autres gîtes (ch.4) montreront que l'on converge malgré tout vers  $\delta_{calcite} = - 9 - 10$ , ce qui est un argument important.

Au total on pense que le  $\delta C_{\Sigma C}$  est de l'ordre de - 7.

On est dans le domaine "profond" (-2 -9) de la bibliographie (carbonatites, diamant...) alors que  $\delta C = 0$  est celui des calcaires sédimentaires et  $\delta C = - 16 - 20$ , le carbone réduit des sédiments.

#### e2 oxygène

Pour l'oxygène, la convergence vers le terme source est sûrement mieux réalisée que pour le carbone. En considérant que le CO<sub>2</sub> n'intervient que pour une quantité relative inférieure à 10%; considérons d'abord le fractionnement calcite-H<sub>2</sub>O.

Pour 350°C (fig.14)  $\delta^{18}O_{calcite} - \delta^{18}O_{H_2O} = + 3$  environ;

et, avec  $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}} = 9 - 11$  (groupe IV)  
on arrive à

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = + 6 + 8$$

Compte tenu du fractionnement  $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$  augmente de + 11 environ par rapport à  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  - Taylor 1974) et du fractionnement  $\text{CO}_2 - \text{calcite}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$  diminue de 8 par rapport à  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2}$  - même auteur) on voit que la contribution d'une fraction de  $\text{CO}_2$  dans le fluide fait augmenter le  $\delta^{18}\text{O}$  de la calcite. Le  $\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$  est au total peut-être un peu inférieur au  $\delta^{18}\text{O}$  indiqué.

La valeur précédente renvoie au domaine magmatique-Taylor (1974):

$$\delta^{18}\text{O} \in + 6 + 9$$

mais il s'agit de savoir si les eaux magmatiques peuvent garder un  $\delta^{18}\text{O}$  de + 6 à 350°C, ce qui n'est pas certain (S. Sheppard, comm. pers.).

Les eaux météoriques aux  $\delta^{18}\text{O}$  négatifs influencées par l'oxygène des carbonates (enrichis en  $^{18}\text{O}$ ) pourraient donner le même intervalle de valeur.

Il est donc malaisé de conclure quant à l'origine des eaux du simple point de vue de l'oxygène.

Mais l'association avec les résultats isotopiques du soufre et du carbone font pencher vers l'hypothèse "profonde", de même que la bonne convergence des résultats obtenus sur des gisements situés dans des contextes sédimentaires différents (voir chapitre 4).

Des analyses préliminaires sur le  $\delta^{34}\text{S}$  d'amphiboles associées à la calcite de l'altération des skarns semblent confirmer ce point de vue (P. Toulhoat, comm. pers.).

Cette discussion devra être poursuivie dans l'avenir. Rye et al. (1974) ont montré dans leur étude une double origine possible pour l'oxygène; associé au reste, ils excluent quant à eux l'hypothèse météorique (Darwin, Californie).

Les eaux météoriques actuelles (Baubron et al. 1978) sont à  $\delta^{18}\text{O} = - 9$ , ce qui peut expliquer la valeur observée pour l'échantillon CB 70 ( $\delta^{18}\text{O} = + 18$ ) pour une dolomie proche de skarn : un échange d'oxygène à 25°C peut conduire de - 9 à + 18 par + 27 de fractionnement (fig. 14).

### 3 - ETUDE PRELIMINAIRE D'INCLUSIONS FLUIDES

Nous n'avons qu'amorcé l'étude.

Nous avons observé des inclusions fluides dans les minéraux primaires des skarns (grenats, pyroxènes), dans scheelite et apatite et bien sûr dans les quartz de diverses générations.

Nous avons fait quelques mesures thermométriques sur inclusions contenues dans des grenats et dans des quartz de la phase d'altération, ce que nous rapportons ici. Nous n'avons pas discriminé de façon précise diverses familles d'inclusions;

Les inclusions sur lesquelles nous avons fait des mesures sont des inclusions aqueuses avec bulle vapeur mais sans  $\text{CO}_2$  apparent (ou peut-être sous la forme d'un film de  $\text{CO}_2$  entourant la phase vapeur, mais nous manquons d'expérience pour le dire), et nous nous sommes placés, pour une interprétation sommaire, dans le système  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$ . Mais les inclusions à  $\text{CO}_2$  existent (décrépitation observées vers  $350^\circ\text{C}$  et fusion de glace vers  $-57^\circ\text{C}$ ). P. Soler (1977) en a observé à Salau sur des skarns semblables, en une phase individualisée dans les inclusions de l'hedenbergite; mais, dans l'apatite, plus à l'intérieur de la zonation de skarn, il n'en voit pas. Ceci indique qu'il devait y avoir de forts gradients de  $f_{\text{CO}_2}$  lors de la phase primaire, ce qui est cohérent avec les indications thermochimiques données dans la section 1 et ce que l'on peut imaginer du mécanisme de formation du skarn (fort niveau en  $f_{\text{CO}_2}$  au niveau de l'hedenbergite qui se développe aux dépens du marbre avec décarbonatation; le  $\text{CO}_2$  est évacué et, loin du front,  $f_{\text{CO}_2}$  est plus bas).

#### Inclusions fluides dans les grenats

De belles inclusions fluides ont été observées et ont fait l'objet d'une étude quantitative sommaire dans les grenats jaunes de 1ère génération (voir ch.1); on en trouve aussi dans les grenats bruns qui les entourent.

Elles ont des tailles variées : d'assez petites allongées ( $5\mu$ ), parallèles aux lignes de croissance du grenat. D'autre beaucoup plus grosses ( $15\mu$ ) - voir figure.

Elles ont un coefficient de remplissage assez bas : les rapports  $\frac{L}{L+V}$  n'excédant peut-être pas 60% d'après ce qu'on voit en surface.

Les grosses inclusions montrent assez généralement une phase solide dont la forme évoque plutôt un cube.

La température d'homogénéisation en chauffe (en phase liquide) se fait autour de  $360^\circ$  (une dizaine de petites inclusions). Les deux grosses inclusions du schéma s'homogénéisent à  $374$  et  $381^\circ\text{C}$ .

Nous n'avons pas fait de bonnes observations en cryométrie, faute de bien voir la glace. Sur certaines inclusions, des mouvements de la bulle gazeuse avec grossissement subit, se font vers  $-4^\circ\text{C}$ . Kerrick (1977) a étudié des inclusions fluides dans des grenats de skarn à scheelite; il fait les observations suivantes : pas de  $\text{CO}_2$  visible ( $X_{\text{CO}_2} < 0.1$ ); inclusions solides non identifiées;  $T_H = 373-384^\circ\text{C}$ ,  $T_C$  de  $-2$  à  $-5^\circ\text{C}$ , ce qui donne une salinité de 4 à 8% équiv. NaCl et une température de formation de  $600-650^\circ\text{C}$  pour  $P_f = 2 \text{ Kb}$ .

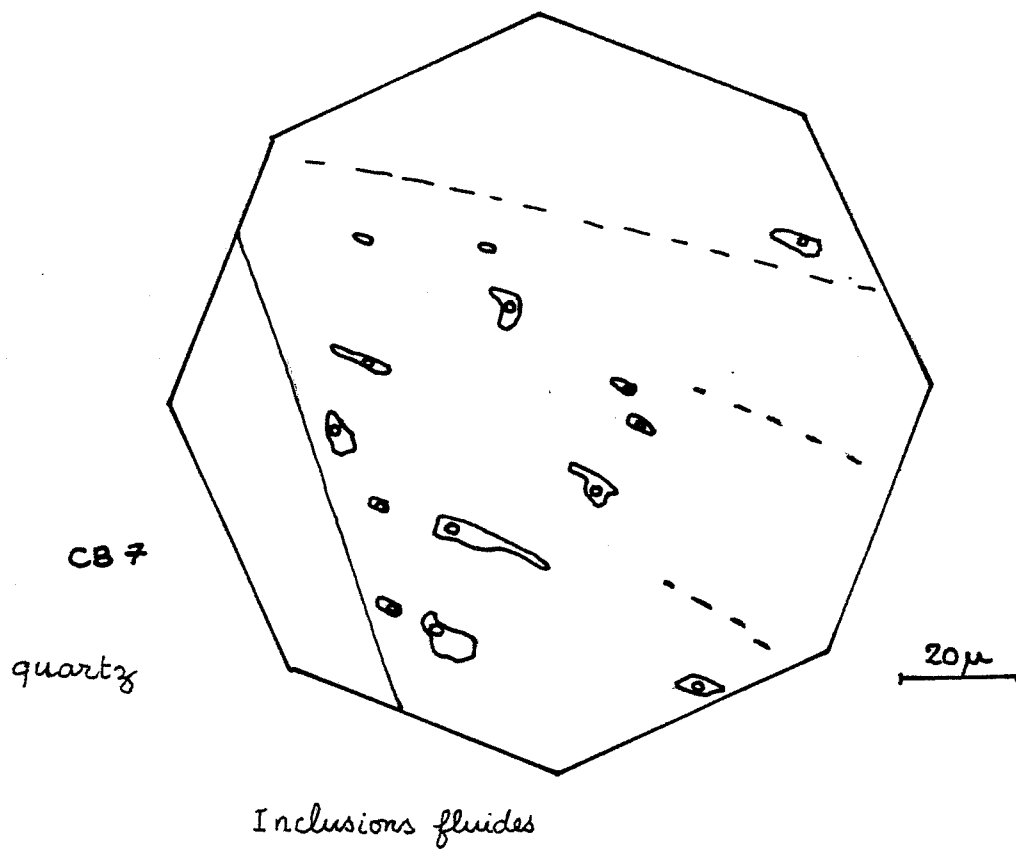
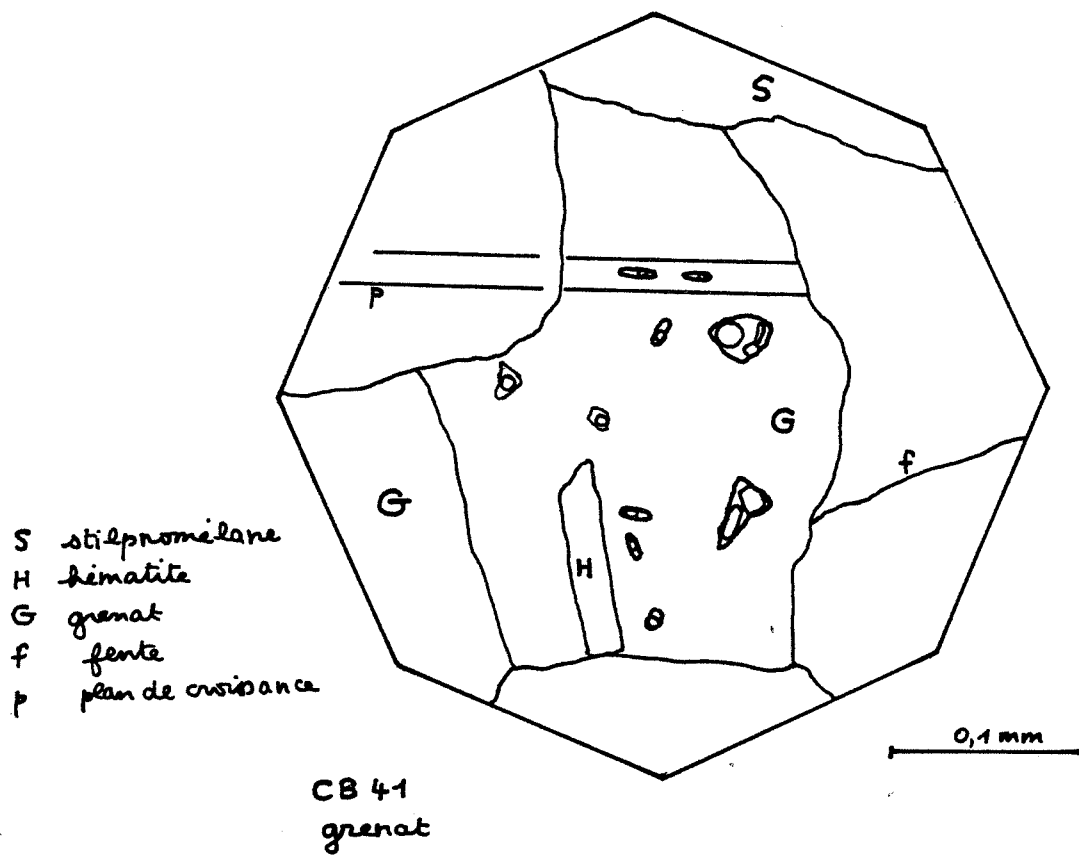
Surles (1978) a fait des mesures thermométriques sur diverses générations de grenats comparables à celles de Costabonne : coeur andraditique pur :  $T_H = 440-480^\circ\text{C}$ , périphérie 30% andradite :  $T_H = 380^\circ\text{C}$  ce qui, toutes choses égales par ailleurs, indiquerait que la génération de grenat andraditique s'est formée à plus haute température.

#### Inclusions fluides dans les quartz hydrothermaux

Ce sont des quartz associés à l'ouralitisation des pyroxènes, au dépôt de sulfures (pyrite et sphalérite), quartz de remplissage de géode (avec scheelite); mais aussi pour l'un, quartz de granite tardif hydrothermalisé.

Les inclusions sont en général allongées, de taille moyenne (quelques  $\mu$  à une vingtaine), alignées. La bulle y est peu mobile. Elle y occupe de l'ordre de 1/10 en volume.





Nous avons cru y voir dans plusieurs des inclusions solides de forme plutôt cubique ou rhomboédrique (qui pourraient-être de la calcite - non dissolution en chauffe jusqu'à 550°C) et certaines en forme de baguette.

Il existe d'autres inclusions, beaucoup plus petites non bien observées.

L'homogénéisation, en phase liquide, se fait dans le domaine 190-230°C, la moyenne se situant vers 210 (une quarantaine de mesures, sur 4 échantillons). Un échantillon (quartz géodique de la tranchée T 1 donne des valeurs plus basses 150-180, autour de 160°C.

Au refroidissement nous n'avons pas toujours fait d'observations convenables.

Il semble que pour la plupart, la disparition de la glace se fait autour de - 10°C (une dizaine de mesures dans [- 5 - 15]).

Pour trois inclusions  $T_c = - 25^\circ\text{C}$ .

Si l'on se place dans le simple système NaCl - H<sub>2</sub>O, un point de congélation à - 10°C (fin de fusion) donne 13% équiv. NaCl (Roedder 1962).

Si l'on prend 200°C comme température d'homogénéisation cela donne, avec 13% de NaCl, un volume de remplissage de 0,10 - 0,20 pour la phase vapeur, ce qui correspond bien à l'observation (Laemmlein et al. 1961).

Sachant la densité et la salinité, on se situe sur un isochore tel que les correspondances P - T soient (Laemmlein et al. 1961) :

1 Kb	270°C
1,25 Kb	310°C
1,5 Kb	330°C
1,7 Kb	350°C

pour  $T_H = 200^\circ\text{C}$  et salinité : 15% équiv. NaCl.

Ces résultats concernent une population moyenne.

Les températures de fin de fusion à - 25°C et l'observation de fusion de solides dans l'intervalle 350-450°C indiquent des salinités jusqu'à 25% ou plus (les solides pourraient être du sel).

Pour ces salinités les corrections de pression sur les isochores donnent des températures plus élevées.

Ces quelques résultats sont cohérents avec les indications en pression-température données dans la section 1; une pression de 1,5 Kb au moins est nécessaire pour "tomber" dans le domaine de température 300-350°C envisagé par l'étude isotopique et celle des paragenèses pour la phase d'altération. Ceci indique un recouvrement de l'ordre de 5 km (pour  $P_F \sim P_S$ ) ou davantage ( $P_F < P_S$ ), en accord avec les estimations géologiques grossières du chapitre 1.

L'étude détaillée des mesures thermométriques (associée à celle des résultats isotopiques et thermochimiques) doit apporter des nuances dans l'évolution en pression-température : ainsi il semble bien que la première génération de grenat andraditique ait été formée à plus haute température que le grossulaire qui l'englobe généralement. Ainsi, les sulfures ont pu précipiter avec les silicates hydroxylés vers 350-400°C mais ont pu se déposer encore après, à température moindre etc...

Les mesures thermométriques ont été faites au BRGM chez M. Jacob.



## CHAPITRE 4

ELEMENTS DE COMPARAISON  
AVEC D'AUTRES SKARNS DES PYRENEES



On connaît de nombreux indices de skarns dans les Pyrénées, en relation avec les granitoïdes hercyniens et les niveaux calcaires primaires (Cambrien inférieur, Ordovicien supérieur, Silurien et Dévonien). Nombre d'entre eux sont minéralisés en scheelite.

Un des objectifs de l'Action Concertée "granitoïdes" était précisément la comparaison de tels gîtes (Autran, Fonteilles, Guy et Soler, 1979, dans un mémoire du BRGM à paraître).

Nous présentons dans cette partie quelques éléments sur ce point.

## 1 - COMPARAISON AVEC LES SKARNS DE SALAU

### 1 - Introduction

Les skarns à scheelite de Salau sont situés dans les Pyrénées ariégeoises (fig.1, chapitre 1). Par rapport à Costabonne, ces skarns présentent des caractères nettement dissemblables (Fonteilles et al. 1968, Soler 1977, Derré 1979), du point de vue minéralogique notamment, tandis que diffèrent l'âge et la nature des roches carbonatées encaissantes et, à un moindre degré la composition des granites. Ils n'ont pas non plus la même importance minière : Salau est en effet une mine de tungstène de taille notable tandis que l'on n'a pas envisagé d'exploiter Costabonne pour le moment.

Les données de Salau présentées ici proviennent essentiellement de Soler (1977).

Une des différences essentielles est l'abondance d'hédenbergite à Salau où le grenat est quasi absent, tandis que le grenat prédomine à Costabonne où il forme la masse des skarns. Dans la phase de rétro-morphose, la différence tient aux sulfures : pyrrhotite à Salau, abondante en quantité, pyrite à Costabonne, relativement subordonnée.

Les raisons expliquant ces différences peuvent tenir : aux fluides, aux conditions physiques, aux encaissants.

Comme nous le verrons, les données isotopiques semblent indiquer une identité de source et laissent penser que les fluides sont les mêmes dans la phase de rétro-morphose : on peut a priori en suspecter de même lors de la phase primaire.

D'autre part, nous n'avons pas de raison de suspecter des différences essentielles de conditions physiques, d'après les indications thermochimiques (Soler 1977 et chapitre précédent) : il s'agit dans les deux cas de l'auréole de contact pour des granites de la même famille (Autran et al. 1970) au même niveau structural de la chaîne hercynienne.

- Par contre, les encaissants sont différents : calcaires graphiteux à Salau, dolomies et marbres dépourvus généralement de graphite à Costabonne. Nous savons, (section précédente) que le domaine de stabilité de l'hédenbergite est plus bas en  $fO_2$  que celui du grenat et nous pouvons penser que le rôle réducteur du graphite explique la formation d'hédenbergite par rapport au grenat, à partir de fluides identiques. C'est ce que nous allons essayer de discuter dans cette section (cf. Fonteilles Guy et Soler 1978).

Nous posons donc la question, qui devra être discutée de façon précise : les différences observées peuvent-elles résulter de la réaction d'un même fluide avec des encaissants différents ?

### II - Granites

Avant d'aborder la question sous la forme où nous venons de la poser, il nous semble utile de discuter des éléments qui nous permettent d'affirmer l'identité des fluides compte tenu des granites : en effet, les deux granites immédiatement adjacents aux skarns sont différents.

Il existe dans les Pyrénées divers types de granites calco-alcalins présentant des origines probablement différentes soit dans le temps, soit dans le mode de formation :

- 1 - les granites à biotite présentant une évolution chimique d'un type à peu près constant étudiée dans le cas de Quérigut ou St-Arnac,

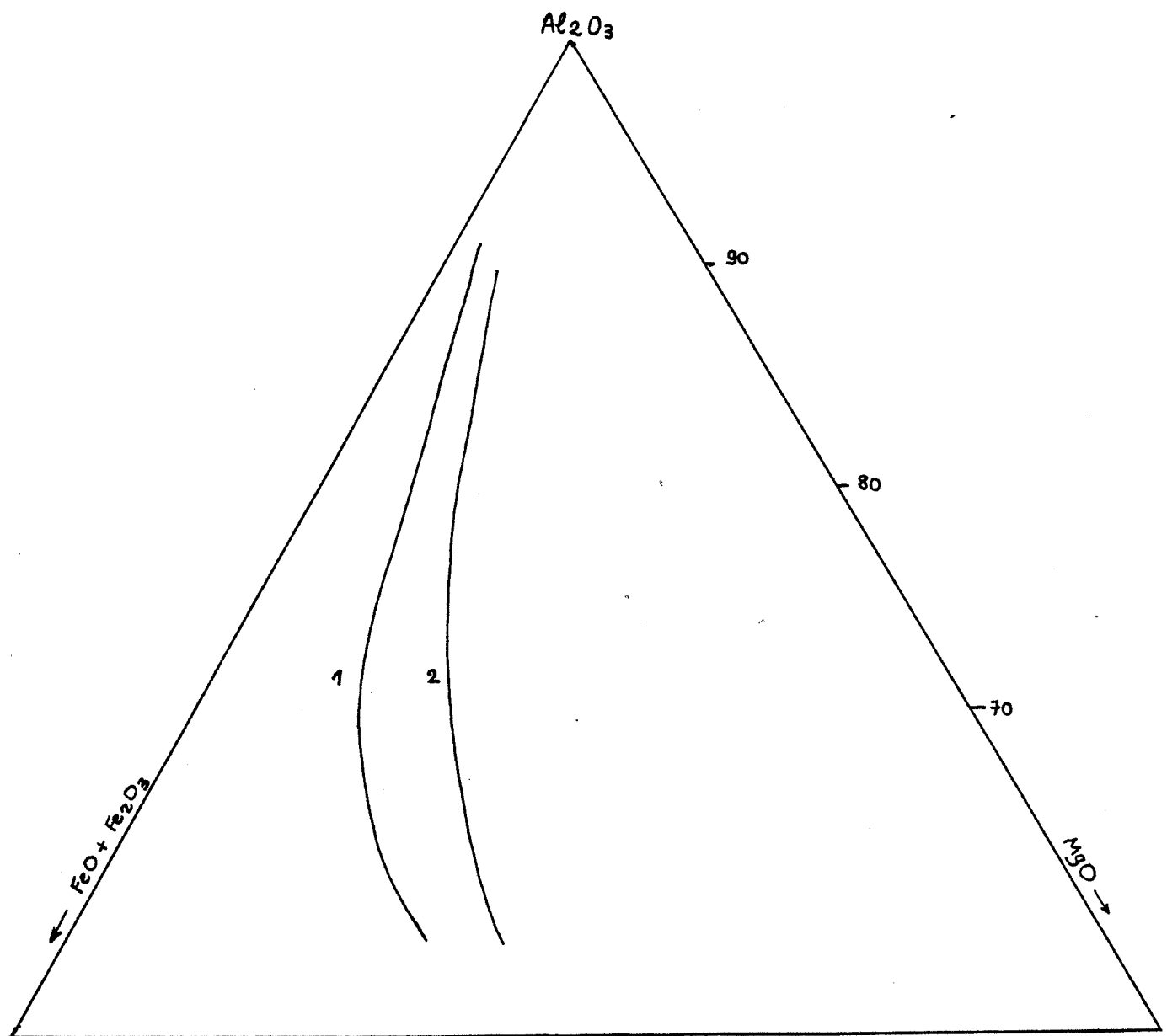


figure 1  
Compositions de  
granites pyrénéens

- 1 Salau granodiorite apicale
  - 2 Salau granodiorite porphyroïde  
Cestabonne  
et autres granites pyrénéens  
(à St Arzac, les 2 tendances  
existent)
- d'après Soler 1977

- 2 - les granites à deux micas qui se rencontrent en réseau filonien au centre d'une structure thermique bien définie : granite profond du Canigou ou de Bono,
- 3 - d'autres granites à deux micas en petits corps ou en filons nettement postérieurs aux 2 types précédents qu'ils recoupent.

Les deux granites de Salau et Costabonne appartiennent au type 1 accompagné dans le cas de Costabonne par quelques filons de type 3 qui recoupent les skarns et les phénomènes hydrothermaux.

Comme nous l'avons dit, on note néanmoins des différences significatives du point de vue chimique entre les roches granitiques adjacentes aux skarns à Salau et Costabonne : celles de Salau ont plus de fer, à magnésium égal et nettement moins de potasse. Sur la figure 1 on a reporté les compositions de granites pyrénéens. La lignée de Costabonne et des autres granites correspondrait (Fonteilles, comm. orale) à un milieu plus ouvert et plus oxydant.

Mais, sous l'apex de Salau, on connaît (Soler 1977) un granite porphyroïde plus riche en feldspath potassique; on connaît aussi des veines de granite tardif dans le granite de l'apex, appartenant à la lignée moyenne type Costabonne. Ces granites pourraient représenter la lignée tardive à laquelle sont liés les fluides. Remarquons d'ailleurs que les fluides ne viennent pas du granite directement adjacent : ils viennent de plus bas et cheminent le long de contacts, à quelque distance du granite parfois, comme c'est le cas de Costabonne (par exemple au contact schistes-dolomies).

On peut garder donc l'hypothèse de l'identité des fluides, (qui devra être modifiée ensuite pour  $fO_2$ , du moins à proximité de l'entrée de la colonne métasomatique).

### III - Les encaissants

Comme nous l'avons dit, ils sont différents en âge :

Ordovicien supérieur à Salau (Dommanget 1977) et Cambrien probable à Costabonne (Autran et Guitard 1977).

Du point de vue nature, ils présentent des différences importantes :

- abondance de marbres graphiteux à Salau,
- abondance de dolomies à Costabonne.

Il n'y a pas de dolomies à Salau.

Dans les deux cas on trouve des schistes, des cornéennes calciques (avec des lits minces de calcaire à Salau).

On trouve à Costabonne des niveaux de marbres dont certains montrent des minéraux magnésiens dispersés (dérivant de calcaires impurs faiblement dolomitiques). On connaît aussi des niveaux subordonnés de marbres graphiteux.

### IV - Détails des différences des skarns

Nous ne considérons pas ici les skarnoïdes\* dérivant de cornéennes calciques rubanées, malgré leur importance en volume dans les deux gisements, ni les skarns formés dans les schistes, qui peuvent être secondairement transformés en skarnoïdes.

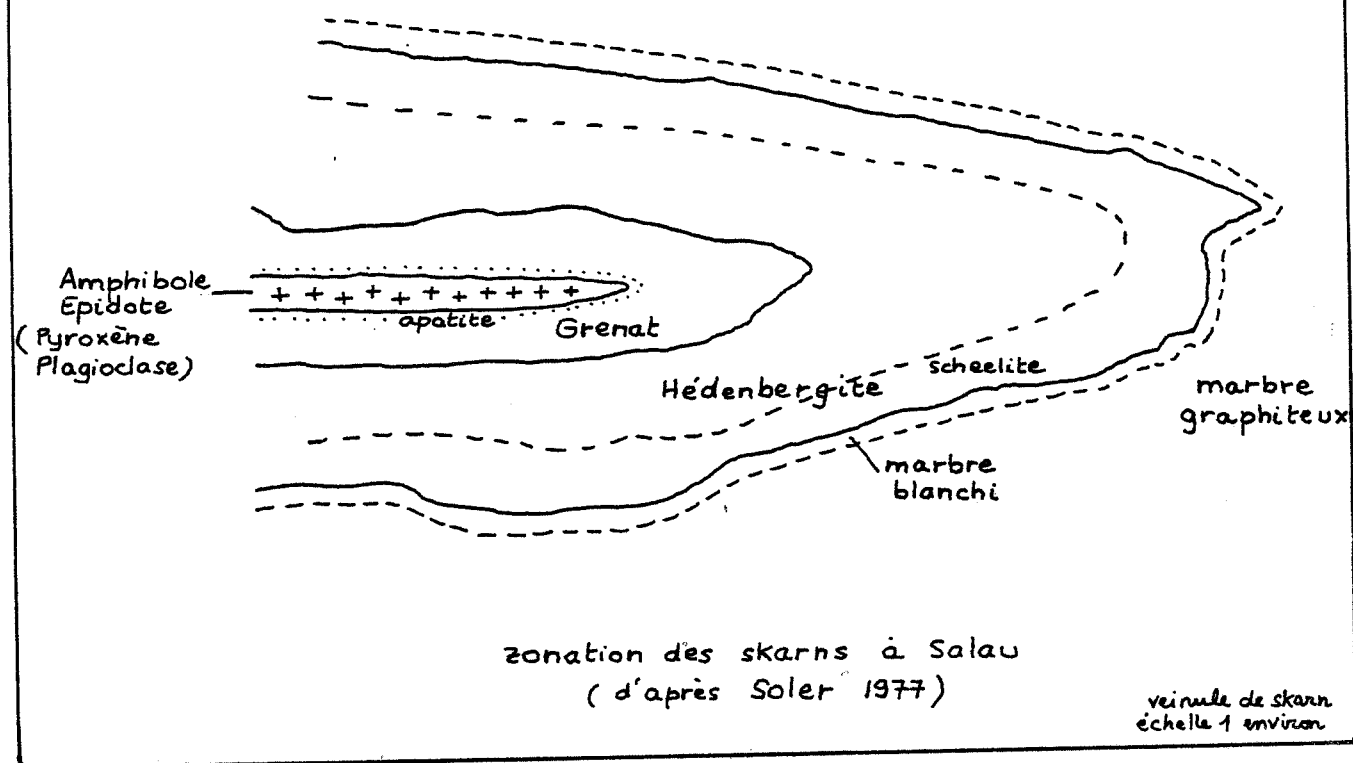
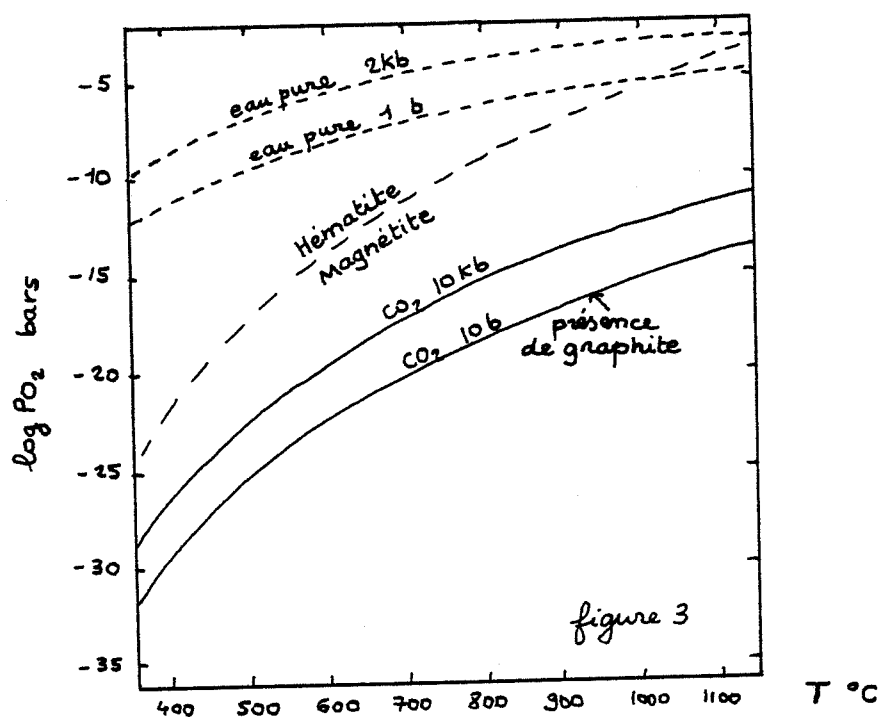
---

\* skarnoïdes : roches constituées des mêmes silicates calciques que les skarns mais présentant un rubanement dérivant de variations chimiques d'origine sédimentaire de la roche support, qui le plus souvent est elle-même une cornéenne à silicates calciques. Il ne convient de parler de skarnoïdes que lorsque la réalité des phénomènes d'apport peut être démontrée : un skarnoïde n'est pas équivalent à cornéenne calcique. En général le grain des skarnoïdes est sensiblement plus fin que celui des skarns pour un même gisement.

