



HAL
open science

Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales)

Guy van Marcke E Lummen

► **To cite this version:**

Guy van Marcke E Lummen. Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales). Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne; Université Catholique de Louvain, 1983. Français. NNT: . tel-01085202

HAL Id: tel-01085202

<https://hal.science/tel-01085202v1>

Submitted on 20 Nov 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.

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE (FRANCE)**

ET

**UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)**

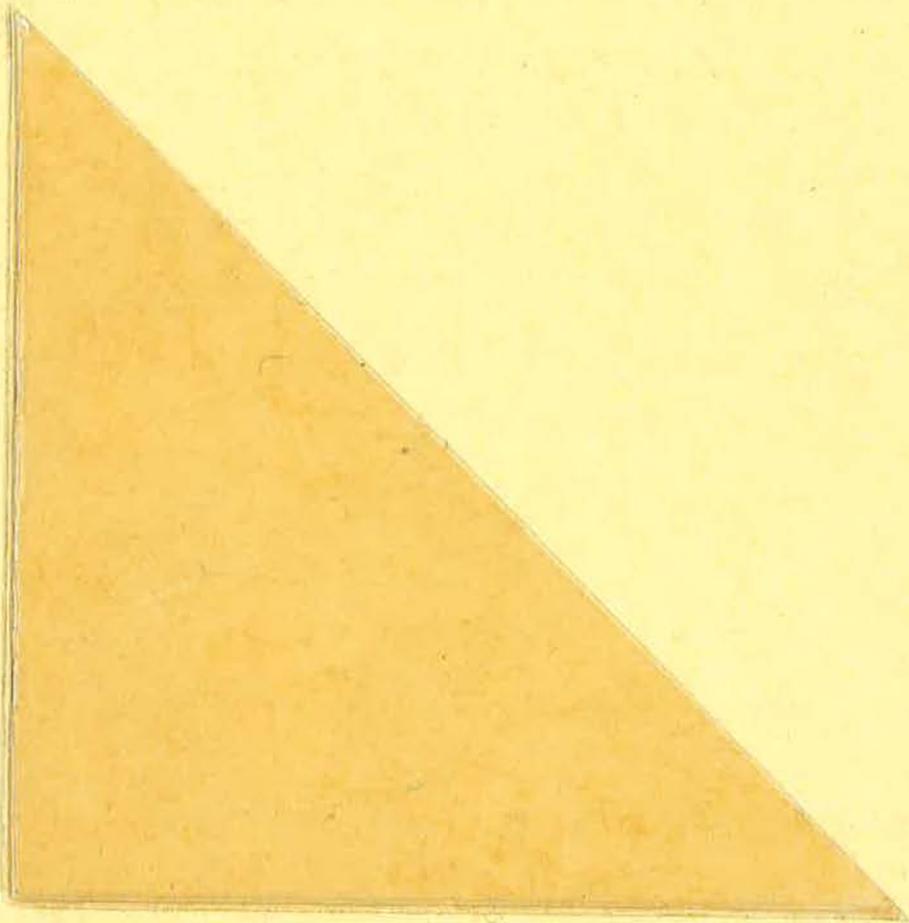
**PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DES SKARNOIDES
DU SITE TUNGSTIFERE DE COSTABONNE
(Pyrénées Orientales)**

Thèse
présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par

Guy van MARCKE de LUMMEN

Soutenue devant le jury constitué de MM. J. BOISSONNAS, M. FONTEILLES,
B. GUY, D. LADURON, H. MARTIN, J. MOREAU, Ph. SONNET et J. VERKAEREN
(promoteur)

MAI 1983



Dpn = 043-095-402
RK = 159472

551. 309 448 9
MAR

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE (FRANCE)

ET

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)

**PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DES SKARNOIDES
DU SITE TUNGSTIFERE DE COSTABONNE
(Pyrénées Orientales)**



Thèse
présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par

Guy van MARCKE de LUMMEN

Soutenue devant le jury constitué de MM. J. BOISSONNAS, M. FONTEILLES,
B. GUY, D. LADURON, H. MARTIN, J. MOREAU, Ph. SONNET et J. VERKAEREN
(promoteur)

MAI 1983

S O M M A I R E

Remerciements	IX
SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS	XI
RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	XVII
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1. Définitions	1
1.2. Etudes précédentes	3
1.3. Cadre géologique	4
1.3.1. Géologie régionale	4
1.3.2. Le granite de Costabonne	6
1.3.3. Le site de Costabonne	6
1.4. Objet et plan du travail	9
CHAPITRE 2 : GEOCHIMIE ET METAMORPHISME DES ROCHES PELITIQUES	11
2.0. Introduction	11
2.1. Géochimie de la série sédimentaire	12
2.1.1. Nature des roches grésopélitiques à Costabonne	12
2.1.2. Classification des roches grésopélitiques	13
2.1.3. Chimisme	14
2.1.3.1. Diagrammes $Al_2O_3 / SiO_2, / Fe_2O_3, / TiO_2, / K_2O$	14
2.1.3.2. Diagramme $Na_2O + \frac{31}{47} K_2O / Al_2O_3$	15
2.1.3.3. Diagrammes K_2O / Na_2O et $K_2O / Na_2O / SiO_2$	15
2.1.3.4. Diagramme $K_2O / Na_2O / CaO$	17
2.1.4. Conclusions	18
2.2. Métamorphisme	18
2.2.1. Description minéralogique des micaschistes et cornéennes pélitiques	18
2.2.1.1. Micaschistes à chlorite et à chlorite-biotite	19
2.2.1.2. Micaschistes à cordiérite-biotite	20
2.2.1.3. Cornéennes à muscovite-biotite	20

2.2.1.4. Roches à cordiérite-andalousite	21
2.2.1.5. Cornéenne à cordiérite-feldspath potassique	22
2.2.1.6. Cornéennes calciques	23
2.2.2. Réactions et facies métamorphiques	24
2.2.2.1. Réactions métamorphiques	24
2.2.2.2. Remarques à propos de l'équilibre dans le métamorphisme	25
2.2.2.3. Le système KFMASH	26
2.2.2.4. Diagramme T - X_{Fe}	28
2.2.2.5. Evolution des paragenèses	29
2.2.3. Estimation des conditions de pression et température	32
2.2.3.1. Estimation de la pression	32
2.2.3.2. Température maximum	33

CHAPITRE 3 : DESCRIPTION DES SKARNOIDES

3.0. Introduction	37
3.1. Skarnoïdes en veines	38
3.1.1. Veine à amphibole	38
3.1.2. Veine à amphibole FJ 8111 - FJ 8112	40
3.1.3. Veine à clinopyroxène	42
3.1.4. Veine à amphibole et pyroxène	45
3.1.5. Veine à plagioclase-quartz	48
3.1.6. Veine à grenat (type A)	50
3.1.7. Veine à grenat (type B)	51
3.1.8. Résumé	54
3.2. Skarnoïdes massifs	55
3.2.1. Description générale	55
3.2.2. Système primaire de zones	57
3.2.2.1. Les roches originelles (Z 0)	57
3.2.2.2. Zone sans muscovite (Z 1)	58
3.2.2.3. Zone à amphibole (Z 2)	62
3.2.2.4. Zone à pyroxène (Z 3)	63
3.2.2.5. Zone à grenat (Z 4)	64

3.2.3. Les phénomènes régressifs	66
3.2.3.1. Altération des zones externes	67
3.2.3.2. Altération des grenato-pyroxénites	67
3.2.4. Altérations secondaires	71
3.3. Conclusions	74
CHAPITRE 4 : COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAUX PRIMAIRES	79
4.0. Introduction	79
4.1. La biotite	80
4.2. L'amphibole	82
4.3. Le pyroxène	86
4.4. Le grenat	87
4.5. Les feldspaths	89
CHAPITRE 5 : TRANSFERTS DE MATIERE	95
5.1. Composition chimique des skarnoïdes	95
5.2. Bilans chimiques	98
5.2.1. Hypothèse du volume constant dans les skarnoïdes	98
5.2.2. Bilan à volume constant	99
5.2.3. Bilan par comparaison entre éléments	101
5.2.4. Variation des éléments dans la zonation	103
5.3. Conclusions	107

CHAPITRE 6 : ANALYSE PARAGENETIQUE	109
6.0. Introduction	109
6.1. Systèmes - Multisystèmes	110
6.1.1. Définitions	110
6.1.2. Représentation	111
6.1.3. Terminologie des constituants	113
6.2. Système $K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	114
6.2.1. Choix du système	114
6.2.2. Réactions métasomatiques	116
6.2.3. Diagramme des potentiels chimiques	120
6.2.3.1. Choix des constituants	120
6.2.3.2. Topologie du système (M)	121
6.2.3.3. Quantification par les données thermodynamiques	124
6.2.4. Diagramme $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$	125
6.2.4.1. Succession des transformations	125
6.2.4.2. Remarque à propos de l'épidote	129
6.2.4.3. Influence du Na_2O	131
6.3. Système $K_2O - CaO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$	135
6.3.1. Le fer dans la zonation	135
6.3.2. Diagramme des potentiels chimiques	136
6.3.2.1. Représentativité de la topologie M	136
6.3.2.2. Topologie F	137
6.3.2.3. Passage en solution solide de M à F	141
6.3.3. Diagramme $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$	145
6.3.4. Effet de fO_2 et X_{Fe} sur la zonation	146
6.4. Conclusions	148
CHAPITRE 7 : PHLOGOPITITES ET CHLORITITES	151
7.1. Description	152
7.1.1. Phlogopitites (CB 7917 - CB 7910/2 - CB 8052)	152
7.1.2. Chloritites (CB 8037 - CB 8038)	154

7.2. Pétrologie des substrats	155
7.2.1. Origine des phlogopitites	155
7.2.2. Origine des chloritites	158
7.2.3. Note à propos d'une muscovitite	159
7.3. Métasomatose dans les phlogopitites	160
7.4. Conclusions	162
CHAPITRE 8 : ROCHES A MAGNETITE - APATITE - BIOTITE	163
8.0. Introduction	163
8.1. Description des roches	164
8.1.1. Roches à magnétite-apatite	164
8.1.2. Roches à biotite-apatite	166
8.1.3. Skarnoïde associé aux roches à biotite-apatite	167
8.2. Minéralogie	168
8.2.1. Magnétite-ilménite	168
8.2.1.1. Les microtextures	168
8.2.1.2. Composition	169
8.2.1.3. Les inclusions	170
8.2.2. Apatite	173
8.2.2.1. Morphologie	173
8.2.2.2. Composition	173
8.2.2.3. Inclusions solides	175
8.3. Pétrologie	176
8.3.1. Origine de la minéralisation	176
8.3.2. Transformations métasomatiques	182

CHAPITRE 9 : APPRECIATION DE QUELQUES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DU FLUIDE	185
9.1. Evaluation des conditions de formation par les données expérimentales	185
9.1.1. Système primaire de zones	185
9.1.1.1. La pression	185
9.1.1.2. La température	186
9.1.1.3. Fraction molaire en CO ₂ (X_{CO_2})	187
9.1.1.4. Fugacité en oxygène	189
9.1.1.5. Teneur en chlore et fluor	191
9.1.2. Altération	193
9.1.2.1. Température	193
9.1.2.2. Fraction molaire en CO ₂ (X_{CO_2})	195
9.1.2.3. Fugacité en oxygène - fO_2	197
9.2. Inclusions fluides	197
9.2.1. Description	198
9.2.1.1. Minéraux des skarnoïdes	198
9.2.1.2. Inclusions dans les apatites	198
9.2.1.3. Inclusions dans le quartz	200
9.2.2. Discussion	200
9.2.2.1. Composants principaux du fluide	200
9.2.2.2. Salinité	201
9.2.2.3. Température de piégeage	202
9.2.3. Conclusions	205
9.3. Eléments en trace	206
9.3.1. Les skarnoïdes	207
9.3.1.1. Echantillons	207
9.3.1.2. Les terres rares (REE)	208
9.3.1.3. Les autres éléments	211

9.3.2. Terres rares dans les apatites et magnétites	214
9.4. Les isotopes stables ^{18}O et D dans les silicates	219
9.4.1. Les échantillons	219
9.4.2. Calcul du rapport isotopique du fluide	220
9.4.2.1. Fluide en équilibre avec un minéral	220
9.4.2.2. Fluide en équilibre avec une roche	221
9.4.3. Remarque à propos de la température	222
9.4.4. Rapport $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$	222
9.4.4.1. Les résultats bruts	222
9.4.4.2. Evaluation du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides	224
9.4.5. Rapport D/H	227
9.4.5.1. Valeurs brutes (δD)	227
9.4.5.2. δD des fluides	228
9.4.6. Conclusions	229
CHAPITRE 10 : LES MINERALISATIONS EN TUNGSTENE ET MOLYBDENE	231
10.1. Situation de la scheelite à Costabonne et Salau	232
10.2. L'absence de scheelite dans les skarnoïdes	232
10.3. Conclusions	234
CHAPITRE 11 : RESUME ET CONCLUSIONS GENERALES	237
ANNEXE 1 : Réactions métamorphiques	244
ANNEXE 2 : Réactions métasomatiques	246
ANNEXE 3 : Points invariants dans le système $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} -$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	253

ANNEXE 4 : Calcul des variations d'énergie libre de réactions	258
ANNEXE 5 : Calcul du domaine de stabilité de la ferrotrémolite dans l'espace $T - fO_2 - X_{Fe}$	264
ANNEXE 6 : Courbes des fractionnements isotopiques (D et ^{18}O) minéraux - eau	267
BIBLIOGRAPHIE	271

REMERCIEMENTS

Je voudrais exprimer mes remerciements et ma reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont aidé et encouragé, et sans qui la réalisation de ce travail n'aurait pu être possible :

Monsieur J. Verkaeren a accepté la direction de ce travail; par son enseignement et ses conseils, il a contribué à l'émergence des idées exposées ici. De nombreuses discussions avec Messieurs M. Fonteilles et B. Guy ont aidé à surmonter bon nombre de difficultés rencontrées. J'ai également bénéficié des conseils de Monsieur D. M. Burt pour l'utilisation des diagrammes de phases. Monsieur G. Guitard m'a fait profiter de sa grande connaissance de la géologie du massif du Canigou et du gisement de Costabonne. Messieurs J. Boissonnas, M. Fonteilles, B. Guy, D. Laduron, H. Martin, J. Moreau, Ph. Sonnet et J. Verkaeren ont accepté de lire le présent texte et me font l'honneur de le juger.

La direction de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (ENSMSE, France) et Monsieur M. Perrin, directeur du département de Géologie, m'ont accueilli dans leurs installations pendant les trois années de préparation de ce travail. Monsieur M. Perrin m'a, en outre, accompagné sur le terrain et a débrouillé les problèmes relatifs à la tectonique du gisement.

En Espagne, Monsieur le professeur Oriol Riba et la Comisión Nacional de Geología (Madrid) m'ont aimablement autorisé à étendre l'étude des skarns et de la série de Canaveilles aux flancs espagnols du pic de Costabonne. J'ai également pu profiter de l'expérience du Professeur J.M. Fontboté sur la géologie des pyrénées orientales espagnoles.

Ma gratitude va aussi à toute la population de Camprodon et à Mademoiselle Thérèse Planesas du "Centro de Iniciativas y Turismo" qui nous ont toujours accueilli avec beaucoup de gentillesse.

Au laboratoire, Monsieur J. Naud a résolu pour moi de nombreux problèmes analytiques; Monsieur J.-J. Gruffat a réalisé un grand nombre d'analyses par

fluorescence X. Les analyses par microsonde électronique (CAMECA) ont été faites au Centre d'Analyse par Microsonde pour les Sciences de la Terre (CAMST) par Monsieur J. Wautier.

Les analyses isotopiques ont été effectuées au BRGM (Orléans) par Anne-Marie Fouillac à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour ces travaux longs et délicats.

La réalisation technique et administrative de ce travail doit tout au savoir-faire de Messieurs Y. Baud et G. Brayet et Mesdames C. David et M. Colly à Saint-Etienne (ENSMSE) et de Messieurs G. Meulemans et R. Paques et Mademoiselle M.-N. Hoet à Louvain-La-Neuve (UCL).

Mesdames S. Massart et M. Valentyn ont dactylographié avec talent le manuscrit.

Enfin, je voudrais exprimer mon amitié à tous les amis de Saint-Etienne et de Louvain-La-Neuve dont la compagnie et les discussions ont été un perpétuel encouragement: M. Dubru, J.-L. Bouchardon, D. Garcia, H. Issard, J.-L. Kaelin, R. Le Guyader, A.-D. Schellen, P. Sonnet, P. Toulhoat, B. Taes, A. Maernoudt, ..., avec une mention spéciale pour Véronique qui a su surmonter tous ces mois de séparation et dont le soutien a été un réconfort constant.

La Commission des Communautés Européennes (C.E.E.) m'a accordé une bourse de recherche (du 2/80 au 1/83) et le Fonds National de la Recherche Scientifique (F.N.R.S.) a soutenu financièrement mes déplacements sur le terrain.

A toutes ces personnes, j'exprime ma sincère reconnaissance et si ce travail mérite quelque intérêt, je le leur dédie bien volontiers.

SUMMARY AND GENERAL CONCLUSIONS *

The Costabonne peak complex of skarns and skarnoïds** has developed from the lowest part of the Cambrian Canaveilles serie, in the contact with a granitic stock, called the Costabonne granite. Alternating with each others, schists, dolomites and limestones make, in this area, the Canaveilles serie.

Scheelite mineralized skarns have developed in the calcareous rocks (limestones and dolomites) whereas skarnoïds, barren in tungsten, formed in the pelitic hornfels.

From the study of those skarnoïds, it turns out that the main conclusions are :

-Skarnoïds developed from calcium-poor pelitic hornfels (less than 1 % CaO) belonging to an sedimentary group, constituted by mixed shale, sandstone and tuff. The intrusion of granite has provoqued a contact-metamorphism whose grade increases from south to north at Costabonne. Those rocks are characterized by the main following associations of minerals : muscovite-chlorite, muscovite-chlorite-biotite, muscovite-biotite, muscovite-biotite-cordierite, cordierite-biotite-andalousite et cordierite-K-feldspar.

Pressure and temperature conditions can be assumed to be $P < 2 \text{ Kb.}$ and T at least 650°C in the vicinity of the granite.

Calc-silicates hornfels are not abundant and form thin lens-shape bodies (a few decimeters wide) with plagioclase (calcic), diopside, tremolite, phlogopite, zoïsite, They do not play an important role in the formation of the skarnoïds.

-Skarnoïds are found either in veins or in massive bodies. Those two shapes

* voir chapitre 11.

** skarnoïds are metasomatic transformation developed at the expense of Al-Si-rocks (calcitic hornfels or pelitic hornfels).

are closely associated; veins are always bound to a massive skarnoid. Massive skarnoids can present an aspect very similar to this of calc-silicates hornfels; however, they distinguish themselves by the presence of unconformities and veins. They can be of important size : several tens of meters wide and several hundreds of meters long. They are almost always located along the contacts with the calcareous rocks.

-A zonation can be clearly seen. One can first observe the transformation of the muscovite into feldspar (K-feldspar or plagioclase). It is the first zone called "zone without muscovite"(Z1). Then, amphibole replaces biotite (amphibole zone, Z2) and is itself replaced by pyroxene (pyroxene zone, Z3). Finally, the last zone sees the transformation of the feldspar into garnet (garnet-pyroxene zone, Z4).

<u>Z0</u>	<u>Z1</u>	<u>Z2</u>	<u>Z3</u>	<u>Z4</u>
bi	bi	am	cpx	cpx
mu				
feld	feld	feld	feld	garnet
qtz	qtz	qtz	qtz	qtz
ilm	sph	sph	sph	sph

Feldspar is either K-feldspar or plagioclase. As often as not, in Z1 and Z2, K-feldspar and albite are associated with quartz. In the absence of quartz, plagioclase An_{35-45} can be observed. Plagioclase seems to be unstable in the presence of quartz. In Z3, in the other hand, K-feldspar is absent and plagioclase An_{35-45} is associated with quartz. In the internal part of Z3, plagioclase becomes abruptly more anorthitic (An_{65}). Sometimes, K-feldspar remains stable in the whole zonation and is replaced by garnet in Z4; sometimes it doesn't appear at all.

Biotite belongs to the phlogopite-siderophyllite serie. It contains less Al_2O_3 , TiO_2 and FeO than metamorphic biotite. The amphibole composition

varies from tremolite to edenite-hastingsite. Pyroxene is a salite (diopside-hedenbergite).

Through the succession of biotite-amphibole-pyroxene, X_{Fe} of these minerals remains the same, but it can be different from one place to another (between 0.2 and 0.5).

-Calculations of mass transfer (at constant volume and constant element) indicate an important in-flow of K_2O in Z1 and a constant incoming of CaO throughout the zonation. In Z4, the quantity of Fe_2O_3 increases considerably. SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , P_2O_5 and TiO_2 remain constant. When plagioclase or garnet replace K-feldspar, K_2O is carried away. Na_2O disappears with plagioclase when the latter turns into garnet.

The importance of mass transfers and the scale of the phenomenon, preclude a simple diffusion between pelite and calcareous rock, and imply a fluid percolation.

-The trace element pattern, and especially the rare earth element pattern, in the external zones (Z1, Z2 and Z3) have characteristics that appear to be inherited from pelitic hornfels. In the garnet-pyroxenite (Z4) one observes that all trace elements associated with the feldspars: Ba, Rb, Sr, ... disappear. The light rare earth elements (LREE) are also reduced; but the heavy ones remain unchanged. Uranium and chrome seem to increase. Compared with the pelite, tungsten decreases in the whole zonation.

-One knows some outcrops with rock consist essentially of phyllites : phlogopite or chlorite. The first ones are the result of metasomatic transformations in chlorite-schists. The oxygen isotopes show that these transformations happened before the formation of the skarnoids. Isotopes indicate also that the chloritites actually observed are presumably

not the metamorphic chlorito-schists, but most probably the result of the alteration of another rock (phlogopitites maybe).

Those phlogopitites are metasomatized as skarnoïds where three zones can be seen : an amphibole zone, a pyroxene one and a garnet one. Feldspar doesn't appear and garnet replaces here pyroxene. This implies first an outflow and then an inflow of Al_2O_3 .

-The whole of the transformations observed in the skarnoïds may be inscribed in the system $K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ with the following minerals : muscovite-biotite-quartz-tremolite-diopside-K-feldspar-anorthite-grossular. If we consider K_2O and CaO as mobile, Al_2O_3 , MgO and SiO_2 being perfectly inert and H_2O an excess component, the reactions between these minerals can be drawn into a $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ diagram. With increasing CaO chemical potential, the transformations : biotite - amphibole - pyroxene and muscovite - feldspar - garnet, happen. In the direction of K_2O chemical potential, the $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ plane is divided in two by the reaction :



The potassic feldspar is stable in the upper part of the diagram only, whereas anorthite plus quartz are stable in the lower part. The part of the diagram wherein the system evolves determines the nature of the feldspars present in each zone and the relationships between them.