---



figure 2

Relations  $fO_2$ -T  
de quelques  
équilibres

d'après Miyashiro 1973

Notre étude porte sur les skarns zonés formés aux dépens de roches pures plus directement interprétables.

Pour alléger l'exposé, nous séparons les indications sur la minéralogie de celles sur la zonation.

#### IV-1 Minéralogie

##### grenats

Les grenats de Costabonne sont plus riches en fer que ceux de Salau. Plus précisément à Costabonne nous avons observé un premier grenat andraditique, un second de composition intermédiaire (Gr 50 - And 50) alors qu'un troisième, d'importance mineure en volume, est plus riche en spessartine et almandin. A Salau le grenat de skarn formé en même temps que l'hédenbergite contient 80% de grossulaire; un deuxième grenat en veines débouchant parfois sur les contacts skarns-calcaires contient 65% de grossulaire et est aussi plus riche en spess. et alm.

##### pyroxènes

A Salau le pyroxène est une hédenbergite ( 3 à 4% de MnO, MgO < 0.5%) dans les skarns sombres.

A Costabonne c'est une ferrosalite (FeO et MgO de l'ordre de 9%, 3 à 4% de MnO). On connaît par ailleurs du diopside à Costabonne, en roche massive entre dolomies et skarns sombres, passant au diopside en veinules dans les dolomies, au coeur des petits skarns zonés. Le diopside est absent à Salau.

Ces skarns zonés ont pour zone externe de la forstérite largement rétrotransformée en serpentine et talc.

D'autres minéraux sont sans équivalent à Salau : phlogopite dans les skarns à diopside, minéraux du groupe de la humite (clinohumite, chondrodite) dans la zone à forstérite, spinelle dans ces mêmes zones, brucite développée dans la partie moyenne du gisement, borates etc...

#### Phase hydrothermale des skarns sombres

On observe à Salau une pyrrhotite précoce recoupant l'hédenbergite qui n'est pas transformée au contact. Dans les skarns zonés, cette pyrrhotite a tendance à respecter la zonation métasomatique.

La pyrrhotite abondante de la phase hydrothermale se trouve dans un contexte où les roches métasomatiques initiales sont complètement transformées. Elle est accompagnée notamment de sphalérite, bismuth natif, chalcoppyrite, mispickel, scheelite, dans une gangue de quartz et calcite.

La composition de la pyrrhotite de Salau, qu'elle soit précoce ou dans la paragenèse de rétrotransformation, est parfaitement constante: Fe 0.914 S.

A Costabonne, on connaît localement la magnétite dans les grenatites, précoce probablement par rapport aux sulfures. Ceux-ci sont pyrite et sphalérite, bismuthinite (pas de pyrrhotite) dans les skarns, alors que, dans le granite altéré, on rencontre parfois une pyrrhotite de composition Fe 0.915 S.

A Salau, comme à Costabonne, les pyroxènes sont transformés en amphibole. Les grenats de Salau sont épidotisés; ceux de Costabonne non.

Dans l'un et l'autre cas, quartz calcite et scheelite se déposent à ce stade.

##### scheelite

A Salau, comme à Costabonne, la scheelite apparaît de façon primaire associée aux minéraux de skarns, et secondaire, dans la phase d'altération : la scheelite primaire de Costabonne est plutôt associée au grenat 2 où on la trouve automorphe, celle de Salau au pyroxène; elle montre là un enrichissement vers les marbres au stade secondaire; elle n'est jamais automorphe.

Les teneurs dans les deux cas et dans les deux gisements sont du même ordre de grandeur, même si elles ne concernent pas les mêmes volumes : scheelite primaire à des teneurs de 0,1 à 0,4% WO<sub>3</sub> non économiques; scheelite secondaire à des teneurs moyennes de 1%, mais on connaît des concentrations de scheelite donnant des teneurs allant jusqu'à 15%.

#### IV-2 Zonation

Les proportions relatives des zones sont tout à fait différentes à Salau et Costabonne : dans les skarns zonés, le grenat à Salau ne forme qu'une mince zone centrale millimétrique pour des épaisseurs de pyroxène de quelques centimètres.

A Costabonne, la situation est inverse : pour quelques mètres de skarn, la zone à grenat occupe 80% de la puissance. Remarquons que l'on a là un passage progressif pyroxène-grenat (grenato-pyroxénite) alors qu'à Salau le passage se fait en un front net.

Donnons quelques détails sur la zonation à Salau (fig.2) :

- 1) pyroxène plagioclase (zones fantômes car le plagioclase se transforme en épidote, le pyroxène en amphibole).
- 2) grenat apatite
- 3) hédénbergite avec  
3') scheelite vers le marbre
- 4) marbre blanchi par oxydation du graphite
- 5) marbre rubané à graphite (roche de départ).

#### V - Interprétation

##### V-1 Influence de l'encaissant sur $fO_2$

Une différence essentielle entre Salau et Costabonne, comme nous l'avons dit est la présence de graphite dans l'encaissant de Salau, absent à Costabonne. Celui-ci peut tamponner la fugacité en oxygène par la réaction  $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$  dans un domaine assez restreint pour les variations vraisemblables de  $fCO_2$  (fig.3), et ce à un niveau beaucoup plus bas que celui du fluide à sa source; à l'entrée du système de zones les effets du graphite se font probablement déjà sentir, comme nous le verrons;

- 1 - en présence de graphite,  $fO_2$  est de l'ordre de  $10^{-20}$  à  $10^{-30}$  pour 400-800°C, pour l'encaissant à Salau.
- 2 - en l'absence de graphite, on peut aller jusqu'à  $fO_2 = 10^{-10}$  à  $10^{-20}$  pour le tampon : magnétite-hématite qui est une limite supérieure (l'association hématite-magnétite-grenat est parfois rencontrée dans les skarns, Burt 1972).

Cela entraîne un fort gradient de  $fO_2$ , qui, par l'intermédiaire de la dissociation de l'eau  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$  va entraîner un fort gradient de  $H_2$ .

Du fait de sa forte mobilité, l'hydrogène va pouvoir diffuser et réduire le fluide vers l'amont à l'arrivée du fluide au niveau même d'observation.

(voir Miyashiro 1964, Yui 1966, 1968 pour le rôle réducteur du graphite. Eugster and Skippen (1967) donnent la composition des gaz dans le système C - O - H à 2 kb, en présence de graphite).

A Costabonne, la fugacité en oxygène de l'encaissant dolomitique n'est pas imposée par une condition particulière de ce type et l'on est probablement dans une situation intermédiaire donnant une variation de  $fO_2$  plus progressive (fig.4).

On ne sait si l'influence réductrice de l'encaissant vient de près (influence au niveau même d'observation) ou de loin (surtout le trajet du fluide en amont) : distance X sur la figure. Nous verrons plus loin comment répondre à cette question.

La différence essentielle des niveaux en  $fO_2$  peut expliquer, dans une large mesure, comme nous allons le voir, certains traits majeurs des skarns.

Remarque Il n'est peut-être pas nécessaire d'invoquer le mécanisme de diffusion de l'hydrogène pour exprimer l'influence de l'encaissant : un niveau de  $fO_2$  plus bas au départ peut se répercuter par un niveau plus bas dans toutes les zones, seules les variations relatives étant imposées aux fronts (chapitre 2, section 8). Nous ne reprenons pas la formulation telle qu'elle est déjà écrite.

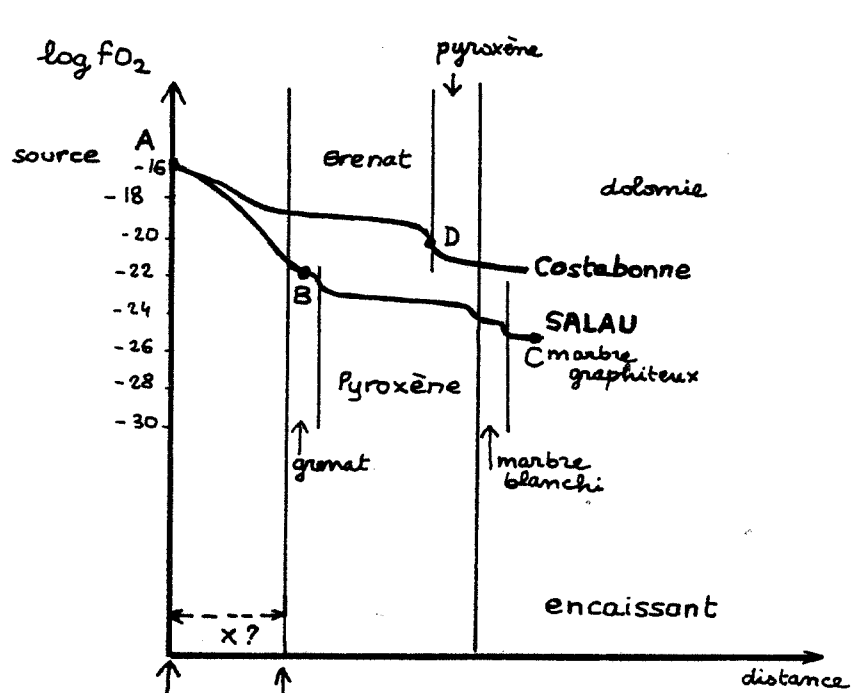


figure 4

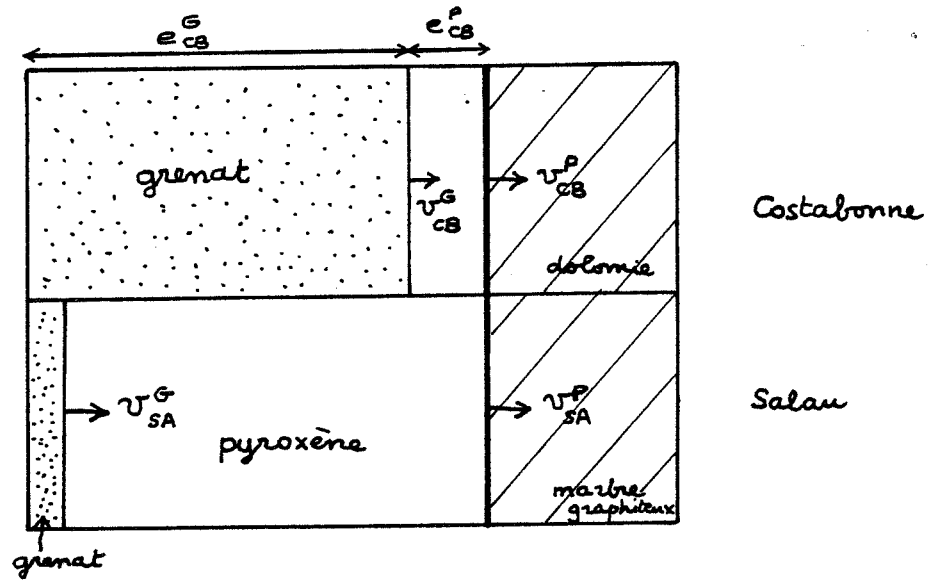
Variation spatiale  
de  $fO_2$  dans  
les deux gisements

'Source  
lointaine'

zones internes  
au niveau d'observation

à 500 °C

- A source (hématite magnétite)
- C graphite
- D équilibre andradite-hedenbergite
- B à  $fO_2$   $10^1$  à  $10^2$  plus bas que D



$$\frac{e_{CB}^G}{e_{CB}^G + e_{CB}^P} = \frac{v_{CB}^G}{v_{CB}^P} \quad ; \text{ de même pour SA.}$$

$$\text{avec } v_{CB}^P \approx v_{SA}^P$$

et on se ramenant à la même épaisseur  $e^G + e^P$

$$\text{il vient } \frac{e_{CB}^G}{e_{SA}^G} = \frac{v_{CB}^G}{v_{SA}^G}$$

où  $e$  = épaisseur  
de la zone à  $G$  = grenat,  $P$  = pyroxène  
pour  $CB$  = Costabonne et  $SA$  = Salau  
 $v$  = vitesse d'avancée du front.

Épaisseurs des  
zones et vitesses  
des fronts

figure 5

## IV-2 Explication des différences

Nous allons devoir expliquer :

- a - le grenat de Salau est plus alumineux que celui de Costabonne.
- b - la limite entre la zone à grenat et la zone à pyroxène est nette à Salau mais très floue à Costabonne.
- c - la zone à grenat est beaucoup plus importante de façon relative à Costabonne.

Ces différences peuvent s'expliquer par l'action d'un même fluide, plus oxydant dans le cas de Costabonne.

### Pour a) en effet

la réaction

Andradite +  $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons$  grossulaire +  $2 \text{FeO} + 1/2 \text{O}_2$  montre que, si  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO}$  sont fixés au même niveau (hypothèse de l'identité des fluides, à l'exception du caractère plus ou moins oxydant), l'augmentation de  $f\text{O}_2$  conduit à la formation de grenat plus ferrique, ce que l'on observe à Costabonne par rapport à Salau. Toutes choses égales par ailleurs, on voit que

$$\frac{\left( \frac{a_{\text{AND}}}{a_{\text{GROS}}} \right)_{\text{SALAU}}}{\left( \frac{a_{\text{AND}}}{a_{\text{GROS}}} \right)_{\text{COSTABONNE}}} = \frac{(f\text{O}_2)_{\text{SA}}^{1/2}}{(f\text{O}_2)_{\text{CB}}^{1/2}}$$

$a = \text{activité}$

On a une valeur approchée des rapports du 1er membre par les concentrations données par les analyses minéralogiques et l'on a environ :

$$\frac{f\text{O}_2_{\text{SA}}}{f\text{O}_2_{\text{CB}}} = \left( \frac{20}{80} \bigg/ \frac{60}{40} \right)^2 \approx \frac{1}{36}$$

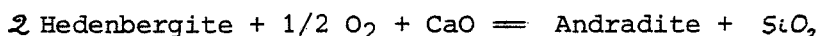
(en prenant pour Costabonne une composition moyenne 60% AND et pour Salau le grenat de skarn 80% GROS),

valeur en accord avec ce que l'on supposait plus haut sur les niveaux en  $f\text{O}_2$  (fig.4).

### Pour b

On connaît à Costabonne des roches biminérales à grenat et pyroxène. Il semble que l'on est là au voisinage de l'équilibre, au front pyroxène-grenat.

Si l'on a écrit la réaction



un niveau convenable de  $f\text{O}_2$  et un gradient plus faible à Costabonne permettent à la situation proche de l'équilibre d'être maintenue sur quelque distance, ce qui n'est pas le cas à Salau où un gradient important de  $f\text{O}_2$  est imposé.

A Costabonne, les germes de grenat qui se trouvent exister croissent sans que de nouveaux apparaissent ; la croissance épitaxiale nécessite un moindre degré de dépassement que la création de germes indépendants ; le degré de sursaturation nécessaire à celle-ci n'est jamais atteint (proximité de l'équilibre).

### Pour c

Pour un même fluide incident et une roche comparable à la sortie, dans les mêmes conditions, le volume total de skarn formé est en gros proportionnel au volume du fluide ayant percolé. A ce point de vue, les skarns de Salau et Costabonne ont des épaisseurs comparables. Par contre les épaisseurs de la zone du grenat sont dans le rapport 1 à 10 ou plus (fig.5).

Dans un raisonnement approximatif, il nous suffit donc de considérer la vitesse du front du grenat  $\frac{e_{CB}}{e_{SA}} = \frac{v_{CB}}{v_{SA}}$  (e épaisseur zone à grenat, v vitesse du front),

indépendamment du reste (entre autres de la vitesse du 1er front dans le marbre).

Cette vitesse est, d'après la théorie, proportionnelle au rapport  $\frac{\Delta_{CF}}{\Delta_{CS}}$

dont la valeur est la même à un front donné pour tous les constituants. Envisageons ici le cas de l'aluminium, et essayons d'estimer  $\Delta_{CF}^{Al}$  et  $\Delta_{CS}^{Al}$ , pour le front pyroxène-grenat.

$$1) \frac{\Delta_{CF}^{Al}}{\Delta_{CS}^{Al}}$$

La zone du grenat étant la première à partir de l'amont, la concentration de l'alumine avant le front est identique à celle du fluide incident donc, par hypothèse, la même à Salau qu'à Costabonne. Remarquons d'ailleurs qu'à Costabonne on "converge" vers le grenat de Salau, du point de vue composition (à proximité du granite).

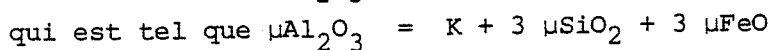
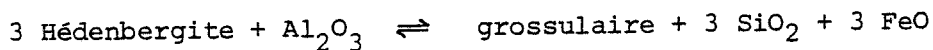
Pour ce qui est du niveau en alumine à la sortie de la zone à grenat, c'est-à-dire dans le pyroxène, on peut aussi considérer qu'il est le même dans les deux gîtes.

Les teneurs en Al des pyroxènes sont les mêmes à Salau et Costabonne (0,2 - 0,4%) avec peut-être plus d'Al à Salau (0,4%) qu'à Costabonne (0,2%). On aurait alors

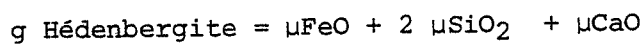
$$\Delta_{CF}^{Al} \text{ SA} < \Delta_{CF}^{Al} \text{ CB} \quad (1)$$

ou SA et CB s'appliquent à Salau et Costabonne respectivement.

Remarquons que les majorants des concentrations en alumine dans la zone à pyroxène à Salau et Costabonne sont les mêmes (ce qui n'ajoute rien au raisonnement). En effet, en potentiel chimique, ce majorant est donné par l'équilibre



La présence d'hédenbergite impose



Cela permet d'éliminer  $\mu\text{FeO}$  entre les relations et  $\mu\text{Al}_2\text{O}_3$  dépend de  $\mu\text{SiO}_2$  et  $\mu\text{CaO}$ .

On sait par ailleurs que les fluides sont saturés en silice (par Soler 1977 ou encore par le fait que le quartz peut localement précipiter avec le pyroxène) et donc  $\mu\text{SiO}_2 \sim g \text{ quartz}$

Et enfin, pour CaO, on peut penser que l'on est dans la même situation dans les deux cas, la zone à hédenbergite s'étant formée aux dépens du marbre dans les mêmes conditions et avec la supposition que les niveaux en  $\text{CO}_2$  sont les mêmes dans les deux gisements. La possibilité d'un voisinage de la saturation en calcite imposerait  $\mu\text{CaO} + \mu\text{CO}_2 = g \text{ calcite}$  ce qui donne le même résultat, à savoir en fin de compte la même valeur du maximum de  $C_{\text{Al}_2\text{O}_3}^F$  dans les deux gîtes pour la zone à pyroxène.

Al  
2)  $\Delta C_S$

Pour estimer cette valeur, il faut utiliser les compositions minéralogiques des grenats, en ayant préalablement réduit la zone mixte grenat + pyroxène à zéro dans le cas de Costabonne en parlant d'un seul front. C'est bien ce que l'on observe avec du "recul" (pyroxène d'un côté; les grenatopyroxénites tendent vers des grenatites pures de l'autre).

Il y a une autre difficulté apparente à Costabonne du fait de l'existence de plusieurs grenats. Mais on a remarqué que ces grenats représentaient diverses compositions d'une même colonne métasomatique.

Nous avons estimé précédemment le  $\Delta C_F^{Al}$  entre la "source" et le pyroxène, traitant le grenat comme une seule zone. C'est ce que nous pouvons faire pour les compositions en prenant une composition moyenne du grenat à Costabonne sur toute la zone à grenat : celle-ci reste moins alumineuse qu'à Salau. Ainsi (formules structurales), rapporté à 6 Si on a 0.3 Al à Costabonne environ pour 3 ou 4 Al à Salau (2).

Pour le rapport des vitesses on a alors

$$\frac{v_{CB}}{v_{SA}} = \left( \frac{\Delta C_F^{Al}}{\Delta C_S^{Al}} \right)_{CB} \left( \frac{\Delta C_S^{Al}}{\Delta C_F^{Al}} \right)_{SA}$$

$$= \frac{\Delta C_{F_{CB}}^{Al}}{\Delta C_{F_{SA}}^{Al}} \times \frac{\Delta C_{S_{SA}}^{Al}}{\Delta C_{S_{CB}}^{Al}}$$

$$\text{ce qui avec } \Delta C_F^{Al} \text{ SA} \leq \Delta C_F^{Al} \text{ CB} \quad (1)$$

et

$\Delta C_S^{Al} = C_S^{Al}$  grenat, en négligeant l'Al dans les pyroxènes, les concentrations étant données par (2)

$$\text{donne } \frac{v_{CB}}{v_{SA}} \geq \frac{C_{S_{SA}}^{Al}}{C_{S_{CB}}^{Al}}$$

$$\frac{v_{CB}}{v_{SA}} \geq \frac{3/6}{0.3/6} \quad \frac{v_{CB}}{v_{SA}} \geq 10$$

et le rapport des vitesses, qui donne, toutes choses égales par ailleurs (à même vitesse du fluide) le rapport des épaisseurs est supérieur à 10; ce qui est bien conforme aux observations.

L'on voit donc que les grandes différences des skarns s'expliquent par des niveaux de  $fO_2$  différents pouvant agir sur un "même" fluide, lors de la phase primaire.

#### IV-3 Différences pour la phase hydrothermale

##### 3-1 Questions préalables

Le "trajet" d'évolution du fluide à Costabonne semble continu des silicates aux sulfures, par l'intermédiaire d'oxydes (magnétite), tandis qu'il montre une discontinuité à Salau où l'on ne précipite pas de magnétite entre pyroxène et amphibole, comme cela devrait être le cas d'après les calculs thermodynamiques (Soler 1977).



Cette différence se voit aussi d'un autre point de vue puisque, à Costabonne, la phase hydrothermale suit le même réseau de fractures que le dernier grenat, tandis qu'à Salau, il y a une discontinuité nette.

Ceci pourrait faire douter de l'identité des fluides à Salau et Costabonne au stade hydrothermal. Mais des arguments que nous exposerons plus loin nous laissent penser que l'identité des fluides est quand même possible. Ce qui a pu se passer alors, c'est que les fluides à Salau ont "momentanément" suivi un autre chemin et sont revenus ensuite à un stade ultérieur de leur évolution dans les roches que nous avons sous les yeux, ceci pouvant être lié à un événement tectonique mineur évoqué implicitement à propos des relations géométriques des veines.

Une autre restriction apparente serait le rôle tampon des premiers stades vis à vis du nouveau fluide, pouvant "cacher" les différences possibles. En effet par exemple à Salau, la composition de la pyrrhotite est la même depuis la pyrrhotite précoce associée au pyroxène jusqu'à celle de la phase hydrothermale; la pyrrhotite précoce pourrait tamponner la composition ultérieure de la pyrrhotite.

Cela peut jouer, mais, comme on le verra, la convergence de certaines données fait pencher malgré tout vers l'hypothèse de l'identité des fluides; et il faut remarquer d'un point de vue quantitatif que la pyrrhotite hydrothermale est beaucoup plus abondante que la première.

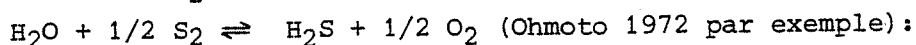
### 3-2 Identité des fluides au stade hydrothermal

Comme nous l'avons dit, on remarque des "convergences" de données entre Salau et Costabonne :

- la pyrrhotite de Costabonne, dans le granite a une composition identique  $\text{Fe}_{0.915} \text{S}$  à celle de Salau  $\text{Fe}_{0.914} \text{S}$  (mesurée sur le même appareil).

- les données isotopiques, tant pour le soufre que pour le carbone et l'oxygène montrent une bonne convergence sur les deux gîtes, comme on le verra plus loin. On peut donc faire l'hypothèse qu'au stade hydrothermal également les fluides étaient identiques (aux niveaux de  $\text{fO}_2$  et  $\text{fS}_2$  près).

Les différences paragenétiques (pyrite à Costabonne, pyrrhotite à Salau) peuvent de nouveau s'expliquer dans cette hypothèse par des niveaux de  $\text{fO}_2$  différents et, corrélativement de  $\text{fS}_2$ , par l'intermédiaire de



ainsi la pyrite correspond à un domaine à  $\text{fO}_2$  plus haut que celui de la pyrrhotite (figuré quantitativement sur les diagrammes  $\text{fO}_2$ -pH donnés dans les parties consacrées aux données isotopiques) et le rôle réducteur du graphite peut toujours jouer. Yui (1966, 1968) et Burt (1972) ont déjà vu l'influence réductrice du graphite sur les paragenèses de skarn (stricte localisation de la pyrrhotite à des niveaux réducteurs vue par Yui).

La présence de bismuth à Salau et de bismuthinite à Costabonne est cohérente avec les conclusions précédentes.

L'évolution isochimique "normale" d'un fluide hydrothermal nous fait rester dans le domaine de la pyrite ("main line" de Holland, 1960) tandis que le rôle réducteur du graphite nous maintient en dessous à Salau.

(Il resterait à préciser comment se fait cette évolution).

### VI - Autres différences à expliquer

L'existence de minéraux magnésiens à Costabonne, cités plus haut (forstérite, diopside, spinelle, phlogopite, talc, serpentine, brucite...) peut s'expliquer simplement par la présence de magnésium dans les dolomies permettant à la silice de réagir à un niveau plus bas que dans les zones ferrifères, ce qui n'est pas le cas à Salau.

## VII - Conclusions

Si l'on revient à la question posée au début de ce chapitre, on voit que l'explication des grandes différences des skarns de Salau et Costabonne par l'influence de l'encaissant (C à Salau Mg à Costabonne) sur des fluides identiques, ne soulève pas de contradiction majeure. Les fluides pourraient être les mêmes, du stade primaire au stade hydrothermal. Nous avons utilisé un raisonnement global fondé sur l'observation pétrographique, des données analytiques minéralogiques et isotopiques et ce que l'on suppose du mécanisme des phénomènes.

La présence de petits skarns sans grenat à Costabonne, dans des niveaux de marbres graphiteux, en situation intermédiaire entre les lentilles principales de skarns, semble confirmer de belle façon les résultats précédents. La phase hydrothermale y montre de la pyrrhotite.

Ailleurs à Costabonne les skarns montrent grenat et pyrite. Cela laisse supposer que l'influence de l'encaissant est relativement proche, pour répondre à une question que nous avons posée plus haut, dans la section V.1 (comme d'ailleurs l'avait remarqué Yui, lui-même, op.cit.).

Du point de vue économique la conclusion ne semble pas très positive, puisque malgré cette possible identité des fluides, les gisements ont des importances que l'on reconnaît aujourd'hui comme bien différentes.

Les différences semblent tenir aux volumes des fluides et à l'intensité des transformations lors de la phase hydrothermale : celle-ci concerne un grand volume de roche à Salau, tandis que ce volume reste mineur à Costabonne par rapport à celui des skarns (grenatites notamment) non transformés. D'autre part les transformations sont beaucoup plus poussées à Salau où il est presque impossible de dire si une R.O.H. (roche d'origine hydrothermale - Fonteilles et al. 1968) dérive d'un skarn ou d'un granite dans la plupart des cas, alors qu'à Costabonne l'altération du pyroxène en amphibole est toujours ménagée et laisse toujours des résidus du minéral primaire.

Ceci peut impliquer des volumes de solution et intensité des transformations (dissolution et reprécipitation) beaucoup plus grands à Salau qu'à Costabonne.

À Salau la scheelite est en quantité exploitable dans les R.O.H. tandis qu'elle ne concerne qu'un faible volume à Costabonne, les teneurs, nous l'avons dit, étant en gros les mêmes dans les deux gisements pour la scheelite primaire et secondaire.

Les seuls résultats isotopiques de l'oxygène ne permettent pas de conclure à un apport météorique important dans le cas de Salau, qui montre des résultats semblables de ce point de vue à d'autres gîtes pyrénéens (voir plus loin). Les rapports D/H permettront dans l'avenir de poursuivre cette discussion.

## VIII - Géochimie isotopique : Salau

Nous avons effectué des mesures sur les isotopes du soufre, du carbone et de l'oxygène permettant l'étude de la phase hydrothermale des skarns.

1. Pour le soufre, les prélèvements ont été faits sur la pyrrhotite et, accessoirement, la chalcoppyrite associée, dans la paragenèse quartz-calcite-scheelite-pyrrhotite-chalcoppyrite. On trouve parfois de l'amphibole, des reliques de minéraux de skarn (pyroxène) et de la chlorite; sphalérite, bismuth natif, mispickel peuvent accompagner les minéraux précédents.

### Résultats (fig.6)

Le  $\delta^{34}\text{S}$  de la pyrrhotite montre un groupement restreint à  $+ 0.8 + 1.5 \text{ ‰}$ , autour d'une moyenne à  $+ 1.3$  avec une variance faible (fig.7).

Le  $\delta$  est le même pour une pyrrhotite avec et sans scheelite (n° 521) dans une roche montrant une zonation (les compositions chimiques des pyrrhotites sont d'ailleurs les mêmes).

Le  $\delta^{34}\text{S}$  de la chalcoppyrite est plutôt plus bas que celui de la pyrrhotite, ce qui est en accord avec la possibilité d'un équilibre entre ces deux sulfures, qui pourrait-être autour de  $350^\circ\text{C}$  pour  $\delta^{34}\text{S}_{\text{CP}} = + 0.95$ .

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 P.S.	1384	Po	1.1
SA 436 P.S.	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	1500 SN1	Cp	0.8
SA 171 PS		Cp	1.3
SA 457 P.S.		Po	.9
SA 467 PS		Po	.4
SA 621 PS	1506	Sp	3.5
SA 143 PS	1533 SN1	Po	1.4
SA 67	ravin Cougnets	$\Sigma$ S schistes à Py	- 11.0

Données isotopiques Soufre  
Salau

6

PS échantillonnage  
Pierre Soler

Sp sphalerite  
Po pyrrhotite  
Cp chalcoppyrite  
Scheel. scheelite  
Py pyrite

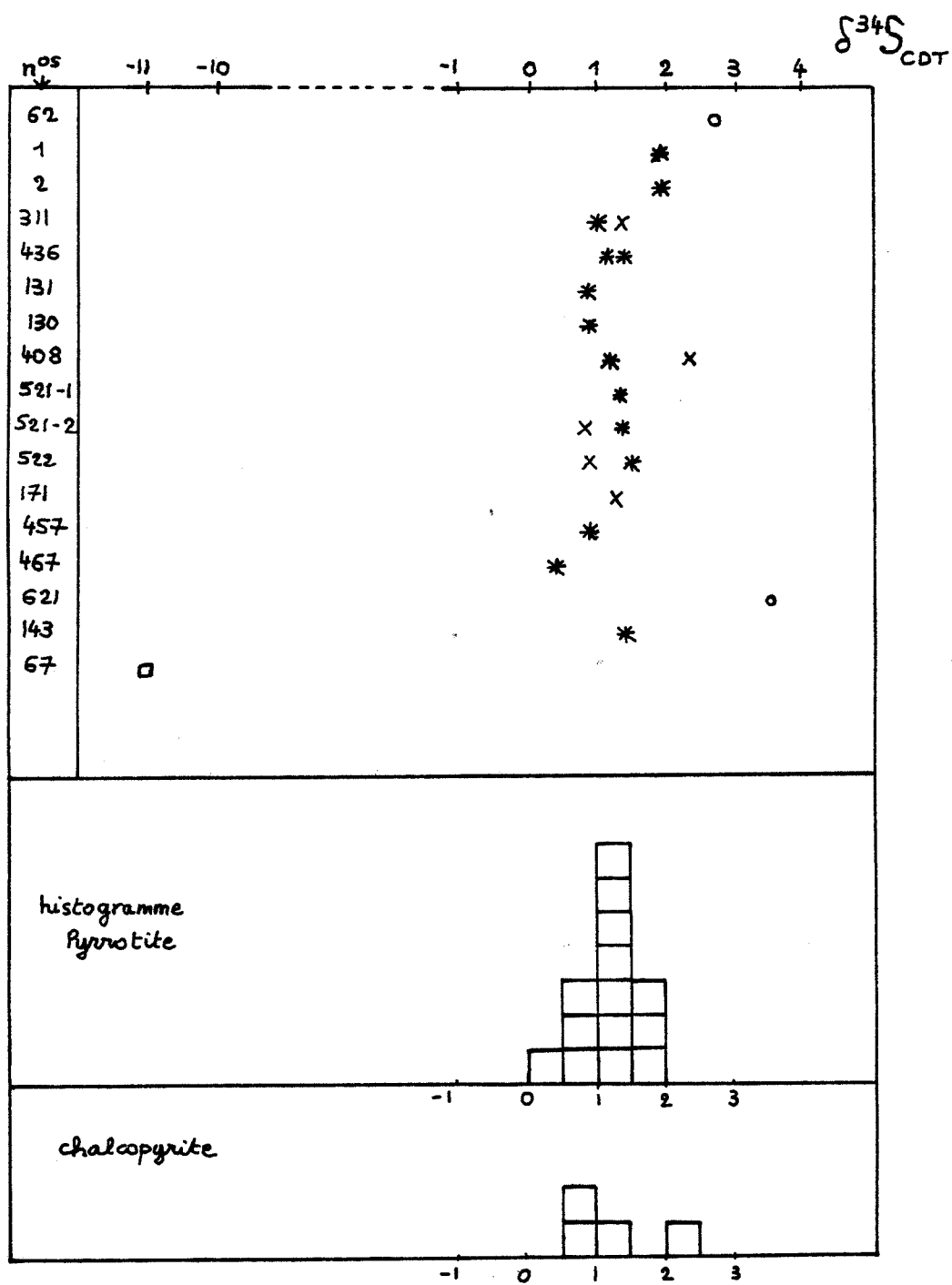


FIGURE 7

COMPOSITION ISOTOPIQUE  
SOUFRE S A L A U

\* pyrrhotite  
○ sphalérite  
x chalcopyrite  
□ soufre total

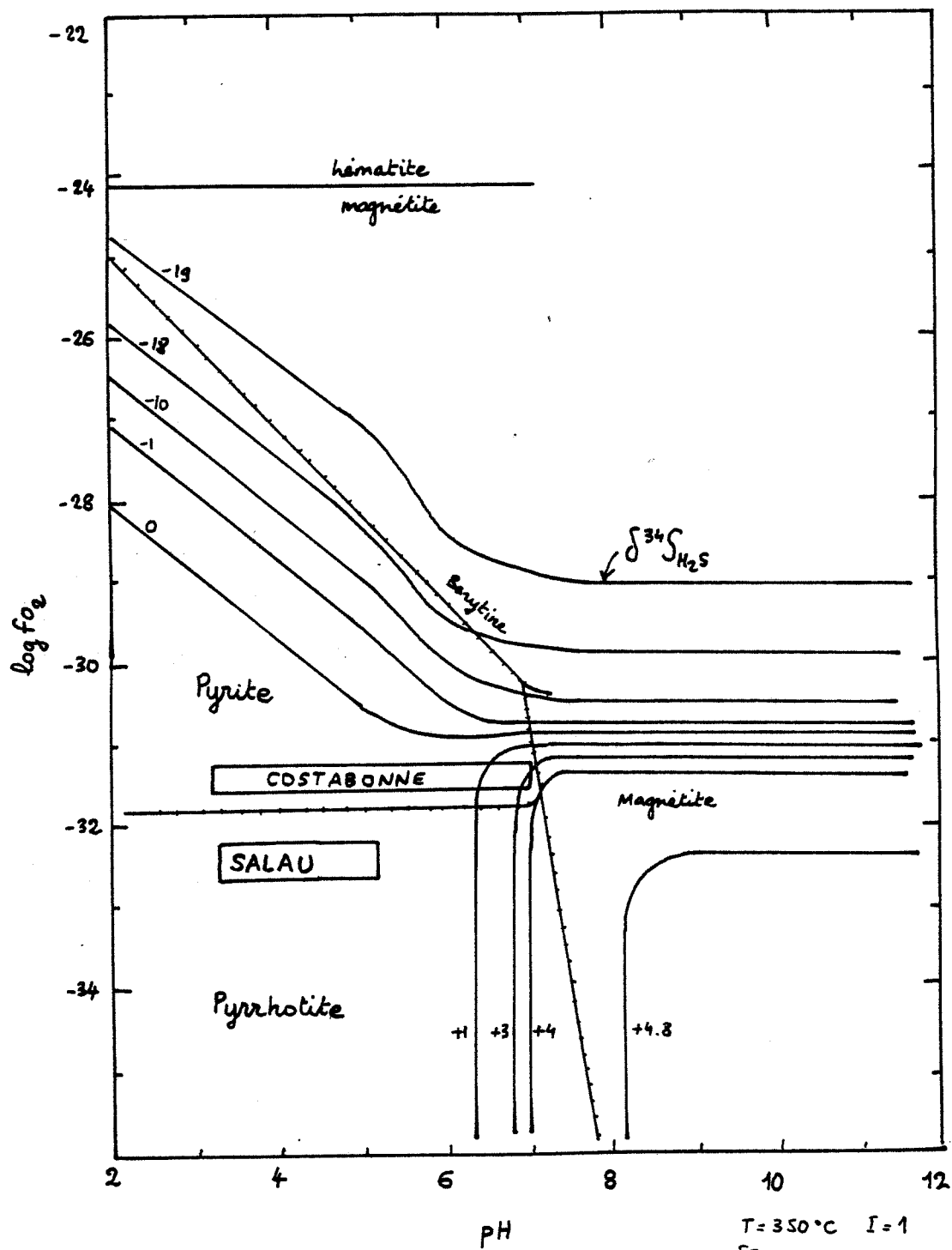


figure 8

$\delta^{34}\text{S}$  et domaines de stabilité  
en fonction de pH et  $\text{fO}_2$

$T = 350^{\circ}\text{C}$     $I = 1$   
 $\delta S_{ES} = 0$   

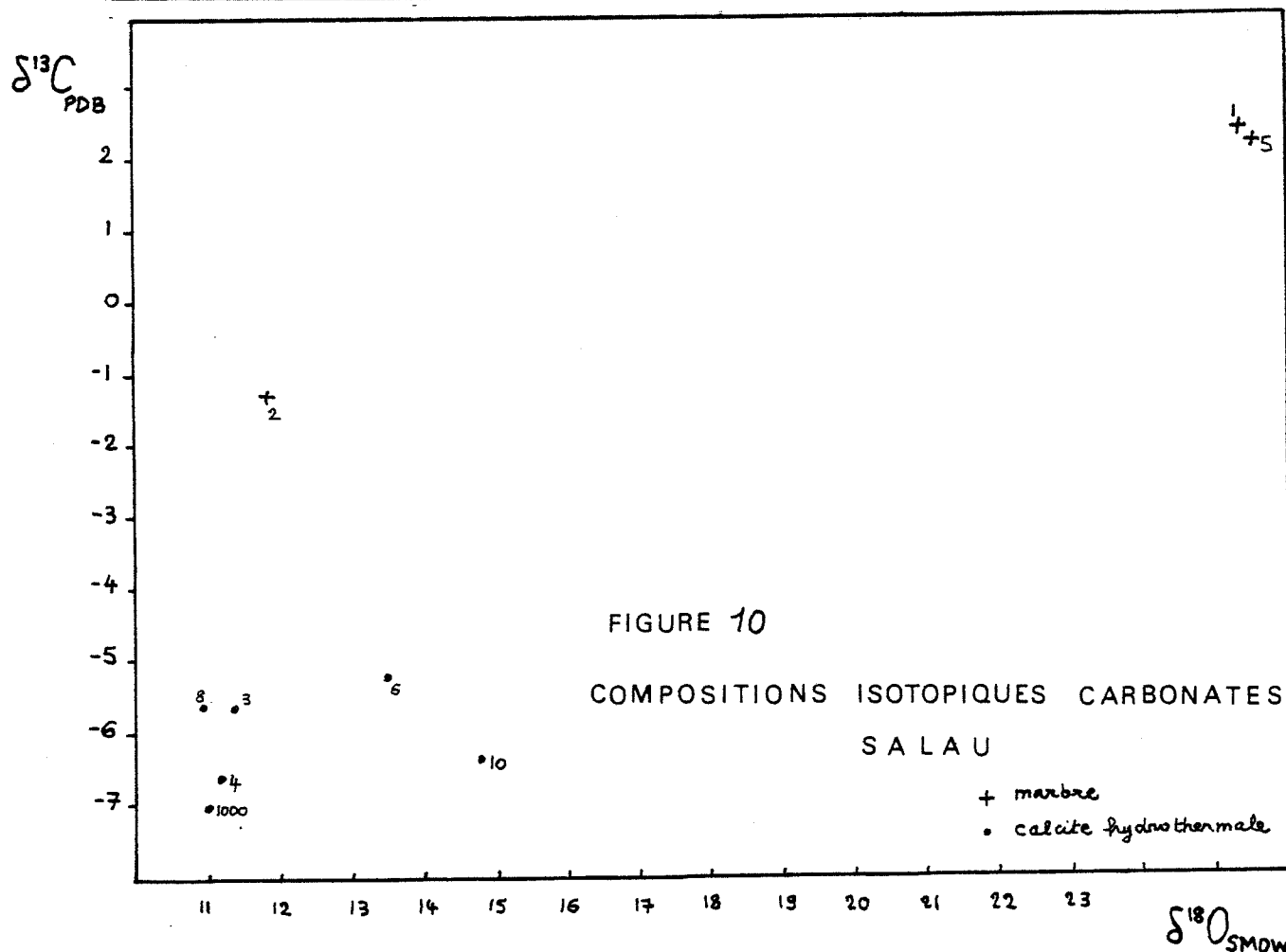

---

 limites de domaines  
 de stabilité pour  $m_{ES} = 5 \cdot 10^{-2}$   
 (approximatif)  
 d'après Ohmoto (1972)  
 fig. 7

n° échantillon	localisation	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
SAC 1	calcaire carrière route de la mine	2.3	25.4
SAC 2	calcaire graphiteux V 1430	-1.3	11.9
SAC 3	calcite veine tardive L 1321	-5.6	11.4
SAC 4	veine tardive V 1440 W	-6.6	11.2
SAC 5	calcaire graphiteux carrière route de la mine	2.3	25.5
SAC 8	calcite 'concordant' skarnnoïde sombre RV 1474	-5.6	10.9
SAC 10	calcite concrétion V 1430 W	-6.3	14.8
M 1000	skarn zone zone à hedenbergite	-7.0	11.0
SAC 6	minéralisation calcite - pyrrhotite	-5.1	13.5 (?) (pollution soufre)

données isotopiques  
calcites SALAU

figure 9



La situation paragenétique et les études thermochimiques (Soler 1977) nous placent, sur le diagramme d'Ohmoto (fig.8) dans le domaine de la pyrrhotite où les  $\delta$  sont stables et l'on a observé effectivement peu de dispersion sur les valeurs (contrairement à Costabonne).

Pour cette situation, où le soufre dans le fluide est surtout sous forme de  $H_2S$ , on peut remonter à un  $\delta$  total pour le soufre égal à  $\delta_{SpO} + \Delta_{H_2S-Po}$  soit en gros  $1.3 + 1.5 \sim 2.8$  (pour  $T = 350^\circ C$ ) valeur comparable à celle obtenue pour Costabonne ou légèrement inférieure.

La pyrite des schistes ordoviciens donne  $\delta = -11$ . On pourrait obtenir des  $\delta$  de  $+1.3$  tels ceux de la mine, par une baisse de  $fO_2$ , d'après les données d'Ohmoto.

Mais cela est improbable : le mouvement est plutôt celui d'une augmentation de  $fO_2$  vers les skarns comme on l'a vu. Les carbonates hydrothermaux associés comme on le verra, ne peuvent d'autre part provenir de l'encaissant.

## 2. Pour le carbone et l'oxygène

Les mesures ont porté sur les carbonates de l'encaissant sédimentaire d'une part, les carbonates des skarns et roches d'origine hydrothermale d'autre part (fig.9).

On semble retrouver, au vu des quelques résultats disponibles, une situation analogue à celle de Costabonne (fig.10).

- groupe hydrothermal (calcite interstitielle de skarn et calcite des roches d'origine hydrothermale) autour de  $\delta O = +11$ ,  $\delta C = -6$  ( $\delta O$  de 11 à 15;  $\delta C$  de  $-5$  à  $-7$ ).

- calcaire loin des skarns (sur la route de la mine) autour de  $\delta O = 25$   
 $\delta C = +2.5$ ; un calcaire pris dans la mine, à proximité du skarn donnant une valeur intermédiaire en  $\delta C$  mais non en  $\delta O$ .

On converge vers un groupe  $\delta C$   $\delta O$  très voisin de celui de Costabonne pour la calcite hydrothermale.

On pourrait se demander malgré tout si le carbone ne peut pas venir de l'encaissant. En effet une augmentation de  $fO_2$ , pour des pH non trop basiques, peut faire diminuer  $\delta^{13}C$  (Ohmoto 1972, fig.11) ce que l'on observe entre les calcaires encaissants et la calcite des skarns, l'augmentation de  $fO_2$  étant d'ailleurs vraisemblable de l'encaissant vers les skarns d'après ce qu'on a vu plus haut.

Mais les niveaux en  $fO_2$  ne peuvent pas nous le permettre; l'étude des sulfures nous a placé dans le domaine de la pyrrhotite, trop bas en  $fO_2$  : en restant voisin du domaine du graphite on ne peut faire varier les  $\delta$  suffisamment (sur la figure le domaine du graphite a été dessiné pour  $\Sigma C = 3$  moles/Kg  $H_2O$  : la valeur probable est sans doute inférieure et le domaine est plus restreint : il n'y a pas de graphite dans les skarns).

Pour l'oxygène, en excluant une réhomogénéisation ultérieure complète qui aurait effacé la dispersion des valeurs, et en remarquant la corrélation de C et O (cf. raisonnement fait pour Costabonne) on conclut à la participation d'un oxygène externe. Une part météorique est à discuter (D/H). S et C montrent aussi une nette influence "profonde".

### 2.2 Les skarns de Roc Jalère

Ces skarns sont situés en bordure du granite de Batère au contact de la série de Canaveilles (Autran, notice de la carte géologique à 1/80.000 Prades, 2e édition). Ils ont été échantillonnés au bord de la nationale 618 au N-W de Palalda (Pyrénées Orientales).

Ils se montrent là en lentille entre schistes et bancs calcaires. Un peu plus loin on rencontre des bancs dolomitiques et aussi, (cf Costabonne) une dolomitisation "hydrothermale" de marbres (vu avec P. Toulhoat) On observe des skarns massifs à pyroxène sombre à l'éponte du marbre, la présence de grenat sans doute alumineux semblant limitée à des roches de type skarnoïde, plus près des micaschistes.

La présence probable de graphite dans ces calcaires (teintes noires dans la masse), l'absence de grenat dans le skarn massif situé contre le calcaire et comme nous allons le voir la présence de pyrrhotite lors de la phase hydrothermale sont autant d'éléments faisant penser aux skarns de Salau, du point de vue du rôle de l'encaissant.

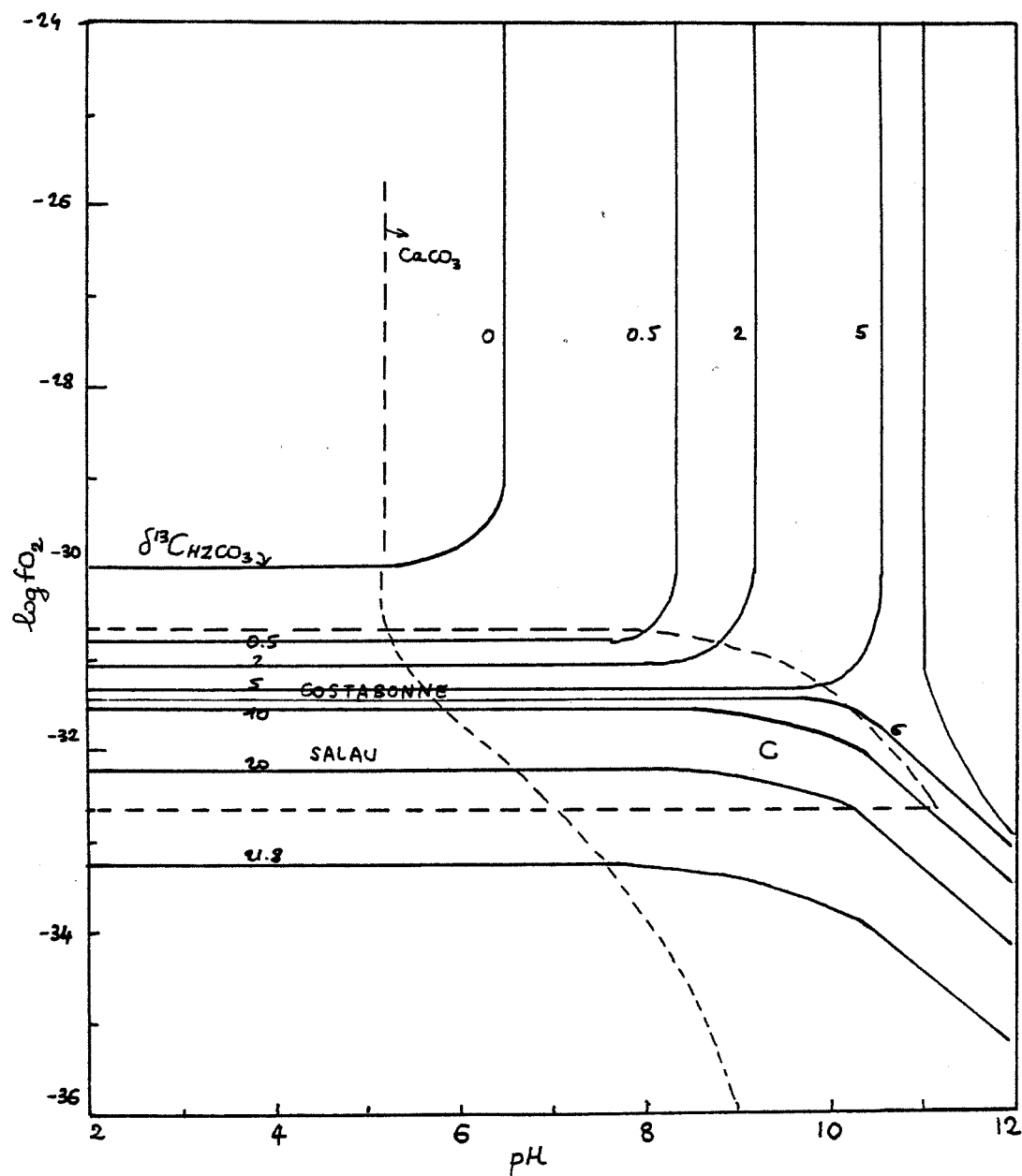


figure 11

$\delta^{13}\text{C}$  et domaines de stabilité  
en fonction de pH et  $f\text{O}_2$

d'après Ohmoto (1972)  
fig. 13

$T = 350^\circ\text{C}$   $I = 1$

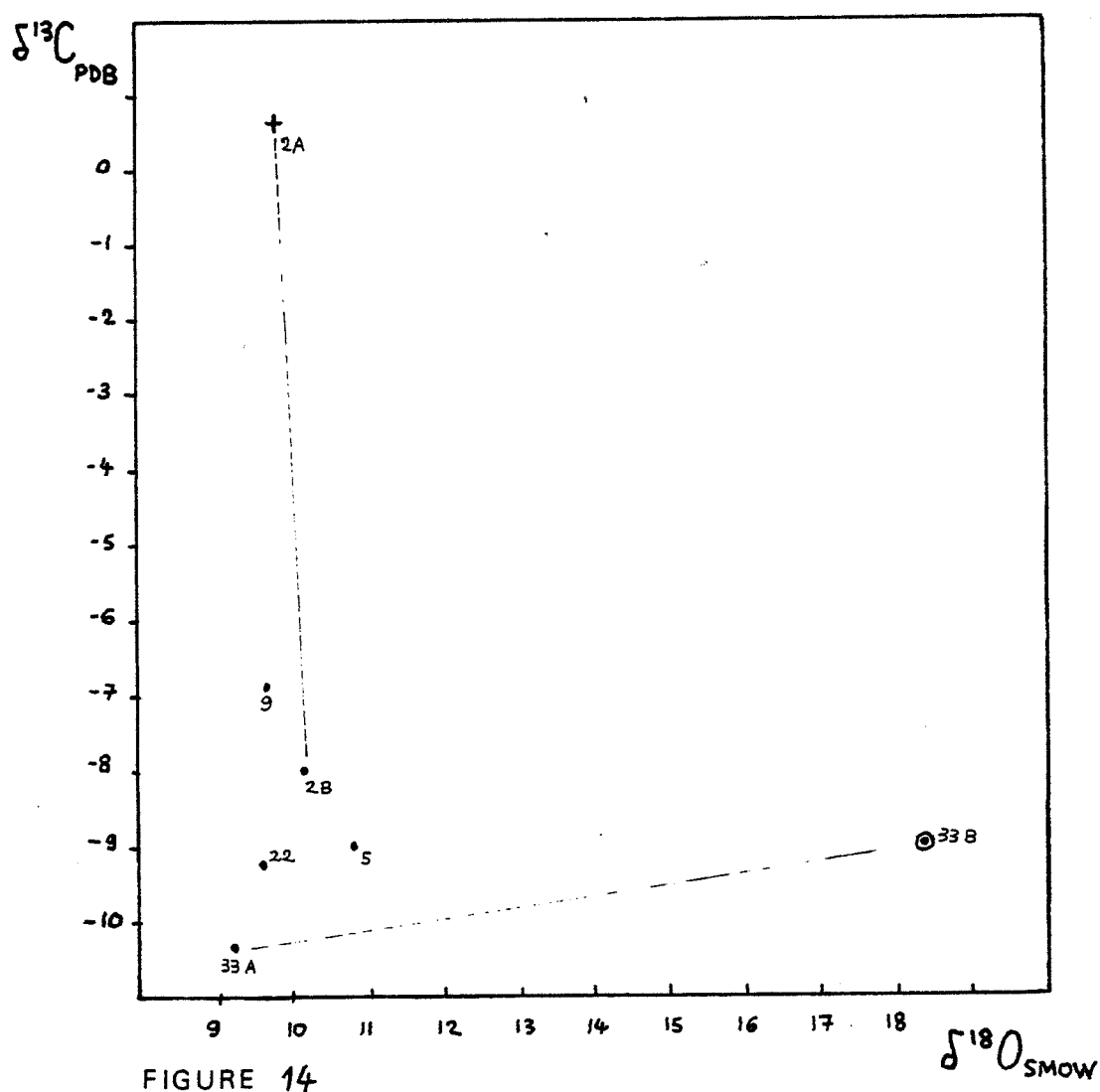
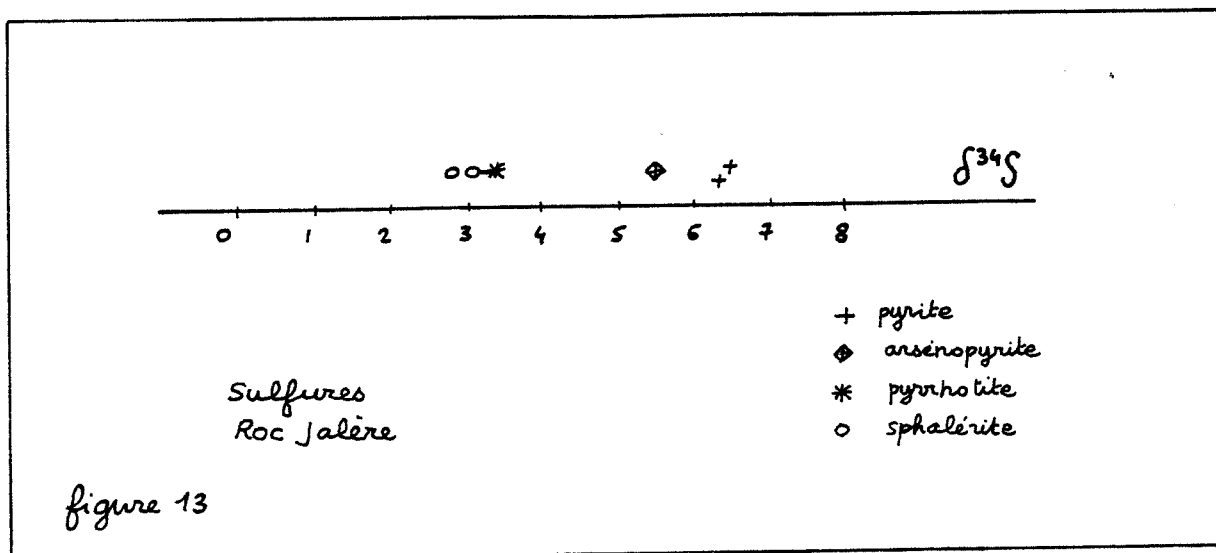
$\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}} = 0$

--- domaines de  
stabilité de calcite  
et graphite  
pour  $\Sigma\text{C} = 3$  moles/kg  $\text{H}_2\text{O}$   
(valeur probable inférieure)



756

DONNEES ISOTOPIQUES ROC JALERE				espèce	$\delta^{34}S$	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$
n°	roche	minéraux symboles voir données Coctabonne (annexe p. 22)					
RJ5	skarn	Px non transformés Po Sp Cp F Cc		Po Sp	+3.3 3	-9.	10.8
RJ2 A B	calcaire skarn	Gr Px Scheel. Aph Cc Q Po Sp F Py				.6 -8.	9.8 -10.2
RJ9	skarn hydrothermalisé	Px Ap Cc Hx Q Sp Py F		Py	6.2	-6.9	9.7
RJ10	quartz - sulfures	Gr Q F Py Mp Hx		Py	6.4		
RJ12	skarns hydrothermalisés	Gr Px Q Cc Aph F Mp Hx		Mp	5.5		
RJ19	skarn	Px Sp Q F		Sp	2.9		
RJ22	skarns	Gr Px Ap Q Cc F Mp				-9.2	9.6
RJ33 A B	skarn zone nœudée	Px Sch Ap Q Cc Sp F hydroxydes abondants				-10.3 -9.	9.3 -18.4



COMPOSITIONS ISOTOPIQUES  
CARBONATES

ROC JALERE

+ calcaire  
• calcite hydrothermale  
⊙ 'rouille'

mêmes échantillons: valeurs  
reliées par un trait

Une étude pétrographique sommaire montre la reprise des minéraux primaires pyroxène et grenat donnant l'association : quartz calcite sulfures scheelite, amphibole (aux dépens du pyroxène) épidote (aux dépens du grenat).

Les sulfures sont pyrrhotite (non dosée) et sphalérite (plus un peu de chalcopyrite). On peut trouver du pyroxène non transformé associé à de la pyrrhotite qui cristallise entre les grains.

Une phase ultérieure à fluorine - pyrite - arsénopyrite semble se distinguer de la phase hydrothermale à pyrrhotite tant du point de vue textural, que du point de vue isotopique, comme nous allons le voir.

Une oxydation avec formation d'hématite et d'hydroxydes peut être encore postérieure et en relation avec des circulations météoriques.

Une chlorite accompagnant probablement la phase à pyrite a été rencontrée.

Nous avons effectué des analyses isotopiques sur le soufre le carbone et l'oxygène des carbonates.

Les détails des résultats avec indications des paragénèses sont donnés dans le tableau de la fig.12.

### Soufre

Fig. 13, les deux paragénèses qui semblaient apparaître à partir de l'étude pétrographique se confirment : à savoir 1) pyrrhotite-sphalérite et 2) pyrite-arsénopyrite.

Pour 1) les  $\delta S$  sont voisins, ce qui est en accord avec la possibilité d'un équilibre entre pyrrhotite et sphalérite (ils ont le même fractionnement théorique). Leur valeur autour de + 3 est plus forte que celle obtenue à Salau dans un contexte thermochimique probablement très analogue.

Pour 2) pyrite et arsénopyrite montrent des  $\delta S$  autour de + 6. Nous n'avons pas de données théoriques sur le fractionnement de l'arsénopyrite, mais les résultats de Rye and Rye (1974) montrent que son fractionnement est sans doute voisin de celui de la pyrrhotite. Cela serait cohérent avec un équilibre possible de pyrite et arsénopyrite ici, puisque  $\delta_{Spy} > \delta_{S_{ApY}}$ , mais l'on ne dispose pas d'assez de valeurs pour une estimation thermométrique.

Le  $\delta$  plus élevé de cette paragénèse pourrait s'expliquer par un pH plus élevé des fluides (influence plus grande de l'encaissant ?) ou une température plus basse ou encore une source un peu différente.

Nous devons examiner ces points dans la suite de l'étude.

Les résultats de 1) et 2) montrent en tout cas la distinction des deux groupes (la pyrite et la pyrrhotite ne sont pas en équilibre; un  $\delta$  de près de + 4 donnant un T incompatible avec l'association pyroxène-amphibole, outre les arguments texturaux) et montrent aussi, pour le groupe 1 une similitude avec Salau et Costabonne quant au  $\delta S$ .

### Oxygène et carbone des carbonates (fig. 14)

Là encore on retrouve une disposition déjà vue à Costabonne et Salau :

- un pôle hydrothermal autour de

$$\delta^{18}O = + 9 + 11 \quad \text{et} \quad \delta^{13}C = - 7 - 10$$

- tandis qu'un marbre sédimentaire en bordure des skarns donne  $\delta^{13}C = + 0.6$  le  $\delta^{18}O$  gardant la même valeur (+ 10).

Remarquons la valeur en  $\delta^{18}O$  d'une calcite "rouillée" dans un skarn, signe probable de l'échange de l'oxygène à plus basse température avec des eaux météoriques : c'est d'ailleurs la même valeur que celle d'un carbonate rouillé prélevé à Costabonne, autour de + 18, tandis que le carbone n'a pas bougé. A partir de  $\delta O = -9$  pour les eaux météoriques actuelles (Baubron et al. 1978) il faut 27  $\delta$  de fractionnement pour obtenir le  $\delta$  observé, ce qui indiquerait T entre 25 et 50°C (Taylor 1974). Ceci peut être pas possible (Sheppard comm. pers.). L'échange pourrait avoir lieu à plus haute température avec des eaux déjà alourdies en  $O^{18}$  par l'action des carbonates.

Nous pourrions reprendre le raisonnement fait pour Salau et Costabonne et conclure à l'origine probablement "externe" du carbone et de l'oxygène de la calcite hydrothermale. Il y a entre Roc Jalère et Costabonne une parfaite convergence, alors que Salau est peut-être un peu à part. Nous reviendrons sur les comparaisons d'ensemble.

### 2-3 Les skarns de Lacourt

De petits skarns sont visibles dans une carrière à proximité du village de Lacourt (Ariège), dans l'auréole de métamorphisme du granite de Lacourt ou Soulan dans le massif de l'Arize (carte géologique à 1/80 000 Foix, 1969). Ils se développent probablement à la base du Dévonien ou sommet du Silurien (d'après la situation sur la carte géologique et la lithologie) : on trouve là des schistes grauwackeux et schistes noirs à pyrite et graphite, des calc. schistes, des calcaires noirs à éléments silteux.