The introduction of iron in the system (Fe-Mg solid solution) displaces the equilibria towards higher μ_{CaO} values. There is a critical value for X_{Fe} (X_{Fe}^I) which depends on P , T , fO_2 and coincides with an inversion in the sequence of reactions in the $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ diagram.

-This inversion leads to the amphibole disappear from the upper part of the diagram. The sequence biotite - pyroxene can be then observed with increasing μ_{CaO} except for extremely low μ_{K_2O} where amphibole can still be apparent.

Oxygen fugacity exerts a great influence on the zonation. The stability field of amphibole is extremely dependent on their iron content and the fO_2 conditions. Under these conditions, for $X_{Fe} < X_{Fe}^I$, the zonation will present as follow : biotite - amphibole - pyroxene, except when fO_2 is particularly high. For $X_{Fe} \geq X_{Fe}^I$, the transformation biotite - pyroxene occurs without that amphibole comes into sight; however, the sequence biotite - amphibole - pyroxene may happen under both low K_2O chemical potential and low oxygen fugacity.

-The thermometric data of fluid inclusions and the comparison with the experimental data on mineral stability show that the skarnoids formed under less than 2 Kb. pressure and, at least, at $650^\circ C$, near the granite. Fartheron, temperature could be of about $500^\circ C$.

Fluid contained essentially water (with NaCl at a rate of 10 to 20 %). No CO_2 could be detected ($X_{CO_2} < 0.05$). The fluorine content of biotite allow to estimate the value of $\log f_{H_2O}/fO_2$ at ± 4.8 . The quantity of trace elements in the fluid shouldn't have been very high. There must be an enrichment in light rare earth elements and a negative anomaly in europium.

At lower temperature (between $450^\circ C$ and $300^\circ C$), the minerals of the first zonation should have been altered: prehnite, muscovite, epidote in the external zones and epidote, calcite, quartz, idocrase and amphibole in the garnet-pyroxenite .

The minerals present show, as for the primary phase, that the fluid was very rich in water ($X_{CO_2} < 0.01$).

-The analysis of the oxygen (^{18}O) and hydrogen (D) isotopes show the existence of at least three episodes in the history of the skarnoïds :

1. Mixing of a metamorphic and a magmatic fluid and formation of phlogopitites.
2. A magmatic fluid participates in the skarnoïds formation.
3. An alteration phase where the meteoric water plays a leading role. This water is characterized by $\delta^{18}\text{O}$ and δD near 0.

-Scheelite (CaWO_4) is rather rare in the skarnoïds wich, on the other hand, may be rich in molybdenite (MoS_2). When skarns and skarnoïds coexist along a contact pelite/calcareous rock, the scheelite is in the skarn and not in the skarnoïd. The contrary occurs with molybdenite. This phenomenon can be observed in other deposits. We think that this phenomenon is due to the nature itself of the substrata: one rich in CaO and the other containing hardly none ($< 1\%$ CaO).

Skarnoïds may however help in the search for skarns (scheelite bearing) due to their big extention and their connexion with calcareous rocks (wich provide calcium). One can indeed observe skarnoïds at very long distances from the granitic contacts (several hundreds of meters) there where skarns are inexistant.

-Magnetite-apatite and biotite-apatite rocks are presumably of magmatic origin and not of metasomatic origin. The composition of magnetites, ilmenites, biotites and apatites (rare earth elements mainly for the latter):

1. allow to eliminate the possibility of a metasomatic origin;
2. shows, furthermore, that those minerals do not result from ancient altered tholeiitic basalts;
3. and that, finally, they could be have been produced by a magmatic phenomenon bound to the granitic stock.

Those rocks are of the nelsonite type and could have been made by a phenomenon of liquids immiscibility.

RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES

El complejo de los eskarnos y eskarnoïdes del pico de Costabona se ha desarrollado en la base de la serie de Canaveilles, al contacto con un macizo granítico, llamado granito de Costabona. En este lugar, la serie de Canaveilles esta constituida por una alternancia de esquistos, calizas y dolomias. Eskarnos mineralizados en scheelita se han desarrollado en las rocas carbonatadas mientras que eskarnoïdes, la mayoría de los cuales son estériles en tungsteno, se han formado en las pelitas.

Los principales resultados que se destacan del estudio de estos eskarnoïdes son los siguientes :

- Los eskarnoïdes se han desarrollado en rocas pelíticas poco cálcicas (< 1 % de CaO) perteneciendo a una misma familia sedimentaria cuya composición deriva de una mezcla de tres polos: una pizarra, un arenisco y una toba. La intrusión del granito ha acarreado la formación de una aureola de metamorfismo de contacto cuyo grado aumenta desde el sur hacia el norte. Estas rocas se caracterizan por las principales asociaciones minerales siguientes : muscovita - clorito, muscovita - clorito - biotita, muscovita - biotita, muscovita - biotita - cordiérita, cordiérita - andalousita - biotita y cordiérita - feldespato potásico.

Las condiciones de presión y de temperatura pueden ser estimadas a $P < 2 \text{ Kb}$ y T a por lo menos 650°C cerca del granito.

Las corneanas a silicatos cálcicos son poco abundantes y forman bancas lenticulares poco espesos (unos decímetros) a plagioclase (cálcico), diopsidio, tremolita, flogopita, zoïsite, ... Tienen muy poca importancia en la forma-

ción de los eskarnoïdes.

- Los eskarnoïdes se presentan bajo dos formas : o bien en vetas, o bien macizas. Estas dos formas están íntimamente relacionadas; las vetas siempre van fijadas a un eskarnoïde macizo.

Los eskarnoïdes macizos pueden tener un aspecto muy semejante al de las corneanas a silicatos cálcicos; sin embargo, se diferencian por la presencia de desarrollos discordantes y de vetas. Pueden alcanzar dimensiones elevadas : varias decenas de metros de ancho por varias centenas de largo. Casi siempre se localizan a lo largo de los contactos con rocas carbonatadas.

- Una zonación es claramente visible. En primer lugar, se observa la transformación de la muscovita en feldespato (potásico o plagioclase). Es la primera zona, llamada zona sin muscovita (Z1). Después, el anfíbol reemplaza la biotita (zona a anfíbol, Z2) y es sí misma reemplazada por piroxeno (zona a piroxeno, Z3). En fin, en la última zona se efectúa la transformación del feldespato en granato (granato-pyroxenita, Z4).

<u>Z0</u>	<u>Z1</u>	<u>Z2</u>	<u>Z3</u>	<u>Z4</u>
bi	bi	bi	am	cpx
mu	feld	feld	feld	granato
feld				
qtz	qtz	qtz	qtz	qtz
ilm	sph	sph	sph	sph

El feldespato consta o bien de K-feldespato, o bien de plagioclase. Muy a menudo, se encuentran K-feldespato y albita asociados al cuarzo o, en su ausencia, plagioclase An_{35-45} ; el plagioclase parece inestable en presencia

de cuarzo. En cambio, en Z3, el K-feldespato es ausente y el plagioclase An_{35-45} está asociado al cuarzo. Por el interior de la zona Z3, el plagioclase se vuelve repentinamente más anortítico (An_{65}). En unos casos, el feldespato potásico sigue siendo estable en toda la zonación y está reemplazado por el granato; en otros, no aparece de ningún modo.

La biotita pertenece a la serie flogopita-siderofilita. Contiene menos Al_2O_3 , TiO_2 y FeO que la biotita metamórfica. La anfíbol tiene una composición que varía de tremolita a edenita-hastingsita. El piroxeno es una salita (diopsidio-hedenbergita).

A través de la sucesión biotita - anfíbol - piroxeno, la proporción $Fe / Fe + Mg$ de estos minerales sigue siendo igual; no obstante, puede variar de un espécimen a otro (de 0.2 a 0.5).

- Los cálculos de balances químicos (efectuados a volumen constante y elemento constante (SiO_2 , P_2O_6 , TiO_2)) demuestran una aportación importante de K_2O en la zona sin muscovita (Z1) y una aportación constante de CaO y MnO de Z1 a Z4.

En el granato-piroxenita, la cantidad de Fe_2O_3 aumenta considerablemente. SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , P_2O_5 y TiO_2 siguen constantes. El K_2O desaparece por completo cuando el plagioclase (o el granato) reemplaza el K-feldespato; Na_2O desaparece con el plagioclase cuando este se transforma en granato.

La importancia de los cambios de materia y la repetición del fenómeno permiten excluir un fenómeno de difusión sencillo entre la pelita y un carbonato pero implican la percolación de un fluido.

- La repartición de los elementos traza y en particular la de las tierras raras en las zonas externas (Z1 - Z2 - Z3) tiene un carácter claramente he-

redado a las corneanas pelíticas.

En el granato-piroxenita, se nota la desaparición de todas las trazas relacionadas con los feldespatos : Ba, Rb, Sr, ... Las tierras raras ligeras disminuyen también pero las pesadas siguen sin cambiar. El uranio y el cromo van incrementando.

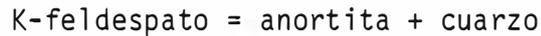
El tungsteno va disminuyendo en la mayoría de las zonas en comparación con la pelita.

- Se conocen algunos afloramientos de rocas constituidas casi esencialmente por filitas: flogopitas o cloritos. Las primeras son el resultado de transformaciones metasomáticas de clorito - esquistos. Los isótopos de oxígeno demuestran que este acontecimiento se ha producido antes de la formación de las eskarnoïdes propiamente dichos. Los isótopos también indican que las clorititas observadas actualmente probablemente no son los clorito - esquistos metamórficos sino el resultado de la alteración de otra roca, quizás las flogopititas.

Estas flogopititas se transforman en eskarnoïdes donde se observan tres zonas : a anfíbol, a piroxeno y a granato. El feldespato no aparece y el granato reemplaza aquí el piroxeno. Esto implica una desaparición seguida por una aportación de Al_2O_3 .

- El conjunto de las transformaciones observadas en los eskarnoïdes puede estudiarse en el sistema $K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ con los minerales : muscovita, biotita, cuarzo, tremolita, diopsidio, K-feldespato, anortita, grosularia. Si se considera K_2O y CaO como móviles, Al_2O_3 , MgO y SiO_2 como perfectamente inertos y H_2O como constituyente en exceso, las reacciones entre estas minerales pueden inscribirse en un diagrama $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$.
Con el aumento del potencial químico en CaO , se observan las transformaciones : biotita - anfíbol - piroxeno y muscovita - feldespato - grosularia.

En el sentido del potencial químico en K_2O , el plan $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ es dividido en dos partes por la reacción :



El feldespato potásico sólo es estable en la parte superior del gráfico mientras que la anortita es estable con el cuarzo en la parte inferior. La parte del gráfico en la cual evoluciona el sistema determina la naturaleza de los feldespatos presentes en cada zona y las relaciones entre ellos.

La introducción de hierro en el sistema (solución sólida Fe-Mg) desplaza los equilibrios hacia valores más elevados de μ_{CaO} . Existe un valor crítico de X_{Fe} (X_{Fe}^I) función de P, T, f_{O_2} , que corresponde a una inversión en la secuencia de las reacciones en el diagrama $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$.

Esta inversión acarrea la desaparición de la zona a anfíbol en la parte superior del gráfico. La sucesión biotita - piroxeno se observa entonces en función de μ_{CaO} salvo para μ_{K_2O} débiles donde el anfíbol todavía puede aparecer.

La fugacidad en oxígeno ejerce una gran influencia en la zonación. El campo de estabilidad de los anfíboles depende mucho de su tenor en hierro y de f_{O_2} . En estas condiciones, se notará la zonación siguiente para $X_{Fe} < X_{Fe}^I$:
biotita - anfíbol - piroxeno salvo si f_{O_2} es particularmente elevado.

Para $X_{Fe} > X_{Fe}^I$, la transformación biotita - piroxeno ocurre sin que aparezca el anfíbol; la sucesión biotita - anfíbol - piroxeno puede, sin embargo, tener lugar en condiciones de bajo potencial químico en K_2O y fugacidad en oxígeno.

- Los datos termométricos de las inclusiones flúidas y la comparación con los datos experimentales sobre la estabilidad de los minerales indican que los eskarnoïdes se han formado a menos de 2.0 Kb y por lo menos a 650°C, cerca del granito. Más lejos, la temperatura podía alcanzar algo como 500°C.

El flúido contenía esencialmente agua (con NaCl, entre un 10 y un 20%).

Ningún rasgo de CO_2 ha sido descubierto ($X_{\text{CO}_2} < 0.05$). El tenor en flúor de las biotitas permite estimar el valor del $\log \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HF}}}$ a ± 4.8 .

La cantidad de los elementos en rasgo en el flúido no debía ser muy elevada. Un enriquecimiento de tierras raras ligeras y una anomalía negativa en europio han debido ocurrir.

A temperatura más baja (entre 450°C y 300°C), los minerales de la zonación primaria han podido ser alterados: prehnita, muscovita, epidota, en las zonas externas y epidota, calcita, cuarzo, idocrasa en la granato-piroxenita.

Los minerales presentes indican, como para la fase primaria, un flúido muy rico en agua ($X_{\text{CO}_2} < 0.01$).

- Los análisis de los isótopos del oxígeno (^{18}O) y del hidrógeno (D) indican la existencia, por lo menos, de tres episodios en la historia de los eskarnoïdes:

- 1) Mezcla de un flúido metamórfico con un flúido magmático y formación de flogopititas;
- 2) Un flúido magmático toma parte en la formación de los eskarnoïdes s. s.
- 3) Fase de alteración con un papel preponderante del agua meteórica. Esta se caracteriza por $\delta^{18}\text{O}$ y δD cerca de 0.

- La scheelita (CaWO_4) es bastante rara en los eskarnoïdes; en cambio, pueden ser ricos en molibdenita (MoS_2). Cuando eskarnoïdes y eskarnos coexisten a lo largo de un contacto pelita/carbonato, la scheelita se encuentra en el eskarn y no en el eskarnoïde. El contrario se observa para la molibdenita. Este fenómeno se nota en otros yacimientos. Es verosímil que este fenómeno

sea imputable a la naturaleza de los substratos : el uno rico en CaO y el otro con casi ningún CaO (<1% CaO).

No obstante, los eskarnoïdes pueden ser útiles para la búsqueda de eskarnos (llevadores de scheelita) por su gran extensión y su unión con los carbonatos (proveedores de calcio). En efecto, es posible observar eskarnoïdes a distancias importantes de los contactos graníticos (varias centenas de metros) donde los eskarnos son inexistentes.

- Las rocas a magnetita - apatita y biotita - apatita son creíblemente de origen magmático y no metasomático. Las composiciones de las biotitas, las magnetitas e ilmenitas y de las apatitas (tierras raras principalmente por estas últimas) permiten apartar el origen metasomático; además, indican que estos minerales no proceden de antiguos basaltos toleíticos transformados pero les acercan a un fenómeno magmático relacionado con el macizo granítico. Estas rocas pertenecen a la categoría de las nelsonitas y podrían haber sido formadas por un fenómeno de inmiscibilidad de líquidos.

Traducción : Anne Gillet

C H A P I T R E 1

INTRODUCTION

1.1. DEFINITIONS

Les termes désignant les roches formées par métasomatisme sont nombreux (voir par exemple Phan, 1969 ; Zharikov, 1970 ; Burt, 1977, ...). Le plus utilisé est certainement le mot "*skarn*". Celui-ci désignait anciennement la gangue silicatée du minerai à magnétite en Suède ; actuellement, il englobe l'ensemble des silicates calciques d'origine métasomatique sans préjuger de la fertilité ou stérilité du gisement. L'utilisation de ce mot dans la littérature fait le plus souvent référence à des transformations de carbonates (calcaires et dolomies) ou de roches riches en carbonates (Einaudi and Burt, 1982).

Le mot "*skarnoïde*" fut introduit pour la première fois par Korzhinskii pour décrire des "roches à silicates calciques à grains fins formées dans des séquences de carbonates impurs" (Korzhinskii, 1948 in Burt, 1982). De nombreux auteurs utilisent ce terme pour désigner des roches provenant de la recristallisation de carbonates impurs sans apport notable. Elles ressemblent plus aux skarns qu'aux cornéennes calciques mais si les minéraux sont identiques à ceux des skarns, leur distribution est marquée par la répartition des éléments dans la roche originelle (Rudnik, 1961 in Phan, 1969 ; Watanabe, 1958).

Dans les ensembles formés par alternance de lits schisteux et calcaireux, les skarnoïdes peuvent se former par simple diffusion inter lits dans le cadre d'un métamorphisme : c'est le phénomène de "*différenciation métamorphique*" suivant Orville (1969) et la formation des "*calc-silicate bands*" de Vidale (1969, 1973). Ce type de roche n'atteint pas de grandes dimensions et les zonations observées ne dépassent guère quelques centimètres.

Par opposition aux substrats carbonatés, de nombreux auteurs utilisent le terme "*endoskarn*" pour les skarns formés sur des roches alumineuses comprenant par là aussi bien les roches intrusives que les schistes. Ces roches sont aussi parfois appelées "skarns silicatés" (Einaudi and Burt, 1982).

Récemment, Dick et Hodgson (1982) ont étudié des transformations métasomatiques de grandes dimensions dans des roches pélitiques qu'ils ont appelées "*calc-silicate hornfels*".

Dans la suite de ce travail, on utilisera le terme "*skarnoïde*" pour désigner des roches formées par transfert de matière à partir d'une solution fluide (percolation et/ou diffusion) dans une roche alumino-silicatée. Cette roche peut être très pauvre en calcium (schiste, cornéenne pélitique) ou très riche (cornéenne à silicates calciques). Elle présente un rubanement hérité d'un litage sédimentaire. Les minéraux sont en partie des silicates calciques identiques à ceux des skarns. Le grain est généralement très fin et l'aspect de la roche assez semblable aux cornéennes à silicates calciques avec lesquelles elle peut être facilement confondue. En outre, une succession de zones minéralogiquement différentes et sécantes sur les plans de stratification est observée le plus souvent.

Les cornéennes à silicates calciques (CASC) seront des roches riches en CaO, dont les minéraux sont semblables à ceux des skarns, mais formées par métamorphisme isochimique d'un sédiment composite type marne. Ces roches peuvent également être transformées en skarnoïde (c'est le cas, par exemple, de la mine de Salau (Ariège, France) (Soler, 1977).

Le terme "*endoskarn*" sera limité aux skarns formés sur des roches intrusives.

1.2. ETUDES PRECEDENTES

C'est en 1909 que fut signalée pour la première fois la présence de molybdénite sur le versant espagnol de Costabonne par Font y Sague (Guitard et Laffitte, 1958).

Les skarns et la présence de scheelite furent découverts au début des années '50 par G. Guitard (Destombes, Guitard et Lougnon, 1951 ; Guitard, 1951) dans le cadre d'une prospection systématique des granitoïdes pyrénéens pour la recherche du tungstène entreprise par le Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières (BRGGM).

Dans les années qui suivirent, le BRGGM réalisa une prospection détaillée du gisement de Costabonne (côté français) : de nombreux sondages et plusieurs kilomètres de galeries (dont certaines sont encore accessibles) furent conduits (Deremetz et Guitard, 1956, 1957 ; Guitard, 1955). Les réserves connues en tungstène, estimées à 2 500 tonnes de WO_3 dans un minerai à 0,35 % (Deremetz et Guitard, 1957) étant trop faibles, l'exploration du site fut abandonnée.

En 1958, Guitard et Laffitte publièrent une étude complète du gisement dans laquelle ils détaillèrent les divers types de roches représentées.

Dans le cadre de contrats financés par les Communautés Européennes, l'étude de ces roches fut reprise ces dernières années. Une étude des skarns développés dans un encaissant dolomitique fut menée

récemment (Guy, 1979). Dans celle-ci, l'auteur précisa la zonalité de ces skarns et les réactions métasomatiques qui y jouèrent.

A l'heure actuelle, deux études sont en cours : l'une concerne l'étude des marbres à brucite et des minéralisations en borates associées (Dubru), l'autre celle de la répartition des éléments en trace dans les skarns (Le Guyader).

1.3. CADRE GEOLOGIQUE

Le pic de Costabonne (2 465 m) se situe à cheval sur la frontière franco-espagnole dans les Pyrénées orientales, à mi-chemin entre la principauté d'Andorre et la mer méditerranéenne, à l'extrémité ouest de la vallée du Tech.

Le gîte de Costabonne s'étale sur les flancs sud et est du pic depuis 1 700 m d'altitude jusqu'au sommet.

1.3.1. *GEOLOGIE REGIONALE* (Cavet, 1957, 1958 ; Guitard, 1970)

Le gisement des skarns et skarnoïdes de Costabonne appartient au bord sud du massif du Canigou dans la zone axiale des Pyrénées (fig. 1.1.). Ce massif est constitué de deux séries lithostratigraphiques : des gneiss à la base et une couverture paléozoïque au-dessus, toutes deux plissées lors de l'orogénèse hercynienne (Guitard, 1970).

Les gneiss forment le coeur du massif ; il s'agit le plus souvent d'ortho-gneiss dérivant de granitescalo-alcalins précambriens.

Dans l'enveloppe paléozoïque, on trouve des terrains s'étageant depuis le cambrien jusqu'au dinantien.

La base du paléozoïque (azoïque) est représentée par la série de Canaveilles réputée du cambrien et (?) de l'ordovicien inférieur (Fontboté, 1949 ; Cavet, 1957). Il s'agit d'une série essentiellement schisteuse contenant de fines intercalations de grès et quartzites et des niveaux plus importants de calcaires et dolomies. A l'est de Costabonne, on dénombre (Cavet, 1957, 1958) quatre niveaux importants de marbres. On trouve enfin des passées lenticulaires (dont l'épaisseur peut atteindre 300 m) de "gneiss granulés" correspondant à des niveaux d'origine volcano-sédimentaire (Guitard et Laffitte, 1956).

Cette série a été affectée par un métamorphisme régional. Guitard (1970) a défini cinq grandes zones : zone de la chlorite, de la biotite, de la cordiérite, de l'andalousite et de la sillimanite (les zones de la cordiérite et de l'andalousite pouvant être confondues). Tous les isogrades sont moulés autour du coeur gneissique précambrien illustrant bien le phénomène de "*l'effet de socle*" (Fonteillès et Guitard, 1968).