Ces roches ont été transformées en cornéennes, roches dures qui ont été exploitées là en carrière pour servir de pierre à ballast. On a laissé de côté des roches encore plus dures, trop dures pour les broyeurs, que l'on trouve en gros blocs amassés de côté : ce sont des skarns et skarnoïdes clairs, que l'on arrive à voir localement dans un coin de la carrière, ainsi d'ailleurs qu'un pointement de granite.

Une étude pétrographique sommaire montre le développement de wollastonite, pyroxène (non dosé) et grenats clairs dont on n'a pas débrouillé les relations. Pyroxène et grenats poussent simultanément dans certains calcaires noirs à éléments silteux, le grenat aux dépens des éléments, le pyroxène dans la masse, la géométrie des éléments étant parfaitement retrouvée dans le skarn.

Une paragenèse ultérieure à calcite-quartz-pyrite amphibole (peu abondante- aux dépens du pyroxène) épidote (aux dépens du grenat) se développe aux dépens de la 1ère. Les pyroxènes peuvent se dissoudre et être remplacés par la calcite, ou se sulfurer. Il y a peu de quartz libre dans ces roches. On en trouve localement en filon d'épaisseur métrique avec calcite et pyrite subordonnées. De la pyrite semble se développer localement dans les roches dédicimentaires aux épontes d'un filon. On ne trouve pas d'autre sulfure ni de scheelite dans ces roches.

### Analyses isotopiques

Nous avons aussi fait des dosages sur le soufre, le carbone et l'oxygène. Les détails des résultats avec indication des paragenèses sont données dans le tableau de la fig.15.

Nous donnons ici quelques commentaires formulés à titre d'hypothèses et de questions en attendant la suite du travail.

Pour le soufre, comme pour le carbone et l'oxygène les résultats sont différents de ceux de Salau, Costabonne et Roc Jalère vus précédemment, mais encore faut-il les interpréter.

- soufre (fig. 16)

Les  $\delta^{34}\text{S}$  pour la pyrite sont négatifs et se répartissent de -1 à -7 sur 9 valeurs, valeurs qui concernent aussi bien la pyrite des cornéennes noires que celle d'un filon de quartz (LA 4-1). Une valeur à + 5 incertaine sort de ce groupe.

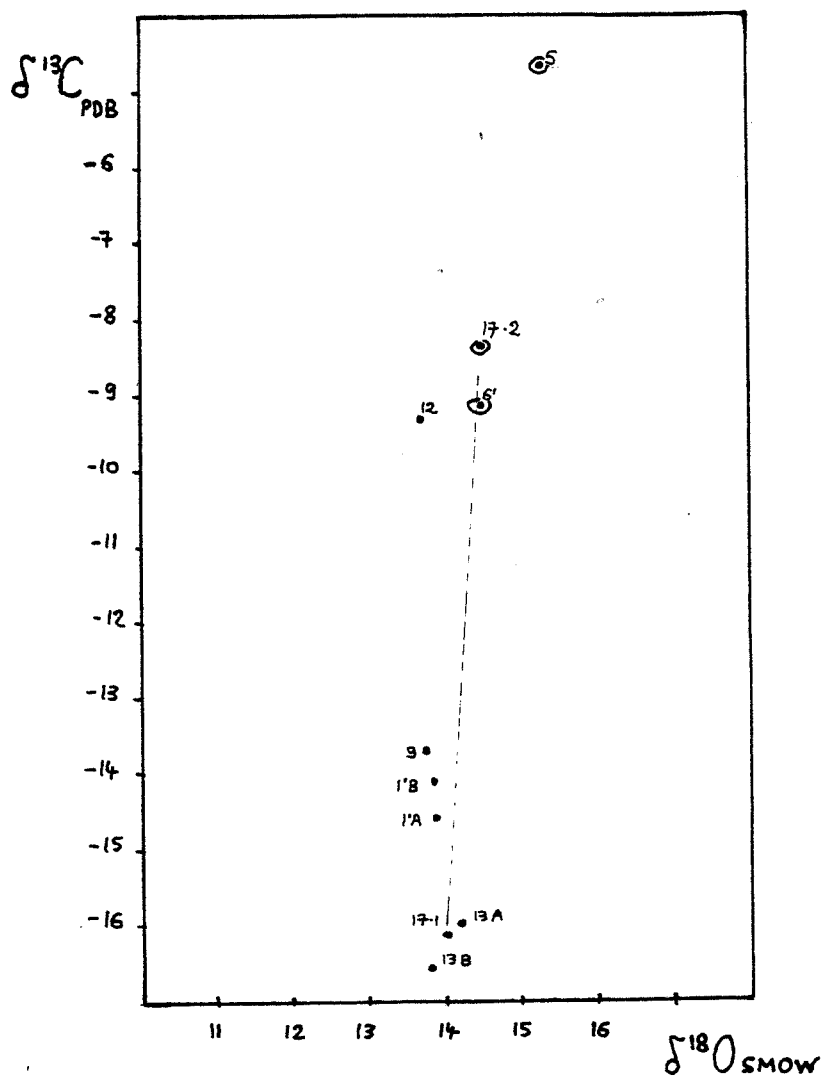
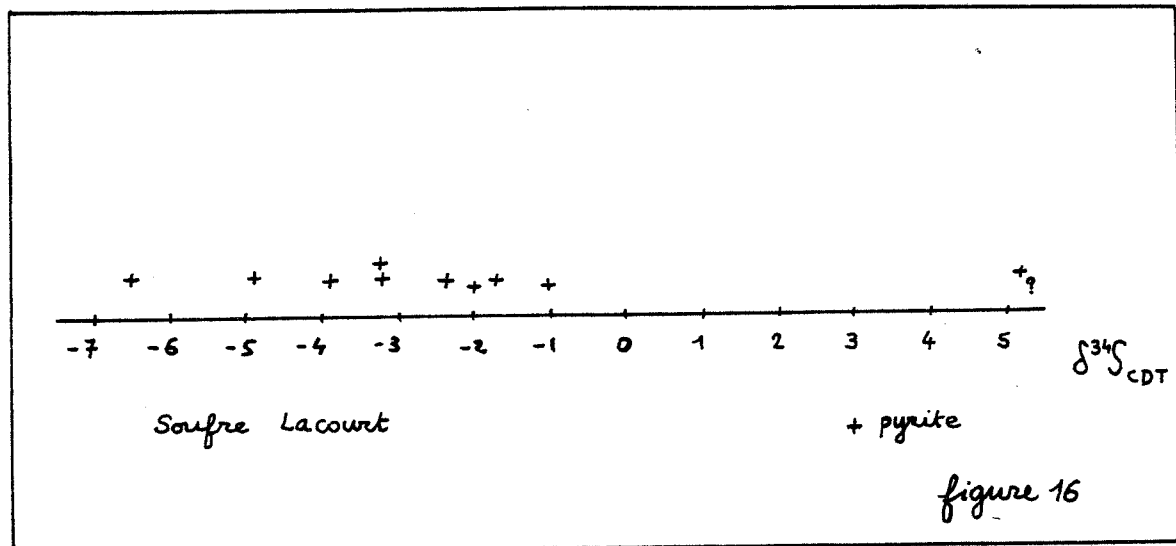
-carbone et oxygène - (fig.17)

Les mesures en  $\delta^{18}\text{O}$  sont toutes au même niveau soit + 14 pour l'ensemble des roches ramassées à Lacourt.

Cette valeur est intermédiaire entre les valeurs trouvées à Costabonne Salau et Roc Jalère pour la calcite hydrothermale et les valeurs en  $\delta^{18}\text{O}$  de certains carbonates "altérés" probablement par des circulations d'origine météorique. Il pourrait s'agir ici de l'action d'eaux météoriques à plus haute température. Encore faut-il savoir quand et à quelle T (quelle valeur source ?). Les valeurs du gîte pouvaient aussi différer initialement en  $\delta\text{O}$  mais avoir été effacées ultérieurement et montrer aujourd'hui un même  $\delta$ .

n° éch.	roche	LACOURT	minéraux	espèce	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SHOW}}$
LA 1	micaschiste lits Ap. Q		Bl Mc Q chl. Tourm. Py disséminée Py en veinule	Py	-2.0		
LA 1' A	'cornienne'		Gr Px Cc	Cc	$\Sigma$ LA 3 -4.9 (?)	-14.6	13.9
B	'skarn'		Py Px Alp 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	cornienne	q 1'	Gr Px Cc Py	Py Cc	-1.7	-16.0	14.2
B	skarn		Px Ep Wo Cc Q chl	cc		-16.6	13.8
LA 15	cornienne		Cc Px Gr Py	Py	-3.8		
LA 17 1	cornienne 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				$\Sigma$	-3.2		

n° éch.	roche	LACOURT	minéraux	espèce	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$
1	filon quartz		Q Py Cc	Py	-3.2		
2	cornéenne		Q Mc chl. Py en lito	Py	-2.4		
LA 4							



COMPOSITIONS ISOTOPIQUES  
CARBONATES L A C O U R T

• calcite de cornéenne ou 'skarn'  
 ⊙ calcite de roche davantage indépendante  
 de l'encaissant, avec quartz.

même échantillon: valeurs  
reliées par un trait.

- Pour le carbone les valeurs en  $\delta^{13}\text{C}$  montrent une évolution qui, mise à part la valeur la plus forte (LA5) pour une roche particulière, converge vers le niveau  $\delta^{13}\text{C} = -9$  qui est celui trouvé précédemment pour Costabonne Salau et Roc Jalère. Mais, dans le cas présent, une telle évolution est possible en système fermé pour le carbone, par oxydation à partir du carbone réduit à  $\delta^{13}\text{C} = -16$ ; la calcite elle-même pourrait provenir de l'oxydation de C. En effet un fractionnement de près de  $-20$  est possible par augmentation de  $f\text{O}_2$  en partant de la base du domaine du graphite (ce qui est possible, l'encaissant est ici graphitique). Les skarns "blanchis" sans graphite pourraient correspondre à une situation plus oxydée. Et en  $\delta^{13}\text{C}$  l'on peut même dépasser la valeur  $-9$ ; ce qui explique la valeur la plus élevée qui correspond d'ailleurs à une calcite de filon; on ne pourrait avoir une valeur supérieure à  $-9$  s'il y avait convergence vers le groupe "profond" mis en évidence précédemment.

[Cette interprétation n'est pas évidente. L'augmentation de  $f\text{O}_2$  fait baisser les  $\delta^{13}\text{C}$  (Ohmoto 1972). Or la figure 17 montre des valeurs élevées ( $-5$  -  $9$ ) pour des roches à quartz calcite alors que les valeurs les plus basses ( $-14$  -  $15$ ) correspondent plutôt aux cornéennes et "skarns". Cela reste à travailler...]

L'étalement des valeurs en  $\delta^{34}\text{S}$  pourrait aussi venir des variations en  $f\text{O}_2$ ; mais les  $\delta^{34}\text{S}$  sédimentaires sont en eux-mêmes déjà étalés de  $-10$  à  $+1$ , d'après la bibliographie (Rye et Ohmoto 1974); il reste à faire des mesures supplémentaires (tester la valeur la plus élevée à  $+5$ ).

Cette façon de voir en système fermé pour la formation des skarns, sans apport de C et S semble cohérente avec les valeurs absolues et l'évolution des mesures isotopiques (apport possible d'O météorique).

L'absence de scheelite, l'absence d'autre sulfure que la pyrite sont d'autres constatations qui confirment ce point de vue.

## 2.4 Autres analyses

Au cours de la campagne de prélèvement avec A. Autran, nous sommes passés en Espagne de l'autre côté de la Maladetta et avons échantillonné dans le granite profond de Bono, avec phase hydrothermale à pyrite (quartz, muscovite, chlorite, feldspaths séricitisés, pyrite donnant  $\delta\text{S}_{\text{ss}} = 0.7$  tandis que des cornéennes à pyrite à son pourtour donnent  $\delta\text{S}_{\text{ss}} = -3.1$  (quartz pyrite biotite muscovite, andalousite, staurolite).

## 2.5 Rassemblement des données isotopiques (S,C,O) sur les gîtes pyrénéens étudiés.

1) A la suite des développements sur la géochimie isotopique tant de Costabonne, que de Salau, Roc Jalère et Lacourt il nous semble utile de confronter l'ensemble des résultats en y ajoutant éventuellement ceux obtenus par d'autres auteurs.

Les résultats regroupés pour le soufre sont donnés fig.18 et, pour le carbone et l'oxygène, sur la fig. 19.

Indépendamment des interprétations développées on constate la similitude déjà observée entre Salau, Roc Jalère et Costabonne, alors que Lacourt se distingue tant pour le soufre que les carbonates.

Nous savons qu'il faut, pour comparer valablement les résultats, remonter aux  $\delta$  sources et voir l'influence des paramètres physicochimiques sur les  $\delta$ .

Nous donnons sur le tableau de la figure 19 bis un résumé des résultats de ce point de vue.

## 2) Commentaires

Au vu de ces résultats, on est tenté de chercher une source commune "profonde" pour les trois premiers gîtes (Costabonne, Roc Jalère, Salau), étrangère à l'environnement, tandis que pour Lacourt on semble être plus proche d'une mobilisation sur place (avec des eaux météoriques ? ce qui reste à préciser).

Mais nous pouvons donner davantage de nuances :

a) comme nous l'avons dit, Salau correspond à un niveau plus bas en  $f\text{O}_2$  qu'à Costabonne et les données paragenétiques et isotopiques sont en accord : pyrrhotite de  $\delta$  inférieur à celui de la pyrite trouvée à Costabonne avec moins d'étalement.

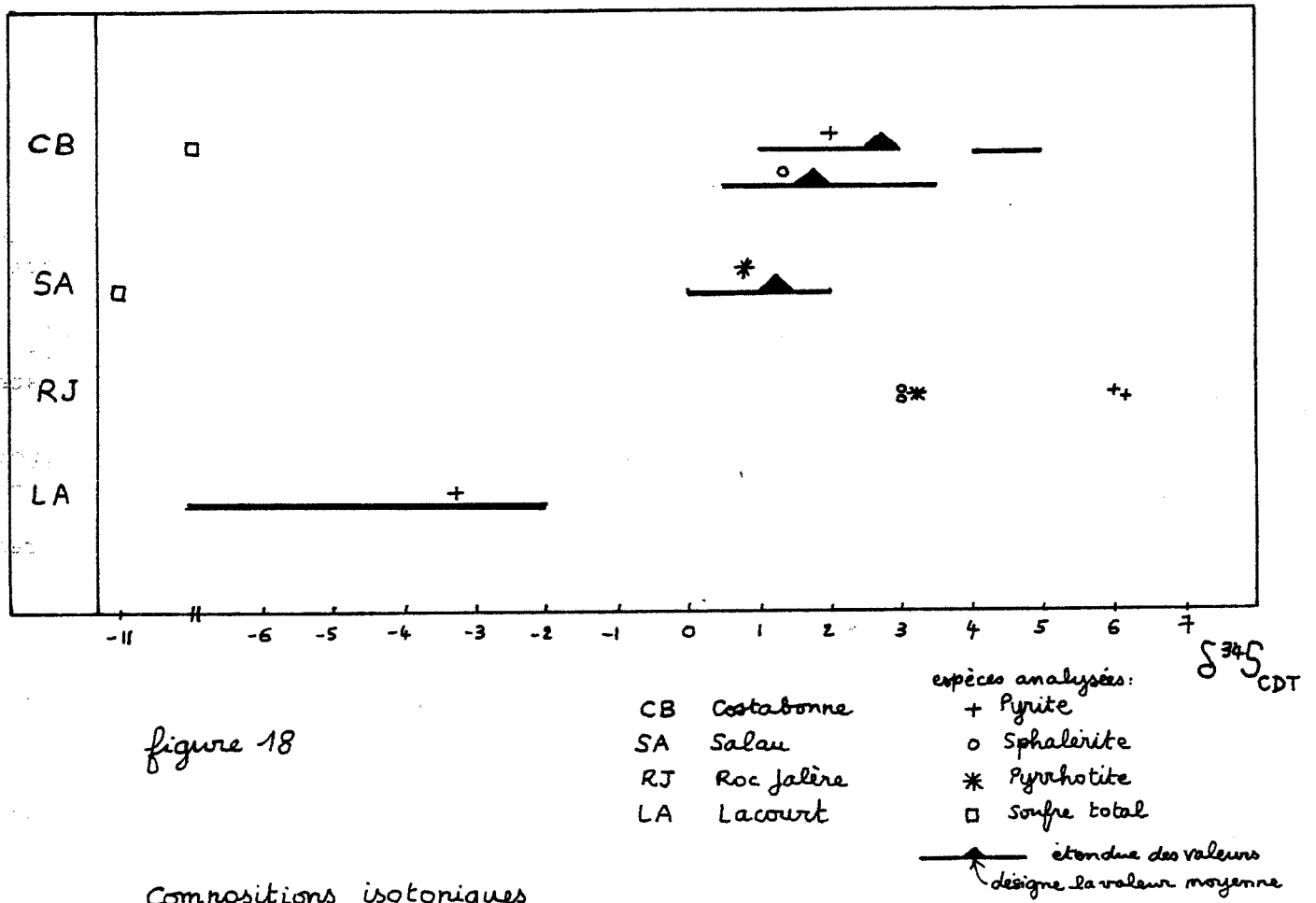


figure 18

Compositions isotopiques  
Sulfures  
Comparaison divers gîtes



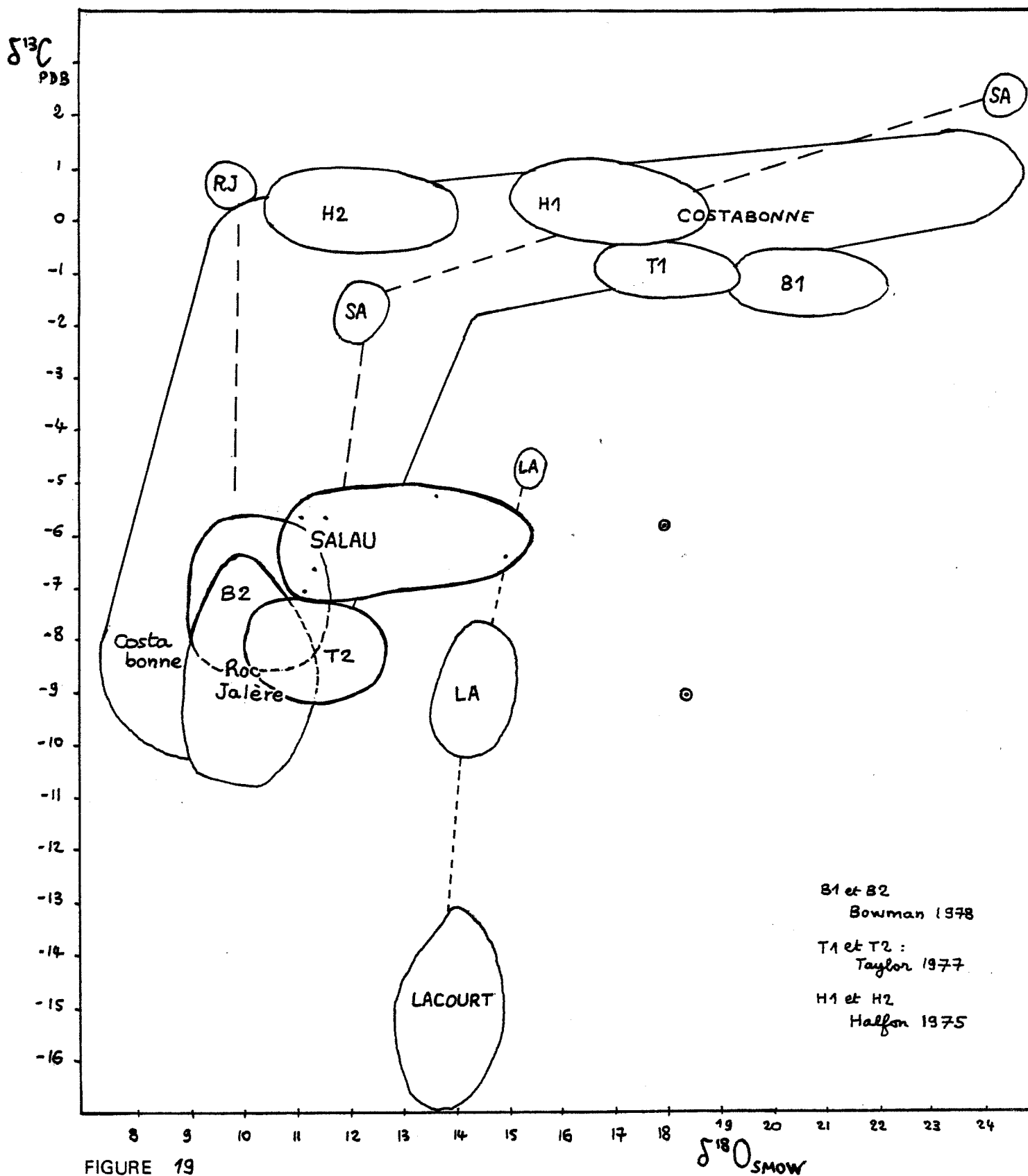
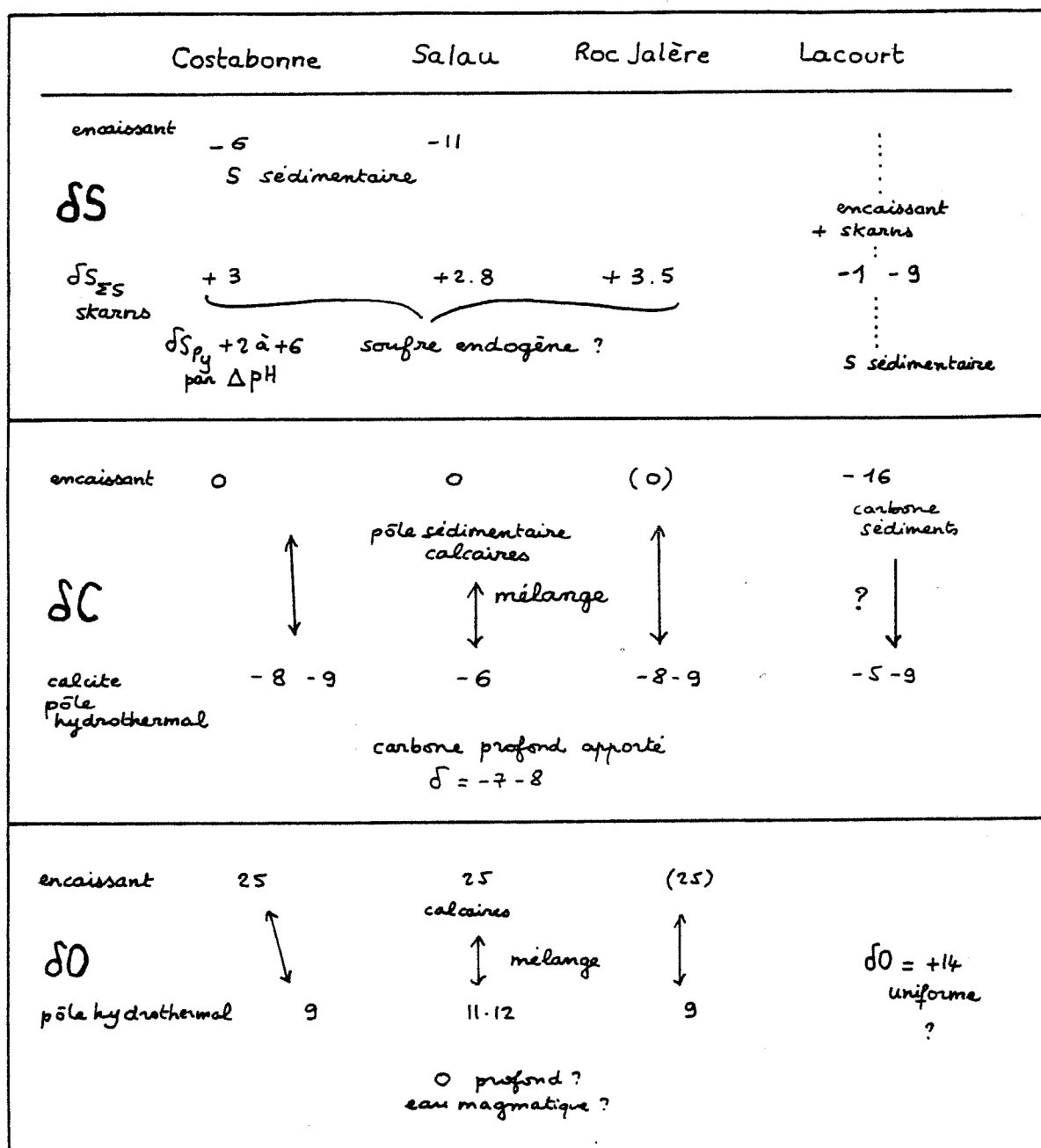


FIGURE 19

COMPOSITIONS ISOTOPIQUES CARBONATES  
COMPARAISON DIVERS GITES

© carbonates  
"rouillés"  
(eaux météoriques ?)

Pour composition fluide en équilibre,  
voir fig. 9 bis, chapitre 3 (groupes principaux)  
Pour Lacourt, étude insuffisante.



Isotopes S C O  
divers gîtes

figure 19 bis

Mais le  $\delta$  de la pyrrhotite de Roc Jalère où l'on est aussi à  $fO_2$  plus bas a une valeur plus élevée que celui de Salau; et l'on a un meilleur accord avec celle de Costabonne.

Le  $\delta S_{XS}$  de Salau est peut-être un peu inférieur à ceux de Costabonne et Roc Jalère.

b) Le groupe hydrothermal de Salau ne converge pas exactement dans le domaine défini par Costabonne et Roc Jalère, ni du point de vue C (on reste plus proche du pôle sédimentaire) ni du point de vue O.

Il est possible que des eaux météoriques se soient mélangées aux eaux magmatiques lors de la phase hydrothermale, eaux influencées par le C et l'O plus lourds de l'encaissant.

Il est pour le moment malaisé de discuter de cela, à cause de l'ambiguïté possible des origines de l'oxygène signalée plus haut (ch.3). Les rapports D/H pourront donner la solution.

L'apport léger de sulfures sédimentaires peut baisser le  $\delta$  et pourrait expliquer la valeur plus basse du  $\delta S_{XS}$  de Salau.

C) L'évolution dans le plan  $\delta C, \delta O$  est tout à fait semblable dans les trois cas et montre un comportement différent du carbone et de l'oxygène. Les résultats de Halfon et al. (1975) que l'on a reporté sur la figure 19 montrent deux groupes de valeurs : H1 : dolomies et calcaires métamorphiques (il s'agit de la même série de Canaveilles) H2 : roches métasomatiques : dolomies hydrothermales, magnésitites échantillonnées dans la même partie des Pyrénées que Costabonne, un peu plus à l'Est.

Ces deux groupes s'inscrivent bien dans la tendance d'ensemble mais correspondent à un niveau où le carbone est encore inerte, l'oxygène plaçant le groupe H2 déjà quasiment à la valeur "profonde".

Les résultants de B.J. Taylor et al. (1977) qui concernent des skarns aux USA (formés dans des roches calcaires cambriennes au contact d'un granite crétacé dans le Nevada) sont comparables à ceux des Pyrénées (voir fig.19) : T1 groupe des calcaires, T2 groupe de la calcite hydrothermale qui tombe dans le groupe correspondant, dans une situation intermédiaire entre Roc Jalère - Costabonne et Salau.

Cet auteur admet une influence météorique à ce stade qu'il met en évidence par les rapports D/H. Par contre Bowman et al. (1976, 1978) pour les skarns d'Elkhorn (Montana) estiment que l'origine de l'eau est essentiellement magmatique, contrastant avec les résultats de Taylor sur les skarns du Nevada. Les groupes B1 et B2 de ces auteurs, avec la même signification que précédemment, sont indiqués sur la fig. 19. Pour l'oxygène B2 tombe dans les groupes Roc Jalère et Costabonne tandis que T2 est plus voisin de Salau.

Les études sur Darwin, California (Rye et al. 1974), sur Craigmont, British Columbia (Chris mas et al. 1969) donnent aussi des résultats et conclusions semblables ; une signature profonde pour les calcites hydrothermales tandis que, pour le soufre, on trouve aussi des  $\delta$  de - 0,3 à + 3 pour le granite,  $\delta = - 11.3$  dans les roches encaissantes.

Au point où nous en sommes, nous concluons à une origine profonde pour S et C, peut-être pour O (donc  $H_2O$ ) dans le cas de Costabonne, Roc Jalère et Salau. Les résultats de Lacourt peuvent s'expliquer sans S ni C apportés.

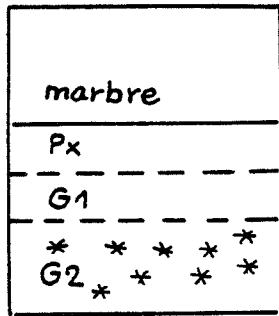
## 2.6 La scheelite

Peut-on, en relation avec les conclusions précédentes, discuter de l'origine et du dépôt de la scheelite ? Il reste encore prématuré de le faire. Rappelons quelques données :

### 2.6-1 Situation de la scheelite dans les skarns

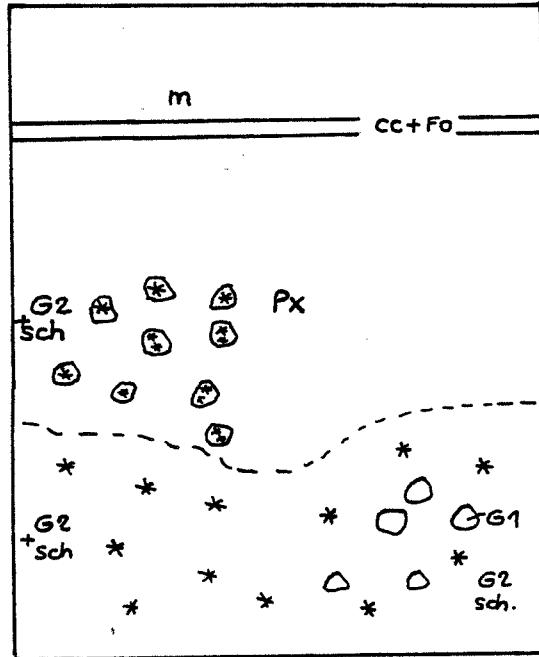
La scheelite est présente dans la phase primaire d'une part, dans la zonation des skarns, dans la phase de rétro-morphose d'autre part.

Plus précisément pour la phase primaire :



Fra Joan

5cm  
approx.



m marbre

Cc+Fo calcite + forstérite

Px pyroxène

G1 grenat 1 sansscheelite

G2 grenat 2 scheelite

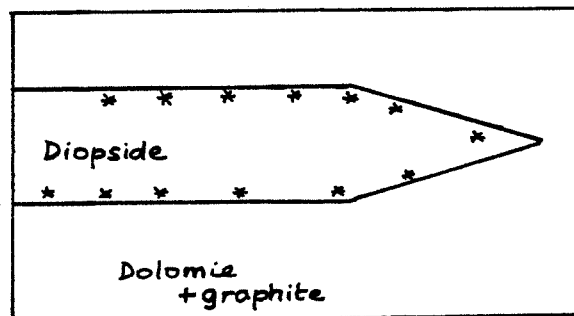
\* = sch scheelite

Costabonne

lentilles principales

scheelite primaire

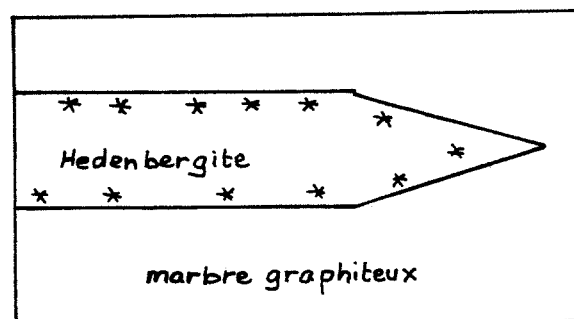
Situation  
de la scheelite  
schémas



scheelite  
secondaire

Costabonne  
skarns intermédiaires

10cm  
approx.



Salau

figure 20

### A Costabonne

La scheelite est associée au grenat 2 (50% grossulaire environ) de préférence au grenat 1 andraditique et au pyroxène, et cela, quelle que soit la situation texturale du grenat 2 par rapport au reste.

Ainsi (fig.20) on la trouve en relation zonaire avec le grenat 2, en arrière du grenat 1 (Fra Joan), au sein du grenat 2 pouvant englober du grenat 1 où elle est absente, dans les roches à 2 grenats, ou même avec le grenat 2 dans les roches où celui-ci pousse de façon isolée au milieu du pyroxène.

Remarquons que, dans les skarns "intermédiaires" où il n'y a pas de grenat la scheelite se dispose au contraire en bordure des marbres, à la bordure externe des veines à diopside (vu à la lampe UV - pas de lame regardée) - ce pourrait être une zonation secondaire comme à Salau.

La scheelite au sein du grenat 2 est vue automorphe en général en lame mince. Remarquons que le grenat 2 n'est pas destabilisé par les phases ultérieures et qu'il peut en quelque sorte protéger la scheelite, d'où peut-être son caractère automorphe.

L'association de la scheelite avec le grenat grossulaire plutôt qu'andraditique a été observée sur les skarns du Japon par Shimazaki (1974). (Mais il conviendrait de bien distinguer, si c'est possible, le primaire du secondaire).

### A Salau

La scheelite entre les grains de pyroxène n'est pas automorphe. On ne la trouve pas avec le grenat, là où il est présent.

A Salau, comme à Costabonne, la scheelite primaire est à des teneurs non économiques de 0,2 - 0,3%.

### Pour la phase secondaire

La scheelite appartient à la paragenèse quartz-calcite-sulfures - (amphibole).

A Costabonne les grenats ne sont pas transformés et cela restreint cette paragenèse aux pyroxénites dans lesquelles on trouve effectivement de la scheelite à ce stade.

Certaines roches à quartz-pyroxène-amphibole avec scheelite abondante se développent du côté des marbres, en poches ou filons dans les pyroxénites, signalons aussi des roches semblables mais du côté du granite, dans le skarn nord.

Shimazaki (1969) a aussi observé de telles roches dans la même situation près des marbres, au Japon.

A Salau, la phase hydrothermale est très développée et transforme complètement les roches précédentes, formant des roches nouvelles à quartz-calcite-pyrrhotite-scheelite (roche d'origine hydrothermale ROH de Fonteilles et al. 1968).

Dans les skarns où la zonation est encore visible, la scheelite précipite dans la zone à hedenbergite, près du marbre (comme on l'a vu localement à Costabonne).

Cette scheelite peut atteindre des teneurs de plusieurs pourcent avec des teneurs moyennes de 1 à 2% économiques.

### 2.6.2 Données récentes sur la scheelite (Foster 1977).

Les travaux de Foster montrent (fig. 21)

- à 1 kb la solubilité de la scheelite passe par un maximum relatif vers 450°C.
- à 2 kb elle décroît continûment.
- la solubilité est augmentée dans les solutions chlorurées.
- aux températures critiques et supercritiques de l'eau la molécule hydratée  $H_2WO_4$  serait l'espèce à W dominante et l'activité de  $Ca, a_{Ca^{2+}}$  pourrait, avec les facteurs qui conditionnent cette activité ( $fO_2$ ,  $fS_2$ ...) par rapport à  $a_{Fe^{2+}}$ , et T, conditionner le dépôt.

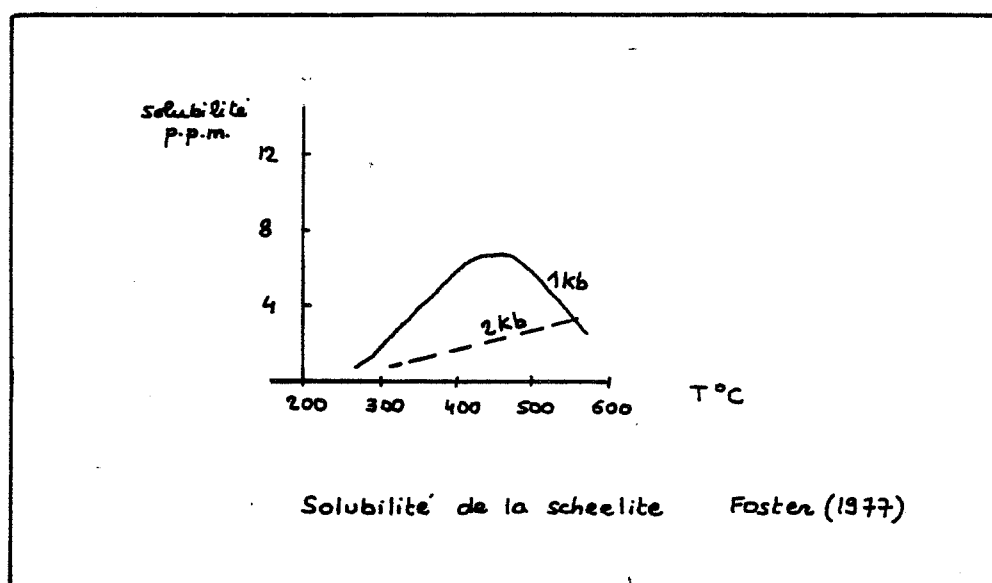


figure 21

- aux températures sous critiques, le pH pourrait jouer un rôle plus important.

### 2.6-3 Eléments d'interprétation

Les données sur la solubilité pourraient expliquer le dépôt en deux temps de la scheelite (la scheelite primaire pouvant être partiellement remobilisée). Cela exigerait une  $P_f$  sans doute comprise entre 1 et 2 kb. Le minimum de solubilité est atteint en dessous de 350° et pourrait expliquer (?) les concentrations supérieurs à ce stade.

Nous n'expliquons pas pour le moment de façon précise la situation de la scheelite dans la phase primaire, notamment sa stricte association avec un certain grenat à Costabonne. Peut-être ne faut-il pas une  $fO_2$  trop élevée; Shimazaki (1974) note la localisation de la scheelite dans des zones à caractère réducteur.

Pour la phase secondaire par contre le pH plus basique près des marbres pourrait être mis en cause de façon plus certaine, (cf. observations à Salau et Costabonne) et en accord avec les résultats de Foster.

La scheelite ne va pas en tout cas au-delà des skarns dans le calcaire, ce qui fixe le pH à une valeur intermédiaire légèrement basique.

Il y a peut-être précipitation totale (ou presque) à cette valeur : d'où les teneurs élevées, jusqu'à 15-20%  $WO_3$  observées spécialement dans cette situation; dans ce cas les fluides seraient "purgés" à ce niveau et les extensions latérales ne seraient guère à rechercher.

Il est difficile de se prononcer sur l'origine de la scheelite. Les études isotopiques semblent montrer de façon assez probable une origine profonde de certains éléments transportés par les fluides; dans une large mesure la scheelite pourrait avoir une telle origine.

Les études ultérieures permettront peut-être de le dire : elles sont amorcées aujourd'hui dans le cadre de la CEE (Fontelles, Guy et Perrin, 1978).

Du point de vue de la prospection dans les Pyrénées, les éléments de ce chapitre montrent qu'une discussion physico chimique détaillée appuyée <sup>sur</sup> des données analytiques (minéralogiques et isotopiques) permet des rapprochements intéressants de gîtes a priori dissemblables.

Les études ultérieures devront préciser l'origine des fluides et le rôle de l'encaissant du point de vue du piégeage chimique de la scheelite, en plus des problèmes structuraux non abordés ici.

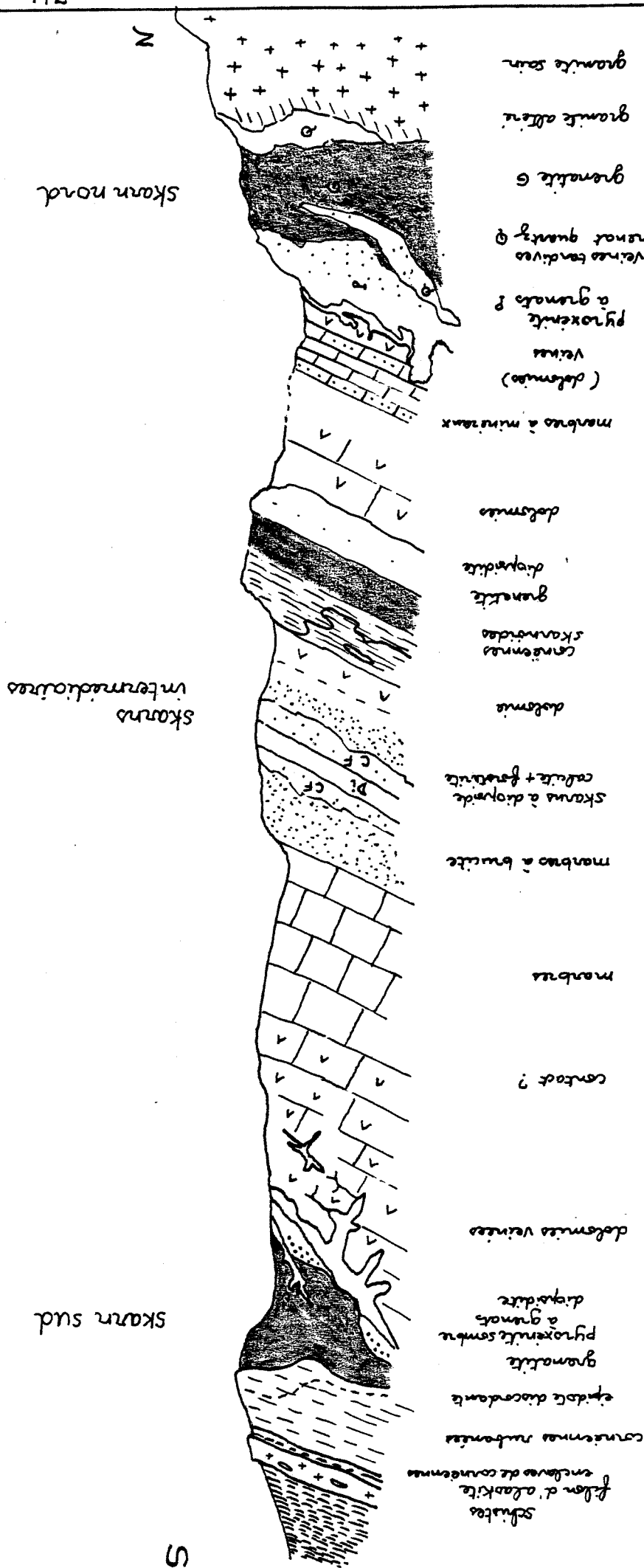
Nous avons vu que les fluides se faisaient sentir du point de vue isotopique dans les carbonates au delà des skarns. C'est peut-être là aussi un point à travailler pour la prospection (cf. Pinckney et al. 1972 :  $\delta^{18}O$  haloes might be used as guide to ore).

## ANNEXES

COUPE DU CHEMIN DE FER

DOSAGES A LA MICROSONDE  
ET ANALYSES CHIMIQUES  
ANALYSES ISOTOPIQUES





Coupe schématique du gisement  
au niveau du chemin de fer  
(cote 2180 m) - voir texte -

la coupe fait 400m  
environ.

Dans la réalité les skarns  
intermédiaires sont à mi chemin  
entre les skarns N et S.

### Coupe du chemin de fer

Nous donnons ci-après la suite non interprétative des ensembles observés au niveau du "chemin de fer" (côte 2180 environ) à partir du sud :

skarn sud

1. Schistes pélitiques sombres, violacés (biotite)
2. Schistes alumineux grisâtres (chloritisés)  
contenant des alignements de petites taches sombres (ex cordiérite) de 2 mm de diamètre environ
3. Dans ces schistes apparaissent des lits centimétriques de cornéennes calciques rubanées de teinte verte dominante passant rapidement à une roche semblable massive de 2m 50 à 3m de puissance.

Dans ce matériau se développent des lits blanchâtres avec souvent coeur de grenat. Dans la galerie 2033 on observe que ces lits passent à des veines recoupantes et qu'il s'agit déjà d'une transformation métasomatique.

4. Ces cornéennes sont (localement ou de façon constante ?) transformées en un matériel rubané riche en épidote rose. La limite de la zone transformée est discordante.
5. Localement dans la galerie on observe des résidus de dolomie à ce niveau, entre les cornéennes et les skarns.
6. Grenatite massive à deux types de grenat (I et II) au coeur de laquelle se rencontrent des ensembles résiduels de roche vert clair (dolomie transformée ?).
7. Zone des gros grenats dans la pyroxénite, en général grenats II, parfois I avec auréole de II.

Envahissement irrégulier et veines d'un grenat (III) idiomorphe, souvent géodique.

8. Pyroxénite sombre.
9. Pyroxénite claire.
10. 5 mm de serpentine (+ calcite)
11. Calcite sur 1 à 2 cm.
12. Dolomies et veines se raccordant à 9.10.11.

Après la masse des dolomies, des marbres puis la zone des skarns intermédiaires où l'on rencontre des niveaux de marbres à brucite, des skarns clairs pluridécimétriques à calcite + forstérite et diopside sans grenat.

Après 1 ou 2 m de cornéennes rubanées vert clair, la masse des skarnoïdes intermédiaires formant des roches sombres rubanées à lits de pyroxènes, grenat, épidote, discordantes sur les cornéennes.

Après une pyroxénite claire, on retrouve les dolomies jusqu'au skarn nord. On y trouve, dans leur partie nord des niveaux de calcaires rubanés à minéraux, de même que cornéennes et skarnoïdes développés au-dessus de la cc te du chemin de fer.

Le skarn nord est décrit ci-après, à partir du granite au voisinage des skarns; on rencontre :

1. Le granite toujours altéré, silicifié avec développement de gros quartz (5 à 7 mm de diamètre); clair, peu de ferromagnésien; biotite chloritisée. Chaque fois que le contact est visible ce faciès apparaît à proximité de la grenatite.
- A une distance d'un mètre à peu près, on a des relations difficiles à éclaircir entre quatre faciès (galerie 2185) :
- a) ce faciès à gros quartz
  - b) un faciès sans gros quartz, au grain assez fin, assez riche en biotite toujours chloritisée, relativement plus sombre.
  - c) un faciès essentiellement siliceux en bandes décimétriques probablement intercalées par feuilles; incolore à vert très clair avec muscovites dispersés.
  - d) un faciès vert sombre, silicifié, associé au faciès b.
- Le faciès a est localement parcouru de veines roses de 1 à 3cm d'épaisseur (épidote).

2. Un lit de 5 à 7 cm, noir, siliceux.
3. La grenatite avec souvent des bandes de pyroxénites plus ou moins conservées, assez claires ou sombres.

Elle a parfois un aspect lité, même en l'absence de pyroxène. Elle est constituée d'un grenat orangé sombre souvent idiomorphe laissant des espaces centimétriques qui peuvent être remplis par :

- un produit noir souvent altéré et pulvérulent (magnétite vue localement et hydroxydes).
- du quartz à aiguilles d'amphibole vert sombre.
- du quartz.
- de la calcite.

Cette grenatite contient par endroits des taches jaune clair d'un grenat antérieur englobé dans le grenat dominant.

La grenatite peut aller très près du calcaire ou de la dolomie jusqu'à la zone à diopside, mais jamais on n'a observé le développement du grenat dans le calcaire lui-même.

4. (qui peut-être supprimé par le développement de la zone précédente).

Pyroxénite sombre ou claire, en général sombre, dans laquelle se développent des cristaux isolés de grenat centimétriques accompagnés de veines et bandes à grenat auxquels ils semblent se rattacher.

5. La pyroxénite sombre sans grenat constitue localement une frange de 5 à 10 cm. Elle semble pénétrer jusqu'au calcaire non dolomitique et même se développer dans celui-ci, en avant de la zone de pyroxénite claire.
6. Pyroxénite claire sur 10 à 50 cm; la teinte, plus ou moins claire présente des variations non organisées de façon simple.
7. Marbres rubanés avec lits de marbres à minéraux.  
On ne voit pas de veines de skarns dans les calcaires.
- 7' Dolomies, avec dans ce cas veines zonées avec coeur vert (diopside) et bord brunâtre (serpentine).

Notons en outre localement entre granite et grenatite des zones de quartz + scheelite souvent abondante formant des masses sombres. Elles semblent tardives par rapport aux grenatites.

Des veines tardives à coeur de quartz calcite sont accompagnées d'une altération de l'encaissant donnant sur 1-5 cm un matériau vert sombre (chlorite) avec pyrite assez abondante.

## DOSAGES à LA MICROSONDE - PRESENTATION -

### a. séries de dosages.

n° de dosage : 1er numéro à gauche.

séries 100 et 200 : BRGM Orléans.

série 300 : Ecole des Mines de Paris, centre de Fontainebleau.

### b. n° de l'échantillon. (n° de lame polie)

après le numéro précédent, suivi du numéro du cercle après un tiret (renvoie à archives personnelles).

ex. C42-3 : échantillon C42 - cercle 3.

### c. séries de numéros d'échantillons.

série CB échantillonnage Costabonne Mai 1976

série C échantillonnage Costabonne Septembre 1977

série NT échantillonnage Costabonne Septembre 1977

(échantillonnage Nouho Touré, stagiaire Ecole des Mines de St-Etienne).

série GL comme Guitard Laffitte :

échantillons caisses BRGM Orléans (étude années 50)

### d. minéraux analysés.

On donne dans l'ordre : pyroxènes, grenats (phase primaire); carbonates (calcite-dolomie); amphiboles, épidotes; chlorites, phlogopites; sulfures; minéraux divers et minéraux d'altération.

Les minéraux dosés peuvent se correspondre par le même numéro d'échantillon (mais n° de dosage unique) permettant les correspondances.

L'ordre dans lequel sont donnés les grenats correspond à un ordre initial ('1'-'2'-'3') contesté en fait (voir texte).

### e. localisations.

CF chemin de fer (recoupe les divers ensembles à flanc de montagne vers 2180m).

skarn N nord

skarn S sud

skarn intermédiaire

Galeries de cotes 2033 m (skarn sud), 2135 m, 2185 m; tranchées T 1

(skarn nord en bordure du granite); avec parfois indication EWNS pour la branche de la galerie.

### f. roche.

On indique s'il s'agit d'une dolomie, d'une pyroxénite, grenatopyroxénite... Impression globale (sans chercher la rigueur de la définition) : précisions sur la couleur des grenats :

grenats 1 = grenats jaunes

Pour les grenats 2 rouge brun à orangé on a parfois donné des indications sur les couleurs apparentes et les relations de textures avec les pyroxènes

(en veines, en tâches...), correspondant aux éléments d'enquête de terrain (voir ch.1).

Le grenat "masse" indique le grenat formant la masse de la roche pouvant englober un grenat 1.

Dans une série d'analyses se suivant, on ne répète pas toujours les renseignements e et f.

g. indications de localisation précise par un dessin.

données pour situer de façon relative plusieurs dosages.

h. expressions chiffrées.

On donne (séries 100 et 200) les pourcentages en poids et en mole pour les éléments indiqués, ainsi qu'en poids pour les oxydes.

L'oxygène de la 1ère colonne est donné par complément à 100.

Pour la série 300, on ne donne que les pourcentages en poids pour éléments et oxydes.

corrections.

Les corrections données "gratuitement" par l'ordinateur BRGM sont recopiées en dessous des dosages.

Formules structurales sur les bases :

grenats	24 oxygènes	0	H <sub>2</sub> O
pyroxènes	6	0	
amphiboles	23	1	
épidote	13	1	

éventuellement répartition en pôles purs :

pour les pyroxènes WO wollastonite  
EN enstatite  
FS ferrosilite

pour les grenats AL almandin  
PY pyrope  
SP spessartine  
GR grossulaire  
AD andradite  
UV ouvarovite

avec répartition ferreux-ferrique

Un paramètre FM est donné (ferromagnésiens)

Analyses chimiques.

Quelques analyses chimiques ont été faites sur la série NT par voie humide (Yves BAUD, St-Etienne, Ecole des Mines), sur les skarns intermédiaires.

Elles sont données en un tableau à la suite des dosages à la sonde, de même que les tableaux d'analyses en micromoles par cm<sup>3</sup> de roche (cf chap.2).

## — Dosages Pyroxènes —

1-07 C 42-3 Pyroxène															
gal. 2033 pyroxénite à grenats en veines et taches; pyroxène englobé dans le grenat.		Na	0.0006		0.0006			0.0008							
		Si	0.2453		0.2047			0.5247							
		Fe	0.0898		0.0377			0.1155							
		K	0.0000		0.0000			0.0000							
		Mg	0.0532		0.0513			0.0881							
		Al	0.0013		0.0011			0.0025							
		Mn	0.0399		0.0170			0.0515							
		Ca	0.1679		0.0982			0.2349							
		Cr	0.0000		0.0000			0.0000							
		Ti	0.0000		0.0000			0.0000							
		O	0.4022		0.5893										
			1.0000					1.0180							
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
t.vraie		.52	.	.	.	.	.12	.09	.05	.24	.	.	.	1.018	
t.à 100		51.54	.	.25	.	.	11.35	8.65	5.06	23.08	.08	.	.	100.00	
f.stru.		2.00	.	.01	.	.	.37	.50	.17	.96	.01	.	.		

1-08 C 42-3 Pyroxène															
même situation que 1-07.		Na	0.0006		0.0006			0.0008							
		Si	0.2440		0.2043			0.5219							
		Fe	0.0914		0.0385			0.1176							
		K	0.0002		0.0001			0.0003							
		Mg	0.0514		0.0497			0.0852							
		Al	0.0008		0.0007			0.0015							
		Mn	0.0405		0.0173			0.0523							
		Ca	0.1699		0.0997			0.2377							
		Cr	0.0007		0.0003			0.0010							
		Ti	0.0000		0.0000			0.0000							
		O	0.4006		0.5888										
			1.0000					1.0183							
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
t.vraie		.52	.	.	.	.	.12	.09	.05	.24	.	.	.	1.018	
t.à 100		51.25	.	.14	.1	.	11.55	8.37	5.14	23.34	.08	.03	.	100.00	
f.stru.		2.00	.	.01	.	.	.38	.48	.17	.97	.01	.	.		

1-13 CB 67 Pyroxène dans grenat 1															
gal. 2033 E grenatite à grenats jaunes		Na	0.0005		0.0005			0.0006							
		Si	0.2446		0.2039			0.5234							
		Fe	0.1024		0.0429			0.1317							
		K	0.0003		0.0002			0.0004							
		Mg	0.0508		0.0489			0.0843							
		Al	0.0011		0.0009			0.0020							
		Mn	0.0406		0.0173			0.0524							
		Ca	0.1519		0.0887			0.2125							
		Cr	0.0000		0.0000			0.0000							
		Ti	0.0000		0.0000			0.0000							
		O	0.4078		0.5966										
			1.0000					1.0074							
		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		
t.vraie		.52	.	.	.	.	.13	.08	.05	.21	.	.	.	1.007	
t.à 100		51.96	.	.20	.	.	13.08	8.40	5.20	21.10	.06	.04	.	100.00	
f.stru.		2.01	.	.01	.	.	.42	.48	.17	.88	.	.	.		

1-17 CB 67  
Pyroxène (gisde  
quartz)

gal. 2033

grenatite à grenats jaunes

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0004	0.0004	0.0005
Si	0.2435	0.2009	0.5210
Fe	0.0781	0.0324	0.1005
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0546	0.0520	0.0905
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0386	0.0163	0.0498
Ca	0.1713	0.0991	0.2397
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4135	0.5989	
	1.0000		1.0021

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
t. vraie	.52					.10	.09	.05	.24	.	.	.	teneur vraie
t. à 100	52.00					10.03	9.03	4.97	23.92	.05	.	.	teneur à 100
f. struct.	2.00					.32	.52	.16	.99	.	.	.	formule struct.

1-22 C 24  
Pyroxène skarnoïde

chemin de fer

contre le skarn sud;

associé à epidote, grenat, quartz.  
(121) (120)

Na	0.0010	0.0009	0.0013
Si	0.2498	0.2004	0.5345
Fe	0.0643	0.0259	0.0827
K	0.0006	0.0003	0.0007
Mg	0.0769	0.0713	0.1275
Al	0.0033	0.0027	0.0061
Mn	0.0041	0.0017	0.0054
Ca	0.1742	0.0979	0.2438
Cr	0.0004	0.0002	0.0006
Ti	0.0003	0.0002	0.0006
O	0.4251	0.5985	
	1.0000		1.0031

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
t. vraie	.54		.01			.08	.13	.01	.24	.	.	.	1.003
t. à 100	53.28	.06	.61	.06	.	8.24	12.71	.54	24.30	.13	.07	.	100.00
f. struct.	1.99	.	.03			.26	.71	.02	.97	.01	.	.	

1-26 SN1-2033 - 5  
Pyroxène

galerie 2033

pyroxénite à veines de grenat

sombre (localement veines de grenat  
clair).

Na	0.0006	0.0006	0.0008
Si	0.2449	0.2020	0.5240
Fe	0.0853	0.0354	0.1097
K	0.0002	0.0001	0.0003
Mg	0.0578	0.0551	0.0959
Al	0.0010	0.0009	0.0019
Mn	0.0263	0.0111	0.0340
Ca	0.1730	0.1000	0.2420
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4108	0.5948	
	1.0000		1.0086

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	
t. vraie	.52					.11	.10	.03	.24	.	.	.	1.009
t. à 100	51.95		.19			10.88	9.51	3.37	23.99	.08	.03	.	100.00
f. struct.	2.00		.01			.35	.54	.11	.99	.01	.	.	

1-27 SN1- 2033-3 Pyroxène pyroxénite à veines de grenat sombre; galerie 2033												
	Na	0.0014	0.0014	0.0019								
	Si	0.2421	0.1965	0.5179								
	Fe	0.0811	0.0331	0.1043								
	K	0.0001	0.0001	0.0002								
	Mg	0.0606	0.0569	0.1005								
	Al	0.0025	0.0021	0.0048								
	Mn	0.0220	0.0091	0.0284								
	Ca	0.1635	0.0930	0.2288								
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000								
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000								
	O	0.4265	0.6078									
		1.0000		0.9869								
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
E. vraie	.52		.01			.10	.10	.03	.23			
t. à 100	52.48		.49			10.57	10.18	2.88	23.19	.19	.02	
F. stru.	2.00		.02			.34	.58	.09	.95	.01		
2-15 CB48-1 diopside centre veinule de skarn. galerie 2033 dolomie veinée												
	Na	0.0000	0.0000	0.0000								
	Si	0.2494	0.1945	0.5335								
	Fe	0.0287	0.0113	0.0370								
	K	0.0000	0.0000	0.0000								
	Mg	0.0896	0.0807	0.1485								
	Al	0.0012	0.0010	0.0023								
	Mn	0.0125	0.0050	0.0161								
	Ca	0.1694	0.0926	0.2370								
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000								
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000								
	O	0.4493	0.6150									
		1.0000		0.9744								
	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	
formule structu.	.	2.01	.12	.	.83	.01	.05	.36	.	.	3.98	
FM 16.75 WO : 48.86 EN : 42.58 FS : 8.57												
2-23 CB72-4 pyroxène petits cristaux 2033 E diopsidite entre skarn massif et dolomie.												
	Na	0.0001	0.0001	0.0002								
	Si	0.2536	0.1967	0.5426								
	Fe	0.0125	0.0049	0.0160								
	K	0.0002	0.0001	0.0003								
	Mg	0.1059	0.0949	0.1757								
	Al	0.0016	0.0013	0.0029								
	Mn	0.0024	0.0009	0.0031								
	Ca	0.1812	0.0985	0.2535								
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000								
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000								
	O	0.4425	0.6025									
		1.0000		0.9943								
	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	
form. stru.	.	1.98	.05	.	.96	.01	.01	.99	.	.	4.01	
		5.76	WO = 49.44	EN = 47.65	FS = 2.91							



2-24 CB72-3 pyroxène gros cristaux 2033 E diopsidite en bordure de skarn							% poids élément		% mole	% poids oxydes	
Na	0.0000	0.0000	0.0000								
Si	0.2550	0.1964	0.5456								
Fe	0.0055	0.0021	0.0071								
K	0.0000	0.0000	0.0000								
Mg	0.1092	0.0971	0.1810								
Al	0.0004	0.0003	0.0008								
Mn	0.0025	0.0010	0.0032								
Ca	0.1789	0.0966	0.2503								
Cr	0.0000	0.0000	0.0000								
Ti	0.0001	0.0000	0.0001								
O	0.4485	0.6064									
	1.0000		0.9880								
Form. stru.	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
	.	2.00	.02	.	.99	.	.01	.98	.	.	4.00
		3.10	WO = 49.07		EN = 49.35		FS = 1.59				
2-29 C 83-3 pyroxène skarn nord faciès siliceux (grenats pyroxènes géodiques) en bordure du granite près de la tranchée T1							% poids élément		% mole	% poids oxydes	
Na	0.0007	0.0007	0.0009								
Si	0.2420	0.1950	0.5178								
Fe	0.0702	0.0285	0.0903								
K	0.0000	0.0000	0.0000								
Mg	0.0634	0.0590	0.1051								
Al	0.0009	0.0008	0.0018								
Mn	0.0264	0.0109	0.0340								
Ca	0.1622	0.0916	0.2270								
Cr	0.0001	0.0000	0.0001								
Ti	0.0001	0.0001	0.0002								
O	0.4339	0.6136									
	1.0000		0.9773								
Form. stru.	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
	.01	2.01	.29	.	.61	.01	.11	.94	.	.	3.99
		39.99	WO = 48.23		EN = 41.07		FS = 20.70				
2-36 C43 X-1 pyroxène avec grenat 1 gal. 2033 grenatite à grenats jaunes dispersés, parfois dans la pyroxénite (séparés alors par une couronne de grenat sombre); proximité de dolomie.							% poids élément		% mole	% poids oxydes	
Na	0.0003	0.0003	0.0004								
Si	0.2535	0.1984	0.5424								
Fe	0.0245	0.0097	0.0316								
K	0.0000	0.0000	0.0000								
Mg	0.0954	0.0862	0.1582								
Al	0.0001	0.0001	0.0002								
Mn	0.0064	0.0026	0.0082								
Ca	0.1801	0.0988	0.2520								
Cr	0.0002	0.0001	0.0002								
Ti	0.0000	0.0000	0.0000								
O	0.4395	0.6039									
	1.0000		0.9732								
Form. stru.	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
	.	2.00	.10	.	.87	.	.03	1.00	.	.	4.00
		12.40	WO = 50.08		EN = 43.73		FS = 6.19				