Postérieurement à la phase majeure de cette orogénèse hercynienne, plusieurs massifs granitiques se sont mis en place et, parmi eux, le granite de Costabonne. Ces granitoïdes sont classés suivant le domaine métamorphique dans lequel leur sommet affleure (Autran et al., 1970) :

- *Les granitoïdes supérieurs* ont leur sommet dans l'épizone, tels les granites de Saint Laurent et de Batère (voir carte n° 1 1/25000). Ils sont généralement circonscrits et développent une auréole de métamorphisme de contact surimposée au métamorphisme régional. Ce sont des granitoïdes calco-alcalins à hornblende et/ou biotite
- *Les granitoïdes intermédiaires* sont de petites dimensions, non circonscrits, à bords diffus. La muscovite y est abondante. Leur sommet affleure dans la mésozone.
- *Les granitoïdes inférieurs* ont leur sommet dans la catazone (granite d'Ansignan).

1.3.2. *LE GRANITE DE COSTABONNE* (Autran et al., 1970)

Le granite de Costabonne constitue un cas à part. D'après sa position, il devrait appartenir au groupe des granitoïdes intermédiaires mais sa composition chimique et certains caractères morphologiques obligent à le rapprocher des granitoïdes supérieurs.

Il affleure presque totalement dans les gneiss du Canigou sauf dans la zone du pic de Costabonne où il est en contact avec la base de la série de Canaveilles. C'est un granite parfaitement circonscrit ; il affleure sans déranger la schistosité de l'encaissant excepté sur une distance de 1 à 2 m du contact.

Sa composition est celle d'un granite calco-alcalin à biotite , on y trouve du quartz, de l'oligoclase parfois zoné à coeur andésitique, du feldspath potassique et de la biotite. La muscovite, lorsqu'elle est présente, est toujours d'origine deutérique.

1.3.3. *LE SITE DE COSTABONNE*

Le site des skarns de Costabonne s'étale sur les flancs sud (espagnol) et est (français) du pic où le granite entre en contact avec les marbres et les schistes de la série de Canaveilles. A cet endroit, une auréole de métamorphisme de contact a pu se mettre en place et les phénomènes métasomatiques ont connu une grande ampleur.

Le granite est en contact avec la base de la série de Canaveilles constituée par une alternance de marbres (dolomitiques et calcaires) et de schistes. Quelques petits bancs de gneiss à silicates calciques et de gneiss

granulés (d'origine volcano-sédimentaire) sont également visibles (voir carte n° 2, 1/5000). Ce faisceau correspond au premier horizon de marbre de la série de Canaveilles (elle en contient quatre) dit "marbre de base" ; il repose ici directement sur le socle gneissique, par un contact vraisemblablement anormal.

Les alternances des marbres et des schistes ne sont pas uniquement d'origine sédimentaire, mais aussi d'origine tectonique. De nombreux plis isoclinaux d'axes Est-Ouest replient les couches sur elles-mêmes. Ces plis sont de toutes dimensions : de quelques millimètres à plusieurs mètres.

Quatre phases principales de plissement ont été identifiées :

- 1) Schistosité précoce selon laquelle s'individualisent des yeux de quartz dans les micaschistes
- 2) Plis isoclinaux d'axe E-O horizontal et schistosité fine à faible plongement sud (30°)
- 3) Plis d'axe est isoclinaux
- 4) Grands plis décamétriques en chevrons d'axe E-O à plan axial subvertical ou fortement incliné vers le nord

Ces conclusions semblent s'accorder avec les résultats des travaux effectués plus à l'ouest par Fontboté (comm. pers. 1981) et Santanach Prat (1972, 1973).

Les skarns et skarnoïdes se développent à proximité du granite dans ces roches. Ils sont particulièrement bien développés sur le flanc sud-est du pic, côté français, qui constitue le gisement de Costabonne proprement dit (voir carte n° 3 1/1000).

Une étude générale du gisement a été menée pendant les années '50 par Guitard et Laffitte (1958) dans laquelle ces auteurs ont mis en évidence les principaux centres d'intérêt montrés par ce gisement. Ces travaux étaient axés principalement sur la recherche des minéralisations en tungstène et

permettaient de distinguer quatre phases principales (Guitard et Laffitte, 1958) :

- 1) Mise en place du granite post-tectonique de Costabonne accompagné par un métamorphisme de contact
- 2) Venue métasomatique principale (Si, Al, Fe, W) responsable de la formation de skarns aux dépens de dolomies et d'endoskarns dans le granite
- 3) Venue métasomatique tardive avec hydroxylation des minéraux des skarns (Si, OH, sulfures)
- 4) Naissance de filons de quartz recoupant l'ensemble (Si, Cu).

Guitard et Laffitte mettaient en outre en évidence des marbres à brucite contenant divers minéraux du bore (ludwigite, szaibelyite, ...). On a montré depuis (Dubru, 1980) que ces marbres dérivait d'anciens marbres à périclase "brucitisés".

Les skarns développés dans la dolomie ont également fait l'objet d'une étude détaillée (Guy, 1979) dans laquelle l'auteur met en évidence la zonalité suivante :

grenat / salite / diopside / $\begin{matrix} \text{forstérite} \\ \text{calcite} \end{matrix}$ / dolomie

Ces skarns forment des masses assez importantes et se développent le plus souvent au contact des cornéennes pélitiques et des marbres. Symétriquement par rapport à ce contact, on observe généralement un skarn du côté du marbre et un skarnoïde du côté de la roche pélitique.

Il existe également de petits skarns développés dans des calcaires avec la zonation: grenat / pyroxène / wollastonite / calcaire.

Bien qu'ils représentent la majorité des roches affleurant à Costabonne, les skarnoïdes n'avaient jamais fait l'objet d'une étude détaillée. Leur aspect extérieur les faisant ressembler à des cornéennes à silicates-calciques (CASC), ils avaient été considérés comme le produit de transformation par métamorphisme de niveaux marneux (Guitard, 1970 et Guitard in Jaffrezo, 1977).

1.4. OBJET ET PLAN DU TRAVAIL

Ce travail a été proposé par Mr. Fonteilles, dans le cadre d'un programme de collaboration entre le Laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (France) et le Laboratoire de Minéralogie et Géologie Appliquée de l'Université de Louvain.

Il s'agissait de faire la part, parmi l'ensemble des roches à silicates-calciques de Costabonne, des véritables cornéennes et des skarnoïdes, d'effectuer ensuite une étude approfondie de ces skarnoïdes du point de vue de leurs caractéristiques lithologiques, de celui du mécanisme de leur mise en place ainsi que de leur relation avec le piégeage du tungstène. A Salau (Ariège), en effet, l'essentiel de la minéralisation en scheelite est lié aux skarnoïdes alors qu'à Costabonne, ils sont pratiquement stériles.

Dans ce but, différents axes ont été suivis :

- L'étude pétrographique (Chap. 3) et pétrochimique des skarnoïdes (chap. 4 et 5) doit mettre en lumière le rôle des transferts de matière (apports et/ou départs) dans leur formation ou, autrement dit, de faire la part des phénomènes métasomatiques et des phénomènes purement métamorphiques (isochimiques). On utilisera une méthode strictement comparative basée sur

les bilans chimiques (Chap. 5). Les termes de comparaisons étant, d'une part, les skarnoïdes et, d'autre part, les roches métamorphiques de la base de la série de Canaveilles qui servent de support litho-stratigraphique à ces skarnoïdes. La géochimie et la pétrographie de ces roches sont exposées dans le chapitre 2.

- L'étude des échantillons (Chap. 3) permettra de définir les stades successifs de l'évolution des skarnoïdes et de mettre en exergue les réactions fondamentales qui les séparent (Chap. 6). On pourra alors tenter de définir quelques paramètres physico-chimiques du fluide ayant participé à leur mise en place (Chap. 9).

- On mènera une réflexion théorique sur leur mode de formation par l'analyse paragénétique, soutenue par des calculs thermodynamiques et des concepts géométriques de Schreinemakers (Chap. 6).

- On tentera enfin d'apprécier l'influence de l'encaissant sur le piégeage du tungstène en comparant la situation de la minéralisation dans les colonnes métasomatiques des skarns de Costabonne et des skarnoïdes de Salau (Chap. 10).

C H A P I T R E 2

GÉOCHIMIE ET MÉTAMORPHISME DES ROCHES PÉLITIQUES

2.0. INTRODUCTION

Autour du pic de Costabonne, les roches pélitiques sont représentées par des micaschistes de la zone de la chlorite et de la biotite pour les roches du métamorphisme régional.

Dans le cadre du métamorphisme de contact, ce sont des cornéennes à cordiérite - biotite, cordiérite-andalousite, biotite - muscovite et cordiérite - feldspath potassique.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'ensemble des roches pélitiques métamorphiques sans séparer clairement le métamorphisme de contact du métamorphisme régional car il est très difficile de dire où s'arrêtent les effets de l'un et où commencent ceux de l'autre. A Costabonne, ils se sont produits dans des conditions de pression et de température partiellement identiques, de sorte que certaines paragneises peuvent être apparues aussi bien par métamorphisme de contact que régional.

Il est possible que ces deux événements soient synchrones (G. Guitard, M. Fontailles, comm. pers.). On sait en effet que la succession des facies métamorphiques développés dans les auréoles de granites syncinématiques est souvent identique à celle du métamorphisme régional dans la même région. (Miyashiro, 1961, 1973).

Un autre fait qui complique l'étude de ces micaschistes est la grande extension des skarnoïdes dans l'auréole de métamorphisme de contact qui va oblitérer une grande partie des phénomènes métamorphiques et spécialement à proximité du granite où des associations possibles, telles que sillimanite - feldspath potassique ne sont pas observables.

2.1. GEOCHIMIE DE LA SERIE SEDIMENTAIRE

24 échantillons de micaschistes (voir tableau 2.1.) et cornéennes péli-
tiques ont été analysés ; ils se répartissent suivant les différents domaines
métamorphiques, jusqu'à une distance d'environ 2 000 m du granite.
Etant donné le nombre relativement restreint de résultats dont nous disposons,
une analyse géochimique exhaustive sort du cadre de ce travail.
Il est néanmoins possible de mettre en évidence quelques caractères qui
montrent que toutes ces roches appartiennent à une même famille dans laquelle
se développent les skarnoïdes.

2.1.1. *NATURE DES ROCHES GRESO-PELITIQUES A COSTABONNE*

Les micaschistes sont composés d'un mélange en proportions variables
de minéraux phylliteux et quartzo-feldspathiques. Certaines roches contiennent
presque exclusivement des micas (CA 7909) et d'autres peuvent avoir une
fraction quartzo-feldspathique très importante (CB 8105) (voir cartes
n° 1 et 2).

Les minéraux sont quartz, feldspath, muscovite, biotite, chlorite,
cordiérite et andalousite. Aucun feldspath potassique détritique n'a été observé.
Le quartz et le plagioclase forment le plus souvent une mosaïque de petits
grains (0,1 mm de long) arrondis et allongés parallèlement à la schistosité :
le plagioclase n'est jamais maclé.

Parfois, dans les échantillons les plus quartzo-feldspathiques, on peut observer des grains de plagioclase à texture détritique de plus grande taille (plus de 1 mm) et montrant des macles polysynthétiques.

Les échantillons CBA 7910 et CBA 7909, composés de grains anguleux (de 1 cm ou plus) monocristallins ou polycristallins de plagioclase (albite - oligoclase) sont des représentants de ces "gneiss granulés" dérivant de tuffs plus ou moins remaniés (Guitard, 1970). Des roches de ce type sont fréquemment intercalées parmi les micaschistes à proximité de Costabonne.

2.1.2. CLASSIFICATION DES ROCHES GRESO-PELITIQUES

Elles sont classées en cinq grandes catégories, se distinguant principalement suivant les rapports entre les phyllites et la partie quartzo-feldspathique et, dans cette dernière, suivant les proportions de quartz, plagioclase et K-feldspath.

Ce sont (Pettijohn, 1957, 1972 - Fonteilles, 1976) :

- | | | |
|------------------|--|---|
| 1. Quartzite | quartz > 95 % | $\text{SiO}_2 > 95 \%$ |
| 2. Grès lithique | roche riche en quartz et en argile
avec un peu de feldspath | $\text{SiO}_2 > 75 \%$
$\text{MgO} < 1 \%$
$\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO}$ faibles
$\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$
* sat. $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 50 \%$ |
| 3. Arkose | riche en feldspath surtout
potassique | $\text{SiO}_2 > 70 \%$
$\text{Al}_2\text{O}_3 < 14 \%$
$\text{MgO} < 0,75 \%$
$\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$
* sat. $\text{Al}_2\text{O}_3 > 66 \%$ |

* saturation en alumine (voir 2.1.4.)

4. Grauwacke	matrice pélitique importante avec proportion notable de plagioclases	$\text{SiO}_2 < 77 \%$ $\text{CaO} \geq 0,5 \%$ $\text{Na}_2\text{O} > \text{K}_2\text{O}$ * sat. $\text{Al}_2\text{O}_3 < 70 \%$
5. Shale	Grains fins constitués d'argiles	$40 < \text{SiO}_2 < 70 \%$ $13,5 < \text{Al}_2\text{O}_3 < 31,5 \%$ $\text{K}_2\text{O} > \text{Na}_2\text{O}$

2.1.3. CHIMISME

2.1.3.1. Diagrammes $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2, / \text{Fe}_2\text{O}_3, / \text{TiO}_2, / \text{K}_2\text{O}$

Dans ces diagrammes (fig. 2.1. à 2.4.), les analyses se placent en gros dans un seul domaine. On observe une corrélation positive pour $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{O}$ et une négative pour SiO_2 . Cela rend compte du mélange gréso-pélitique. Les termes les plus alumineux sont les plus phylliteux et inversement. Ces corrélations laissent supposer qu'il existe une seule population résultant de la dilution d'un pôle pélitique (fig. 2.1.) par une charge quartzo-feldspathique (c'est-à-dire une seule famille sédimentaire).

L'analyse CA 7709 représente pratiquement le pôle pélitique pur (+ 30 % Al_2O_3). Il existe une lacune de composition dans l'échantillonnage (et dans la réalité ?) entre ce pôle et l'ensemble des micaschistes représentés, ceux-ci s'étalant entre 23 % et 10 % Al_2O_3 .

Le pôle quartzo-feldspathique pur ne figuré pas parmi les échantillons utilisés. Sa nature est plus difficilement discernable : il pourrait être grauwacke, arkose, ... Les diagrammes ci-dessous permettent de mieux apprécier la nature de ce pôle.

* saturation en alumine (voir 2.1.4.)

2.1.3.2. *Diagramme $Na_2O + \frac{31}{47} K_2O / Al_2O_3$* (M. Fonteilles, 1976) (fig. 2.5.)

Ce diagramme permet de préciser l'abondance des feldspaths par rapport aux argiles par la notion de saturation en alumine (pourvu que la roche contienne peu de CaO).

Si toute l'alumine est dans les feldspaths, la saturation en alumine est dite de 100 % ; si elle est dans les phyllites (de composition muscovitique), la saturation est de 33 %. Une saturation inférieure correspond à des argiles plus pauvres en alcalins.

Les grès lithiques se situent à un niveau de saturation de 50 à 25 %. Les grauwackes sont situés dans le même domaine mais se distinguent par une plus haute teneur en MgO (>1 %). Les arkoses ont des domaines de saturation compris entre 66 et 100 %. M. Fonteilles (1976) note deux groupes d'arkoses ; le premier, commun, avec 70 % de saturation et le second, hyperfeldspathique, atteint 100 %.

Notre analyse CA 7909 (figure 2.5.) atteint presque 25 % de saturation. Cela implique que pratiquement tout l'aluminium est contenu dans des phyllites (absence de feldspath) et que ces phyllites sont pauvres en alcalins (illite, chlorite ou kaolinite) (fig. 2.9.). Les autres échantillons se répartissent entre les domaines des shales et des grauwackes. Une analyse - SB 7902 - atteint le domaine des arkoses. Cet échantillon ne peut pourtant pas être considéré comme une arkose car son rapport K_2O/Na_2O est inférieur à 1 (M. Perrin, comm. pers.). On note également l'absence de K-feldspath dans la roche.

Certains échantillons tombant dans le domaine des grauwackes ne peuvent pas non plus être considérés comme tels. L'exemple le plus évident étant CBA 7910 dont l'origine volcano-sédimentaire a été reconnue (voir 2.1.1.). SB 7912, CB 8105, CB 8058, CBA 7903 et LP 7908 ont un rapport K_2O / Na_2O

plus grand que 1 qui oblige à les ôter de la population des grauwackes (M. Perrin, comm. pers.).

En définitive, seul CB 8159 peut être considéré comme un vrai grauwacke.

Parmi les échantillons tombant dans le domaine des shales, seul SB 7920 doit être retiré au vu de sa teneur en Na_2O ($\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} < 1$). Les autres ont des analyses qui correspondent bien à des shales.

Dans ces conditions, le pôle quartzo-feldspathique mélangé aux shales ne peut être ni une arkose ni un grauwacke. Et la composition des roches est difficilement explicable par un simple mélange bipolaire.

2.1.3.3. Diagrammes $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O}$ et $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ (fig. 2.6., 2.7.)

Les rapports entre K_2O et Na_2O permettent de séparer nettement deux populations : l'une a un rapport $\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} > 1$ et l'autre < 1 (2.6.).

La première population reprend l'ensemble des shales et une partie des roches du domaine des grauwackes (fig. 2.5.) et dont la composition ne correspond pas à un grauwacke. Une nette corrélation inverse $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$ est visible. Dans le second groupe, on trouve des roches qui ne sont pas des shales (SB 7920) ni des grauwackes (SB 7902, par exemple) et la roche volcano-sédimentaire CBA 7910. Elles montrent une corrélation positive $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}$.

A la figure 2.7., la population 2 forme un bon alignement ($\text{K}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{O} = 0,8$) sur une droite passant par le pôle SiO_2 . Les deux populations s'étirent depuis le pôle SiO_2 dans deux directions différentes. Les échantillons les plus phylliteux (SB 7920 et CA 7909) étant les plus éloignés de ce pôle.

On a donc deux groupes séparés, l'un marqué par une roche volcano-sédimentaire et l'autre par un shale (fig. 2.6.), dilués l'un et l'autre par un matériel quartzique (fig. 2.7.).

2.1.3.4. Diagramme $K_2O / Na_2O / CaO$ (fig. 2.8.)

Ce type de diagramme permet d'apprécier la proportion de carbonate dans le sédiment. Les roches appartenant à une même famille constituée par un mélange en proportion variable d'une argile et d'un plagioclase (série shale - grauwacke ou shale - grès lithique) se pointent selon une droite partant du pôle K_2O et recoupant la droite $CaO - Na_2O$ en un point qui correspond au titre du plagioclase. La droite aboutissant à proximité du pôle K_2O indique que les argiles contenaient peu de Na_2O . Dans le cas contraire, elle aurait abouti en un point situé sur l'axe $Na_2O - K_2O$ (M. Demange, 1982).

L'échantillon CA7909 constitué presque exclusivement d'argile se situe à une extrémité de la droite près du pôle K_2O (pôle pélitique). A l'opposé, on retrouve les roches les plus quartzo-feldspathiques et notamment la roche volcano-sédimentaire (CBA 7910).

On retrouve donc à nouveau les deux populations shale et volcano-sédimentaire diluées cette fois par des carbonates. Apparemment, ce sont les termes les plus quartzo-feldspathiques qui s'enrichissent le plus en carbonates.

On remarque que certains échantillons s'alignent particulièrement bien en direction du pôle CaO ; cela pourrait provenir de l'existence de rythmes sédimentaires.

2.1.4. *CONCLUSIONS*

Les figures 2.1. à 2.4. montrent que les micaschistes analysés appartiennent à un même ensemble sédimentaire qui correspond assez bien aux mica-schistes de la série de Canaveilles analysés par G. Guitard (1970).

On a vu ensuite que cette population de roches pélitiques dérivait d'un mélange marqué par un shale, une roche volcano-sédimentaire et un pôle quartzeux (fig. 2.5. à 2.8.). A la figure 2.5., nous avons reporté une analyse d'un tuff et d'un grès (Pettijohn, 1957, 1972). Ces deux roches forment avec la pélite CA 799 un triangle à l'intérieur duquel toutes les autres analyses s'inscrivent. Il est donc possible que les micaschistes de Costabonne résultent de ce mélange tuff - grès - shale.

Enfin, on observe (fig. 2.8.) que les termes les plus quartzo-feldspathiques peuvent contenir le plus de carbonates et, peut-être, former des rythmes sédimentaires.

2.2. METAMORPHISME

2.2.1. *DESCRIPTION MINÉRALOGIQUE DES MICASCHISTES ET CORNÉENNES PÉLITIQUES*

Au sud de Costabonne, le degré de métamorphisme augmente du sud vers le nord. A environ 2 km, les micaschistes appartiennent à la zone de la chlorite (métamorphisme régional). A 1 500 m, la biotite commence à apparaître sporadiquement : on entre dans la zone de la biotite.

A environ 1 000 m au sud du pic, le métamorphisme de contact prend le relais et divers types de cornéennes pélitiques apparaissent : cornéennes à cordiërite - biotite, à cordiërite - andalousite, à biotite - muscovite et cordiërite - feldspath potassique.

Plus le granite est proche, plus la roche prend une allure de cornéenne : la schistosité se marque de moins en moins, la roche devient très résistante au marteau et la cassure devient conchoïdale.

2.2.1.1. Micaschistes à chlorite et à chlorite - biotite

Ces minéraux principaux sont :

- (p. ex. SB 7907) quartz-plagioclase-muscovite-chlorite (zone à chlorite)
 (p.ex. SB 7918) quartz-plagioclase-muscovite-chlorite-biotite (zone à biotite)

La muscovite est généralement phengitique (analyses P9 à P56) avec 1 % de MgO et entre 1,5 et 2,0 % FeO. Le nombre d'atome de Si par unité formulaire (basée sur 24 O,0H) varie de 6,16 à 6,19. La chlorite est assez ferrifère (P14-P18) : $X_{Fe} = 0,55$ à 0,67.

Elle se place à la limite des ripidolites-pycnochlorites-brunsvigites suivant la nomenclature de Hey (1954).

Les plagioclases ne sont pas très abondants ; nous n'avons pu en analyser qu'un seul (P12) qui est une albite (Ab 97 %). Ceci va dans le sens des observations de G. Guitard (1970) qui signale que dans la zone de la chlorite et dans la partie supérieure de la zone de la biotite, les plagioclases sont toujours des albites. La biotite croît aux dépens des chlorites et muscovites.

Les minéraux accessoires sont : ilménite - épidote - zircon - tourmaline - apatite.

Les épidotes que nous avons analysées sont des allanites (P15-P16) contenant jusqu'à 25 % de terres rares, lanthane et cérium pour l'essentiel.