2-69 CB41-4 pyroxène grenatite à grenats jaunes dispersés; pyroxène dans le grenat masse brun.						% poids éléments		% mola		% poids oxydes				
Na	0.0002	0.0002	0.0002	Si	0.2373	0.1968	0.5077	Fe	0.1126	0.0469	0.1448			
K	0.0000	0.0000	0.0000	Mg	0.0430	0.0412	0.0713	Al	0.0015	0.0013	0.0029			
Mn	0.0247	0.0105	0.0318	Ca	0.1626	0.0945	0.2275	Cr	0.0000	0.0000	0.0000			
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	O	0.4182	0.6087								
	1.0000		0.9862											
form. stru.				Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
				.	2.01	.48	.	.42	.01	.11	.96	.	.	3.99
58.23				Wo=48.94				En=21.33				Fs=29.73		
2-72 NT5 pyroxène diopsidites chemin de fer skarns intermédiaires						% poids éléments		% mola		% poids oxydes				
Na	0.0000	0.0000	0.0001	Si	0.2498	0.1960	0.5344	Fe	0.0264	0.0104	0.0340			
K	0.0002	0.0001	0.0003	Mg	0.0905	0.0820	0.1501	Al	0.0002	0.0002	0.0004			
Mn	0.0180	0.0072	0.0233	Ca	0.1723	0.0947	0.2411	Cr	0.0000	0.0000	0.0000			
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	O	0.4424	0.6093								
	1.0000		0.9836											
form. stru.				Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
				.	2.00	.11	.	.84	.	.07	.97	.	.	4.00
17.72				Wo=48.72				En=42.20				Fs=9.09		
2-73 NT3 pyroxène skarns intermédiaires						% poids éléments		% mola		% poids oxydes				
Na	0.0004	0.0004	0.0005	Si	0.2502	0.1956	0.5352	Fe	0.0257	0.0101	0.0331			
K	0.0000	0.0000	0.0000	Mg	0.0956	0.0863	0.1585	Al	0.0015	0.0012	0.0027			
Mn	0.0073	0.0029	0.0094	Ca	0.1776	0.0973	0.2486	Cr	0.0000	0.0000	0.0000			
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	O	0.4417	0.6062								
	1.0000		0.9880											
form. stru.				Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
				.	1.99	.10	.	.88	.01	.03	.99	.	.	4.01
13.10				Wo=49.48				En=43.90				Fs=6.62		



## - Dosages Grenats -

		% poids éléments	% mole éléments	% poids oxydes
1-15	CB 67			
	Grenat 1			
2033	grenatite à grenats jaunes.			
	Na	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.1715	0.1507	0.3669
	Fe	0.1829	0.0808	0.2353
	K	0.0000	0.0000	0.0000
	Mg	0.0000	0.0000	0.0000
	Al	0.0219	0.0200	0.0414
	Mn	0.0103	0.0046	0.0133
	Ca	0.2181	0.1343	0.3052
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000
	O	0.3953	0.6096	
		1.0000		0.9621

1-16	CB 67			
	Grenat masse			
2033	grenatite à grenats jaunes			
	Na	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.1717	0.1498	0.3673
	Fe	0.1666	0.0731	0.2144
	K	0.0000	0.0000	0.0000
	Mg	0.0001	0.0001	0.0002
	Al	0.0334	0.0303	0.0631
	Mn	0.0121	0.0054	0.0157
	Ca	0.2199	0.1345	0.3077
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000
	O	0.3961	0.6067	
		1.0000		0.9683

2-38	C 43 X-1													
	grenat 1													
gal. 2033	grenatite à grenats jaunes													
	Na	0.0000	0.0000	0.0001										
	Si	0.1656	0.1472	0.3543										
	Fe	0.1997	0.0893	0.2569										
	K	0.0000	0.0000	0.0000										
	Mg	0.0008	0.0009	0.0014										
	Al	0.0087	0.0080	0.0164										
	Mn	0.0018	0.0008	0.0024										
	Ca	0.2333	0.1454	0.3265										
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000										
	Ti	0.0003	0.0002	0.0005										
	O	0.3896	0.6081											
		1.0000		0.9584										
	AL	PY	SP	GR	AD	UV								
49.13				7.71	92.29									
	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	somme	
rendu oxydes	.01	35.43	.	28.55	.	.14	1.64	.24	32.65	.	.05		98.71	
formule struct.		6.01		3.65		.04	.33	.03	5.93		.01	24	16.00	

2-41 43X- 7

grenat 1

grenatite 2033

	% poids éléments	% mole éléments	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1658	0.1487	0.3546
Fe	0.2073	0.0935	0.2666
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0008	0.0008	0.0013
Al	0.0067	0.0062	0.0126
Mn	0.0013	0.0006	0.0016
Ca	0.2353	0.1479	0.3293
Cr	0.0006	0.0003	0.0009
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.3823	0.6020	
	1.0000		0.9670

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
57.85		.55		5.38	93.76	.31

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
teneur oxydes	71	35.46	.15	29.47		.13	1.25	.16	32.93	.09			99.66
formule str.		5.98	.02	3.74		.03	.25	.02	5.95	.01		(24)	16.01

301  
(1797)

CB 41

grenat 1

gal. 2033

grenatite à grenats jaunes

	% poids métal	% poids oxydes
Na	0.01	0.02
Mg	0.07	0.11
Al	0.98	1.85
Si	16.98	36.33
Ca	22.62	31.65
Mn	0.30	0.39
Fe	21.06	27.09
		97.45

302  
(1874)

CB 67

grenat 1

gal. 2033

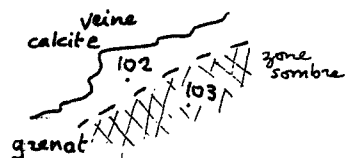
	% poids métal	% poids oxydes
Mg	0.09	0.14
Al	0.13	0.24
Si	16.77	35.89
Ca	21.78	30.47
Ti	0.02	0.03
Mn	0.14	0.17
Fe	23.52	30.26
		97.21

102

C42-5

grenat veine

2033

veine de grenat dans  
grenato pyroxénite

	% poids éléments	% mole éléments	% poids oxydes
Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1715	0.1468	0.3669
Fe	0.1184	0.0510	0.1524
K	0.0001	0.0001	0.0001
Mg	0.0001	0.0001	0.0001
Al	0.0542	0.0483	0.1024
Mn	0.0269	0.0118	0.0347
Ca	0.2232	0.1339	0.3123
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0016	0.0008	0.0026
O	0.4040	0.6072	
	1.0000		0.9715

	Na	Si	Fe 2	Fe 3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O
teneur oxydes												
formule str.												

103

C42-5

grenat veine

zone sombre

fines baguettes incluses

cf. analyse 102

Na	0.0005	0.0006	0.0007
Si	0.1757	0.1500	0.3759
Fe	0.1132	0.0486	0.1456
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0002	0.0002	0.0003
Al	0.0600	0.0533	0.1134
Mn	0.0224	0.0098	0.0289
Ca	0.2261	0.1353	0.3164
Cr	0.0002	0.0001	0.0003
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4017	0.6022	
	1.0000		0.9814

104

C42-1

grenat veine

même situation que 102

Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1767	0.1530	0.3780
Fe	0.1089	0.0474	0.1401
K	0.0002	0.0001	0.0002
Mg	0.0001	0.0001	0.0002
Al	0.0656	0.0591	0.1239
Mn	0.0375	0.0166	0.0484
Ca	0.2235	0.1356	0.3127
Cr	0.0006	0.0003	0.0009
Ti	0.0003	0.0002	0.0005
O	0.3865	0.5875	
	1.0000		1.0051

106

C42 - 4

grenat  
fibres  
gal. 2033  
zone à fibres dans la masse

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1756	0.1505	0.3757
Fe	0.1115	0.0481	0.1435
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0659	0.0588	0.1245
Mn	0.0252	0.0110	0.0325
Ca	0.2248	0.1350	0.3146
Cr	0.0007	0.0003	0.0010
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.3963	0.5962	
	1.0000		0.9918

1-10

C42-2

grenat  
gal. 2033  
grenat masse  
(remarque : même composition  
que grenat 'veine')

Na	0.0004	0.0004	0.0006
Si	0.1772	0.1505	0.3790
Fe	0.1009	0.0431	0.1298
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0664	0.0587	0.1254
Mn	0.0269	0.0117	0.0347
Ca	0.2246	0.1337	0.3143
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4037	0.6019	
	1.0000		0.9837

1-20

C 24

grenat skarnside

chemin de fer  
en bordure du skarn sud ;  
œil de grenat entouré  
d'épidote<sup>(121)</sup> - plus loin :  
pyroxène + quartz  
(122)

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1862	0.1543	0.3983
Fe	0.0489	0.0204	0.0629
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0007	0.0007	0.0012
Al	0.0933	0.0805	0.1763
Mn	0.0028	0.0012	0.0037
Ca	0.2563	0.1489	0.3586
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0051	0.0025	0.0085
O	0.4066	0.5916	
	1.0000		1.0095



SN1  
1-23 -2033-2  
grenat

gal. 2033  
pyroxénite à veines de  
grenat sombre  
grenat masse

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1788	0.1507	0.3826
Fe	0.0880	0.0373	0.1132
K	0.0001	0.0001	0.0002
Mg	0.0001	0.0000	0.0001
Al	0.0785	0.0688	0.1483
Mn	0.0169	0.0073	0.0218
Ca	0.2308	0.1363	0.3229
Cr	0.0006	0.0003	0.0009
Ti	0.0019	0.0009	0.0031
O	0.4044	0.5983	
	1.0000		0.9930

1-12 SN1-2033-4  
grenat  
cf précédent

Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1745	0.1474	0.3732
Fe	0.0939	0.0399	0.1208
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0002	0.0002	0.0003
Al	0.0709	0.0624	0.1340
Mn	0.0235	0.0101	0.0303
Ca	0.2252	0.1333	0.3151
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0042	0.0021	0.0071
O	0.4075	0.6044	
	1.0000		0.9810

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
98.95	3.70	.11	6.86	53.13	36.19	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti		semme
teneur oxydes	.01	37.33	1.66	11.58		.03	13.40	3.03	31.57	.	.71		99.26
Form. struct. 24 oxydes		5.96	.22	1.39		.01	2.52	.41	5.39		.09		16.00

2-25 C83-1  
grenat

skarn N  
contre le granite (vers T1)  
skarn siliceux à minéraux  
géodiques.

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1729	0.1438	0.3699
Fe	0.0594	0.0248	0.0764
K	0.0001	0.0001	0.0002
Mg	0.0005	0.0005	0.0008
Al	0.0890	0.0771	0.1682
Mn	0.0364	0.0155	0.0470
Ca	0.2210	0.1288	0.3093
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0051	0.0025	0.0085
O	0.4156	0.6069	
	1.0000		0.9802

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
97.86	4.11	.32	10.36	64.95	20.26	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
oxydes	.	36.99	1.89	6.39	.02	.08	16.82	4.70	30.93		.85		98.66
Form. struct.		5.88	.25	.76	.	.02	3.15	.63	5.26		.10	(24)	16.06

2-30 C 83  
grenat bordure

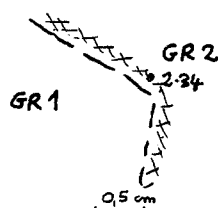
skarn géodique  
cf précédent

	% poids éléments	% mole éléments	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1713	0.1435	0.3664
Fe	0.0871	0.0367	0.1121
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0005	0.0004	0.0008
Al	0.0711	0.0620	0.1344
Mn	0.0233	0.0100	0.0300
Ca	0.2249	0.1321	0.3147
Cr	0.0005	0.0002	0.0008
Ti	0.0049	0.0024	0.0081
O	0.4164	0.6126	
	1.0000		0.9673

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
97.06	3.11	.30	6.85	54.85	34.63	.26

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes		36.64	1.38	10.92		.08	13.44	3.00	31.47	.08	.81		97.82
form. struct.		5.93	.19	1.33		.02	2.56	.41	5.46	.01	.10	(24)	16.01

2-34 C 43X-6  
grenat  
zone sombre autour de grenat 1  
grenatite 2033



Na	0.0001	0.0001	0.0002
Si	0.1713	0.1469	0.3664
Fe	0.1176	0.0508	0.1514
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0544	0.0485	0.1027
Mn	0.0177	0.0077	0.0228
Ca	0.2386	0.1435	0.3339
Cr	0.0002	0.0001	0.0002
Ti	0.0002	0.0001	0.0004
O	0.3999	0.6022	
	1.0000		0.9780

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
100.00				46.81	53.11	.08

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.02	36.64	.02	16.80			10.27	2.28	33.39	.02	.04		99.49
form. struct.		5.93		2.05			1.96	.31	5.79		.01	(24)	16.06

2-35 C 43X-2  
grenat masse  
grenatite 2033

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1736	0.1467	0.3713
Fe	0.1029	0.0437	0.1324
K	0.0003	0.0002	0.0004
Mg	0.0001	0.0001	0.0002
Al	0.0695	0.0611	0.1313
Mn	0.0161	0.0069	0.0207
Ca	0.2300	0.1363	0.3218
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4075	0.6048	
	1.0000		0.9781

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
98.99	4.09	.09	4.65	53.38	37.78	.01

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes		37.13	1.85	12.66	.04	.02	13.13	2.07	32.18				99.08
form. struct.		5.96	.25	1.53	.01	.01	2.48	.28	5.53			(24)	16.04

2-40 C43X-8

grenat à fibres  
en bordure de grenat 1  
cf 2-34  
2033 grenatite

	% poids élément	% mole	% poids oxydes
Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1704	0.1466	0.3646
Fe	0.1356	0.0586	0.1744
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0003	0.0003	0.0005
Al	0.0465	0.0416	0.0878
Mn	0.0130	0.0057	0.0168
Ca	0.2312	0.1393	0.3235
Cr	0.0005	0.0002	0.0008
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4024	0.6075	
	1.0000		0.9685

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
96.36	1.60	.21	3.87	36.93	57.15	.25

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.01	36.46	.70	18.60	.	.05	8.78	1.68	32.35	.08	.	.	98.71
form. struct.	.	5.98	.10	2.30	.	.01	1.70	.23	5.69	.01	.	(24)	16.02

2-43 C43X-4  
grenat masse  
bordure vers géode  
quartz  
0.45  
0.44  
0.43  
I 0.5mm

cf précédent  
2033 grenatite

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1739	0.1455	0.3720
Fe	0.0731	0.0307	0.0940
K	0.0001	0.0000	0.0001
Mg	0.0004	0.0003	0.0006
Al	0.1030	0.0896	0.1945
Mn	0.0817	0.0349	0.1055
Ca	0.1526	0.0895	0.2135
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0006	0.0003	0.0010
O	0.4147	0.6090	
	1.0000		0.9813

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
99.40	15.56	.24	23.68	52.41	8.11	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.	37.20	7.02	2.65	.01	.06	19.45	10.55	21.35	.	.10	.	98.39
form. struct.	.	5.96	.94	.32	.	.01	3.67	1.43	3.67	.	.01	.	16.03

2-44 C43X-4  
grenat

cf. 2-43

Na	0.0001	0.0002	0.0002
Si	0.1724	0.1473	0.3688
Fe	0.0960	0.0412	0.1235
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0688	0.0611	0.1299
Mn	0.0485	0.0212	0.0626
Ca	0.2121	0.1270	0.2968
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0009	0.0005	0.0015
O	0.4011	0.6015	
	1.0000		0.9834

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
100.00	2.13	.	14.02	45.84	38.00	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.02	36.88	.97	12.65	.	.	12.99	6.26	29.68	.	.15	.	99.61
form. struct.	.01	5.93	.13	1.53	.	.	2.46	.85	5.12	.	.02	(24)	16.05

2-45 C43X-4

granat

cf 2-43

	% poids éléments	% mola	% poids oxydes
Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.1704	0.1477	0.3645
Fe	0.1556	0.0678	0.2002
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0001	0.0001	0.0001
Al	0.0382	0.0345	0.0722
Mn	0.0219	0.0097	0.0283
Ca	0.2101	0.1274	0.2940
Cr	0.0003	0.0001	0.0004
Ti	0.0012	0.0006	0.0020
O	0.4020	0.6117	
	1.0000		0.9620

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
99.58	4.20	.05	6.79	23.60	65.23	.14

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.01	36.45	1.77	20.28		.01	7.22	2.83	29.40	.04	.20		98.23
form. struct.	.	6.06	.25	2.54	.	.	1.42	.40	5.24	.01	.03	(24)	15.94

2-46 C43X-4

granat

cf 2-43

latéralement au niveau  
de 2-44 ?

	% poids éléments	% mola	% poids oxydes
Na	0.0002	0.0002	0.0003
Si	0.1728	0.1466	0.3696
Fe	0.0989	0.0422	0.1273
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0657	0.0580	0.1241
Mn	0.0221	0.0096	0.0285
Ca	0.2315	0.1377	0.3239
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0035	0.0017	0.0058
O	0.4054	0.6040	
	1.0000		0.9794

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
100.00	1.99	.	6.41	51.07	40.52	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.03	36.96	.90	13.15	.	.	12.41	2.85	32.39	.	.58	.	99.26
form. struct.	.01	5.93	.12	1.59	.	.	2.35	.39	5.57	.	.07	(24)	16.03

2-48 C57-4

granat

englobe pyroxènes

gal. 2185 (Skarn N)

pyroxénite à grenat  
dispersés;diverses couleurs macroscopiquement  
ici grenat sombre (251 est clair)

	% poids éléments	% mola	% poids oxydes
Na	0.0001	0.0001	0.0002
Si	0.1719	0.1493	0.3677
Fe	0.1265	0.0553	0.1627
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0003	0.0003	0.0005
Al	0.0514	0.0465	0.0971
Mn	0.0373	0.0166	0.0481
Ca	0.2208	0.1345	0.3090
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.3918	0.5975	
	1.0000		0.9852

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
98.30	.	.23	.	39.48	60.29	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.02	36.77	.32	17.72	.	.05	9.71	4.81	30.90	.	.	.	100.30
form. struct.	.01	5.95	.04	2.16	.	.01	1.85	.66	5.36	.	.	(24)	16.04

2-49- C57-1 grenat  skarn N 2185 entre 248 et 250							Na			Si			Fe			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			1.0000			0.9858		
99.71 2.73 .04 10.44 48.52 38.08 .20							Na			Si			Fe2			Fe3			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			Total		
%							%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%		
Form. struct.							Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.		

2-51 C57-3 grenat avec calcite plus clair (macroscopiquement) que 2-48							Na			Si			Fe			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			1.0000			0.9809		
100.00 1.13 . 11.27 51.07 36.53 .							Na			Si			Fe2			Fe3			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			Total		
%							%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%		
Form. struct.							Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.		

2-52 C57-4 grenat zone plus brune							Na			Si			Fe			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			1.0000			0.9789		
99.34 1.14 .08 10.89 47.63 40.26 .							Na			Si			Fe2			Fe3			K			Mg			Al			Mn			Ca			Cr			Ti			O			Total		
%							%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%			%		
Form. struct.							Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.			Form. struct.		

2-53

C 54-2

grenat bord de géode  
gal. 2185 W  
grenatite contre le granite

	% poids éléments	% mola éléments	% poids oxydes
Na	0.0002	0.0002	0.0003
Si	0.1735	0.1476	0.3711
Fe	0.0997	0.0427	0.1283
K	0.0001	0.0001	0.0002
Mg	0.0000	0.0000	0.0000
Al	0.0683	0.0605	0.1291
Mn	0.0291	0.0126	0.0375
Ca	0.2223	0.1325	0.3110
Cr	0.0002	0.0001	0.0004
Ti	0.0036	0.0018	0.0060
O	0.4029	0.6018	
	1.0000		0.9838

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
99.87	3.70	.02	8.45	49.42	38.30	.11

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.03	37.11	1.67	12.41	.02	.	12.91	3.75	31.10	.04	.60		99.63
form. struct.	.01	5.94	.22	1.49			2.43	.51	5.33		.07	(24)	16.02

2-54

C 54-2

grenat  
voisin de 2-53

	% poids éléments	% mola éléments	% poids oxydes
Na	0.0009	0.0009	0.0012
Si	0.1716	0.1457	0.3671
Fe	0.1042	0.0445	0.1340
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0004	0.0004	0.0007
Al	0.0632	0.0559	0.1195
Mn	0.0250	0.0108	0.0323
Ca	0.2248	0.1338	0.3145
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0032	0.0016	0.0053
O	0.4067	0.6064	
	1.0000		0.9745

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
97.24	2.41	.28	7.34	47.41	42.55	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.12	36.71	1.07	13.70	.	.07	11.95	3.23	31.46	.	.53	.	98.83
form. struct.	.04	5.94	.15	1.67		.02	2.28	.44	5.45	.	.06	(24)	16.04

2-55

C 54-1

grenat  
dosage plutôt au centre  
du minéral

	% poids éléments	% mola éléments	% poids oxydes
Na	0.0028	0.0029	0.0038
Si	0.1707	0.1409	0.3651
Fe	0.0686	0.0285	0.0883
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0013	0.0012	0.0021
Al	0.0801	0.0688	0.1513
Mn	0.0239	0.0101	0.0308
Ca	0.2245	0.1299	0.3141
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0028	0.0014	0.0047
O	0.4254	0.6164	
	1.0000		0.9602

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
91.38	1.94	.85	7.04	62.37	27.80	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.78	36.51	.86	8.85	.	.21	15.13	3.08	31.41	.	.47	.	96.91
form. struct.	.12	5.91	.12	1.08	.	.05	2.89	.42	5.45	.	.06	(24)	16.10

2-58

C 54  
grenat

2185 skann N

	% poids elements	% mole elements	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1766	0.1475	0.3778
Fe	0.0774	0.0325	0.0996
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0004	0.0003	0.0006
Al	0.0793	0.0689	0.1497
Mn	0.0232	0.0099	0.0299
Ca	0.2274	0.1331	0.3181
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0019	0.0009	0.0031
O	0.4140	0.6069	
	1.0000		0.9789

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
97.59	2.76	.23	6.74	60.61	29.66	.

	Na	Si	Fe 2	Fe 3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	-	37.78	1.24	9.69	.	.06	14.97	2.99	31.81	.	.31	.	98.87
form. struct.	.	6.00	.16	1.16	.	.01	2.80	.40	5.41	.	.04	(24)	15.98

2-59

C 43-1-1

grenat centre

grenato pyroxénite

différences de couleurs dans  
les grenats :

centre rouge

périphérie plus orangée

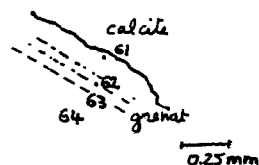
	% poids elements	% mole elements	% poids oxydes
Na	0.0007	0.0007	0.0009
Si	0.1730	0.1455	0.3701
Fe	0.1055	0.0446	0.1357
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0004	0.0004	0.0007
Al	0.0638	0.0559	0.1206
Mn	0.0140	0.0060	0.0181
Ca	0.2246	0.1324	0.3143
Cr	0.0010	0.0004	0.0014
Ti	0.0019	0.0010	0.0032
O	0.4151	0.6130	
	1.0000		0.9650

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
96.55	3.58	.28	4.20	49.59	41.89	.46

	Na	Si	Fe 2	Fe 3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.09	37.01	1.56	13.34	.	.07	12.06	1.81	31.43	.14	.32	.	97.84
form. struct.	.03	6.01	.21	1.63	.	.02	2.31	.25	5.47	.02	.04	(24)	15.98

2-61

C 43-1-2

grenat externe  
(orange)

	% poids elements	% mole elements	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1727	0.1453	0.3695
Fe	0.0458	0.0194	0.0589
K	0.0003	0.0002	0.0004
Mg	0.0001	0.0001	0.0001
Al	0.1012	0.0886	0.1912
Mn	0.1204	0.0518	0.1554
Ca	0.1482	0.0874	0.2074
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0003	0.0002	0.0006
O	0.4110	0.6071	
	1.0000		0.9834

	AL	PY	SP	GR	AD	UV
99.89	6.65	.04	34.74	48.95	9.61	.

	Na	Si	Fe 2	Fe 3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	-	36.95	3.02	3.19	.04	.01	19.12	15.54	20.74	.	.06	.	98.67
form. struct.	.	5.94	.41	.39	.01	.	3.62	2.12	3.57	.	.01	(24)	16.05

2-62 C43-1-2 granat cf 2-61							Na	0.0003	0.0003	0.0003					
							Si	0.1715	0.1438	0.3669					
							Fe	0.0934	0.0394	0.1201					
							K	0.0000	0.0000	0.0000					
							Mg	0.0003	0.0003	0.0005					
							Al	0.0672	0.0586	0.1269					
							Mn	0.0308	0.0132	0.0398					
							Ca	0.2164	0.1271	0.3027					
							Cr	0.0000	0.0000	0.0001					
							Ti	0.0012	0.0006	0.0020					
							O	0.4190	0.6167						
								1.0000		0.9593					
	AL	PY	SP	GR	AD	UV									
98.19	1.95	.21	9.23	49.86	38.74	.02									
	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total		
% oxide	.03	36.69	.85	12.41	.	.05	12.69	3.98	30.27	.01	.20	.	97.17		
form. struct.	.01	6.00	.12	1.53	.	.01	2.45	.55	5.30	.	.02	(24)	15.99		
2-63 C43-1-2 granat cf 2-61							Na	0.0000	0.0000	0.0000					
							Si	0.1715	0.1471	0.3668					
							Fe	0.1246	0.0537	0.1603					
							K	0.0000	0.0000	0.0000					
							Mg	0.0002	0.0002	0.0003					
							Al	0.0487	0.0435	0.0921					
							Mn	0.0233	0.0102	0.0301					
							Ca	0.2266	0.1362	0.3171					
							Cr	0.0002	0.0001	0.0003					
							Ti	0.0008	0.0004	0.0013					
							O	0.4042	0.6086						
								1.0000		0.9681					
	AL	PY	SP	GR	AD	UV									
98.25	.	.13	.	40.32	59.45	.09									
	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total		
% oxide	.	36.68	.	17.81	.	.03	9.21	3.01	31.71	.03	.13	.	98.60		
form. struct.	.	6.01	.	2.20	.	.01	1.78	.42	5.56	.	.02	(24)	15.99		
2-64 C43-1-2 granat cf 2-61							Na	0.0004	0.0004	0.0005					
							Si	0.1713	0.1465	0.3666					
							Fe	0.1176	0.0506	0.1513					
							K	0.0000	0.0000	0.0000					
							Mg	0.0000	0.0000	0.0000					
							Al	0.0566	0.0504	0.1069					
							Mn	0.0390	0.0171	0.0504					
							Ca	0.2075	0.1243	0.2903					
							Cr	0.0005	0.0002	0.0008					
							Ti	0.0001	0.0001	0.0002					
							O	0.4069	0.6106						
								1.0000		0.9670					
	AL	PY	SP	GR	AD	UV									
1.0000	2.67	.	11.74	37.06	48.27	.25									
	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total		
% oxide	.05	36.66	1.16	15.52	.	.	10.69	5.04	29.03	.08	.02	.	98.26		
form. struct.	.02	6.01	.16	1.92	.	.	2.07	.70	5.10	.01	.	(24)	15.99		



2-55 C 42'-3 grenat  2033 pyroxénite à grenats sombres (cf. SN1-2033)	Na	% poids éléments	% mola éléments	% poids oxydes
	Si	0.0000	0.0000	0.0000
	Fe	0.1760	0.1453	0.3766
	K	0.0672	0.0279	0.0865
	Mg	0.0000	0.0000	0.0000
	Al	0.0002	0.0002	0.0003
	Mn	0.0806	0.0692	0.1522
	Ca	0.0183	0.0077	0.0237
	Cr	0.2304	0.1333	0.3223
	Ti	0.0003	0.0002	0.0005
	O	0.0026	0.0013	0.0043
		0.4244	0.6150	
		1.0000		0.9664

	AL	Py	SP	GR	AD	UV
98.34	1.61	.12	5.42	64.98	27.72	.16

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	Total
% poids oxydes	.	37.66	.71	8.82	.	.03	15.22	2.37	32.23	.05	.43	.	97.53
Form. struct.	.	6.02	.10	1.06	.	.	2.87	.32	5.52	.01	.05	(24)	15.96

2-70 CB41-2 grenat zone 'à fibres' autour du grenat 1  g. 2033 grenatite à grenats jaunes	Na	0.0003	0.0003	0.0005
	Si	0.1726	0.1442	0.3692
	Fe	0.0856	0.0360	0.1101
	K	0.0001	0.0001	0.0001
	Mg	0.0001	0.0001	0.0002
	Al	0.0756	0.0657	0.1428
	Mn	0.0196	0.0084	0.0253
	Ca	0.2292	0.1342	0.3206
	Cr	0.0004	0.0002	0.0005
	Ti	0.0004	0.0002	0.0006
	O	0.4162	0.6106	
		1.0000		0.9700

	AL	Py	SP	GR	AD	UV
98.92	3.19	.10	5.68	58.91	31.96	.17

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.05	36.92	1.44	10.64	.01	.02	14.28	2.53	32.06	.05	.06	.	98.06
Form. struct.	.01	5.95	.19	1.29	.	.01	2.71	.34	5.53	.01	.01	(24)	16.05

306 (1796)	CB41 grenat gal. 2033 grenatite à grenats jaunes	% poids éléments		oxydes	
		Na	0.01	0.02	
		Mg	0.01	0.02	
		Al	7.07	13.37	
		Si	17.43	37.31	
		Ca	22.63	31.66	
		Ti	0.20	0.33	
		Mn	0.23	0.30	
		Fe	9.68	12.45	
					95.46

3-7

CB41  
grenat masse  
2033 grenatite  
à grenats jaunes

ce grenat apparaît en taches  
au cœur du grenat précédent.

	% poids éléments	oxydes
Mg	0.01	0.02
Al	5.17	9.78
Si	17.34	37.11
Ca	21.47	30.05
Ti	0.10	0.17
Mn	2.18	2.81
Fe	13.41	17.25
		97.18

3-8

CB67  
grenat masse  
2033 grenatite à grenats jaunes

Mg	0.02	0.04
Al	4.01	7.58
Si	17.26	36.95
Ca	20.80	29.11
Mn	1.46	1.89
Fe	17.90	23.03
		98.59

SN1-  
2033-1  
grenat veine  
g. 2033  
pyroxénite à veines  
de grenats sombres  
veinule claire  
représentant ce grenat

	% poids éléments	% moles	% oxydes
Na	0.0001	0.0001	0.0002
Si	0.1755	0.1471	0.3754
Fe	0.0660	0.0278	0.0849
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0001	0.0001	0.0001
Al	0.0876	0.0764	0.1655
Mn	0.0508	0.0218	0.0656
Ca	0.2087	0.1226	0.2920
Cr	0.0004	0.0002	0.0006
Ti	0.0008	0.0004	0.0014
O	0.4100	0.6034	
	1.0000		0.9857

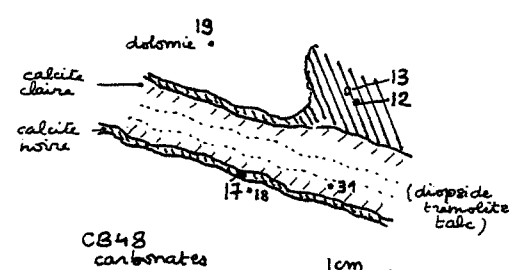
2-22 grenat CB72-2  
veine dans diopside  
diopsoïdite en bordure  
de skarn 2033 E  
résidu de grenat dans calcite

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1733	0.1477	0.3708
Fe	0.1164	0.0499	0.1498
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0001	0.0001	0.0002
Al	0.0559	0.0496	0.1057
Mn	0.0205	0.0089	0.0264
Ca	0.2262	0.1350	0.3164
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0009	0.0004	0.0014
O	0.4067	0.6083	
	1.0000		0.9708

FM	AL	PY	SP	GR	AD	UV
98.82	1.39	.09	6.11	42.91	49.50	.