La tourmaline forme des petits cristaux arrondis ou prismatiques. Localement, elle peut devenir très abondante (p.ex. : LP 7912). Ailleurs, elle peut former de véritables poëciloblastes. Les cristaux peuvent être zonés : centre bleu constitué par la variété ferrifère shorlite ($X_{\text{Fe}} = 0,71$, P10) et la périphérie jaune-vert de la variété magnésienne dravite ($X_{\text{Fe}} = 0,38$; P10,P8).

2.2.1.2. Micaschistes à cordiërite - biotite

(Par exemple : LP 8209, LP 8210, CB 8202).

Macroscopiquement, la roche a un grain assez fin. La schistosité est encore nettement visible ; les porphyroblastes de cordiërite se trahissent par l'apparition de taches grises. Celles-ci peuvent atteindre plusieurs millimètres de diamètre.

Les minéraux principaux sont le quartz, le plagioclase, la muscovite, la chlorite, la biotite et la cordiërite. La cordiërite est poëcilitique et fréquemment altérée en un matériel microcristallin phylliteux (pinnite). Elle est toujours associée à la biotite et ces deux minéraux croissent sur la chlorite et la muscovite.

Dans certains échantillons, ces deux derniers minéraux subsistent à côté de la cordiërite, dans l'autre, on observe à leur place un développement important de biotite (sans cordiërite).

2.2.1.3. Cornéennes à muscovite - biotite

(Par exemple : CB 8146, CB 8105)

Dans ces cornéennes, la cristallisation de la biotite est beaucoup plus importante que dans les micaschistes à chlorite - biotite. La biotite forme de grandes lamelles (x x 0,1 mm) sans orientation préférentielle.

La chlorite disparaît presque complètement ; elle ne subsiste que comme minéral accessoire ou de rétro-morphose.

On trouve essentiellement quatre minéraux : quartz - plagioclase - muscovite - biotite (+ accessoires).

Dans l'échantillon CB 8146, les biotites ont des rapports Fe/Fe + Mg variant de 0,48 à 0,60 (P65 à P68) avec des teneurs en TiO_2 assez élevées : de 2.0 à 2.5 % TiO_2 . Les muscovites restent phengitiques : FeO + MgO = 3 % et Si = 6.28 (P63 à P69).

La plupart de ces roches ont une texture typique de cornéenne ; la chlorite en est pratiquement absente.

2.2.1.4. Roches à cordiérite - andalousite

(Par exemple : CA7909 et SL 8204)

Les roches de ce type sont assez fréquentes dans le métamorphisme régional des Pyrénées orientales (G. Guitard, 1970). A Costabonne, dans le cadre du métamorphisme de contact, elles ne forment jamais de grandes masses et apparaissent sporadiquement.

Les deux échantillons qui ont été examinés en lame mince montrent une roche très pélitique ($> 30\%$ Al_2O_3), le quartz et le plagioclase sont assez rares. Les minéraux les plus abondants sont muscovite - andalousite - cordiérite et biotite plus, parfois, chlorite.

La cordiérite forme des porphyroblastes de quelques millimètres de diamètre tandis que l'andalousite est en baguettes pouvant atteindre un centimètre et plus.

L'andalousite se place souvent sur ou au contact de la cordi rite ; elle est entourée d'un enchevêtrement de lamelles de biotites d'orientation quelconque (fig. 2.10.). Elle peut aussi, mais toujours accompagnée de biotite, se trouver dans la masse de la roche. Celle-ci est constituée de fines lamelles de muscovite, biotite (+ chlorite) orientées suivant la schistosité.

L'andalousite et la biotite sont associées et se développent ensemble soit aux dépens de la cordi rite, soit à partir de la muscovite et de la chlorite (G. Guitard, comm. pers.).

2.2.1.5. Cornéenne   cordi rite - feldspath potassique

Cette association n'existe qu'à proximité du granite (p. ex. : CB 8141 - CB 8114, ...). Mis à part les porphyroblastes de cordi rite bien visibles à l'oeil nu, le grain est très fin, la roche très dure et la schistosité ne se marque plus. Du fait de la proximité du granite, les transformations métasomatiques sont importantes (et il est difficile d'observer ce type de cornéenne dans un état non altéré).

Outre la cordi rite, on y trouve du quartz, du plagioclase, de la muscovite et de la biotite, plus les minéraux accessoires d j   cités.

La cordi rite a une composition très stable $X_{Fe} = 0,4$ et $MnO = 0,2 \%$ (P2,01,02,04). Elle forme des poeciloblastes de grande taille (jusqu'à plus de 1 mm) où les auréoles pléochroïques jaunes des zircons sont fréquentes. Lorsqu'elle englobe du quartz, on trouve quasi systématiquement une fine couronne (de quelques micromètres) de réaction d'un matériel phylliteux, microcristallin. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène de r tromorphose. Par contre, lorsqu'elle est au contact du feldspath potassique, aucune réaction n'est visible, et cela même lorsqu'il s'agit du K-feldspath produit par métasomatose.

La muscovite, que l'on retrouve intacte hors des porphyroblastes de cordiérite, est beaucoup moins phengitique que précédemment : $\text{FeO} + \text{MgO} = 1,6 \%$ et $\text{Si} = 6,05$ et $6,02$ (05-06). La biotite se rencontre associée à la muscovite ou en inclusion dans la cordiérite. Elle est assez titanifère : de $2,6$ à $3,6 \%$ TiO_2 (03, 06, 010, P1, P3).

Les plagioclases n'ont pu être analysés ; cependant, si on se réfère aux travaux de G. Guitard (1970), on peut envisager une teneur en anorthite de 20 à 40% .

2.2.1.6. Cornéennes calciques (CB 7909, CB 8036, ...)

Ces roches calciques résultent du métamorphisme de calcaires ou dolomies impurs et de schistes marneux. Elles sont appelées "gneiss à silicates calciques" (GASC) ou "cornéennes à silicates calciques" (CASC). Elles sont très souvent coincées entre les carbonates (dolomies ou calcaires) et les micaschistes, formant des bancs lenticulaires d'épaisseur décimétrique ou plus rarement métrique.

Les principaux minéraux sont : trémolite, phlogopite, clinocllore, diopside, quartz, clinozoïsite, plagioclase. On peut aussi y trouver de l'idocrase, du grossulaire et du microcline. Tous ces minéraux ne sont pas stables ensemble.

Les minéraux ferromagnésiens ont souvent un rapport Fe/Mg très faible et les plagioclases sont plutôt calciques ($\text{An} > 50$).

Au niveau de Costabonne, ces roches sont peu observables car, vu leur position, elles se trouvent souvent reprises dans les grenatites des skarns et skarnoïdes. Anciennement, l'ensemble des skarnoïdes (excepté les grenatites) avait été considéré comme des gneiss à silicates calciques à cause de leur aspect extérieur assez semblable.

2.2.2. REACTIONS ET FACIES METAMORPHIQUES

2.2.2.1. Réactions métamorphiques

Les facies métamorphiques représentent la succession des transformations qui se produisent dans les roches pélitiques au cours du métamorphisme progressif. Ces transformations se produisent de façon isochimique et répondent aux variations des facteurs externes : pression, température et potentiel chimique de l'eau.

A Costabonne, du sud vers le nord, six ensembles de minéraux ont été observés en plus du quartz et du plagioclase :

- 1° Muscovite (phengite) + chlorite
- 2° Muscovite (phengite) + chlorite + biotite
- 3° Muscovite (phengite) + chlorite + cordiérite + biotite.
- 4° Muscovite + biotite
- 5° Muscovite (+ chlorite) + cordiérite + andalousite + biotite
- 6° Muscovite + biotite + cordiérite + feldspath potassique.

Tous ces minéraux ne sont pas stables ensemble; au contraire, de nettes textures de remplacement s'observent.

En 2° et 4°, la biotite croît aux dépens de la chlorite et des micas blancs :
 $\text{muscovite (1) + chlorite} = \text{muscovite (2) + biotite}$. En 3°, les porphyroblastes de cordiérite grandissent en remplaçant la muscovite et la chlorite mais semblent stables avec la biotite :
 $\text{muscovite + chlorite} = \text{cordiérite + biotite}$.

En 5°, la cordiérite se développe dans la chlorite et la muscovite mais elle est elle-même remplacée par l'andalousite ; celle-ci est accompagnée de biotite. L'association andalousite - biotite peut aussi apparaître dans la masse de la roche (muscovite + chlorite) sans cordiérite.

En 6°, la cordiérite est stable avec le feldspath potassique mais remplace la muscovite et la biotite.

2.2.2.2. Remarques à propos de l'équilibre dans le métamorphisme

L'analyse du métamorphisme suivant la théorie des facies suppose que l'équilibre chimique est atteint partout dans le domaine considéré. Dans ce cas, toutes les phases présentes dans le système sont en équilibre. On constate pourtant dans le métamorphisme que l'équilibre n'est pas réalisé et que des associations théoriquement incompatibles s'observent comme, par exemple corindon+ quartz dans le métamorphisme de contact.

De ces phénomènes de déséquilibre, M. Fonteilles (1965, 1968) tire les conclusions suivantes :

- L'équilibre ne présente qu'une tendance dans le métamorphisme et le déséquilibre est généralement plus marqué dans le métamorphisme de contact que dans le métamorphisme régional.
- La persistance d'association en déséquilibre suggère que la durée du métamorphisme a été relativement brève. Ce dernier apparaît comme une perturbation brutale mais temporaire de la structure thermique de la croûte.
- L'existence de zones à minéraux reliques le long des isogradés et le fait que dans ces zones, toutes les indications témoignent d'une évolution dans le même sens montrent que les isogradés se sont déplacés dans les terrains. Ce déplacement se traduit, pour un point fixe, par une augmentation de l'intensité du métamorphisme au cours du temps (métamorphisme prograde) et cela, de façon progressive.
- Le métamorphisme est un phénomène thermique (principalement) évoluant dans l'espace et dans le temps. Cette évolution explique l'importance des déséquilibres.

2.2.2.3. Le système KFMASH

Les assemblages décrits ci-dessus font intervenir six composants principaux : K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - FeO - MgO et H_2O (KFMASH) et huit phases quartz, muscovite, biotite, chlorite, cordiërite, andalousite, feldspath potassique et l'eau.

Le quartz est présent dans pratiquement tous les assemblages, SiO_2 peut donc être considéré comme constituant en excès. Comme tous les minéraux (sauf l'andalousite et le K-feldspath) participant aux transformations sont hydratés et les réactions sont toutes (sauf une) de déshydratation, on peut penser que l'eau est un constituant parfaitement mobile (Autran et al., 1970 ; M. Fontelles, 1968).

Les équilibres dans le système KFMASH vont dépendre de trois facteurs P_S , T , P_{H_2O} et de quatre constituants inertes Al_2O_3 - K_2O - MgO - FeO . Suivant la règle des phases de Korzhinskii (1957) : $\varphi \leq n_i$ où n_i est le nombre de constituants inertes. C'est-à-dire que le nombre des phases dans ce cas sera inférieur ou égal à 4 (plus quartz et plagioclase).

Dans le cadre du métamorphisme, $P_{H_2O} \approx P_S$ si le fluide contient essentiellement de l'eau. En effet, $P_f < P_S$ est une condition de déséquilibre (D. Kerrick, 1974) lequel provoque une recristallisation qui réduit le volume des pores de la roche et entraîne une augmentation de la pression fluide (M. Greenwood, 1961) jusqu'à $P_f = P_S$. Lorsque $P_{H_2O} = P_S$, H_2O est un constituant inerte et donc $\varphi \leq 5$. Mais l'eau doit alors être considérée comme une phase, d'où le nombre des minéraux réactionnels à l'équilibre ne peut dépasser quatre (G. Guitard, 1970). Ce qui ramène au cas précédent.

L'étude de la succession des réactions métamorphiques peut donc s'effectuer dans le système KFMASH en fonction de la pression et de la température avec, au plus, quatre minéraux réactionnels en plus du quartz et de l'eau.

Les diverses associations minérales ou paragénèses peuvent être facilement illustrées dans un diagramme AFM (J.B. Thompson, 1957) (fig. 2.11.).

La plupart des phases minérales représentables dans ce type de diagramme sont des solutions solides de pôles magnésiens et ferrifères (p.ex. : chlorite, biotite). Les études expérimentales réalisées dans les systèmes Fe (KFASH) et Mg (KMASH) montrent qu'il existe de nettes différences dans les réactions et les paragénèses dans l'un et l'autre de ces systèmes pour des conditions de pression et température identiques (A.B. Thompson, 1976 ; S. Haase, 1982, ...).

L'évolution des paragénèses minérales des roches métamorphiques sera donc mieux perçue dans l'espace P - T - X_{Fe} que dans le plan P - T seul.

A.B. Thompson (1976) considère l'existence de deux types de réactions métamorphiques : les réactions "*continues*" et les réactions "*discontinues*". Les *réactions continues* sont celles qui subissent l'influence de la solution solide Fe-Mg. Suivant la teneur en fer des minéraux, la réaction se produit à différentes pressions et températures. Le partage préférentiel, à l'équilibre, du Fe et du Mg entre les phases entraîne dans les diagrammes AFM un déplacement continu des triangles d'association de trois phases ainsi qu'un changement continu dans la proportion de ces minéraux dans la roche, en fonction de la variation de la pression et/ou de la température.

Au contraire, les *réactions discontinues* sont indépendantes du X_{Fe} du système. Elles entraînent des changements dans la topologie du diagramme AFM et se produisent à des P , T et fH_2O spécifiques. Ces réactions sont les meilleurs isogrades.

Des diagrammes $P - X_{\text{Fe-Mg}}$ ou $T - X_{\text{Fe-Mg}}$ permettront de visualiser l'évolution des associations minérales du diagramme AFM en fonction des variations de pression et/ou de température et de la teneur en fer (X_{Fe}) de la roche.

2.2.2.4. Diagramme $T - X_{\text{Fe}}$

Dans le système KFASH (ou KMASH), il y a 3 constituants (plus SiO_2 et H_2O) : $\text{K}_2\text{O} - \text{FeO}$ (ou MgO) - Al_2O_3 . $\Phi \leq n = 3$, ce qui implique qu'un point invariant dans le plan P, T sera constitué de cinq phases mutuellement stables (+ quartz et H_2O). Six minéraux réactionnels ont été répertoriés : muscovite - chlorite - biotite - andalousite - cordiérite et K-feldspath.

A partir des associations minérales décrites ci-dessus, suivant les règles de Schreinemakers (E.A. Zen, 1966) et les conditions imposées par l'utilisation du diagramme AFM (Thompson, 1957), on peut établir l'ensemble des réactions possibles dans le plan $P - T$.

Dans le cas qui nous intéresse ici, six réactions *continues* interviennent (cf. annexe I) :

- 1° Muscovite + chlorite = biotite + cordiérite
- 2° Chlorite + andalousite = cordiérite
- 3° Muscovite + chlorite = biotite + andalousite
- 4° Muscovite + cordiérite = andalousite + biotite
- 5° Muscovite + biotite = cordiérite + K-feldspath
- 6° Andalousite + biotite = cordiérite + K-feldspath

plus 2 réactions *discontinues* :

- 7° muscovite + chlorite = biotite + cordiérite + andalousite
- 8° muscovite = andalousite + K-feldspath

Ces réactions se répartissent dans le plan P - T (fig. 2.12.) autour de deux points invariants [K-feldspath] et [chlorite] et, en effectuant une coupe isobarique, on peut construire le diagramme T - $X_{\text{Fe-Mg}}$ de la figure 2.13. (voir méthode de construction dans A.B. Thompson, 1976).

Quoique qualitatif, ce diagramme est malgré tout représentatif de la réalité géologique. On peut en effet vérifier sa topologie par les observations géologiques ou l'expérience. Seifert (1970) et Schreyer et al. (1969) ont montré que la réaction 4° se produit à plus haute température pour les pôles magnésiens que ferrifères ($T_{\text{Mg}} > T_{\text{Fe}}$). On peut aussi vérifier pour les réactions 6° (Dougan, 1974 ; Holdaway et al., 1977) et 1° (Helgeson et al., 1978) que $T_{\text{Fe}} > T_{\text{Mg}}$.

D'autre part, la succession des réactions à température croissante dans le système KMASH à 2 Kb : 2° - 1° - 5° - 8° est en accord avec les observations des divers auteurs (voir fig. 2.14.).

Sur les droites 7° et 8°, les points co et bi sont placés en fonction des compositions de la biotite et de la cordiérite dans les différentes roches métamorphiques.

Pour quantifier totalement le diagramme de la figure 2.13., il faudrait connaître les températures d'équilibre des réactions dans les systèmes KFASH et KMASH et les compositions des phases ferro-magnésiennes le long des équilibres des réactions continues.

2.2.2.5. Evolution des paragenèses (fig. 2.13.)

La biotite est stable pratiquement partout dans le diagramme T - X_{Fe} mais pas avec tous les minéraux. La réaction qui détermine son apparition reste mal connue; d'après Ernst (1963), la phengite jouerait un rôle important dans sa formation :



D'après Turner (1968), la biotite apparaîtrait à une température inconnue inférieure à 550°C à 2 Kb. A Costabonne, nous avons observé la formation de biotite + muscovite dans les micaschistes à phengite + chlorite dans la partie la plus externe de l'auréole de métamorphisme de contact. La réaction 10° pourrait donc se placer quelque part en-dessous des équilibres 3° et 1°. Remarquons que lorsque cette réaction 10° est complète et que la phengite est en excès, on obtient une roche à biotite - muscovite qui va rester inchangée jusqu'à haute température : réactions 5° et 8°.

Dans le cas où la chlorite n'est pas totalement consommée, l'évolution de la roche sera variable suivant sa teneur en fer. Prenons d'abord le cas d'une roche plutôt magnésienne (A. fig. 2.13.) Avec l'augmentation de la température, la cordiérite pourrait apparaître par la réaction 2° :



Il faudrait pour cela que la roche contienne de l'andalousite ; or, à ce stade, elle n'aurait pu cristalliser que par destruction de pyrophyllite à plus basse température (voir fig. 2.14) :



Nous n'avons pas observé de pyrophyllite dans les micaschistes, vraisemblablement parce que leur composition ne s'y prêtait pas. A l'exception peut-être du seul échantillon CA 799, les micaschistes ne présentent pas de caractère hyperalumineux (fig. 2.9.) (La kaolinite normative n'apparaît pas dans leur composition minéralogique), ce qui limite la possibilité de former de la pyrophyllite. De plus, on sait que le domaine de stabilité de ce minéral est assez réduit (Haas et al., 1973 ; Burt, 1976) ce qui lui confère une certaine rareté dans la nature.

L'apparition de l'association biotite - cordiérite dans les schistes tachetés (réaction 1°) est la première manifestation du métamorphisme que nous observons. Cette réaction est continue ; cela signifie qu'au fur et à

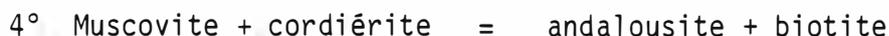
mesure de l'augmentation de température, la composition des minéraux à l'équilibre évolue vers des pôles plus ferrifères. Dans le diagramme AFM, le triangle représentant l'association chlorite - biotite - cordiérite se déplace graduellement vers F, jusqu'à ce que la température soit au-delà du domaine délimité par le fuseau de la réaction 1°.

L'équilibre 7°, réaction discontinue, marque la disparition de la chlorite à une température définie quel que soit le rapport Fe/Fe + Mg de la roche.

Pour des températures plus élevées, l'association cordiérite - K-feldspath devient stable puis la muscovite disparaît au profit de l'andalousite et du K-feldspath.

Sous l'équilibre 7°, l'évolution en B est identique à l'évolution en A puisque la réaction 2° n'a pas été observée à Costabonne.

Au-dessus de cet équilibre, la cordiérite est remplacée (dans l'évolution B) par l'association andalousite - biotite par la réaction 4° :



Cette réaction est illustrée dans les échantillons CA 7909 et SL 8204 (photo 4).

Remarquons que l'équilibre 9° :



préconisé par Guitard (1970) pour expliquer que cette paragénèse n'existe pas dans le système KFMASH. En effet, on sait que, à l'équilibre, la teneur en fer de la biotite doit être plus grande que celle de la chlorite et de la cordiérite ($x_{\text{Fe}}^{\text{bi}} > x_{\text{Fe}}^{\text{chl}} > x_{\text{Fe}}^{\text{co}}$) (Thompson, 1976), d'où, dans le triangle AFM, les conodes cordiérite - chlorite et andalousite - biotite ne se croisent pas, rendant la réaction impossible.

L'association andalousite - biotite pourra être déstabilisée au-dessus de 8° pour former cordiérite - K-feldspath.

Enfin, pour les roches très riches en fer, la paire andalousite - biotite peut être stable dans un grand domaine de température entre les équilibres 3° et 6°. A Costabonne, nous n'avons pas trouvé de roche montrant cette paragénèse ; seules les deux suites A et B ont été observées (toutes les roches analysées ont un rapport Fe/Fe + Mg qui se situe entre 0,75 et 0,40). On voit donc l'importance que peut jouer la teneur en fer de la roche sur les paragénèses minérales. L'association biotite - andalousite est stable dans des roches plutôt riches en fer et peut l'être dans des conditions de températures identiques à celles de l'association cordiérite - K-feldspath.

2.2.3. ESTIMATION DES CONDITIONS DE PRESSION ET TEMPERATURE

2.2.3.1. Estimation de la pression

Les suites de paragénèses telles que nous venons de les exposer sont caractéristiques de métamorphisme de basse pression (Miyashiro, 1973). Une approximation de cette pression peut être atteinte en estimant l'épaisseur du recouvrement lithologique au moment de l'intrusion.

L'étude du rapport isotopique $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (A. Michard - Vitrac IN. A. Autran, 1980) a permis de fixer l'âge du granite à 280 millions d'années (± 10 M.A.), ce qui place son intrusion à la fin du carbonifère. Les roches encaissantes du granite étant des gneiss précambriens et des micaschistes de la base du cambrien, l'épaisseur maximum de la couverture varie suivant les auteurs de 5 305 m à 6 800 m :

	P. Carvet 1957, 1958	M. Fontboté, 1949
carbonifère		
Stéphanien		200 m
Dinantien	300 à 600 ** m	1 020 m
Devonien		
supérieur		45 m
inf. et moyen	600 à 1200 m	400 m
Gothlandien		140 m
OrdoVICIEN inf.	1500 à 2000 m	600 m
Silurien		
	2000 à 3000 m	2 900 m
Cambrien		
	TOTAL	5 305 m
	4400 à 6800 m	

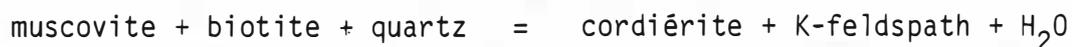
Ces épaisseurs corrigées par une densité moyenne de 2.8 donnent une pression comprise entre 1.6 et 2.4 Kb.

D'après l'étude des inclusions fluides (voir 9.2.), la pression devrait être comprise, au moment de l'épisode métasomatique, entre 1,5 et 2,0 Kb et sans doute plus proche de 1,5 Kb.

2.2.3.2. Température maximum

L'équilibre cordiérite - K-feldspath

Le domaine de stabilité de l'association cordiérite - K-feldspath est limité vers les basses températures par la réaction 5° :



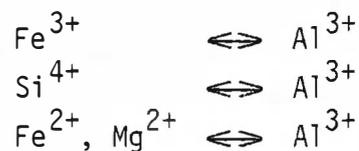
Cette réaction a fait l'objet d'une étude expérimentale (Seifert, 1976) de laquelle il ressort que l'équilibre peut être atteint dans le système KMASH à $T = 530^\circ\text{C}$, $P = 1,0 \text{ Kb}$ et $T = 595^\circ\text{C}$, $P = 2,0 \text{ Kb}$ (fig. 2.14.).

** suivant Casteras, 1969

L'introduction du fer dans le système entraîne une augmentation de la température (Scheyer, 1976) comme on peut le voir également à la figure 2.13. Le déplacement possible de cette réaction est cependant limité par la réaction 8° qui entraîne la destruction de la muscovite. Celle-ci se produit à 605°C à 2Kb maximum (Kerrick, 1972). Une température d'environ 600°C peut donc être considérée comme un minimum à 2 Kb.

Teneur en Si des muscovites

Il existe un certain champ de solution solide entre la muscovite et les Al-céladonites. La teneur en céladonite augmente dans des conditions de haute pression et basse température (B. Velde, 1965). Cette augmentation se traduit par une variation de la teneur en Si de la muscovite suivant les substitutions (Deer, Howie et Zusman, 1975) :



Il existe également une substitution limitée $\text{Na} \rightleftharpoons \text{K}$ (substitution muscovite \rightleftharpoons paragonite).

La quantité $6 + \text{Fe}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ représente une estimation de la teneur maximum en céladonite ; elle reste comparable à la teneur en Si^{4+} dans la formule structurale calculée pour 24 (O,OH).

Il semble (Velde, 1967 ; Boulter et Raheim, 1974) que la teneur en Si dépend peu de la composition totale de la roche (pourvu que la teneur en Fe-Mg soit suffisante pour contre-balancer la substitution Si - Al) mais surtout de la température et de la pression.

Dans le diagramme 2.14., on a reporté les limites de stabilité des phengites suivant leur teneur en Si (B. Velde, 1967). Dans le cadre d'un métamorphisme de basse température et haute pression, la série des phengites peut être utilisée comme géobaromètre tandis que à plus haute température, il va servir de géothermomètre.

Plaçons dans ce diagramme les muscovites de la roche à cordiérite - K-feldspath : leur teneur en Si se situe entre 6,05 et 6,02 (05 et 09). Elles se situent sur une courbe proche de $Si = 6,0$ (zone hachurée) et correspondent à une température de 655° à 670°C pour 2 Kb et de 640 à 660°C pour 1,5 Kb.

En définitive, il est probable que la température d'au moins 650°C ait été atteinte au cours du métamorphisme de contact à proximité du granite.

CHAPITRE 3

DESCRIPTION DES SKARNOÏDES

3.0. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous avons entrepris de décrire les affleurements et les échantillons les plus caractéristiques des skarnoïdes de Costabonne. Ces observations constituent la base des développements exposés dans la suite de ce travail.

Une série de skarnoïdes articulés autour de veines a d'abord été étudiée. Ces veines sont particulièrement intéressantes car on peut y faire un grand nombre d'observations à une petite échelle ; les phénomènes métasomatiques y étant très bien développés.

Les skarnoïdes massifs décrits ensuite concernent de très importantes masses de roches. Les transformations y sont les mêmes qu'autour des veines mais plus difficilement perceptibles du fait de leur extension.

Les deux sont toujours liés et lorsque des veines pénètrent dans les roches non transformées de l'auréole métamorphique, on observe très souvent leur rattachement à un skarnoïde massif.

3.1. SKARNOIDES EN VEINES

3.1.1. VEINE A AMPHIBOLE (fig. 3.1., éch. CB7949)

PROVENANCE

Coupe du chemin de fer, alt. 2 180 m, carte BRGM : 1/1000 x : 12700/y : 601060.

DESCRIPTION

Ces veines forment un réseau tridimensionnel oblique par rapport à la schistosité de l'encaissant. Elles sont larges de quelques millimètres à un centimètre ; leur coeur est vert foncé (amphibole), bordé par une zone blanche, l'encaissant est une roche à grain fin, dure, de couleur lie-de-vin, montrant un litage d'épaisseur inframillimétrique. Les minéraux principaux de l'encaissant sont : plagioclase, K-feldspath, biotite (analyses A1 - A2 - A5) et quartz ; les accessoires : apatite, sphène, zircon et pyrite.

Les lits contiennent biotite et plagioclase ou biotite, K-feldspath et quartz ou encore biotite - plagioclase - K-feldspath. La biotite est beaucoup plus abondante dans les lits à plagioclase que dans ceux à K-feldspath. Elle est en général réglée selon le litage mais ce n'est pas toujours le cas. Les feldspaths ont un comportement très variable, tantôt ils respectent le litage et tantôt ils se répandent dans la roche de façon discordante.

Le quartz est peu abondant et quasi absent du lit à plagioclase. On le trouve par contre avec le K-feldspath. Lorsque, dans un lit à biotite-plagioclase, se trouve un petit nodule de quartz, celui-ci est toujours entouré d'une auréole de K-feldspath. Le plagioclase n'apparaît pas au contact du quartz.

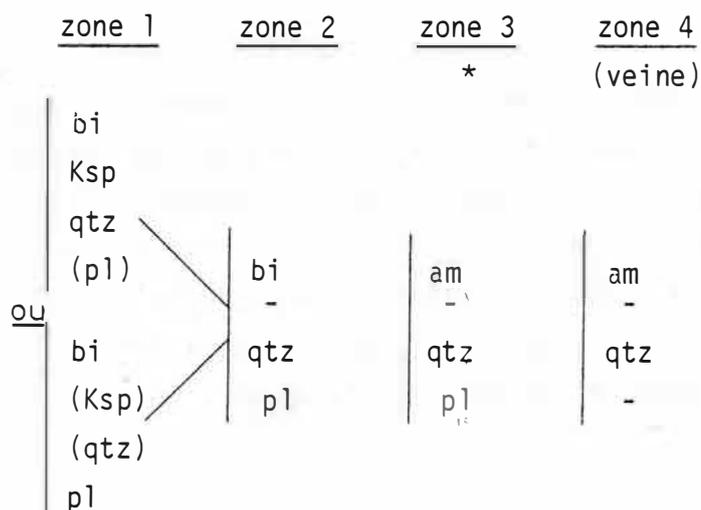
En s'approchant de la veine, on trouve une zone où le K-feldspath disparaît totalement. Le plagioclase accompagne alors la biotite et le quartz. La texture de la roche ne change pas. La biotite est ensuite remplacée par de l'amphibole. On peut voir cette dernière croître sur la biotite.

En bordure de la veine, correspondant à la zone blanche visible macroscopiquement, il n'y a plus de biotite ou d'amphibole. Seuls se retrouvent du plagioclase et du quartz accompagnés par un fouillis microcristallin dans lequel on a pu identifier (par microsonde électronique) de la prehnite et de l'épidote. L'épidote est, semble-t-il, plus développée près de la veine elle-même tandis que la prehnite se situe plus vers l'intérieur de la roche dans un semblant de zonation.

Ces deux minéraux sont vraisemblablement des produits d'altération, postérieurs aux autres.

Le centre de la veine est formé d'amphibole de plus grande dimension (>1 mm) accompagnée de quartz en grands cristaux également. Cette amphibole appartient aux séries actinolites-hornblendes ($X_{Fe} \approx 0.33$). La teneur en hornblende est variable (1.72 et 2.91 % Al_2O_3 , analyses A17 et A19) mais il n'y a pas systématiquement de zonation à l'intérieur des grains.

En résumé, en s'approchant de la veine, on trouve :



* la prehnite et l'épidote, tardives, n'ont pas été prises en compte pour la zonation primaire.

3.1.2. VEINE A AMPHIBOLE FJ8111-FJ8112 (fig. 3.2.)

PROVENANCE

Ravin est de la crête de Fra Juan près du contact dolomie/micaschiste, alt. 2 020 m (carte 2).

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

La roche a une texture de micaschiste plutôt que de cornéenne, le clivage schisteux est très net et les micas bien visibles. La veine, constituée d'amphibole, est de couleur vert foncé et bordée d'une zone décolorée blanche.

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

A quelques centimètres de la veine, la roche est vierge de toute transformation ; elle est riche en phyllites : muscovite, biotite, chlorite forment des écheveaux cimentés par du quartz et des plagioclases. Les grains de quartz sont grands : jusque 0,2 mm. Les minéraux accessoires : l'ilménite, l'apatite, la tourmaline et le zircon accompagnent les micas. Les muscovites sont phengitiques ($FeO + MgO = \sim 3 \%$, analyses Q3, Q4, Q5) ; les biotites ont un rapport $Fe/Fe + Mg + Mn = 0.43$ et sont assez titanifères : 2,20 % TiO_2 (analyses Q1 Q2 Q11).

Lorsque l'on se rapproche de la veine, la muscovite a tendance à disparaître, la quantité de plagioclase augmente fortement et le feldspath potassique apparaît. Ces deux minéraux remplacent la muscovite. Le coeur des écheveaux de mica est alors formé de plagioclase et de biotite avec à la périphérie, au contact du quartz, une couronne de feldspath potassique (fig. 3.3.). Le plagioclase associé à la biotite dans les écheveaux reliques semble devenir plus calcique en allant vers la veine : $Q6 An_{61}$, $Q7 An_{58}$, $Q10 An_{74}$, $Q12 An_{78}$.

Au centre de certains faisceaux de mica, on trouve des épidotes (Q8, Q9) en produit microcristallin dans le plagioclase. L'ilménite est transformée en sphène : des baguettes d'ilménite sont visibles en reliques dans le sphène.

A proximité de la veine, correspondant à la partie décolorée, la biotite a disparu, les seuls minéraux présents sont le quartz, le plagioclase, le K-feldspath, le sphène, l'apatite et le zircon (pas de tourmaline visible). On retrouve là du matériel microcristallin comprenant prehnite et épidote. Contre les petits grains de sphènes orientés suivant le litage de la roche, de grands cristaux de sphène apparaissent (ils mesurent jusqu'à 0,3 mm de long) ; leur orientation peut diverger par rapport au litage.

Au contact de la veine, l'amphibole est associée aux feldspaths et au quartz (sur une épaisseur de quelques 1/10 mm) tandis que la veine proprement dite contient uniquement de l'amphibole. L'amphibole est vert clair, légèrement pléochroïque, disposée de façon quelconque ou en gerbes. Elles appartiennent aux séries des trémolites-hornblendes ($Fe/Fe + Mg = 0.27$ Q13, Q15, Q16).

En résumé, on a :

<u>zone 1</u>	<u>zone 2</u>	<u>zone 3</u>	<u>zone 4</u>	<u>zone 5</u>
(bi)	(bi)	-	-	-
chl	i	-	am	am
mu	-	-	-	-
pl (peu)	pl (bcp)	pl	pl	-
qtz	-	qtz	qtz	-
ilm	sph	sph	sph (grands)	-
	<u>ou</u>			
	bi			
	-			
	ab			
	qtz			
	Ksp			
	sph			

3.1.3. VEINE A CLINOPYROXENE (fig. 3.4.-3.5.-3.6.-3.7.)

ECHANTILLONS

CB8027-I-II, CB8055.

PROVENANCE

Galerie de mine niveau 2 033 m, x : 601005/y : 12497, carte BRGM, galerie 2 033 m (plan 5).

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

Ces veines peuvent atteindre plusieurs centimètres de puissance et sont constituées de pyroxène en gros cristaux (≤ 1 cm L) et de quartz. Dans l'échantillon CB8055 se trouve également du rutile ($\leq 0,3$ cm L) (fig. 3.5., 3.8.).

Ces veines se développent dans la roche de couleur lie-de-vin, à grain fin, sans clivage schisteux (cassure à tendance conchoïdale) de type cornéenne.

De part et d'autre de la veine, se répartissent symétriquement des zones de couleurs différentes : zone A, cornéenne lie-de-vin ; zone B, peu épaisse, vert foncé ; zone C, vert clair ; zone D verdâtre-blanc et zone E rosâtre (les zones D et E n'existent pas toujours) (fig. 3.6., 3.7.).

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

La partie la plus éloignée de la veine (cornéenne lie-de-vin) est semblable à celle que nous avons décrite à propos de la veine à amphibole (éch. CB7949), à savoir qu'elle comprend des parties riches en Ksp + Qtz avec bi et très peu de pl et d'autres riches en pl avec bi et très peu de Ksp et Qtz. Les minéraux accessoires habituels sont présents : zircon, apatite, sphène (pas d'ilménite visible). Tous les grains sont fins (10 μ).

En se rapprochant de la veine, les amphiboles apparaissent peu à peu ; elles se développent sur les biotites aussi bien dans les parties riches en plagioclase que dans celles riches en K-feldspath. Les biotites contiennent parfois de fines lames (de 1 à 3 μ large) de sphène coincées dans leurs clivages. Les amphiboles les remplacent en gardant l'orientation du litage de la roche ; elles sont poecilitiques, de couleur vert clair et légèrement pléochroïques, ce sont des hornblendes actinolitiques (fig. 4.6.). Leur front d'apparition n'est pas net : les amphiboles apparaissent çà et là dans la biotite et sur une certaine distance, biotite et amphibole semblent coexister dans la même zone. Elles peuvent être entourées et contenir en inclusion des plagioclases et du quartz. Ce plagioclase est très albitique ($Ab > 80$, analyses E5, E6) alors que ceux des parties riches en plagioclase sont plus calciques (An_{45} , voir ci-dessous). Finalement, la biotite disparaît complètement au profit de l'amphibole (cette zone correspond à la zone visible de couleur vert foncé).

L'apparition de la zone suivante est caractérisée par un front net de remplacement de l'amphibole par le clinopyroxène qui coïncide avec la transformation du feldspath potassique en plagioclase. Cette zone à pyroxène est caractérisée par l'association minérale : pyroxène-plagioclase-quartz (sphène + apatite + zircon). Cette association se retrouve jusqu'à la veine et correspond aux zones macroscopiques C et D. Il semble que la quantité de pyroxène soit supérieure en C par rapport à D, ce qui explique la variation de la coloration. Il n'y a aucune variation minérologique entre ces deux zones. En bordure de la veine, il existe à nouveau une fine zone prehnitisée (rosâtre, E) contenant aussi de la muscovite (F8).

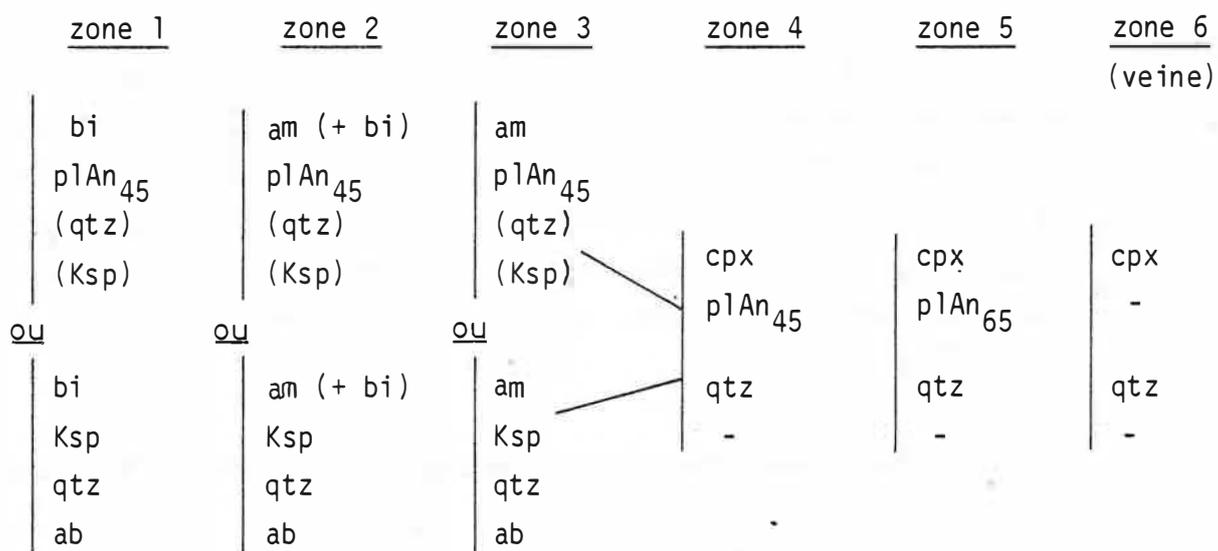
Le coeur de la veine est constitué de pyroxène et de quartz en grands cristaux (≤ 1 cm). Ainsi que nous l'avons dit, des cristaux de rutile peuvent être présents. Ces cristaux sont entourés d'une couronne discontinue d'ilménite et ensuite d'une ceinture de sphène (CB8055) (fig. 3.8.). Autour de cette veine, les amphiboles, pyroxènes et plagioclases ont été analysés systématiquement en essayant de se maintenir au niveau d'un même lit (éch. CB8027).

En ce qui concerne les amphiboles (analyses D1, D2, D6, D7, D8) et les pyroxènes (analyses D, E et F), aucune variation de composition n'a pu être mise en évidence. Les amphiboles appartiennent aux séries actinotes-hornblendes ; leur rapport FM restant constant à environ 0,35. Les pyroxènes sont des salites : $Fe/Fe + Mg = \pm 0.35$. Ce rapport ne varie pas entre les pyroxènes contenus dans la veine et ceux contenus dans la roche même.

Les plagioclases, par contre, ont une composition variable. Dans la zone à amphibole, leur composition reste constante à Anorthite 45 (en absence de quartz) ; ceux qui sont associés au quartz et à l'amphibole dans la partie riche en feldspath potassique sont des albites. Le passage à la zone à pyroxène ne modifie pas leur teneur en Ca. Cependant, à l'intérieur de la zone à pyroxène, ils deviennent brutalement plus calciques, Anorthite 65 (fig. 4.17.) (cette modification se fait à l'intérieur de la zone C, coloration vert clair).

En recherchant systématiquement les feldspaths à la microsonde électronique, nous en avons trouvés de très nombreux constitués d'un mélange d'orthose, d'albite et d'anorthite (D20, J20, J26, J19, J4, ...). Nous n'avons pu observer aucun phénomène d'exsolution (cryptoperthite). Il est possible qu'il y en ait mais à une échelle inférieure à celle du pouvoir de résolution de la microsonde électronique. Ce phénomène a été observé également dans l'échantillon CB8055 (analyses J) où, de plus, on peut voir qu'au cours des transformations biotite-amphibole et amphibole-pyroxène, le rapport $Fe/Fe + Mg$ de ces minéraux reste constant (± 0.33), cf. analyses J (fig. 4.11.).

En résumé, la zonation suivante est observable :



3.1.4. VEINE A AMPHIBOLE ET PYROXENE (fig. 3.9.)

ECHANTILLON

CB8110.

PROVENANCE

Pic de Costabonne, niveau 1 950 m x : 601380 / y : 12 520, carte BRGM.

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

Cet échantillon comporte une veine à amphibole passant en continuité à une veine à pyroxène. Cette veine est elle-même recoupée par une veinule de granite, autour de laquelle ne se développe pas de skarnoïde.

La veine à amphibole se distingue de celle à pyroxène par sa coloration verte plus foncée et par sa frange décolorée plus fine.

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

De part et d'autre de la veine, la roche est de couleur brun-rouge, à grain fin (< 0.1 mm) de type cornéenne : elle est constituée de biotite, plagioclase et quartz (+ apatite, zircon, sphène). Tous ces minéraux sont alignés suivant un litage. La veine est perpendiculaire à ce litage ; une partie est constituée totalement de pyroxène, une autre d'amphibole. Le passage de l'un à l'autre s'effectue assez brutalement. Le pyroxène remplace l'amphibole et sur quelques dixièmes de millimètre, des reliques d'amphibole subsistent dans le pyroxène. Les cristaux peuvent atteindre un millimètre de long.

Les zones développées autour de cette veine sont différentes suivant la constitution du coeur de la veine.

Autour de l'amphibole, il y a à l'extérieur la roche à biotite-plagioclase-quartz ; plus près de la veine, l'amphibole apparaît en lieu et place de la biotite comme précédemment. A proximité immédiate de la veine, il n'y a que du plagioclase et du quartz accompagnés de prehnite et épidote (?).

Autour du pyroxène, le système de zone est plus important. A l'extérieur, c'est toujours la roche à biotite-plagioclase-quartz. Il y a ensuite une zone où l'amphibole remplace la biotite, d'abord de façon dispersée puis totalement. Tout près de la veine, le pyroxène remplace à son tour l'amphibole ; il est accompagné de quartz et de plagioclase. Il peut y avoir également beaucoup de prehnite, de l'épidote et du feldspath potassique. Ces deux minéraux étant intimement liés.

Lors de la transformation amphibole-pyroxène à l'intérieur de la veine, les zones développées autour du pyroxène apparaissent en biseau (fig. 3.10.).

On peut résumer la succession des zones comme suit :

<u>zone 1</u>	<u>zone 2</u>	<u>zone 3</u>	<u>zone 4</u>	<u>zone 5</u> (veine)
bi		am + bi	-	am
pl		pl	pl	-
qtz		qtz	qtz	-
bi	am + bi	am	cpx	cpx
pl	pl	pl	pl	-
qtz	qtz	qtz	qtz	-

(pas d'analyses de minéraux).

Cette veine est recoupée par une veinule granitique dans laquelle on trouve du plagioclase, du feldspath potassique, du quartz et de la chlorite (biotite chloritisée ?). L'apatite se présente en cristaux aciculaires ($\leq 150\mu\text{m}$) et est assez abondante.

(Dans le granite normal, elle ne dépasse pas $50\mu\text{m}$ et semble plus rare p. ex. CB8095). Cette veine recoupe la veine de skarnoïde qui est, à cet endroit, faite d'amphibole. Dans la veine de skarnoïde, au droit du recoupement, l'amphibole a disparu et c'est de la chlorite qui occupe le centre de la veine.

3.1.5. VEINE A PLAGIOCLASE-QUARTZ (fig. 3.11.)

ECHANTILLON

CB8138.

PROVENANCE

Pic de Costabonne côte : 2 340 m x : 600800 / y : 12890, carte BRGM 1/1000 (n° 3).