	Na	Si	Fe2	Fe3	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	total	O
teneur oxydes		37.08	.61	15.97		.02	10.57	2.64	31.64		.14	98.68	
form. struct.		6.02	.08	1.95		.53	2.02	.36	5.51		.02	16.97	24

## — Dosages Carbonates —

<p>2-3 CB 70-3 dolomie 2033 TB N dolomie patine rouge</p>	<p>Na Si Fe K Mg Al Mn Ca Cr Ti O</p>	<p>% poids élément</p> <p>0.0000 0.0000 0.0089 0.0000 0.1334 0.0000 0.0027 0.2242 0.0000 0.0001 0.6307</p>	<p>% mole</p> <p>0.0000 0.0000 0.0031 0.0000 0.1082 0.0000 0.0010 0.1103 0.0000 0.0001 0.7773</p>	<p>% poids oxydes</p> <p>0.0000 0.0000 0.0114 0.0000 0.2212 0.0000 0.0035 0.3137 0.0000 0.0002 -</p> <p>1.0000 0.5500</p>
<p>2-5 CB 70-2 calcite 2033-N calcite en grands cristaux autour des restes de dolomie en bordure de veines à phlogopite.</p>	<p>Na Si Fe K Mg Al Mn Ca Cr Ti O</p>	<p>0.0000 0.0003 0.0039 0.0000 0.0171 0.0000 0.0021 0.3793 0.0000 0.0000 0.5973</p>	<p>0.0000 0.0002 0.0015 0.0000 0.0148 0.0000 0.0008 0.1987 0.0000 0.0000 0.7840</p>	<p>0.0000 0.0006 0.0050 0.0000 0.0284 0.0000 0.0027 0.5308 0.0000 0.0000 -</p> <p>1.0000 0.5675</p>
<p>2-12 CB 48-2 calcite brune (avant dolomie) g. 2033 dolomie veinée</p>  <p>CB 48 carbonates</p>	<p>Na Si Fe K Mg Al Mn Ca Cr Ti O</p>	<p>0.0000 0.0026 0.0000 0.0000 0.0026 0.0000 0.0049 0.3921 0.0000 0.0002 0.5976</p>	<p>0.0000 0.0019 0.0000 0.0000 0.0023 0.0000 0.0019 0.2063 0.0000 0.0001 0.7875</p>	<p>0.0000 0.0055 0.0000 0.0000 0.0044 0.0000 0.0063 0.5486 0.0000 0.0004 -</p> <p>1.0000 0.5652</p>

2-13 CB48-2

calcite  
cristal dans zone brune  
cf 2-12

	% poids element	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0002	0.0001	0.0003
Fe	0.0070	0.0026	0.0091
K	0.0002	0.0001	0.0002
Mg	0.0402	0.0347	0.0666
Al	0.0001	0.0000	0.0001
Mn	0.0052	0.0020	0.0067
Ca	0.3580	0.1875	0.5009
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.5892	0.7730	
	1.0000		0.5839

2-17 CB48-3

calcite  
zone noire de bordure  
cf 2-12

Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.0007	0.0005	0.0016
Fe	0.0003	0.0001	0.0004
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0018	0.0015	0.0029
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0063	0.0024	0.0082
Ca	0.3813	0.1989	0.5334
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0001	0.0000	0.0002
O	0.6094	0.7964	
	1.0000		0.5468

2-18 CB48-3

calcite  
voisinage de 17  
(externe)  
cf 2-12

	% poids element	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0000	0.0000	0.0000
Fe	0.0025	0.0010	0.0032
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0089	0.0078	0.0147
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0026	0.0010	0.0034
Ca	0.4143	0.2222	0.5797
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.5717	0.7680	
	1.0000		0.6011

2-19 CB48-5  
dolomie  
cf 2-12

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0001	0.0001	0.0002
Fe	0.0099	0.0035	0.0128
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.1333	0.1087	0.2211
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0040	0.0014	0.0052
Ca	0.2280	0.1127	0.3190
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.6247	0.7736	
	1.0000		0.5582

2-31 CB48  
calcite veine  
zone claire  
cf 2-12

Na	0.0001	0.0001	0.0001
Si	0.0000	0.0000	0.0001
Fe	0.0002	0.0001	0.0003
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0031	0.0027	0.0051
Al	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0030	0.0012	0.0039
Ca	0.4204	0.2256	0.5882
Cr	0.0001	0.0001	0.0002
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.5730	0.7702	
	1.0000		0.5980

2-57 C 54  
calcite  
granatite contra  
granite, skarn N.  
gal. 2185 W

Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.0001	0.0001	0.0002
Fe	0.0010	0.0004	0.0013
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0002	0.0002	0.0003
Al	0.0001	0.0001	0.0002
Mn	0.0122	0.0048	0.0157
Ca	0.4086	0.2190	0.5718
Cr	0.0001	0.0000	0.0001
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.5777	0.7755	
	1.0000		0.5896

## — Dosages Amphiboles —

1-9

C 42-3

Amphibole

gal. 2033

grenato pyroxénite

amphibole poussant

sur pyroxène (analyses 107

108) dans grenat masse

	% poids élément	% mole	% poids oxydes
Na	0.0007	0.0007	0.0009
Si	0.2497	0.2073	0.5341
Fe	0.1553	0.0648	0.1998
K	0.0003	0.0002	0.0004
Mg	0.0551	0.0529	0.0914
Al	0.0041	0.0035	0.0077
Mn	0.0331	0.0140	0.0427
Ca	0.0850	0.0495	0.1190
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0002	0.0001	0.0004
O	0.4165	0.6070	
	1.0000		0.9964

1-11

CB 67

Amphibole

gal. 2033

grenatite à grenats jaunes

pousse sur pyroxène

dans calcite;

bien verte en lumière

naturelle.

	% poids élément	% mole	% poids oxydes
Na	0.0026	0.0027	0.0035
Si	0.2275	0.1934	0.4868
Fe	0.1990	0.0850	0.2560
K	0.0010	0.0006	0.0012
Mg	0.0311	0.0305	0.0515
Al	0.0171	0.0152	0.0324
Mn	0.0204	0.0089	0.0263
Ca	0.0787	0.0468	0.1100
Cr	0.0131	0.0060	0.0192
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4095	0.6109	
	1.0000		0.9869

1-28

SN1-2033-5

Amphibole

skarn S 2033

pyroxénite à veines

de grenat sombre

rétronéphrosé de pyroxène

(cf 126)

associé à calcite

	% poids élément	% mole	% poids oxydes
Na	0.0010	0.0010	0.0013
Si	0.2416	0.1979	0.5168
Fe	0.1451	0.0598	0.1867
K	0.0007	0.0004	0.0008
Mg	0.0559	0.0529	0.0927
Al	0.0134	0.0114	0.0253
Mn	0.0309	0.0129	0.0399
Ca	0.0824	0.0473	0.1153
Cr	0.0004	0.0002	0.0006
Ti	0.0001	0.0000	0.0001
O	0.4286	0.6162	
	1.0000		0.9796

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	somme
	.52	.	.03	.	.	.19	.09	.04	.12	.	.	.02	.999
	51.71	.01	2.53	.06	.	18.68	9.28	3.99	11.54	.13	.08	2.00	100.00
stuc.	7.76	.	.45	.01	.	2.34	2.07	.51	1.85	.04	.02	1.00	





2-16

CB48-6

trémolite

bord de skarn en  
veinule dans dolomie  
cf diopside 215  
gal. 2033

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0007	0.0007	0.0010
Si	0.2687	0.1984	0.5748
Fe	0.0092	0.0034	0.0118
K	0.0004	0.0002	0.0005
Mg	0.1396	0.1191	0.2314
Al	0.0016	0.0012	0.0030
Mn	0.0020	0.0008	0.0026
Ca	0.0936	0.0485	0.1310
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4841	0.6277	
	1.0000		0.9562

2-20

CB72-5

trémolite

transformation  
de diopside

gal. 2033 E  
diopside en bordure  
de skarn

Na	0.0003	0.0002	0.0003
Si	0.2556	0.1904	0.5468
Fe	0.0081	0.0030	0.0104
K	0.0002	0.0001	0.0003
Mg	0.1360	0.1171	0.2255
Al	0.0007	0.0006	0.0014
Mn	0.0019	0.0007	0.0024
Ca	0.1185	0.0618	0.1657
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4787	0.6260	
	1.0000		0.9529

2-21

CB72-2

amphibole

verte pléochroïque  
dans veine  
(contenant grenat 222)

Na	0.0022	0.0022	0.0030
Si	0.2392	0.1951	0.5117
Fe	0.1356	0.0556	0.1745
K	0.0012	0.0007	0.0014
Mg	0.0642	0.0605	0.1065
Al	0.0113	0.0096	0.0213
Mn	0.0306	0.0128	0.0396
Ca	0.0870	0.0497	0.1218
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4285	0.6137	
	1.0000		0.9798

	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.30	51.17	17.45	.14	10.65	2.13	3.96	12.18	.	.	2.00	99.98
form. struct.	.09	7.67	2.19	.03	2.38	.38	.50	1.96	.	.	1.00	16.19

<p>2-26 C83-4 amphibole pseudomorphe pyroxène dans grenat. skarn géodique voisin T1</p>												
	% poids éléments			% mole			% poids oxydes					
Na	0.0017	0.0017	0.0024	Si	0.2410	0.1927	0.5155	Fe	0.1215	0.0488	0.1563	
K	0.0007	0.0004	0.0009	Mg	0.0704	0.0650	0.1167	Al	0.0105	0.0087	0.0198	
Mn	0.0280	0.0115	0.0362	Ca	0.0800	0.0448	0.1119	Cr	0.0000	0.0000	0.0000	
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	O	0.4462	0.6263						
	1.0000		0.9597									
	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.24	51.55	15.63	.09	11.67	1.98	3.62	11.19	.	.	1.99	97.96
form-struct.	.07	7.78	1.97	.02	2.63	.35	.46	1.81			1.00	16.09
<p>2-32 C43X-3 amphibole 2033 grenatite à grenats jaunes sur pyroxène dans la masse du grenat</p>												
Na	0.0011	0.0011	0.0015	Si	0.2404	0.1945	0.5142	Fe	0.1287	0.0524	0.1656	
K	0.0005	0.0003	0.0006	Mg	0.0639	0.0598	0.1060	Al	0.0083	0.0070	0.0157	
Mn	0.0352	0.0146	0.0455	Ca	0.0831	0.0471	0.1162	Cr	0.0000	0.0000	0.0000	
Ti	0.0000	0.0000	0.0001	O	0.4388	0.6233						
	1.0000		0.9654									
	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.15	51.42	16.56	.06	10.60	1.57	4.55	11.62	.	.01	1.98	98.51
form-struct.	.04	7.79	2.10	.01	2.39	.28	.58	1.89	.	.	1.00	16.09
<p>2-47 C43X-7 amphibole dans grenat 1 (restes de grenat 1 + calcite ...)</p>												
Na	0.0029	0.0029	0.0039	Si	0.2353	0.1909	0.5034	Fe	0.1438	0.0586	0.1849	
K	0.0013	0.0008	0.0016	Mg	0.0569	0.0533	0.0943	Al	0.0128	0.0108	0.0241	
Mn	0.0254	0.0105	0.0327	Ca	0.0824	0.0468	0.1153	Cr	0.0001	0.0001	0.0002	
Ti	0.0000	0.0000	0.0000	O	0.4392	0.6254						
	1.0000		0.9604									
	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.39	50.34	18.49	.16	9.43	2.41	3.27	11.53	.02	.	1.95	98.00
form-struct.	.12	7.71	2.37	.03	2.15	.44	.42	1.89	.	.	1.00	16.14

		% poids éléments	% mols éléments	% poids oxydes
2-50	C57-3 amphibole	Na	0.0010	0.0010
		Si	0.2405	0.1952
		Fe	0.1384	0.0565
		K	0.0000	0.0000
		Mg	0.0561	0.0526
		Al	0.0046	0.0039
		Mn	0.0408	0.0169
		Ca	0.0755	0.0429
		Cr	0.0000	0.0000
		Ti	0.0000	0.0000
		O	0.4429	0.6309
			1.0000	0.9542

gal. 2185. skarn N  
pyroxénite à grenats  
amphibole associée à  
quartz, calcite dans les  
grenats dissous ;  
peu de restes de pyroxènes  
non altérés.

	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
teneur oxydes	.13	51.46	17.80	.	9.31	.87	5.27	10.56	-	-	1.94	97.36
form. struct.	.04	7.94	2.30	.	2.14	.16	.69	1.75	.	.	1.00	16.00

2-60	C43-1-2 amphibole	Na	0.0010	0.0010	0.0014
		Si	0.2416	0.1978	0.5169
		Fe	0.1442	0.0594	0.1855
		K	0.0007	0.0004	0.0009
		Mg	0.0614	0.0581	0.1018
		Al	0.0056	0.0048	0.0106
		Mn	0.0330	0.0138	0.0426
		Ca	0.0834	0.0478	0.1167
		Cr	0.0000	0.0000	0.0000
		Ti	0.0000	0.0000	0.0000
		O	0.4291	0.6168	
			1.0000		0.9763

pyroxénite à gros grenats  
2033  
en périphérie de grenat  
(gros de calcite)

	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.14	51.69	18.55	.09	10.18	1.06	4.26	11.67	.	.	1.98	99.62
form. struct.	.04	7.81	2.34	.02	2.29	.19	.54	1.89	.	.	1.00	16.12

2-68	C42'-2 amphibole	Na	0.0014	0.0013	0.0019
		Si	0.2648	0.1973	0.5664
		Fe	0.0139	0.0052	0.0179
		K	0.0008	0.0004	0.0009
		Mg	0.1372	0.1181	0.2275
		Al	0.0020	0.0016	0.0038
		Mn	0.0095	0.0036	0.0122
		Ca	0.0937	0.0489	0.1311
		Cr	0.0000	0.0000	0.0000
		Ti	0.0000	0.0000	0.0000
		O	0.4768	0.6236	
			1.0000		0.9617

pyroxénite  
à grenats  
à proximité de dolomie  
trémolite  
(ou diopside ?)  
taches vert clair  
dans cette roche

	Na	Si	Fe	K	Mg	Al	Mn	Ca	Cr	Ti	O	total
% poids oxydes	.19	56.64	1.79	.09	22.75	.38	1.22	13.11	.	.	2.15	98.32
form. struct.	.05	7.91	.21	.02	4.73	.06	.14	1.96	.	.	1.00	16.09

303

CB 41

amphibole + hydroxyde

2033 grenatite à grenats jaunes

Dans grenat masse

	% poids éléments	oxydes
Mg	2.29	3.80
Al	0.22	0.42
Si	23.42	50.13
Ca	7.03	9.84
Mn	3.24	4.19
Fe	23.38	30.08

94.70

304

CB 41

amphibole

2033 grenatite à grenats jaunes

Mg	5.61	9.31
Al	0.70	1.32
Si	23.67	50.67
Ca	7.48	10.47
Mn	3.30	4.26
Fe	14.51	18.67

98.46

## - Dosages Epidotes -

— Dosages épidotes —													
1-21 C 24								% poids éléments		% mole		% poids oxydes	
épidote skarnide								Na	0.0000	0.0000	0.0000		
chemin de fer								Si	0.2027	0.1546	0.4336		
bordure de skarn sud								Fe	0.0002	0.0001	0.0003		
autour d'œil de grenat (120)								K	0.0000	0.0000	0.0000		
cf pyroxène 122								Mg	0.0000	0.0000	0.0001		
								Al	0.1284	0.1020	0.2427		
								Mn	0.0000	0.0000	0.0000		
								Ca	0.1884	0.1007	0.2636		
								Cr	0.0003	0.0001	0.0005		
								Ti	0.0000	0.0000	0.0000		
								O	0.4777	0.6425			
									1.0000		0.9408		
									</				

1-5

C42-1

chlorite

(sur grenat 104)

veine

gal. 2033

grenatopyroxénite

	% poids éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1398	0.1074	0.2991
Fe	0.1565	0.0604	0.2014
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.1141	0.1012	0.1891
Al	0.0820	0.0655	0.1549
Mn	0.0162	0.0064	0.0210
Ca	0.0039	0.0021	0.0055
Cr	0.0000	0.0000	0.0000
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4874	0.6570	
Somme	1.0000		0.8710

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Somme
teneur vraie	.299	.000	.155	.000	.000	.201	.189	.021	.006	.000	.000	.115	.986
teneur à 100	30.328	0.	15.707	0.	0.	20.422	19.175	2.129	0.	0.	0.	11.681	100.000
f.struct.	6.22	0.	3.80	0.	0.	3.50	5.86	.37	0.12	0.	0.	8.00	

1-18

CB 47 - 3

chlorite

gal. 2033

roche (grenatopyroxénite)

chloritisée, calcatisée

éponges veine à sulfures

verte, en veinule

	% poids	% mole	% oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1219	0.0982	0.2609
Fe	0.2306	0.0934	0.2967
K	0.0001	0.0001	0.0001
Mg	0.0667	0.0621	0.1106
Al	0.0997	0.0836	0.1884
Mn	0.0162	0.0067	0.0209
Ca	0.0002	0.0001	0.0003
Cr	0.0008	0.0003	0.0011
Ti	0.0001	0.0000	0.0001
O	0.4637	0.6555	
Somme	1.0000		0.8791

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Somme
teneur vraie	.26	.0	.19	0.	0.	.30	.11	.02	.0	0.	.00	.11	.99
teneur à 100	26.37	.01	19.04	.11	.00	29.99	11.18	2.11	.03	.00	.01	11.14	100.00
f.struct.	5.67	.00	4.83	.02	.00	5.40	3.58	.39	.01	.00	.00	8.00	

1-19

CB 47 - 2

chlorite

cf 1-18

dans la masse

	% poids	% mole	% oxydes
Na	0.0000	0.0000	0.0000
Si	0.1165	0.0948	0.2492
Fe	0.2430	0.0994	0.3127
K	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0547	0.0514	0.0908
Al	0.1124	0.0951	0.2123
Mn	0.0154	0.0064	0.0199
Ca	0.0007	0.0004	0.0010
Cr	0.0004	0.0002	0.0005
Ti	0.0000	0.0000	0.0001
O	0.4568	0.6523	
Somme	1.0000		0.8865

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Somme
teneur vraie	.25	.00	.21	.00	.	.31	.09	.02	.	.	.	.11	.997
teneur à 100	25.00	.01	21.30	.05	.	31.37	9.11	2.00	.10	.	.	11.07	100.00
f.struct.	5.41	.00	5.44	.01	.	5.68	2.94	.37	.02	.	.	8.00	

		form. struct.	% poids	% mole	% oxydes
2-01 SN1-2033-6 chlorite gal. 2033 pyroxénite à grenat très localisée entre grains pyroxène	Na	. 01	0.0001	0.0001	0.0002
	Si	5.53	0.1179	0.0941	0.2523
	Fe	5.10	0.2166	0.0869	0.2787
	K	. 01	0.0002	0.0001	0.0003
	Mg	3.91	0.0723	0.0666	0.1198
	Al	4.95	0.1015	0.0843	0.1917
	Mn	. 4	0.0194	0.0079	0.0251
	Ca	. 03	0.0004	0.0005	0.0012
	Cr	.	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	.	0.0001	0.0000	0.0001
	O		0.4709	0.6595	
			1.0000		0.8694
					OH . 10 94
					total . 9789
		( H: 8.00 O: 24.00 )			FM = . 5874

		% poids	% mole	% oxydes
2-6 CB70-1 phlogopite 2033 N dolomie rousse en veine	Na	0.0022	0.0019	0.0029
	Si	0.1900	0.1401	0.4065
	Fe	0.0274	0.0102	0.0353
	K	0.0701	0.0371	0.0844
	Mg	0.1668	0.1421	0.2766
	Al	0.0621	0.0477	0.1174
	Mn	0.0000	0.0000	0.0000
	Ca	0.0011	0.0006	0.0015
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	0.0018	0.0008	0.0030
	O	0.4784	0.6194	
		1.0000		0.9277

		% poids	% mole	% oxydes
2-14 CB48-4 phlogopite (zone à diopside centre veinule) gal. 2033 dolomie veinée	Na	0.0000	0.0000	0.0000
	Si	0.1736	0.1253	0.3714
	Fe	0.0177	0.0064	0.0227
	K	0.0514	0.0267	0.0619
	Mg	0.1795	0.1497	0.2976
	Al	0.0776	0.0583	0.1466
	Mn	0.0001	0.0000	0.0001
	Ca	0.0001	0.0000	0.0001
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	0.0002	0.0001	0.0003
	O	0.4999	0.6335	
		1.0000		0.9008

2-56

54.

chlorite

2185 W

garnetite contre granite

	% poids	éléments	% mole	% poids oxydes
Na	0.0001		0.0000	0.0001
Si	0.1242		0.0986	0.2657
Fe	0.2123		0.0847	0.2731
K	0.0002		0.0001	0.0003
Mg	0.0677		0.0620	0.1122
Al	0.1065		0.0880	0.2012
Mn	0.0131		0.0053	0.0169
Ca	0.0018		0.0010	0.0025
Cr	0.0004		0.0002	0.0006
Ti	0.0000		0.0000	0.0000
O	0.4738		0.6601	
	1.0000			0.8726



## — Dosages sulfures —

3.10	CB48 <u>sphalérite</u> zone à diopside (tiémolite) gal. 2033 veinule skarn dans dolomie	S Zn Fe	% poids éléments 33.31 60.84 5.78 99.93	% mole 50.14 44.84 5.01
% Zn+Fe : Zn 89.95 Fe 10.05				
3.11	CB20 <u>sphalérite</u> grenatopyroxénite 2135 E	S Zn Fe	31.51 64.16 3.49 99.16	48.56 48.37 3.07
% Zn+Fe Zn 94.03 Fe 5.97				
3.12	CB20 <u>sphalérite</u> grenatopyroxénite 2135 E	S Zn Fe	31.17 65.21 2.12 98.50	48.48 49.63 1.89
Zn 96.33 % At Fe 3.67				
3.13	GL20 <u>sphalérite</u> 2135 skarn quartzique (pyroxène)	S Zn Fe	33.64 59.81 6.04 99.49	50.72 43.96 5.31
% At. Zn 89.22 Fe 10.78				
3.14	CB62 <u>sphalérite</u> 2033 grenatopyroxénite	S Zn Fe	33.34 61.65 5.25 100.24	50.14 45.32 4.53
% At Zn 90.91 Fe 9.09				

3.15	CB 28 <u>pyrrhotite</u> granite transformé 2185 Fe . 915 S	Fe S Co	% poids 61.5 38.4 .1 100.0	mole 47.8 52.2 .1
3.16	CB 20 <u>chalcopyrite</u> granatopyroxénite 2135 E	Cu S Fe	31.59 35.99 32.48 100.06	22.62 51.13 26.24
3.17	GL 20 <u>bismuthinite</u> 2135 pyroxène-quartz	S Bi Pb	18.92 75.03 3.51 97.46	51.13 37.11 1.76



2-39 C43X-1 limonite + silice ? sur grenat 1  gal. 2033 grenatite à grenats jaunes  cf 233		% poids	% mole	% oxydes
	Na	0.0022	0.0022	0.0030
	Si	0.2110	0.1708	0.4514
	Fe	0.1666	0.0678	0.2143
	K	0.0334	0.0194	0.0403
	Mg	0.0317	0.0296	0.0526
	Al	0.0286	0.0241	0.0540
	Mn	0.0586	0.0242	0.0757
	Ca	0.0033	0.0019	0.0046
	Cr	0.0000	0.0000	0.0000
	Ti	0.0000	0.0000	0.0000
	O	0.4646	0.6600	
	total	1.0000		0.8958

2-66 C42'-4 sphère  pyroxénite à grenat 2033  avec pyroxène		% poids	% mole	% oxydes
	Na	0.0002	0.0002	0.0002
	Si	0.1474	0.1236	0.3153
	Fe	0.0075	0.0032	0.0097
	K	0.0001	0.0001	0.0001
	Mg	0.0003	0.0003	0.0005
	Al	0.0330	0.0288	0.0623
	Mn	0.0003	0.0001	0.0004
	Ca	0.2012	0.1183	0.2815
	Cr	0.0003	0.0001	0.0004
	Ti	0.1760	0.0865	0.2935
	O	0.4339	0.6389	
	total	1.0000		0.9639

2-71 CB41-2 fibres incluse dans débuts de grenat 2  2033 grenatite à grenats jaunes		% poids	% mole	% oxydes
	Na	0.0002	0.0001	0.0002
	Si	0.0139	0.0104	0.0296
	Fe	0.0015	0.0006	0.0019
	K	0.0000	0.0000	0.0000
	Mg	0.0001	0.0001	0.0002
	Al	0.0000	0.0000	0.0000
	Mn	0.0100	0.0038	0.0130
	Ca	0.3768	0.1981	0.5272
	Cr	0.0000	0.0000	0.0001
	Ti	0.0002	0.0001	0.0003
	O	0.5974	0.7868	
	total	1.0000		0.5724

305

CB41

fibres en pointeur de grenat 1  
dans le grenat 2.

cf 2-71

	% poids éléments	oxydes
Ca	39.35	55.06
Mn	0.76	0.98
Fe	0.20	0.26
		56.30

309

CB41

stilpnoméline

dans les fentes dans grenat  
sur clivages amphibole

2033 grenatite à grenats jaunes

Na	0.02	0.03
Mg	2.83	4.68
Al	3.11	5.88
Si	22.60	48.38
K	2.78	3.35
Ca	0.12	0.17
Mn	6.62	8.55
Fe	18.71	24.07
		95.11

2-33

C43X-3

minéral d'altération  
brun sur amphibole (clivages)  
(mélange silicate oxyde ?)  
(amphibole ou pyroxène)2033 grenatite  
à grenats jaunes

Na	0.0003	0.0003	0.0004
Si	0.2166	0.1764	0.4633
Fe	0.1731	0.0709	0.2227
K	0.0180	0.0105	0.0217
Mg	0.0324	0.0305	0.0537
Al	0.0307	0.0261	0.0581
Mn	0.0654	0.0273	0.0845
Ca	0.0055	0.0031	0.0077
Cr	0.0002	0.0001	0.0003
Ti	0.0000	0.0000	0.0000
O	0.4578	0.6548	
	1.0000		0.9123

n° roche	NT1 a marbre	NT1 b marbre	NT6 marbre	NT7 marbre	NT2' zone à forsténite -serpentine	NT6 forsténite -serpentine	NT2'a pyroxénites	NT2'b	NT8
SiO <sub>2</sub>	3.03	2.33	2.85	17.13	39.44	38.30	48.54	45.33	52.18
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				.43		.96	1.52		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.98	3.06	2.28	.43	3.10	1.22			.34
FeO	.44	1.57	1.22	.94	.28	.39	4.70	3.52	2.71
MnO	.38	.40	.40	.40	.29	.05	.70	.65	.70
MgO	24.19	6.45		24.90	40.13	32.55	16.33	17.43	10.39
CaO	33.65	46.13	53.70	25.92	1.54	12.20	23.55	23.69	32.45
CO <sub>2</sub>	36.86	38.28	39.16	30.40	14.30	13.85	4.07	8.47	1.02
Na <sub>2</sub> O	.40	1.00	1.00	.80	.80	.65	.60	.90	.80
K <sub>2</sub> O	.10	.40	.05	.10	.20	.05	.20	.10	.10
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	.07	.11	.10	.12	.32	.65	0.09	.09	.04
Total	101.10	99.73	100.76	101.14	100.40	100.87	100.30	100.18	100.73

Analyste Y. Baud  
Ecole des Mines ST Etienne  
Analyses chimiques - 1

	G1 Guitard p 76	G2 tab. 4	G3	NT1	NT1	NT6	NT7
SiO <sub>2</sub>	797	675	945	1363	1049	1283	7709
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	317	264	264	-	-	-	114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105	135	74	334	516	385	73
FeO	248	375	608	165	589	458	353
CaO	16 538	19 913	13 500	16 224	22 241	25 891	12 497
MgO	11 003	7 331	13 905	16 328	4354	-	16 808
CO <sub>2</sub>	27 216	26 448	27 460	22 619	23 490	24 030	18 655
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	975	300	1425	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	75	-	300	105	165	435	180
MnO	n.d.	n.d.	n.d.	145	152	152	152
Na <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	174	435	435	348
K <sub>2</sub> O	n.d.	n.d.	n.d.	29	115	14	29
nt total de moles	57 274	55 441	58 211	57486	53 106	53 083	56 918

MARBRES ET DOLOMIES  
analyses chimiques - 2

pour 2.7 g / cm<sup>3</sup>  
nombre de micromoles / cm<sup>3</sup>  
n.d. : non dosé

'forsterite'

pyroxénites

	NT2' 2.44 g/cm <sup>3</sup>	NT6 2.74 g/cm <sup>3</sup>	moyenne	NT2'	NT2'	NT8	Guitard p. 96 Pyrox. à gr.
SiO <sub>2</sub>	16039	17490	16765	26697	24932	28699	25377
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		257	129	492	-	-	2012
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	473	209	341	.	.	70	798
FeO	95	148	122	2154	1613	1242	3520
CaO	671	5969	3320	13878	13960	19122	12434
MgO	24479	22297	23388	13472	14380	8572	5057
CO <sub>2</sub>	7930	8625	8278	3053	6353	765	1823
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	n.d.	n.d.	n.d.	nd.	n.d.	n.d.	4052
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	434	989	712	165	165	73	605
MnO	100	19	60	325	302	325	1534
Na <sub>2</sub> O	315	287	301	319	479	426	255
K <sub>2</sub> O	52	15	34	70	35	35	7
nb total de moles	50588	56305	53447	60625	62219	58729	57310

pour 3.3 g/cm<sup>3</sup>nb de micromoles/cm<sup>3</sup>

Analyses chimiques - 3  
zone à forsterite - pyroxénites



## gmatoproxénites

	1	2	3	4	5 granatite
SiO <sub>2</sub>	22 412	22 953	21 440	22 830	23 746
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2388	2499	2414	2391	3416
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2255	2358	3670	2018	3350
FeO	2238	1484	968	2266	368
MnO	1090	1147	925	179	1038
CaO	15 793	15 524	17 001	16 062	15 913
MgO	1700	3484	737	1767	419
Na <sub>2</sub> O	157				
K <sub>2</sub> O	7				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	3164	2419	2178	10031	1638
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	372	279	261	186	186
CO <sub>2</sub>	2910	2040	1469	1294	381
Nb total de moles	54 551	54 247	51 082	59 250	50 497

Guitard  
p. 96  
tab. 11

pour  $\rho = 3.35 \text{ g/cm}^3$

nombre de micromoles / cm<sup>3</sup>

Analyses chimiques - 4  
gmatoproxénites

## DONNEES ISOTOPIQUES COSTABONNE - PRESENTATION -

### a. numéro d'échantillon.

La signification des séries de numéros est indiquée dans la présentation des analyses à la microsonde (séries CB, C, G = GL, 4100 = sections polies prêtées par P. Picot, NT; DV = dolomie veinée, échantillon particulier; série C 1000 = échantillonnage en juin et septembre 1978).

### b. localisation.

De même, on se reportera à l'annexe - Analyses à la microsonde.

### c. "roche".

De même que précédemment, on indique un qualificatif global pour la roche (utilisant parfois des observations en lame mince). L'échantillon désigné par le 1er numéro correspond parfois à plusieurs zones sur lesquelles on a fait des analyses isotopiques séparées : celles-ci sont indiquées par un deuxième numéro (1-2...) et décrites une par une.

### d. minéraux.

Paragénèse minérale telle que vue en lame mince, en regroupant les minéraux "synchrones"; certains minéraux d'importance moindre sont reportés en fin d'énumération.

#### - Abréviations - (ordre d'apparition dans les tableaux)

PX	pyroxène	Mo	molybdénite
Aph	amphibole	Fl	fluorine
Cc	calcite	Hx	hydroxydes
Q	quartz	FK	feldspath potassique
Sch	scheelite	Pl	plagioclase
Py	pyrite	An	anorthite
Sp	sphalérite	Ep	épidote
Cov	covellite	Zo	zoisite
Bi	bismuthinite	Pr	préhnite
Dol	dolomite	Ser	séricite
Po	pyrrhotite	Mc	muscovite
Fo	forstérite	Sph	sphène
Serp	serpentine	Ap	apatite
Mg	magnétite	Zc	zircon
Br	brucite	Gb	galénobismuthite
Chl	chlorite	Bt	biotite
Cp	chalcoppyrite	Graph	graphite
Ta	talc	Mp	mispickel
Gr	grenat	Bt	biotite
Hm	hématite	Wo	wollastonite

Tour    tourmaline

e. données isotopiques.