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

Ces skarnoïdes se développent autour de petites veines à quartz et feldspaths. La roche encaissante est cette cornéenne de couleur lie-de-vin, à grain fin et cassure subconchoïdale.

Deux zones sont visibles, l'une près de la veine est vert-clair (zone à pyroxène) et, entre celle-là et la roche lie-de-vin, une seconde de couleur vert foncé (à amphibole).

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

Sous le microscope, un nombre plus important de zones apparaît. La roche lie-de-vin montre encore une association riche, soit en feldspath potassique (bi-Ksp-qtz-pl) - + accessoires), soit en plagioclase (bi - pl - (Ksp) - (qtz) - + accessoires). La texture de la roche et l'arrangement des minéraux sont semblables à ce qui a été décrit précédemment (cf. échantillon CB7949).

Dans la zone suivante, l'amphibole apparaît, avec des reliques de biotite. Dans les parties riches en Ksp (P 40), certains cristaux de biotite sont intacts tandis que d'autres sont totalement transformés. Les amphiboles poecilites appartiennent aux domaines des actinotes-hornblendes (analyses P34 - P39 - P41) (Leake, 1978) ; elles sont entourées (et contiennent en inclusion) quelques plagioclases albitiques (An₀₇ P34).

Le feldspath potassique occupe tout le fond de la lame tandis que le quartz est rare (fig. 3.12.).

Dans les parties riches en plagioclase, l'amphibole et la biotite sont également associées. Le plagioclase est une andésine (P38 : An_{34} et P42 : An_{38}).

La zone à amphibole est séparée par un front très net d'une zone à pyroxène. Dans cette dernière, l'amphibole a disparu et, au niveau du front, on peut voir le pyroxène croître sur l'amphibole. Le feldspath potassique disparaît au profit du plagioclase de sorte que on a l'association : pyroxène - plagioclase - quartz - accessoires. Le pyroxène est un clinopyroxène de la série diopside-hédenbergite : rapport $Fe/Fe + Mg = 0,44$ (P30), $0,46$ (P32) et $0,43$ (P36). Lors de la transformation de l'amphibole, il semble que ce rapport ne change pas.

Avant l'apparition du pyroxène, à quelques 1/10 mm, la biotite disparaît complètement de la zone à amphibole ; les minéraux restants sont : am, Ksp, (qtz), (pl). La limite entre les domaines de l'amphibole et du pyroxène semble accompagner celle du Ksp. Localement, elles peuvent être séparées dans l'espace de quelques dizaines de microns. Parfois, l'amphibole est encore stable alors que le feldspath potassique est déjà remplacé par le plagioclase, parfois, c'est le contraire (8206). Cependant, elles coïncident très fréquemment.

Dans cette zone, on trouve également de la prehnite et de l'épidote en produit microcristallin (analyses P31) mais aussi de l'allanite (P29). Cette dernière peut être de grande taille (0,35 mm) et est poecilitique.

A l'intérieur de la veine, il semble n'y avoir que du quartz et du plagioclase très anorthitique (An_{79} , $P_{25}-P_{27}$). Le contact de la veine et l'encaissant est très net. A l'intérieur de celle-ci, les minéraux sont plus grands que dans le skarnoïde.

La zonation peut être résumée ainsi :

bi	am + (bi)	am	di	di	<u>veine</u>
Ksp	Ksp	Ksp	Ksp	-	-
qtz	qtz	qtz	qtz	pl	pl
ab	ab	ab	ab	qtz	qtz
			<u>ou</u>		
			am		
			pl		
			qtz		

3.1.6. VEINE A GRENAT (type A) (fig. 3.14.)

ECHANTILLONS

CB7980, CB7974, CB7973.

PROVENANCE

Pic de Costabonne, côte 2 230 m, x : 600997 / y : 12810, carte BRGM 1/1000 n° 3.

DESCRIPTION

La veine a une puissance maximum de quelques centimètres ; elle se distingue à l'affleurement par la présence de cristaux automorphes de grenat et de quartz. Les zones qui se développent de part et d'autre sont identiques à celles qui ont été décrites ci-dessus à propos des veines à pyroxène (CB8027).

Il y a une zone à amphibole - K-feldspath - quartz-(plagioclase) et une zone à pyroxène - plagioclase - quartz qui lui succède. La différence essentielle est l'apparition de grenat en bordure de la veine. Il remplace le plagioclase ; le pyroxène est toujours présent ainsi que le quartz.

Le pyroxène ne paraît pas différent de celui de la zone précédente. Il est xénomorphe et le litage est encore bien visible en lame mince. Le grenat est également xénomorphe et forme des alignements avec le pyroxène et le quartz, il remplace le plagioclase.

Au niveau de la veine proprement dite, le pyroxène n'apparaît pas. Le grenat est seul avec le quartz. On les trouve en cristaux bien formés pouvant atteindre plusieurs millimètres de diamètre. Les grenats sont zonés et biréfringents. La biréfringence se marque par des extinctions en secteurs (texture pyrénéique).

Zonation

			<u>veine</u>
am	cpx	cpx	-
Ksp	-	-	-
qtz	qtz	qtz	qtz (hydrothermal)
(plagio)	plagio	→ grenat	grenat
sph	sph	sph	-
acc.	acc.	acc.	-

3.1.7. VEINE A GRENAT (type B) (fig. 3.15.)

ECHANTILLONS

CB8108, CB8109 et CB8170.

PROVENANCE

Ces échantillons proviennent d'un bloc en éboulis d'un volume supérieur au mètre cube. Cette roche n'a pas été trouvée en place. Il se trouve actuellement à la côte 1950 contre le mur de l'ancien captage, à la base du gisement x : 601380 / y : 12525, carte BRGM 1/1000 n° 3.

DESCRIPTION MACROSCOPIQUE

La veine, discordante sur la stratification, est large de 10 à 20 cm ; elle forme un ensemble assez compact dont le centre est constitué de grenat brun clair, aucune forme cristalline n'étant visible à l'oeil nu. Avec le grenat, se trouve un matériel très fin de couleur blanc-verdâtre. Vers l'extérieur de la veine, le grenat disparaît, à part quelques petites taches sporadiques, le matériel verdâtre occupe tout le volume. Aucun litage n'est visible dans ces zones.

Vient ensuite une zone où le litage est très bien visible et souligné par de fines veinules de couleur vert foncé ; entre elles, la roche est vert-brun. Cette couleur vert foncé correspond en général à la présence d'amphibole. Tout à fait à l'extérieur, il y a à nouveau la cornéenne lie-de-vin.

DESCRIPTION MICROSCOPIQUE

En lame mince, la cornéenne montre une certaine hétérogénéité. Il y a des faisceaux ou des lits de mica (muscovite - biotite) et, entre eux, assez bien de quartz. La muscovite est en voie de transformation en feldspath potassique ou en plagioclase. Au coeur des faisceaux, la muscovite est transformée en plagioclase alors qu'au contact du quartz, le feldspath potassique cristallise ; la biotite est très souvent altérée en chlorite. On peut voir également des cristaux allongés d'ilménite auréolés de sphène.

Enfin, quelques veinules de feldspath potassique parcourent la roche.

Dans la lame CB8170, il y a un lit où coexistent l'épidote (en prismes allongés), la calcite et de la biotite (chlorite) avec du plagioclase. La calcite est par ailleurs très rare dans la roche. A aucun moment, elle n'a été vue dans les échantillons décrits ci-avant.

La zone suivante correspond à l'apparition de l'amphibole et disparition des micas. Avec l'amphibole, il y a essentiellement du quartz et du feldspath potassique : le plagioclase a pratiquement disparu, seules subsistent quelques albites (An_{04} : P51 et P55). Les amphiboles ont toujours les caractères optiques du groupe des actinotes-hornblendes. Cette zone est parcourue par de nombreuses veinules à amphibole autour desquelles le feldspath potassique reste présent.

Ensuite, toujours vers l'intérieur du skarnoïde, on trouve une zone à pyroxène. C'est un clinopyroxène de la famille des diopside-hédenbergite, en petits grains (quelques dizaines de microns) alignés suivant le litage de la roche (celui-ci n'est plus visible macroscopiquement, cette zone correspond à la partie verdâtre de l'échantillon). Le pyroxène est accompagné de quartz, de feldspath potassique, de quelques plagioclases (albite ?) et des minéraux accessoires habituels : sphène, apatite, zircon.

Il existe des assemblages de pyroxène sécants sur le litage qui ont l'aspect de veinules. Ces veinules sont bordées d'une petite zone où il n'y a pas de feldspath potassique mais uniquement du plagioclase (et quartz) comme autour des veines à pyroxène décrites précédemment.

Quelques petits grenats (analyse P54) sont isolés dans cette zone ; nous les avons trouvés entourés de feldspath potassique. Ils sont annonciateurs de la zone suivante dans laquelle ils occupent pratiquement tout le volume de la roche.

Ce sont, en gros, des grossulaires-andradites (Gro 70-79, Ad 20-25, analyses P44 à P49). Ils sont isotropes et aucun zonage n'a pu être vu. Cependant, certaines analyses ayant montré des teneurs en andradite plus importantes (jusqu'à 34 %), il est possible qu'ils soient zonés.

Outre les grenats, on trouve de la prehnite en plages importantes (jusqu'à 4 mm) et en grands cristaux (0,6 mm). On trouve également de l'épidote assez abondante, du quartz et des feldspaths. Au contraire de la prehnite, l'épidote est en petits grains xénomorphes.

Elle s'insinue en fracture dans le grenat. L'épidote et la prehnite se trouvent également dans la zone à pyroxène. L'épidote se trouve dans le feldspath, à la périphérie des plages de prehnite. Il existe aussi des veinules de prehnite ; celles-ci traversent la zone à pyroxène et aboutissent dans la zone à amphibole.

Zonation

bi (chloritisée)	bi (chl)	am	cpx	cpx + gro	cpx
mu	Ksp	Ksp	Ksp	Ksp	grenat
pl (ab)	pl (ab)	pl (ab)	pl (ab)	(ab)	-
qtz	qtz	qtz	qtz	qtz	qtz
ilménite	sphène	sph	sph	sph	sph
			+ prehnite		+ prehnite
			+ épidote		+ épidote

3.1.8. RESUME

Les veines de skarnoïdes peuvent avoir un remplissage variable : amphibole, pyroxène, grenat ou plagioclase (anorthitique). Ces minéraux peuvent être accompagnés de quartz. Celui-ci diffère du quartz de l'encaissant : il forme des grains de grande dimension (plus de 1 mm) ou même parfois des cristaux automorphes (voir veine à grenat, type A). Il ne s'agit vraisemblablement pas de quartz résiduel mais d'un remplissage de fracture (quartz hydrothermal).

Autour des veines, on observe une série de zones dont l'arrangement est relativement constant quel que soit le remplissage de la veine (tableau 3.1.). Les transformations sont aussi très constantes. La muscovite est remplacée en premier lieu par du feldspath : K-feldspath en présence de quartz ou plagioclase (généralement Au_{35-45}); en son absence, la biotite est transformée en amphibole puis en pyroxène, le k-feldspath est souvent remplacé par du plagioclase au passage de la zone à pyroxène ; enfin, le grenat remplace le feldspath.

3.2. SKARNOIDES MASSIFS (photo 2)

3.2.1. DESCRIPTION GENERALE

Tous les types de skarnoïdes décrits ci-dessus sont articulés autour de veines. Malgré la grande abondance de ces veines, elles ne représentent qu'une petite partie des roches métasomatiques. La plus grande partie de ces roches est constituée par des skarnoïdes massifs. Ceux-ci peuvent être de très grande dimension. Ils peuvent atteindre des puissances de plusieurs dizaines, voire centaines, de mètres. De sorte que pratiquement toutes les roches de l'auréole de métamorphisme de contact au pic de Costabonne ont été plus ou moins transformées. Il en résulte une grande difficulté dans l'identification de la roche originelle, qui n'est d'ailleurs pas unique.

Ces skarnoïdes massifs possèdent un ensemble de zones semblables à celles que nous avons observées autour des veines. D'abord une zone sans muscovite, où le feldspath potassique apparaît, ensuite une zone à amphibole, une zone à pyroxène et, enfin, une zone à grenat.

Ils s'articulent généralement autour des contacts avec les calcaires et dolomies et sont en étroite relation avec les skarns. En effet, autour d'un contact carbonate/pélite, on trouve dans la pelite un skarnoïde et dans le carbonate un skarn. L'extension du skarnoïde est toujours beaucoup plus grande que celle du skarn. Les grenatites de skarn et de skarnoïde se confondent au niveau de l'ancien contact pelite/carbonate, d'où il n'est pas toujours évident de distinguer les deux grenatites l'une de l'autre ni de situer avec précision l'emplacement de l'ancien contact.

Dans les skarnoïdes, les zones externes, c'est-à-dire la zone sans muscovite (Z 1) et la zone à pyroxène (Z 3) sont les plus étendues (plusieurs dizaines ou centaines de mètres). Seule la zone à amphibole (Z 2) est de taille plus réduite (quelques dizaines de centimètres). Elles se distinguent sur le terrain par des couleurs différentes : rouge-brun pour Z 1, vert foncé pour Z 2 et vert clair pour Z 3. La texture de la roche initiale ne change pas vraiment :

le grain reste très fin (10-100 microns) et le litage reste toujours bien visible. La roche, très dure, est difficilement cassée par le marteau (cassure conchoïdale).

Dans la zone à grenat, la roche change totalement, elle est de couleur brun foncé. Le grain est beaucoup plus gros (1 cm) et se désagrège facilement. Le litage fin a totalement disparu mais il reste assez souvent un rubanement grossier. La puissance de cette zone est plus restreinte (maximum 10 m).

Le développement de la zonation est généralement indépendant de la stratification (zonation sécante) mais elle est influencée par cette dernière : en effet, certains lits seront plus facilement transformés que d'autres. Le résultat est la formation d'une roche intensément rubannée. Le rubanement est marqué par une alternance des zones du skarnoïde (Z 1 - Z 2 - Z 3) ; cela se fait à l'échelle du millimètre jusqu'à une échelle pluridécimétrique. Ce rubanement est cependant irrégulier et très souvent, des développements discordants peuvent être visibles, illustrant ainsi le caractère non métamorphique.

Cette roche rubannée peut avoir un aspect identique à celui des cornéennes calciques (CASC) avec lesquelles elle a été confondue dans les premiers travaux sur Costabonne. Elle s'en distingue cependant par l'existence des veines de skarnoïdes et par ses développements sécants sur la stratification.

Dans les lignes qui suivent, nous décrivons les différentes zones des skarnoïdes. Comme on le verra par la suite, certaines espèces minérales appartiennent à ce que nous appellerons une "phase primaire de formation". Cette phase comprend en fait les transformations les plus précoces, qui voient la mise en place de la zonation proprement dite. Ces minéraux pourront être ensuite déstabilisés et transformés indépendamment de la zonation ; c'est ce que nous appellerons "phase d'altération du système primaire".

Afin de faciliter la compréhension des phénomènes et leur description, nous avons séparé ces deux phases dans l'exposé de l'aspect pétrographique. Nous décrirons d'abord les associations minérales du système primaire de zones puis, dans un second paragraphe, leur altération en minéraux secondaires.

Les affleurements étant très nombreux et de grande dimension sur le pic de Costabonne, il est difficile de faire référence à des affleurements particuliers. Nous avons préféré rapporter nos descriptions à des échantillons particulièrement représentatifs (mais non uniques) dont on trouvera la localisation sur les cartes annexes.

Les descriptions ci-dessous sont donc déjà le résultat de la compilation de données pétrographiques obtenues à partir de l'observation d'un grand nombre d'échantillons provenant de nombreux points du pic de Costabonne.

3.2.2. *SYSTEME PRIMAIRE DE ZONES* (la fig. 3.19 résume la zonation décrite ci-dessous)

3.2.2.1. Les roches originelles (Z 0)

Ce sont, pour l'essentiel, les cornéennes pélitiques du métamorphisme de contact (voir 2.2.).

Au niveau du pic de Costabonne, chaque fois que nous avons pu trouver ces roches vierges de toute transformation métasomatique, il s'est agi soit d'une roche à muscovite -biotite, soit d'une roche à muscovite-biotite-cordiérite \pm Ksp. Vers l'extérieur de l'auréole de métamorphisme, des skarnoïdes peuvent se développer également dans des micaschistes à muscovite-biotite-chlorite (cf. veine à amphibole éch. FJ8112).

Il est certain que des cornéennes à silicates calco-magnésiens qui sont fréquemment coincées entre les cornéennes pélitiques et les carbonates soient aussi transformées. Cependant, vu leur situation, elles se trouveront englobées totalement dans la grenatite et, malheureusement, nous n'avons pu observer leurs stades de transformations (dans le cas où ils existent).

Rappelons les ensembles minéraux de ces cornéennes pélitiques principales :

1. qtz - pl (ab) - mu (phengitique) - chl - bi - ilm - to - zr - ap - cp - py
2. qtz - pl (ab) - mu (phengitique) - chl - bi - ilm + accessoires
3. qtz - pl - mu - bi - co - \pm Ksp - ilm + accessoires.

3.2.2.2. Zone sans muscovite (Z 1)

Cette zone représente la partie la plus externe des skarnoïdes ; elle est la plus étendue (x x 10 à x x 100 m). Elle est difficilement distinguable, au niveau du terrain, de la plupart des cornéennes pélitiques. Elle est de couleur lie-de-vin, très résistante au marteau et a une schistosité plus ou moins marquée suivant le degré de métamorphisme atteint.

Au microscope, on observe un changement dans la minéralogie ; suivant le type de cornéenne pélitique, il existe quelques variantes dans les transformations.

- *Cornéennes à muscovite-chlorite-biotite*

La roche est constituée d'une alternance de lits micacés, contenant en grosse majorité muscovite et chlorite (la biotite est ici accessoire) (éch. FJ8102 à FJ8118 et FJ8160-65) et de lits quartzo-feldspathiques (albite).

Le passage à la "zone sans muscovite" Z 1 marque la disparition de la muscovite et de la chlorite des lits micacés et leur remplacement par un mélange de biotite et de plagioclase. Cette transformation peut s'observer le long d'un même lit. L'ilménite est remplacée par du sphène (on peut voir l'ilménite entourée d'une auréole de sphène). Les lits micacés transformés sont entourés d'une auréole de feldspath potassique qui isole le plagioclase du quartz. De même, dans les lits à quartz, les grains de plagioclase ont tendance à s'entourer de feldspath potassique (cf. fig. 3.18.). Les autres minéraux accessoires se retrouvent inchangés.

La zone est parcourue par un ensemble de fines veinules (x x 100 μ m large) de feldspath potassique et, très souvent, au passage d'un lit riche en muscovite-chlorite (non transformés), ce n'est plus du K-feldspath qui se développe mais de la biotite. La veine à amphibole décrite en 3.12. (éch. FJ8111-12) se place dans cette zone sans muscovite ; on y trouvera une description détaillée et des analyses chimiques des minéraux. Au tableau 5.1., on a reporté deux analyses de cette zone (éch. FJ8103-FJ8104).

- *Cornéennes à muscovite-biotite*

Ce type de cornéenne étant apparemment très représenté sur le pic de Costabonne, nous possédons beaucoup d'échantillons de la zone sans muscovite développée sur elle.

Dans ce cas, la muscovite a disparu et le feldspath potassique apparaît en grande quantité. Cette zone est illustrée par l'échantillon type (CB 7949) décrit comme roche substrat de la veine à amphibole (3.1.1.).

Un grand nombre d'échantillons semblables ont été observés au microscope ; la minéralogie est très monotone : qtz - pl - Ksp - bi - sph + acc.

Les minéraux sont petits (10-100 μm). Le litage de la roche n'est pas du tout altéré. Il se marque par des alternances de lits (fig. 3.18.) micacés et de lits quartzeux ainsi que par un alignement des sphènes.

Les lits micacés contiennent de la biotite, du feldspath potassique et du plagioclase ; dans les lits siliceux, on trouve quartz - albite - feldspath potassique (fig. 3.18.).

Les rapports entre les feldspaths paraissent variables : parfois, le plagioclase est totalement instable en présence de quartz alors qu'ailleurs, ces deux minéraux peuvent être associés. Il est possible qu'il y ait cependant une différence de composition entre les uns et les autres. En effet, les plagioclases associés aux quartz sont souvent albitiques (éch. CB8055 : J8, J10, J17, J25, J26) alors que ceux qui sont dans les lits micacés avec le feldspath potassique mais sans quartz sont plus calciques (andésines : J4, J5, J6, J19). Les veinules de feldspath potassiques sont fréquentes.

- *Cornéenne à cordiérite* (Ech. CB8135-36-37-14-41)

Lorsque la cordiérite existe dans la roche de départ, la roche sans muscovite se subdivise en deux zones : l'une avec cordiérite, l'autre sans.

A l'affleurement (n° 3, carte 1/1000), la cornéenne à cordiérite est tachetée (porphyroblastes de cordiérite) et lorsque l'on se déplace vers les zones internes, on voit disparaître brutalement les taches et ce, le long d'un même banc (cf. fig. 3.19.).

Dans la partie avec cordiérite, les minéraux sont : bi - Ksp - pl - qtz - co - sph + acc. La cordiérite se présente en grains de grande taille (≤ 1 mm) très poecilites (elle englobe le qtz et les feldspaths). Autour des grains de quartz, il y a une couronne de réaction très fine ($x \times 1 \mu\text{m}$) qui semble formée d'un matériel phylliteux.

Pour les autres minéraux, la texture est identique à ce que l'on trouve pour les autres cornéennes.

Lorsque la cordiérite disparaît, si la roche n'est plus tachetée macroscopiquement, on en trouve cependant des traces, sous le microscope (CB 8185). On peut voir en lame mince des taches fantômes. Ces taches contiennent des lamelles de biotite et de muscovite. La biotite est moins colorée (moins ferrofère) que celle qui se trouve dans le reste de la roche. Quant à la muscovite, elle est totalement absente ailleurs. La masse de la roche étant constituée de biotite (biotite 1), de feldspath potassique, plagioclase + accessoires.

Des veinules de feldspath potassique sont visibles dans les deux zones (CB 8185, CB8182, CB 8146-2, ...).

CONCLUSIONS

La première zone métasomatique (Z 1) se caractérise par la disparition de la muscovite. On observe son remplacement par du feldspath potassique et/ou du plagioclase. Fréquemment, en présence de quartz, le plagioclase paraît remplacé par du feldspath potassique (auréole de Ksp autour du plagioclase). Ceci est valable pour une population de plagioclases calciques (An_{35-45}). La seconde population, plus sodique ($An_{<5}$) (fig. 4.16.), ne réagit pas avec le quartz.

L'ilménite est remplacée par du sphène (couronne de sphène autour de l'ilménite).

La biotite reste présente et paraît se développer aux dépens de la chlorite quand celle-ci est présente dans Z 0. On trouve fréquemment de très fines inclusions de sphène dans la biotite. Ces inclusions sont alignées suivant les clivages de la biotite.

Les minéraux accessoires sont : l'apatite, le zircon, la tourmaline, la pyrrhotite, l'allanite et l'épidote. Cette dernière n'apparaît qu'associée à de la calcite dans des petits nodules allongés dans la stratification (CB 8102). La pyrrhotite est toujours entourée de pyrite.

3.2.2.3. Zone à amphibole (Z 2)

Ech. exemple : CB 7987, CB 7997, CB 79111, ... (fig. 3.16) + photo 5.

Le contact de cette zone avec la précédente n'est pas toujours net (front diffus) ; elle se distingue sur le terrain par sa coloration vert foncé. Son extension est variable, elle peut atteindre plusieurs décimètres. Le litage reste toujours visible bien que la roche acquière une dureté plus importante. Le grain est toujours très fin. La taille des minéraux va de 10 μm à 100 μm .

Microscopiquement, on observe, au contact de zone précédente, un remplacement de la biotite par l'amphibole. La coloration passe du brun au vert tandis que l'amphibole pseudomorphose la biotite. Elle concerne en général l'orientation du minéral. L'amphibole est vert clair, pléochroïque (fonction de la teneur en fer). Elle appartient aux séries des actinotes-hornblendes (cf. fig. 46) (analyses : A40, A41, A42, A53, A55, etc ...). A l'exception des autres minéraux, l'amphibole peut avoir une taille proche du millimètre ; elle présente alors des tendances à l'automorphisme.

A l'intérieur de la zone, les autres minéraux sont les feldspaths, le quartz, le sphène et minéraux accessoires : apatite, zircon, pyrrhotite (pyrite), épidote. Les feldspaths représentent la grande masse de la roche ; ce sont surtout des feldspaths potassiques. Les plagioclases sont peu abondants et ce sont uniquement des albites (voir analyses p. ex. Q 17 à Q 22). ($\text{An} \leq 09$). Aucun plagioclase plus calcique n'a pu être mis en évidence.

Le quartz est en quantité très variable. Il peut disparaître totalement. Parmi les minéraux accessoires, la tourmaline semble avoir disparu. On trouve aussi pyrite et pyrrhotite (CB 8156) en petits grains disséminés dans la roche.

3.2.2.4. Zone à pyroxène (Z 3)

Par exemple échantillons : CB 7981, CB 79111, CB 8191, fig. 3.17. + photo 6.

Séparée de la précédente par un front très net, cette zone a une extension qui peut atteindre plusieurs mètres (voire dizaines de mètres). La couleur de la roche à l'affleurement est verdâtre (vert clair). Le rubanement est toujours net et le grain fin.

Sous le microscope, un front net marque la disparition de l'amphibole et l'apparition du pyroxène. Celui-ci n'est pratiquement jamais automorphe, la taille des grains est très variable de x dixièmes de millimètres. Les plus petits pyroxènes sont arrondis tandis que les plus grands sont allongés dans le sens du litage de la roche. Ce pyroxène est une salite, le rapport $Fe/Fe + Mg$ est variable d'un affleurement à l'autre (voir chap. 4 et p.ex. analyses : P82, A37, A34, A38, A46, A59, A44, ...). Au cours du remplacement amphibole-pyroxène, le rapport $Fe/Fe + Mg$ se conserve d'un minéral à l'autre. Par exemple, l'amphibole A45 devient le pyroxène A44 : $(CB\ 7981) \times \frac{A45}{Fe} = 0.20$ et $\times \frac{A44}{Fe} = 0.22$. D'autre part, il semble que la composition de ces deux minéraux soit stable à l'intérieur de leur zone.

Le feldspath potassique est totalement absent ; la masse de la roche est constituée de plagioclase et de quartz. Ce plagioclase est plus anorthitique (An_{35-45}) (Analyses Q23, Q24) et l'albite peut encore être présente ($An.A\ 25$).

Vu l'extension de cette zone, il n'a pu être réalisé d'analyses systématiques des feldspaths de sorte que nous n'avons pu vérifier si il se produisait, comme autour des veines, un saut dans la composition des plagioclases.

Les minéraux accessoires sont toujours le sphène, la pyrrhotite ou pyrite, le zircon et l'épidote (allanite).

3.2.2.5. Zone à grenat (Z 4)

Echantillons : CB 7945, CB 7946, CB 8001, CB 8048, CB 8049, ...

Cette zone diffère beaucoup des précédentes. En effet, le grenat, envahissant la roche, détruit la texture litée de celle-ci. Un rubanement grossier peut toutefois rester visible, le grain devient grossier (jusqu'à 1 ou 2 cm) et la roche plus friable. Cette zone est le plus souvent à proximité d'un contact avec des roches carbonatées et dépasse rarement dix mètres d'épaisseur mais peut s'allonger sur plusieurs centaines de mètres (voir carte 3).

En lame mince, les grenats ont tendance à développer leurs formes cristallines, ils sont fréquemment biréfringents par secteur (texture pyrénéique) et zonés. Ils englobent les autres minéraux de la roche : le quartz, le pyroxène, le sphène et l'apatite. Il croît en remplaçant le plagioclase. Ces grenats appartiennent à la série grossulaire-andradite avec un peu de spessartite et d'almandin ($X_{gro} = 0.70$ à 0.80) (Anal. B38; B39, A3, A4, A5, ...). Le pyroxène est le même que celui que l'on trouve dans la zone à pyroxène (Z 3). Ces quantités de grenats, pyroxène et quartz sont très variables. Certains grenato-pyroxénite contiennent beaucoup de grenat, d'autres très peu. Le quartz peut être totalement absent.

C'est l'alignement des pyroxènes qui produit le rubanement.

La molybdénite apparaît dans les grenato-pyroxénites riches en pyroxène et quartz. Elle se présente en fines paillettes automorphes de taille inférieure au millimètre. Les plus grosses peuvent contenir des inclusions de pyroxène mais jamais de grenat ; celui-ci, au contraire, l'englobe. La molybdénite est très répandue dans les skarnoïdes (Fra Juan, galerie 2033) et peut devenir très abondante (Roca Del Turon).

La scheelite, par contre, est assez rare et se trouve plutôt dans les grenato-pyroxénites riches en grenat, le quartz en est généralement absent (p. ex. CB 8053). La scheelite est presque toujours automorphe en cristaux pouvant atteindre un millimètre de long. Elle contient fréquemment du pyroxène mais jamais de grenat qui, comme pour la molybdénite, la contient. Elle reste peu importante.

Les minéraux accessoires, comme l'apatite et le sphène, se retrouvent dans cette zone. L'apatite ne semble pas réagir particulièrement à l'apparition du grenat, ce qui n'est pas le cas du sphène. En effet, celui-ci a un comportement variable. Il peut rester sur place dans le grenat de sorte qu'il souligne l'ancien litage de la roche : les sphènes restent bien alignés et orientés suivant l'ancien rubannement mais le reste de la roche est remplacé par du grenat.

Ou bien, le sphène peut se reformer en grands cristaux (jusqu'à 2 mm) groupés en étoile entre les grenats. Dans ce cas, on ne retrouve plus les petits cristaux losangiques habituels (p. ex. : éch. CB 7983, CB 7985 II).

Enfin, troisième possibilité, il existe des plages dans certains échantillons où on trouve une accumulation de petits cristaux losangiques avec de l'apatite. Tous ces cristaux sont orientés de façon quelconque (CB 8047 et CB 8048).

Il est très difficile de mettre le doigt sur le contact entre les zones à grenat des skarnoïdes et celles des skarns lorsqu'elles se jouxtent. Il existe cependant quelques critères pétrographiques qui permettent dans certains cas de faire la différence, ce sont :

1. La présence du rubanement pyroxène-grenat dans le skarnoïde.
2. La présence de sphène et d'apatite dans le skarnoïde.
3. Lorsque la pélite était au contact d'un calcaire, il peut y subsister parfois des restes de wollastonite au niveau de l'ancien contact (par ex. affleurement CB 8121-22, alt. 2 375 m, fig. 3.20.). Actuellement, la wollastonite est transformée en calcite + quartz qui la pseudomorphosent.

La présence occasionnelle de cornéennes calco-silicatées, qui résultent d'un mélange de pélite et de carbonate, augmente la difficulté en rendant le contact graduel par dilution progressive du sphène et de l'apatite.

3.2.3. *LES PHENOMENES REGRESSIFS*

Nous entendons par "phénomènes régressifs" les transformations qui affectent les minéraux primaires, c'est-à-dire ceux qui participent à la zonation qui a été décrite ci-dessus. Il s'agit d'un épisode hydrothermal, plus ou moins tardif par rapport à la mise en place de cette zonation, caractérisé par un développement de minéraux pour la plupart hydratés. Le résultat de cette altération n'est pas identique dans chaque zone et on peut y observer parfois un semblant de zonation.

3.2.3.1. Altération des zones externes

Dans les zones sans muscovite, à amphibole et à pyroxène, l'altération est surtout importante pour les feldspaths qui sont fréquemment transformés en prehnite, muscovite et épidote. Le remplacement peut avoir lieu dans la masse de la roche ou en bordure de veine. Ces minéraux sont presque toujours mal cristallisés et on observe un fouillis microcristallin dans lequel il est bien difficile d'identifier une phase minérale. Cependant, toutes les fois qu'elles ont pu l'être, il s'est agi de prehnite, de muscovite ou encore d'épidote.

Lorsque on peut observer l'altération en bordure d'une veine (qu'elle soit à amphibole ou à pyroxène) ou au contact de la zone à grenat, l'épidote se limite à une zone contigüe à la veine ou à la grenatite tandis que la muscovite et/ou la prehnite s'étendent plus loin de sorte que l'épidote est séparée du plagioclase par une zone contenant uniquement muscovite et/ou prehnite (CB 8238-35-07).

3.2.3.2. Altération des grenato-pyroxénites

L'altération des grenato-pyroxénites fait apparaître des transformations plus diverses que dans les zones externes. On note trois types importants d'altération : épidotitisation, développement d'idocrase et silicification. Il existe d'autres transformations moins importantes : amphibolitisation des pyroxènes, qui va de pair avec la formation d'épidote, prehnitisation et chloritisation des grenats.

Il semble y avoir une répartition spatiale différente pour les altérations en idocrase ou en épidote. La première est plus répandue vers la partie supérieure du gisement tandis que la seconde se trouve plutôt dans la partie médiane.

1. L'épidote

Ce type d'altération est particulièrement bien exposée au niveau du chemin de fer (côte 2 180 m, x : 601060/ y : 12 700) où les cristaux d'épidote peuvent atteindre plusieurs centimètres de long.

Elle transforme essentiellement le grenat mais peut aussi s'attaquer aux pyroxènes. Ces derniers sont cependant plus résistants à ce type d'altération. On observe deux paragénèses à épidote : l'une où elle est automorphe et accompagnée de quartz et calcite, la seconde où elle est xénomorphe sans quartz ni calcite.

a) Epidote automorphe (CB 7923-31-32/2-43/2, ...) (anal. B9, B10, B17, B18, A64)

Cette épidote forme des cristaux automorphes de grande taille (jusqu'à plusieurs centimètres de long) ; elle est toujours accompagnée de calcite et/ou de quartz (en plage pouvant atteindre plusieurs millimètres). Elle se développe aux dépens des grenats. Ceux-ci sont presque totalement détruits. Localement, on retrouve un fin hexagone, squelette du grenat détruit avec, à l'intérieur de la calcite, du quartz et de l'épidote. Parfois, il peut ne contenir que de la calcite + épidote avec, à l'extérieur, uniquement du quartz et de l'épidote (CB 7923) (fig. 3.21.). De la chlorite peut accompagner l'épidote (analyse B7). Elle forme des petits agrégats fibroradiés. Cette chloritisation reste malgré tout très limitée.

Parallèlement, les pyroxènes sont transformés en amphibole (Q31-Q32-Q33). Celle-ci appartient à la famille des actinotes-trémolites. L'amphibole est intimement associée à de la calcite lorsqu'elle forme des grands cristaux. La cristallisation de l'amphibole et de la calcite est guidée par les clivages du pyroxène ; ceux-ci se trouvent dans l'amphibole (fig. 3.22.).

Ailleurs, l'amphibole cristallise en fibres incluses dans le quartz. Dans un même grain de quartz, elles sont orientées parallèlement les unes aux autres ; dans un autre quartz, cette orientation sera différente.

L'apatite et le sphène sont disséminés dans toute la roche et inclus aussi bien dans les grenats et pyroxènes résiduels que dans le quartz, la calcite, l'épidote et l'amphibole.

b) Epidote xénomorphe (CB 7935-42-32/1) (anal. A66, A67, A68, A63, B11)

Ici l'épidote prend une forme quelconque. Il s'agit d'une véritable épidotisation de la roche. La grenato-pyroxénite possédant un litage grossier et comme l'épidote transforme préférentiellement le grenat ou pyroxène, l'épidotite gardera un aspect lité.

L'épidote est le seul minéral d'altération présent ; il n'y a pas de quartz, de calcite ou d'amphibole. Le grenat peut être entièrement transformé. Le pyroxène est également attaqué mais il offre plus de résistance et on en trouve de nombreuses reliques dans l'épidote. Celle-ci peut devenir le minéral principal de la roche (par exemple : l'échantillon CB 7942 contient plus de 70 % (volume) d'épidote, le reste étant presque exclusivement du pyroxène (+ apatite et sphène).

Les épidotites sont toujours parcourues par des veines d'épidote + calcite et/ou quartz ou d'épidote seule. L'épidotisation est particulièrement intense autour de celle-ci (CB 8045).

Les deux types d'épidotisation peuvent être vues dans les mêmes échantillons. Il ne semble pas, à première vue, y avoir de différence de composition importante entre les roches où les épidotes automorphes sont très développées et celles où les épidotes transforment le grenat en absence de calcite et de quartz (épidote xénomorphe).

2. Grenat_tardif (CB 7943-1, CB 8012, CB 7924)

Fréquemment dans des veines, l'épidote est associée à un grenat. Il n'accompagne cependant pas toujours l'épidote et on peut le trouver seul. Ce grenat brun-clair est souvent bien cristallisé (jusqu'à 0,5 cm diamètre).

En lame mince, il apparaît légèrement brunâtre (plus que le grenat primaire) et moins anisotrope que celui-ci. Sa teneur en grossulaire (C92 - B14 - B15 - B38 ?) est pratiquement la même que celle du grenat primaire ; il contient par contre moins d'andradite (<11 %) et plus de spessartite (>10 %). Il contient beaucoup de petites inclusions d'épidote (B12 - B6) ; il serait donc postérieur à la formation de celle-ci. Dans la masse de la grenato-pyroxénite, ce grenat tardif s'insinue en fines veinules et moule le grenat primaire.

Dans certaines veines, le grenat est accompagné d'idocrase ; celle-ci semble se développer aux dépens du grenat (CB 79103).

3. Idocrase (CB 79103-105-107-67, ...) (CB 8120-21, 8205-35, ...)

Dans de nombreuses grenato-pyroxénites, l'idocrase est la phase d'altération la plus répandue. Elle se développe en remplaçant le grenat et le pyroxène. Les cristaux peuvent être de grande dimension (3 cm), de couleur brune à verte ; ils grandissent dans la roche indépendamment du litage grossier de la grenato-pyroxénite et de nombreuses inclusions, reliques de pyroxène, sphène, apatite, ..., y gardent l'empreinte du litage. Une zonation est souvent visible au microscope. Le rapport Fe/Fe + Mg varie assez fort de 0.30 à 0.60 (A32-A47-A48-A49-A50-B33-B35). La teneur en titane varie également sensiblement (de 0,5 à 1,5 % TiO₂).

Elle altère les grenats et pyroxènes primaires mais aussi, comme nous venons de le voir, les grenats tardifs (CB 79103).

4. Silicification (p. ex. : éch. CB 8024-25-28-33-48, galerie 2 033 m ou Fra Juan FJ 8101)

La silicification se traduit par un envahissement de la roche par du quartz. Il forme de grandes plages (jusque 5 mm) dans lesquelles "flottent" des débris de pyroxène et de grenat. L'ancien litage peut rester marqué par des alignements de sphène, d'apatite ou même de débris de pyroxène. Aucune autre phase d'altération n'accompagne le quartz, ni calcite, ni épidote, ni amphibole.

Lorsque de la molybdénite est présente, elle est souvent altérée en un minéral transparent de couleur jaune, pléochroïque (clair à jaune franc) qui est la ferrimolybdite ($\text{Fe}_2\text{MoO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (fig. 3.23.). Le sulfure de molybdène peut être aussi altéré en powellite (CaMoO_4). Ces roches resiliçifiées comportent les plus fortes concentrations en molybdénite mais il est difficile d'y établir une relation de cause à effet.

3.2.4. ALTERATIONS SECONDAIRES

1. Sulfures (pyrite - chalcopryrite - molybdénite)

Les phases d'altération principales que nous venons de décrire s'accompagnent le plus souvent de quelques sulfures qui sont pour l'essentiel de la pyrite et de la chalcopryrite. Ils sont très fréquents mais jamais très abondants. On les trouve dispersés dans les grenato-pyroxénites altérées, coincés entre des grenats ou dans du quartz.

Localement (p.ex. Turon), il peut avoir des veinules de molybdénite. Cette molybdénite est tardive et se forme dans des fractures recoupant les pyroxènes et les grenats ; ses cristaux peuvent avoir près d'un centimètre de long.

2. Sulfosels de bismuth

Dans la galerie 2033 et à la "Roca del Turon", on trouve de petites concentrations centimétriques de minéraux de bismuth. Ce sont principalement : bismuthinite (Bi_2S_3), bismuth natif, galénobismuthite (PbBi_2S_4) et peut-être cosalite ($\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$). Ces minéraux se retrouvent dans les grenato-pyroxénites. Le bismuth natif et la bismuthinite forment des agrégats associés à la galénobismuthite et à la cosalite (?). Les deux premiers s'altèrent en un minéral jaune (lumière transmise) de biréfringence élevée qui pourrait être de la bismite (Bi_2O_3). La cosalite (?) se transforme en une masse difficilement identifiable optiquement (seul le Bi a été décelé à la microsonde électronique), il pourrait s'agir de la bismuthite ($\text{BiO})_2\text{CO}_3$ (fig. 3.24.).

3. Veines et fissures tardives

Les skarnoïdes dans leur ensemble sont recoupés par des veinules contenant divers minéraux plus ou moins tardifs. Leur effet d'altération sur la masse de la roche est quasi nul, seuls les minéraux directement au contact de la veine peuvent être touchés. Ces veines sont généralement peu épaisses (maximum 1 à 2 mm). Elles peuvent se recouper les unes les autres. Il est cependant très difficile d'établir une chronologie correcte.

a) *Veine à épidote* (p. ex. CB 7919)

L'épidote peut être le seul minéral de la veine ou elle peut être accompagnée de calcite et/ou quartz ou bien de chlorite. Dans l'échantillon CB7919, ce type de veine recoupe une veine à calcite-fluorite.

b) Veine à calcite-fluorite (CB 7919 - CB 8047)

La calcite cristallise en grandes lattes enchevêtrées. Entre ces lattes on peut trouver un peu de fluorite. Celle-ci est incolore et ne montre pas de clivage.

c) Veine à calcite-quartz

Dans ces veines, la calcite et le quartz représentent les principales phases. Souvent, d'autres minéraux sont présents ; il peut s'agir d'épidote ou de chlorite.

d) Veine à quartz-Ti-minéraux (CB 8146/1, CB055)

Ces minéraux du titane sont du sphène ou du rutile (ou plutôt anatase ou brookite) ; ce dernier est souvent entouré d'une fine couronne de sphène et d'ilménite. Parfois, il y a uniquement du sphène et on ne peut décider s'il s'agit de rutile totalement transformé.

e) Veine à prehnite

Très fréquente dans les skarnoïdes, ces veines peuvent être rattachées à des zones de prehnitisation massive. A l'intérieur de la veine, la prehnite est bien cristallisée. On peut voir ce type de veine recouper des veines de skarnoïde, à pyroxène par exemple (CB 8252).

f) Veine à feldspaths

Elles contiennent soit du K-feldspath, soit du plagioclase (albite - oligoclase). Elles recouper les skarnoïdes et peuvent être liées à des feldspathisations du grenat. Elles sont cependant tardives par rapport aux phases majeures d'altération car elles recouper l'épidote, l'idocrase, etc ...

Ces feldspathisations restent malgré tout limitées et ne concernent que de faibles quantités de roche.

3.3. CONCLUSIONS

Nous venons d'exposer une série de caractères pétrographiques propres aux skarnoïdes et qui les distinguent des roches métamorphiques.

Ces transformations se développent de façon irrégulière, indépendamment des plans de stratification et le plus souvent en discordance sur ceux-ci ; elles peuvent aussi s'articuler autour de veines nettement sécantes et sans aucune relation avec ces mêmes plans.

La schistosité ou un litage d'origine sédimentaire peut guider les transformations ; les hétérogénéités de la roche peuvent provoquer un rubanement.

Dans les cas les plus favorables, on peut observer en suivant un même lit une succession de zones caractérisées par des assemblages minéraux différents. Quelles que soient les conditions d'affleurement, qu'il s'agisse de veine ou de roche massive, cette succession est pratiquement toujours la même (cf. fig. 3.19.) : remplacement de la muscovite par un feldspath et transformation successive bi - am - cpx puis feldspath - grenat.

1. Roché non transformée (Z 0)

quartz
 plagioclase (ab - ol)
 muscovite
 biotite
 ilménite
 (+ accessoires)

avec, suivant les cas :

chlorite ou cordiérite \pm feldspath potassique
 ou andalousite

2. Zone sans muscovite (Z 1)

quartz	et, en l'absence de quartz
plagioclase (Ab)	plagioclase An ₃₅₋₄₅
K-feldspath	-
biotite	biotite
sphène	sphène
apatite	apatite

3. Zone à amphibole (Z 2)

quartz	et, en l'absence de quartz
plagioclase (Ab)	plagioclase An ₃₅₋₄₅
K-feldspath	-
amphibole	amphibole
sphène	sphène
apatite	apatite

4. Zone à pyroxène (Z 3)

quartz
 plagio An₃₅₋₄₅
 pyroxène
 sphène
 apatite

5. Zone à pyroxène-labradorite (Z 3')

quartz
 plagio An₆₅
 pyroxène
 sphène

6. Zone à grenat (Z 4)

quartz (+ molybdénite et plus rarement scheelite)
 pyroxène
 grenat
 sphène
 apatite

Cette succession constitue la colonne métasomatique la plus fréquemment observée. Il existe diverses variations qui tiennent toutes dans le comportement des feldspaths (tableau 3.1.). Dans la colonne ci-dessus, le feldspath potassique est très abondant jusqu'à la zone à amphibole puis disparaît au passage de la zone à pyroxène. Dans certains échantillons, il peut aussi rester stable dans cette zone ou bien ne pas apparaître du tout.