On rappelle que, si R est le rapport d'abondance de l'isotope lourd à l'isotope léger pour un élément considéré on définit le  $\delta$  de l'échantillon par :

$$\delta = \left( \frac{R_{\text{Ech.}}}{R_{\text{Stand.}}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad \text{écart relatif en pour mille par rapport à un standard de référence.}$$

Les standards utilisés sont :

- le smow pour l'oxygène (Standard Mean Ocean Water)

$$\text{avec } \left( \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right)_{\text{SMOW}} = \quad (\text{Craig 1957})$$

- le CDT pour le soufre ( $\sim$  Cañon Diablo Troilite)

$$\text{avec } \left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{CDT}} = 0.0450045 \quad (\text{Ault and Jensen, 1963})$$

- le PDB pour le carbone (Pee Dee Belemnite)

$$\text{avec } \left( \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} \right) = 0.0112372 \quad (\text{Craig 1957})$$

$$\text{En notant } \alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B}, \text{ on voit que } 1000 \log \alpha \approx \delta_A - \delta_B$$

On donne ici

$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$  pour pyrite, sphalérite, pyrrhothite ou bismuthinite ou molybdénite, roche totale, avec le cas échéant

$$\Delta_{\text{PY-Sp}} = \delta_{\text{Spy}} - \delta_{\text{SSp}}$$

on donne aussi

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \text{ et } \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \text{ pour des carbonates, calcite et dolomite.}$$

Les chiffres indiqués entre parenthèses ne sont pas sûrs

(premières manipulations faites par moi-même, non encore expérimenté).

f. incertitudes.

L'analyse au spectrographe de masse au BRGM est donnée à  $\pm 0.2 \delta$  près. Pour les sulfures, j'ai fait moi-même les manipulations préliminaires du gaz ('grillage') : certaines mesures doublées montrent une bonne reproductibilité : les écarts par rapport à l'étalon du laboratoire ont pu atteindre  $\sim 0.4\delta$ .

Au total l'incertitude est sans doute inférieure à  $\pm 0.4\delta$ .

g. corrections.

Les valeurs brutes en  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$  sont données en fonction d'un étalon 'Paris', ramené ensuite par une correction

$$\begin{pmatrix} \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \delta^{13}\text{C}_{\text{PARIS}} \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{PARIS}} \end{pmatrix} + \vec{B}$$

(valeurs communiquées par B. Bosch, calculs effectués sur calculatrice de poche) - voir à la fin de cette présentation.

#### h. manipulations. préparation des échantillons.

Une part du travail fait à l'occasion de cette thèse a consisté en des manipulations pour préparer les échantillons en vue de l'analyse isotopique du soufre. L'analyse isotopique se fait en effet en phase gazeuse et il faut obtenir du gaz ( $\text{SO}_2$ ) à partir du sulfure ou de la roche à analyser.

Le temps que j'y ai passé n'est pas proportionné à la place que j'y consacre ici, mais le mode opératoire est classique.

Si l'on part de la roche brute les opérations à faire sont les suivantes :

1) - choix de l'espèce à extraire (pyrite sphalérite par exemple) - observation en lame mince et section polie - dans un échantillon.

Découpage à la scie de tranches de caillou.

2) - extraction sous la loupe binoculaire à la fraise de dentiste. Il faut récupérer au moins 5-6 mg (une douzaine est mieux). Compte tenu de la densité de pyrite-sphalérite cela correspond à au moins 1 mm<sup>3</sup> de matière.

Les fraises employées sont au carbure de tungstène (cylindriques, tronconiques, en boule, cône renversé... pour différents modes d'attaque de la gangue et du sulfure).

Au cas où l'espèce est disséminée en petite quantité, on fait de nombreuses tranches fines et on gratte patiemment à la fraise jusqu'à obtenir le poids voulu.

2') Si l'espèce est unique et très finement disséminée voire invisible (soufre roche totale) on peut récupérer le soufre par voie chimique, opération dite de sulfuration faite au BRGM.

L'échantillon est broyé et mis à l'attaque acide (liqueur de Thode) dans un ballon chauffé pendant 8 heures.

L' $\text{H}_2\text{S}$  dégagé, poussé par de l'azote, va précipiter le soufre sous forme de CdS en barbotant dans de l'acétate de cadmium. Après filtration on récupère le CdS.

3) L'étape suivante est le grillage où l'on brûle le sulfure<sup>dans,</sup> l'oxygène (que ce soit le sulfure prélevé en 2 ou le CdS en 2') pour obtenir du  $\text{SO}_2$  qui sera analysé au spectrographe de masse.

J'ai fait moi-même cette manipulation au BRGM, qui demande 1h 30-2 h environ par échantillon. On peut en faire 2 de front. L'échantillon (99 mg) est mis dans une nacelle dans un four à quartz dans lequel on fait le vide. Lorsqu'on est en dessous de  $10^{-2}$  atm on met sous  $\text{O}_2$  (1 atm) et on brûle, au chalumeau. On purifie ensuite le  $\text{SO}_2$  obtenu de son  $\text{CO}_2$  inévitable en jouant sur les différences de tensions de vapeur de ces deux gaz à températures différentes : on utilise pour cela des pièges à froid dans l'isopentane refroidi à l'azote liquide, de -120 à -150 environ, par paliers. On pompe le  $\text{CO}_2$  et on garde donc le  $\text{SO}_2$  récupéré à la fin dans un porte échantillon.

4) L'étape suivante, (non faite moi-même) est la mesure au spectrographe de masse. L'analyse est faite sur double collecteur (majeur  $\rightarrow$   $^{32}\text{S}$  mineur  $\rightarrow$   $^{34}\text{S}$ ) par comparaison avec un étalon envoyé alternativement avec l'échantillon, en plusieurs passages sur lesquels on fait une moyenne (cf. thèse A. Marcé, 1966).

#### Pour les carbonates.

Je me suis contenté de préparer les poudres (broyage au mortier, ou extraction à la fraise) sur lesquelles on m'a fait l'analyse; (attaque acide <sup>$\text{H}_3\text{PO}_4$</sup>  pour récupération du  $\text{CO}_2$ ; double analyse pour carbone et oxygène en deux séries de passages sur spectrographe de masse).

# λ. EXPLICATION DES CORRECTIONS POUR LES CARBONATES

1ère correction à partir des valeurs mesurées (m) ; correction de masse sur CO<sub>2</sub> (Craig 1957) :

$$\left. \begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{\text{corrige}} &= 1.0014 \delta_m^{18}\text{O} + 0.009 \delta_m^{13}\text{C} \\ \delta^{13}\text{C}_{\text{corrige}} &= 1.0676 \delta_m^{13}\text{C} - 0.0338 \delta_m^{18}\text{O} \end{aligned} \right\} (1)$$

2ème correction : transformation du standard de Paris par rapport au PDB;

$$\left. \begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} &= \delta^{13}\text{C}_{\text{corrige}} + 2.05 + \frac{2.05}{1000} \delta^{13}\text{C}_{\text{corrige}} \\ \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} &= \delta^{18}\text{O}_{\text{corrige}} - 1.50 - \frac{1.50}{1000} \delta^{18}\text{O}_{\text{corrige}} \end{aligned} \right\} (2)$$

avec  $\delta^{18}\text{O}_{\text{CO}_2 \text{ Paris} / \text{CO}_2 \text{ PDB}} = -1.50$   
 et  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \text{ Paris} / \text{CO}_2 \text{ PDB}} = +2.05$  (données Section Isotopes BRGM)

On a enfin :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03037 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.37 \quad (3),$$

compte tenu des divers fractionnements (cf. Clayton et al. 1968).  
 L'association des relations (1) (2) et (3) donne la formule signalée en g.

Une formule récente pour (3) est :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1.03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.86$$

(Bosch, comm pers.) Nous ne l'avons pas utilisée.

## DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE -

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	$\delta^{34}S$ CDT					$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB
			Py	Sp	$\frac{Fe}{Mn}$ Bt	roche totale	$\Delta Py-Sp$		
CB 1 2033 S	pyroxénite	Px/Aph Cc Q Sch Py Sp Cov Bi	3.6	2.6			1.0		
CB 33 2033 E	1- dolomie	Dol Po				(-5.9)		13.0	-2.7
	2- veinule	Fo Serp Mg Cc Dol						9.6	-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)	Q Cc Py	5.4					9.0	-8.3
	2- calcite-chlorite (vert)	Q Cc Chl Py pas de Sp	5.4					9.4	-8.3
CB 47 2033 E	pyroxénite à grenat hydrothermalisée	scheel. fantômes de Px et Gr Cc Chl Q Py Sp Cp Cc	3.8	3.6				9.1 8.6	-8.8 -9.2
	1- calcite-chlorite 2- veinule calcite								
CB 48 2033 E	1- dolomie	Dol Cc Po						1ère série 1. 12.7 2. 10.9	-2.3 -6.7
	2-veine a) talc-calcite b) pyroxène calcite hydroth.	Ta Cc Py Mg Px Aph Cc Py Sp Ta Mg	5.6 3.95 (entre 2a et 2b)	3.1			0.9	2ème série 2.a 8.8 2.b 9.1	-7. -5.2
CB 49 2033 E	grenatopyroxénite	Gr Px/Aph Cc	2.7					8.4	-9
		Chl. Q Py Sp Cp	3.1						

## 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 Mo Si	roche totale	$\Delta\text{Py-Sp}$		
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 diopside 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	f <sub>0</sub> en M <sub>0</sub> en Bt	roche totale	ΔPy-Sp	δ <sup>34</sup> S <sub>CDT</sub>	
								δ <sup>18</sup> O SMOW	δ <sup>13</sup> C PDB
DV 1 skarn Sud CF	- centre talc							10.7	-6.1
2	calcité bande interm.							10.8	-6.3
3	talc externe							9.9	-6.1
4	zone externe calcité serpentine							10.4	-5.7
4'	bulle calcité serpen- tine dans dolomie							10.7	-5.7
5	dolomie							12.6	-4.0
C5 CF près skarns in- terméd.	beau marbre blanc	Cc Px Fo						14.5	-5.0
C 10	1. dolomie	Dol						13.0	-1.3
skarn Sud CF	2. calcité en bordure du skarn	Cc						9.4	-3.5
CB 7 CF	filon d'alaskite	Q FK Pl Bt Chl Mc Ser				(-1.2)			
NT 1 skarns interméd. CF	marbre à brucite	Cc Graph Po Br 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 Mo Si	roche totale	$\Delta\text{Py-Sp}$		
CB 28 2185	granite hydrothermalisé	Fk Pl (An 55)Ep(Zo) Pr Ser. 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									
C 59	marbre lité à minéraux	Cc Px 1. blanc 2. gris						14.7 15.0	-0.5 -0.4
CB 16 2135	roche verte à chlorite	Q Cc Chl Py (Py seule)	5.6						
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 Fl		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	$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$					$\delta^{18}\text{O}$ SMOW	$\delta^{13}\text{C}$ PDB
			Py	Sp	$\frac{\text{P}_{\text{Mo}}}{\text{Mo}}$ $\frac{\text{P}_{\text{Si}}}{\text{Si}}$	roche totale	$\Delta\text{Py-Sp}$		
G 9	pyroxénite px non transformés	Px Gr Sch Cc Aph Mo Py Sp Cp Hx			Mo: 3.5			+11.1	-8.7
G 13 2135	pyroxène et quartz	Px Q Aph Cc Bi Sp Cp Py			Si: 1.5				
G 18	grenatite	Gr Px/Aph Cc Q Mg Hm Mo Hx			Mo: 2.2				
G 20 2135	pyroxène et quartz	Px/Q Aph C Sch Sp Po Bi Py			Si: 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 Q Sch		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 Chl						10.2	-9.5

## DONNEES ISOTOPIQUES - COSTABONNE - (suite)

n° d'échantillon localisation	roche	minéraux	Py	sp	Po ou Mo ou Bl	roche totale	$\Delta Py-Sp$	$\delta^{18}O$ SMOW	$\delta^{13}C$ PDB
CB 12 CF	a dolomie	Dol Cc						23.4	-0.4
	b bordure de skarn	cc (Fo) Serp						12.3	-6.5
C 6 CF	marbre	cc						12.2	-8.8
C 9 CF	marbre	cc						13.9	-8.3
C 53	marbre	cc						17.8	-0.2
1010 bio a b prie gal. 2235	marbre dolomie	cc dol						11.7	-1.3
								14.0	-1.2
1010 ter a b prie gal. 2235	marbre dolomie	cc dol						14.7	-0.5
								9.4	-0.5

 $\delta^{34}S_{CDT}$

## BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDROV S.M. (1976). Geochemical peculiarities of the metasomatic zoning formation in the process of dolomite granitization.  
Geochimija n°4 pp. 504-519 - en russe, res. angl.
- ARNOLD M. (1975). Geochimie des isotopes du soufre : nature de la relation sulfates - sulfures entre 90° et 350°C et ses conséquences.  
17 p. ronéo, Nancy.
- AULT W.U and JENSEN M.L. (1963). Summary of sulfur isotope standards; in Jensen M.L. ed., Biogeochemistry of sulfur isotopes : Natl. SC. Found. Symposium Proc., Yale University.  
April 12-14, 1962, p.16-29.
- AUTRAN A. FONTEILLES M. et GUITARD G. (1970). Relation entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional considérés principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées Orientales.  
Bull. Soc. Géol. Fr. (7) XII n° 4 p.673-731.
- AUTRAN A et GUITARD G. (1977). Dans notice de la carte géologique à 1/80 000 Prades  
Nouvelle édition, BRGM.
- BARNES H.L. (1967) Geochemistry of hydrothermal ore deposits  
Holt, Rinehart and Winston, Inc. 670 p.
- BARTHOLOME P. (1971). Criteria of metasomatism in skarn bodies  
Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue 3 373-374  
Proc. IMA IAGOD Meetings 70 IAGOD Vol.
- BARTON P.B and SKINNER B.J (1967). Sulfide mineral stabilities; in Barnes, Geochemistry of hydrothermal ore deposits.
- BAUBRON J.C, BOSCH B., DEGRANGES P., HALFON J., LELEU M., MARCE A., et SARCIA C. (1978). Recherches géochimiques sur les eaux thermales d'Amélie les Bains (Pyrénées Orientales) et de Plombières les Bains (Vosges)  
IAEA Internat. Symposium of isotope hydrology 12 p.
- BIGELEISEN J. and MAYER M.G (1947) Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions.  
Jour. Chem. Physics 15,5, 261-267.
- BOWEN N.L et TUTTLE O.F. (1949). The system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O  
Bull. Geol. Soc. Amer. 60, 439-460
- BOWMAN J.R. and O'NEIL J.R. (1976). Skarn forming fluids of magmatic origin at Elkhorn, Montana.  
Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 8, n°6, 788
- BOWMAN J.R and O'NEIL J.R. (1978). Stable isotope studies of Ca-Mg (Fe) -Al-Si Skarns, Elkhorn, Montana.  
Geol. Soc. Amer. Abst. Progr. 10, 3, p.97
- BROWN T.H. (1977). Water rock interactions : an introduction to mass transfer in application of thermodynamics to petrology and ore deposits.  
Greenwood ed., Mineral. Ass. Canada, 151-159.

- BURT D.M. (1971). The influence of fluorine on the facies of Ca-Fe-Si skarns  
Internat. Geochem. Congr. USSR, Abstracts.
- BURT D.M. (1972). Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits.  
Unpubl. Ph. D. thesis, Harvard Univ. Cambridge, Mass., USA., 445 p.
- BURT D.M. (1972). The facies of some Ca-Fe-Si skarns in Japan; 24<sup>th</sup> internat.  
geol. Congr. Sect. 2 284-288.
- BURT D.M. and EINAUDI M.T. (1978). Skarn mineralization in porphyry and non por-  
phyry environments.  
Guide book for field trip April 3-14 1978
- CASTERAS M. (1976). Notice de la carte géologique à 1/80 000 FOIX, BRGM.
- CAVET P. (1957). Le Paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées Orientales fran-  
çaises.  
Bull. Serv. Carte Géol. Fr, n° 354 tLV 216 p.
- CHRISTMAS L., BAADSGAARD H., FOLINSBEE R.E, FRITZ P., KROUSE H.R. and SASAKI A.  
(1969).  
Rb/Sr, S and O isotopic analyses indicating source and date of contact  
metasomatism Copper deposits, Craigmont,  
British Columbia, Canada.  
Econ. Geol. Vol 64 n° 5 pp 479-488
- CLARK S.P. (1976). Hand book of physical constants  
Geol. Soc. Amer. Memoire 97 587 p.
- CLAYTON R., JONES B., BERNER R. (1968). Isotope studies of dolomite formation  
under sedimentary conditions  
Geoch. Cosmoch. Acta, Vol 32, pp 415-432.
- COLLINS B.I. (1977). Formation of scheelite-bearing and scheelite barren skarns  
at Lost Creek, Pioneer Mountains, Montana  
Econ. Geol. Vol II pp. 1505-1523
- CRAIG H. (1957). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors  
for mass spectrometric analysis of carbon dioxide.  
Geoch. Cosmoch. Acta V 12 p 133-149
- CRESSEY G., SCHMID R. and WOOD B.J. (1978). Thermodynamic properties of almandine-  
grossular garnet solid solutions.  
Contrib. Mineral. Petrol. 67, 397-404
- DAUBREE A. (1879). Etudes synthétiques de géologie expérimentale. Paris,  
Dunod ed. 828 p.
- DEER, W.A., HOWIE R.A. and ZUSSMAN J. (1962). Rock forming minerals, 5 tomes  
Longmans, Londres
- DEREMETZ Ch. et GUITARD G. (1955). Résultats des campagnes 1954-1955 à Costabonne  
Rapport interne BRGM
- DEREMETZ Ch. et GUITARD G. (1957). Résultats des campagnes 1956-1957 à Costabonne  
Rapport interne BRGM
- DERRE C. (1979). Le gisement de scheelite de Salau dans son cadre géologique  
(Ariège, Pyrénées)  
Sc. Terre Nancy n°1

- DOMMANGET A. (1977). Le cadre géologique des niveaux minéralisés (Pb-Zn) du paléozoïque de la zone axiale des Hautes Pyrénées ariégeoises (Secteur Aulus - Port d'Aula).  
Thèse 3ème cycle. Univ. Paris VI. 205 p.
- EUGSTER and SKIPPEN (1967). Dans Researches in Geochemistry  
Abelson Editor
- 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.
- FISCHESSE R. (1970). Données des principales espèces minérales.  
Société de l'Industrie Minérale 682 p.
- FONTEILLES M. (1962). Contribution à l'étude des skarns de Kamioka, préfecture de Gifu, Japon.  
Jour. Fac. SC. Univ. Tokyo, Sect II, Vol XIV, Pt 1 pp. 152-227.
- FONTEILLES M. (1968). Le métamorphisme.  
La Terre, Encyclopédie de la Pléiade.
- FONTEILLES M. (1978). Les mécanismes de la métasomatose.  
Bull. Minéral. 101, 166-194
- FONTEILLES M. GUITARD G et HALFON J. (1973). Les dolomites pseudomacclées, un critère de remplacement de la calcite par la dolomite (cas des dolomites hydrothermales du Paléozoïque des Pyrénées Orientales).  
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 96, 123-130.
- FONTEILLES M., GUY B. et PERRIN M. (1978). Etude comparative des skarns à tungstène des Pyrénées : analyse des contrôles structuraux et géochimiques de la minéralisation; réflexion sur la dynamique de la métasomatose. Projet présenté à la CEE - Matières première 9 p.
- FONTEILLES M., GUY B. et SOLER P. (1978). The influence of wall-rock on skarn mineralization at the Salau and Costabonne tungsten deposits (Pyrénées, France).  
Geol. Soc. Amer. Abstrc. Progr. 10,3 p 105
- FONTEILLES M. et MACHAIRAS G. (1968). Eléments d'une description pétrographique et métallogénique du gisement de scheelite de Salau (Ariège).  
Bull. BRGM 2, II, 3
- FOSTER R.P. (1977). Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions  
chem. geol. 20, 27-43.
- FOUILLAC C. et MICHARD G. (1977). Une méthode de simulation de l'évolution des profils d'altération.  
Geoch. Cosmoch. Acta, 41, 207-213.
- FRANTZ J.D. et WEISBROD A. (1974). Infiltration metasomatism in the system  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-HCl$ .  
Carnegie Inst. of Washington 507-515
- GANGULY J. (1976). The energetics of natural Garnet solid solution, II. Mixing of the calcium silicate end members  
Contrib. Mineral. Petrol. 55, 1, 81-90.
- GANGULY J. and KENNEDY G.C. (1974). The energetics of natural garnet solid solution. I. Mixing of the alumino silicate end members.

- GLANDSDORFF P. et PRIGOGINE I. (1971). Structure, stabilité et fluctuations  
Masson; Paris, 1971, 288 p.
- GRUFFAT J.J. et SOUSTELLE M. (1974). Etude de la thermodynamique de la germination dans une réaction hétérogène et de ses conséquences sur le régime cinétique observé.  
Ann. Chim. 9, 277-289.
- GUITARD G. (1955). Note sur la constitution du minerai de Costabonne provenant de la galerie 1 Est avec coupes et plans de galeries.  
Rapport interne BRGM
- GUITARD G. et LAFITTE P. (1958). Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales).  
Sc. Terre Nancy VI n° 1-2 57-137.
- GUSTAFSON W. (1974). The stability of andradite, hebenbergite and related minerals in the system Ca Fe Si O H  
Jour. Petrol. 15, 3, 455-496
- GUY B., AUTRAN A., BOSCH B. et MARCE A. (1978). Applications de l'analyse isotopique du soufre du carbone et de l'oxygène à l'étude de la phase hydrothermale de skarns (Pyrénées Orientales)  
Bull. BRGM résultats scientifiques année 1977 r.s. 533
- GUY B., AUTRAN A., BOSCH B. et MARCE A., (1979). Applications de l'analyse isotopique du soufre du carbone et de l'oxygène à l'étude de la phase hydrothermale de skarns, Pyrénées.  
Bull. BRGM, résumés scientifiques année 1978 (à paraître)
- GUY B. et MOUTTE J. (1977). Evolution de la cartographie des formations superficielles des massifs de péridotite de Nouvelle Calédonie, avec le concours de Lajoinie J.P. et Vogt J.  
Bull. BRGM. 2ème ser. , 1, 37-42
- HALFON J. et MARCE A., (1975). Compositions isotopiques en carbone et en oxygène de la magnésite de Serre de Montner et autres carbonates associés dans la série de Canveilles (Pyrénées Orientales) : conséquences génétiques.  
C.R. Acad. Sc. Paris, 280, 1521-1524
- HELFERRICH F. (1962). Ion Exchange  
MC Graw Hill 624 p.
- HELGESON H. (1968) Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions : I. thermodynamic relations.  
Geochm. Cosmoch. Acta 32, 853-877
- HELGESON H.C. (1970). A Chemical and thermodynamical model of ore deposition in hydrothermal systems.  
Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap. 3, 155-186
- HENSEN B.J., SCHMID R., WOOD B.J. (1975). Activity-composition relationships for pyrope grossular garnets.  
Contrib. Mineral. Petrol. 51, 3, 161-166
- HOLLAND H. (1959). Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits. I.  
Econ. Geol. 54, 184-233
- HOLLAND H. (1965). Some applications of thermochemical data to problems of ore deposits II.  
Econ. Geol. 60, 6, 1101-1166.



- HOLLAND H. (1972). Granites, Solutions and Base Metal Deposits.  
Econ. Geol. 67, 3, 281-301
- KENNEDY G.C. (1950). A portion of the system silica-water.  
Econ. Geol., 45, 629-653
- KERRICK D.M. (1977). The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California  
journal of Petrology vol. 18 Par 1 pp. 144-181
- KORJINSKI D.S (1952). The difference between infiltration and diffusion metasomatic  
columns with regard to mineral of variable composition.  
Dokl. Akad. Nauk SSSR LXXXVI n°3 pp 597-600 en russe
- KORJINSKI D.S. (1957). Bases physico-chimiques de l'analyse des paragénèses de mi-  
néraux.  
Akad. Nauk SSSR
- KORJINSKI D.S (1970). Theory of metasomatic zoning.  
Clarendon Press Oxford 162p.
- LAEMMLEIN G.G. et KLETISOV P.V. (1961). Relation among the principal thermodynamic  
parameters in a part of the system  $H_2O-NaCl$   
Geochemistry 2, 148-158
- LAFFITTE P. (1957). Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes  
métallifères.  
Masson, Paris, 343 p.
- LAGASQUIE J.J. (1978). Relations entre les modèles d'érosion différentielle et  
la structure de quelques ensembles de granitoïdes des Pyrénées Centrales  
et Orientales.  
Rev. Geogr. Phys. Dyn. (2), XX, 3, 219-234
- LOPEZ-RUIZ J., BARTHOLOME P. et EVRARD P. (1969). La galénobismuthine dans les  
skarns de Campiglia Marittima Province de Livourne, Italie.  
Ann. Soc. Géol. Belgique T 92, 397-406
- MARCE A. (1966). Elements d'hydrologie isotopique.  
Thèse Doct. 3ème cycle, Paris 125 p
- MARSILY G. (1976). Cours d'hydrogéologie.  
Ecole des Mines de Paris
- MIYASHIRO A. (1964). Oxidation and reduction in the Earth's crust with special  
reference to the role of graphite.  
Geochim. Cosmoch. Acta 28, 717-729
- MIYAS HIRO A. (1973). Metamorphism and metamorphic belts  
G. Allen and Unwin ed. 492 p
- NGUYEN TRUNG C. (1975). Etude expérimentale du système  $MgO-SiO_2-H_2O-HCl$  à 1 kb  
Thèse Ing. Doct. Nancy I. 148 p
- OHMOTO H. (1972). Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore  
deposits  
Econ. Geol. 67, 5, 551-578
- OKA Y, MATSUMOTO T (1974). Study on the compositionnal dependence of the apparent  
partition coefficient of iron and magnesium between coexisting garnet  
and clinopyroxene solid solution.  
Contrib. Mineral. Petrol. 48, 2, 115-122

- PAGIS G. (1979). Etude de cornéennes et skarnoïdes à Costabonne.  
Trav. pers. d'opt. Ecole des Mines de St-Etienne inédit
- PASCAL M.L (1979). Les albitites du massif de l'Agly (Pyrénées Orientales)  
Thèse. Ing. Doct. Ecole des Mines Paris 157 p
- PIENKOVSKII. Y.I., CHERBAN E.V. et CHERBAN I.P. (1975). Calculation of two member  
metasomatic columns formed by infiltrational and diffusional mechanisms,  
en russe.  
Dokl. Akad. Nauk. SSSR T 225 n° 6 1416-1419
- PINCKNEY D.M. and RYE R.O (1972). Variation of  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , texture, and  
mineralogy in altered limestone in the Hill Mine, Cave-in district.  
Illinois.  
Econ. Geol. 67, 1, 1-18
- ROBIE 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 at higher temperatures.  
U.S Geol. Surv. Bull. 1259 256p
- ROEDDER E. (1962). Studies of fluid inclusions, I : low temperature application  
of a dual purpose freezing and heating stage.  
Econ. Geol. 57 1045-1061
- RYE D.M. and RYE R.O. (1974). Homestake gold mine, South Dakota : I : stable iso-  
tope studies.  
Econ. Geol. 69, 3, 293-317
- RYE R.O. and OHMOTO H. (1974). Sulfur and carbon isotopes and ore genesis : A  
review.  
Econ. Geol. 69, 826-842
- RYE R.O., WAYNE E. Hall and OHMOTO H. (1974). Carbon, Hydrogen, Oxygen and Sulfur  
Isotope Study of the Darwin Lead Silver Zinc Deposit, Southern Califor-  
nia.  
Econ. Geol. 69, 468-481
- SAKAI H. (1968). Isotopic properties of sulfur compounds in hydrothermal processes.  
Geochem. jour. 2, 29-49
- SHEPPARD S.M.F. (1977). The cornubian batholith, SW England : D/H and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$   
studies of kaolinite and other alteration minerals.  
Jour. Geol. Soc., 133, 573-591
- SHIMA M., GROSS W.H and THODE H.G (1963). Sulfur isotope abundances in basic sills,  
differentiated granites and meteorites.  
Jour. Geophys. Res. 68, 9, 2835-2847
- SHIMAZAKI H. (1969). Pyrometasomatic copper and iron ore deposits of the Yaguki  
Mine, Fukushima Prefecture, Japan.  
Jour. Fac. Sc. Univ. Tokyo. Sect II, Vol XVII, Part 2, 317-350
- SHIMAZAKI H. (1974). Characteristics of tungsten mineralization in japanese skarn  
deposits.  
Metallization associated with acid magmatism  
Vol.1, 312-315. Edited by M. Stemprok
- SHIMAZAKI H. (1977). Grossular - spessartine - almandine garnets from some japanese  
scheelite skarns.  
Canadian Mineralogist Vol 15 pp 74-80

- SOLER P. (1977). Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France)  
Thèse Ing. Doct. Ecole des Mines Paris, 220 p
- STORRE B. (1970). Domaines de stabilité des paragenèses à grossulaire dans le système  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$   
Contrib. Mineral. Petrol. 29, 145-162
- SURLLES T.L. (1978). Temperature variations accompanying formation of skarns near Patagonia, Arizona.  
Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr. 10, 3, p 149
- SUVOROVA V.A. (1974). Temperature dependence of the distribution coefficient of sulfur isotopes between equilibrium sulfides. National Symposium on Stable Isotope Geochemistry, 5 th, Moscou, Program - Pt 1, p 128 (in Russian).
- TAYLOR B.E and LIOU J.G (1978). The low-temperature stability of andradite in C-O-H fluids Amer. Mineral. 63, 378-393
- TAYLOR B.E. et O'NEIL J.R. (1977). Stable isotopes studies of metasomatic Ca-Fe-Al-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada  
Contrib. Mineral. Petrol. 63, 1-49
- TAYLOR H.P. (1974). The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition  
Econ. Geol. 69, 843-883
- THOMSON J.B. (1959). Local equilibrium in metasomatic processes in Researches in Geochemistry.  
Abelson ed. 427-457
- TOURE N. (1978). Etude d'un niveau de skarns à Costabonne (Pyrénées Orientales)  
Ecole des Mines de St-Etienne, travail personnel d'option 17p.
- UREY H.C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances.  
Jour. Chem. Soc. 1, 562-581
- VASSILEF L (1971). Artemagmatic magnetite ores with Mg-skarns from intermediate depths in the Kroumovo Deposit, Bulgaria  
Soc. Mining Geol. Japan Spec. Issue 3, 381-386  
Proc IMA-IAGOD Meetings 70 IAGOD Vol.
- VERKAEREN J. (1971). Les grenats biréfringents des skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne S.W).  
Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94, 492-499
- VERKAEREN J. (1974). Les skarns à magnétite de San Leone Sardaigne Sud-Occidentale  
Mem. Inst. Geol. Univ. Louvain XXVII-2 163p.
- VILLAS R.N et NORTON D. (1977). Irreversible mass transfer between circulating hydrothermal fluids and the Mayflower stock.  
Econ. Geol. vol 72 1471-1504.
- YUI S. (1966). A thermochemical interpretation of the mode of occurrence of pyrrhotite in the Yaguki mine, Japan, and the possible role of graphite.  
Jour. Min. Akita Univer., Ser. A, Vol IV, n° 1, p 21-34
- YUI S. (1968). Results of equilibrium calculations on the reaction between graphite and an  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  fluid at 300-500°C and 100-2000 bars, and its implication to relict graphite in pyrometasomatic ore deposits.

Tiré et relié à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,  
158, Cours Fauriel, 42023, St. Etienne Cédex  
Tel. (77) 25-20-23 - 2° trimestre 1979