Lorsque la roche contient au départ non pas de la biotite mais de la chlorite, il faut ajouter une zone précédant parfois celle sans muscovite, dans laquelle la chlorite est remplacée par la biotite. De même pour la cordiérite qui est transformée en un mélange de muscovite-biotite.

C H A P I T R E 4

COMPOSITION CHIMIQUE DES MINÉRAUX PRIMAIRES

4.0. INTRODUCTION

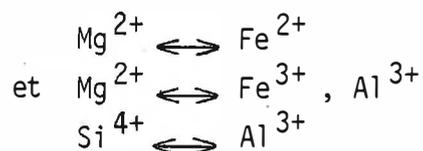
Dans les pages qui suivent, ont été rassemblées quelques données sur la composition chimique des minéraux qui participent à la zonation primaire des skarnoïdes, à savoir : biotite, amphibole, pyroxène, grenat et feldspaths.

Nous avons essayé, lorsque cela était possible, de les comparer avec des minéraux semblables provenant soit des roches métamorphiques encaissantes soit de skarns afin de mettre en évidence des caractéristiques chimiques propres aux skarnoïdes. On pourra ainsi, dans les cas douteux, déterminer l'appartenance d'un minéral à l'un ou l'autre type de roche.

4.1. BIOTITE $(K_2(Fe, Mg)_{6-4}(Fe, Al, Ti)_{0-2}(Si_{6-5}Al_{2-3})_0_{20}(OH_2)$

La plupart des analyses de biotite (tableau 4.2.) tombent dans un domaine déterminé par quatre pôles : phlogopite, annite, éastonite et sidérophyllite (fig. 4.2.).

La répartition entre les quatre termes extrêmes dépend de deux substitutions principales (Deer et al, 1967) :



D'autres substitutions sont possibles quoique moins importantes : remplacement de K par Na, Ca, Ba, Rb, Cs, ...) de Fe^{2+} par Mn, de Al par Li.

A la figure 4.1., nous avons reporté les analyses de biotites (tableau 4.2.) appartenant aux pélites métamorphiques, aux skarnoïdes et aux phlogopitites (plus trois analyses de biotites des roches à magnétite-apatite (voir chap. 8.)). On constate une séparation en trois populations. Les biotites des micaschistes sont caractérisées par une plus forte teneur en fer (X_{Fe} de 0,4 à 0,6) et aussi une substitution importante de silicium par de l'aluminium (8-Si \approx 5.40 à 5.20). La population des biotites de la zone sans muscovite montre un X_{Fe} plus faible : de 0,3 à 0,4 et également moins d'Al en site tétraédrique (8-Si \approx 5.70 à 5.60). Quant aux micas des phlogopitites, ils se rapprochent de la composition idéale des phlogopites avec $X_{Fe} < 0,2$ et 8-Si = 5.75.

Les corrélations positives (1 : 1) Al^{IV}/Al^{VI} et Fe/Al^{IV} (fig. 4.3. et 4.4.) montrent que, plus les micas sont riches en fer (total), plus leur teneur en Fe^{3+} et Al^{3+} augmente. Ces biotites peuvent alors être considérées comme appartenant à la série phlogopite-sidérophyllite plutôt que phlogopite-annite.

Les analyses I8, I9, I10 montrent une teneur en Al^{VI} plus faible pour une teneur en Al^{IV} relativement élevée (fig. 4.4.). Le déficit de charges peut être contre balancé par une quantité plus importante de Fe^{3+} . Ces biotites auraient alors un rapport $Fe^{3+} / Fe^{2+} + Fe^{3+}$ plus grand que les autres biotites ; remarquons qu'elles se distinguent également par des teneurs en manganèse assez élevées : de 0.75 à 1.0 % MnO .

Sur le diagramme Al/Ti, la séparation des diverses populations est également remarquable (fig. 4.2.). En effet, dans un tel diagramme, on peut séparer les biotites de micaschiste et celles de granite en deux domaines distincts (G. Guitard, 1963). Nous pouvons y ajouter un troisième domaine bien distinct des deux premiers et qui comprend les biotites des skarnoïdes. Les biotites de micaschistes sont caractérisées par de hautes teneurs en Al, celles des granites le sont par une teneur élevée en titane ; quant aux biotites de skarnoïde (zone sans muscovite), elles se cantonnent dans un domaine de faible Al et Ti.

A nouveau, les biotites des roches à magnétite-apatite forment un groupe à part. On les retrouve dans le domaine des biotites de granite, à l'extérieur, mais proches, du domaine des micaschistes (voir chap. 8).

Les biotites de la zone sans muscovite des skarnoïdes se séparent très nettement de celles qui appartiennent aux micaschistes encaissants. Cette différence se note au niveau du rapport $Fe/Fe + Mg$ (fig. 4.1.), et par la teneur en Al^{IV} , Al^{VI} et titane. Ces variations dans leur composition chimique s'effectuent sans doute en réponse au passage du fluide responsable de la formation du skarnoïde. Les biotites, vraisemblablement en déséquilibre avec le fluide, effectuent un rééquilibrage en libérant de l'aluminium, du titane et du fer.

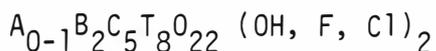
Cette libération de titane explique les fines lamelles (1 à 2 μm) de sphène que l'on trouve parfois dans les clivages des biotites (comme en témoigne l'analyse J2, éch. CB8055).

4.2. AMPHIBOLES

Les amphiboles sont des phases dont la minéralogie est particulièrement complexe du fait de leur structure en chaîne qui permet sept sites d'occupation pour les cations : deux sites tétraédriques (T(1), T(2)) (coord. 4), trois sites octaédriques (M(1), M(2), M(3)) (coord. 8), un site M(4) (cube distordu) (coord. 8) et un site A qui est une large cavité située entre les tétraèdres (coord. 12) (F.C. Hawthorne, 1982) (fig. 4.5.).

Dans ces sites, onze cations différents peuvent prendre place (tableau 4.1.).

La formule standard des amphiboles peut s'écrire :



A = Na, K

C = Mg, Fe²⁺, Mn, Al, Fe³⁺, Ti

B = Na, Li, Ca, Mn, Fe, Mg

T = Si, Al

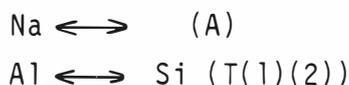
Toutes les amphiboles que nous avons observées dans les skarnoïdes appartiennent au groupe des amphiboles calciques ; c'est-à-dire que $(\text{Ca} + \text{Na})_B > 1,34$ et $\text{Na}_B < 0,67$.

Dans ce groupe, on distingue deux familles principales : celle des Actinotes (trémolite-ferro-actinolite) et celle des Hornblendes (hornblende-édénite-pargasite et hastingsite).

En plaçant les analyses de nos amphiboles dans un diagramme Mg/Mg + Fe \leftrightarrow Si (fig. 4.6.), on observe, suivant la nomenclature de Leake (1978), une répartition des compositions chimiques depuis les actinolites jusqu'aux hornblendes hastingsitiques et pargasitiques en passant par les édénites. En fait, plus le minéral est ferri-(ou ferro)fère, plus la quantité de silicium diminue.

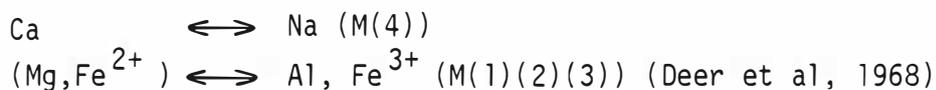
D'après ces variations de compositions, il semble que quatre types de substitution se produisent au départ de la composition théorique des actinolites $\text{Ca}_2 (\text{MgFe})_5 \text{Si}_8 \text{O}_{22} (\text{OH})_2$.

1. Introduction de sodium dans le site A avec récupération de charge par remplacement d'un Si par un Al dans T(1) ou T(2). C'est la substitution édénitique (Deer-Howie-Zussman, 1967).



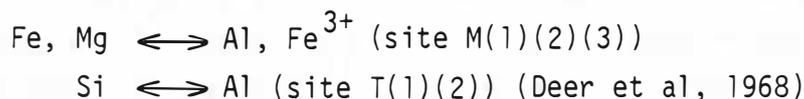
Cette substitution est bien visible à la figure 4.7. où on observe une très bonne corrélation positive entre $(\text{Na} + \text{K})_A$ et Al^{IV} , le remplissage des cavités A peut être assez important puisqu'on peut atteindre 0,58 ions $(\text{Na}, \text{K})_A$ par unité formulaire.

2. Substitution riebeckitique : remplacement de Ca par Na et récupération de charge par substitution d'Al ou Fe^{3+} à Mg et Fe^{3+} .



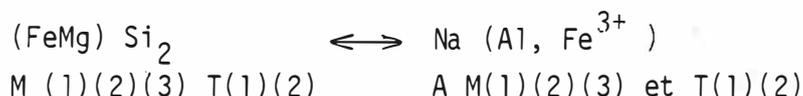
Cette substitution reste très limitée ($\text{Ca} \geq 1.9$), elle est cependant visible par une certaine corrélation inverse $\text{Ca} / \text{Al} + \text{Ti} + \text{Fe}^{3+}$.

3. Substitution type hornblende (fig. 4.8.) ; c'est la plus importante que nous observons :



On peut substituer jusqu'à 1,5 ions Al, Fe^{3+} par unité formulaire.

4. Le quatrième type de substitution provient en fait du mélange de 1. et 3. et correspond à la substitution pargasitique :



Toutes ces substitutions sont plus importantes avec l'augmentation de la teneur en fer du minéral (fig. 4.6.), la quantité de Fe^{3+} (calculée d'après Papike et al (1974) suivant la formule : $\text{Fe}^{3+ (\text{VI})} = (\text{Na})^{\text{M4}} + \text{Al}^{\text{IV}} - (\text{Na} + \text{K})^{\text{A}} - \text{Al}^{\text{VI}} - 2 \text{Ti}^{\text{(VI)}}$) augmente également de sorte que le rapport $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ semble rester plus ou moins constant. La teneur en Fe^{3+} est à l'une ou l'autre exception près, toujours plus élevée que celle d' Al^{3+} , d'où, suivant la nomenclature de B. Leake (1978), on a plutôt des hastingsites que des pargasites.

On voit donc que les amphiboles peuvent avoir des variations de compositions assez importantes d'un endroit à un autre.

En fait, même à l'intérieur d'un cristal, la composition peut varier sensiblement. Les amphiboles de veines semblent parfois zonées, le coeur est une hornblende (A17) et le bord une actinolite (A18). Cependant, dans la plupart des cas, il s'agit d'une alternance de composition hornblende - actinolite sans qu'un zonage ne soit clairement visible (fig. 4.10.).

Les amphiboles ont été analysées systématiquement dans différents échantillons de la "zone à amphibole" et, si leur composition varie d'un affleurement à un autre, pour un même échantillon, elle reste constante au travers de la zone.

Les amphiboles provenant du skarnoïde associé à la roche à biotite - apatite ont un rapport $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ plus élevé que celles des autres skarnoïdes. Ce rapport étant proportionnel à la fugacité en oxygène (F.S. Spear, 1981), il est probable qu'elles ont dû se former dans un environnement plus oxydant.

Nous avons vu que les amphiboles se forment dans les skarnoïdes par transformation de la biotite, on constate (figure 4.11.) qu'il existe une corrélation entre la teneur en fer de la biotite et celle de l'amphibole.

Les conditions de pression et température influent également sur la composition : les éléments Ti, Na, K, Al_{total} et Al^{IV} augmentent avec la température tandis que Si diminue. L'influence de la fugacité en oxygène est aussi très importante : Al_{total} , Al^{IV} , Na, K, Fe, Ti et Fe/Mg diminuent tandis que Si, Mg, Mn et Fe^{3+} augmentent avec une augmentation de fO_2 (F.S. Spear, 1981).

Ernst (1966) et Gilbert (1966) ont montré combien fO_2 joue un rôle important dans la stabilité des amphiboles. Les pôles les plus ferrifères n'étant stables que pour des conditions de fO_2 faibles.

Les analyses ont été effectuées en majorité sur des amphiboles appartenant à la phase primaire des skarnoïdes (zône à amphibole) et seulement trois sur des amphiboles d'altération de pyroxène (Q31-Q32-Q33) (grenatopyroxénite altérée), ce qui limite très fort les comparaisons que nous pourrions faire.

On observe cependant une grande différence au niveau des teneurs en manganèse. Dans les amphiboles primaires, elles ne dépassent pas 1 % MnO alors que les trois analyses d'amphibole secondaire accusent plus de 2,5 % MnO. Malheureusement, ce petit nombre d'analyse ne permet pas de savoir s'il s'agit d'un fait unique ou systématique. Une tendance similaire est visible dans les skarns (B. Guy, 1979) : les amphiboles qui altèrent les pyroxènes sont assez riches en manganèse : jusqu'à 5 % MnO.

4.3. PYROXENES

Tous les pyroxènes observés dans les skarnoïdes sont des clinopyroxènes de la série diopside-salite-hédenbergite. Leur rapport $Fe/Fe + Mg$ varie de 0,1 à 0,5 (cf. tableau 4.4.) et ils contiennent peu de manganèse (moins de 3 % MnO).

On ne trouve pas de différence marquante entre les pyroxènes de la zone à pyroxène et ceux des grenatopyroxénites. Seuls les pyroxènes inclus dans la scheelite se distinguent des autres par des teneurs en fer élevées et surtout en manganèse qui sont parmi les plus fortes que nous ayons observées.

Comme pour les amphiboles, on n'observe pas de zonage systématique mais on peut trouver d'assez fortes variations de composition (p.ex. A28-A29) à l'intérieur d'un même grain.

Nous avons pu observer un exemple de zonage dans un pyroxène de pyroxénite formée sur la phlogopitite (chap. 7) où le coeur est plus magnésien que l'extérieur (la teneur en fer passe de 3,5 % FeO au centre à 6,0 % en bordure du grain et de 0,8 % MnO à 1,3 %).

Dans le skarnoïde, on constate que la composition chimique moyenne des pyroxènes change peu ou pas du tout depuis la limite avec la zone à amphibole jusque dans la grenatopyroxénite. Par contre, d'un affleurement à l'autre, cette composition moyenne peut changer assez bien.

Celle-ci dépend d'ailleurs de celle de l'amphibole que remplace le pyroxène : il semble que le rapport $Fe/Fe + Mg$ soit plus ou moins maintenu de l'un à l'autre (fig. 4.11.). La constance dans la composition des amphiboles et pyroxènes à l'intérieur de leur zone est un bon critère pour déterminer le type de métasomatose. Dans le cas de métasomatose de diffusion, la composition des minéraux change à l'intérieur de la zone. Par contre, lorsqu'il s'agit de percolation, leur composition peut être fixe au travers de la zone (Korzhinskii, 1965).

Comparaison avec les pyroxènes de skarns

Les pyroxènes de skarns formés sur des dolomies à Costabonne (B. Guy, 1979) se répartissent en deux populations : la première est proche du pôle diopside avec peu de manganèse : $85 < \text{Mg} < 100 \%$, $0 < \text{Fe} < 96 \%$ et $0 < \text{Mn} < 8 \%$; la seconde contient des salites plus riches en manganèse : $45 < \text{XMg} < 60 \%$, $25 < \text{XFe} < 50 \%$ et $0 < \text{XMn} < 18 \%$ (fig. 4.12.).

On observe une augmentation de la teneur en manganèse avec le fer.

B. Guy (1979) signale que ces deux populations appartiennent à deux zones différentes : les pyroxènes les plus ferrifères remplaçant les diopsides avant l'apparition du grenat. Ce phénomène ne se retrouve pas dans les skarnoïdes où tous les pyroxènes appartiennent à une même population avec $15 < \text{XFe} < 50 \%$ et $1 < \text{XMn} < 11 \%$ (figure 4.12.). Il ne semble pas non plus y avoir de corrélation entre la teneur en manganèse et en fer.

Remarquons enfin que, si dans les skarnoïdes, le rapport $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ du pyroxène reste plus ou moins constant au travers de la zonation, il n'en va pas de même pour les skarns où on observe une augmentation de la teneur en fer vers les zones internes (Guy, 1979).

4.4. GRENATS (fig. 4.13., 4.14.)

Nous avons signalé l'existence de deux générations de grenats. Un premier, incolore en lame mince, anisotrope contenant beaucoup d'inclusions (pyroxène, sphène, apatite, ...) et toujours zoné et un second brunâtre moins anisotrope contenant peu d'inclusions (généralement de l'épidote) et au zonage pas toujours visible.

Tous ces grenats sont pour la plus grande part des grossulaires (de 60 à 80 %) avec des quantités variables de spessartite (de 5 à 25 %) et d'andradite (de 5 à 30 %) (fig. 4.13.).
Fréquemment, il y a plus de spessartite que d'andradite en solution solide. L'almandin est peu abondant et en teneur constante ($\approx 5\%$) (voir tableau 4.5.).

La composition à l'intérieur d'un même grenat est assez variable du fait du zonage. En regardant les profils (fig. 4.14.) du manganèse, fer, aluminium et calcium au travers d'un grenat primaire (GI) et d'un grenat tardif (GII), on peut voir que tous les deux ont un coeur plus alumineux (grossulaire) que leur périphérie (andraditique). Les variations de composition sont plus importantes dans GII : le coeur est plus alumineux que celui de GI mais la périphérie est aussi plus andraditique. Le comportement du manganèse est très différent de l'un à l'autre. Dans GI, il est assez constant à environ 1 % MnO tandis que dans GII, la teneur peut aller jusque 4 % mais est très irrégulière : certaines zones sont plus riches que d'autres, provoquant ainsi des oscillations dans la teneur en MnO. Ces irrégularités rendent peu représentatives des analyses ponctuelles du grenat tardif.

Remarquons (fig. 4.13.) que les grenats de la veine CB 8170 (veine à grenat B) se distinguent nettement des autres par leur teneurs très faibles en manganèse : ce sont presque exclusivement des grossulaires-andradites.

Comparaison avec des grenats de skarns

Dans le diagramme Ca/Al (figure 4.15.), les grenats de skarn de Costabonne (B. Guy, 1979) et du Quérigut (P. Toulhoat, 1981) se placent ensemble en trois groupes suivant une lignée qui part du pôle andraditique (Ca = 6 et Al = 0) ; la teneur en Al augmente ensuite avec diminution de Ca : c'est-à-dire augmentation importante du grossulaire et, dans une moindre mesure, de spessartite. Puis la tendance s'inverse et c'est surtout de la spessartite qui est substituée.

Les grenats de skarnoïde s'alignent aussi mais suivant une lignée un peu différente. Elle n'est pas reliée au pôle andradite et s'est déplacée vers le pôle grossulaire (Ca : 6 et Al : 4). Dans un premier groupe, il y a surtout une substitution grossulaire - andradite puis la tendance change vers une substitution grossulaire - spessartite. Remarquons que des grenats du Quérigut (Soucarat) semblent appartenir à la population des skarnoïdes plutôt que des skarns. Ces skarns de Soucarat se produisent au contact de calcaire et de pélite pauvre en calcium (P. Toulhoat, 1981). Si la composition de ces grenats est proche de celle des skarnoïdes, peut-être est-ce parce que la pélite détermine la composition du grenat (diffusion des éléments de la pélite vers le calcaire).

4.5. FELDSPATHS

Les feldspaths jouent un rôle important dans la zonation des skarnoïdes. On observe en effet une variation de leur composition d'une zone à l'autre et, de plus, ils participent à différentes réactions (voir 6.2.1.).

Dans les cornéennes pélitiques, le plagioclase n'est pas très abondant mais il est toujours présent. C'est le plus souvent une albite ou une oligoclase (0 à 20 % An). Le feldspath potassique est absent sauf à proximité

du granite où il est associé à la cordiérite. A la figure 4.16., on a reporté la plupart des analyses de plagioclases faites dans les différentes zones. La population A comprend des plagioclases des zones sans muscovite et à amphibole strictement associés au quartz et au feldspath potassique. Dans la population B (moyenne An₄₀), on trouve des plagioclases appartenant à ces deux zones mais d'où le quartz est absent, le feldspath potassique peut être présent. Dans ce même groupe, on trouve encore des plagioclases de la zone à pyroxène associés au quartz ; le feldspath potassique est absent. Enfin, la population C (An₆₅ en moyenne) regroupe des plagioclases de la zone à pyroxène associés au quartz mais situés dans la partie la plus interne de la zone.

Les associations albite - K-feldspath - quartz dans les deux premières zones proviennent de l'instabilité observée du plagioclase en présence de quartz (voir chap. 3) par la réaction :



lorsque le quartz est en excès, on observe l'association K-feldspath - albite - quartz tandis qu'en absence de quartz, le plagioclase An₄₀ reste stable. Dans la zone à pyroxène, l'équilibre pourrait être déplacé dans l'autre sens de sorte que le plagioclase est toujours stable en présence de quartz et le K-feldspath est instable. (voir 6.2.3.).

A l'intérieur de la zone à pyroxène, le passage des populations B à C traduit un enrichissement en calcium. L'augmentation de la teneur en anorthite du plagioclase à l'intérieur d'une zonation est assez courant dans la littérature. Hewitt (1973) observe l'évolution de la composition jusque pratiquement An₁₀₀. A Costabonne, le pourcentage d'anorthite maximum couramment observé est An \approx 80. Cependant, il est difficile d'analyser les plagioclases à proximité immédiate des veines à cause de la prehnitisation systématique qui s'y développe.

L'augmentation du calcium n'est apparemment pas un phénomène progressif, il y a un saut de composition entre les populations B et C (fig. 4.16.). Ce saut est également mis en évidence lorsqu'on analyse systématiquement les plagioclases. C'est ce qui a été fait autour de la veine à pyroxène de l'échantillon CB 8027-2 (figure 4.17.). Dans la zone à pyroxène (b), le titre en anorthite du plagioclase augmente brutalement d'environ An_{45} à An_{65} .

Les sauts de composition dans des minéraux en solution solide complète ne sont pas rares dans les skarns formés par percolation d'un fluide (cf. Hofmann, 1972) ; voir, par exemple, le saut de composition dans les pyroxènes des skarns de Costabonne (figure 4.12. et B. Guy, 1979). Cependant, dans le cas des feldspaths, il n'est pas évident que cela soit un effet de la percolation d'un fluide ; il peut s'agir de lacune de miscibilité.

Une telle lacune a été mise en évidence dans certaines roches de métamorphisme de haut degré entre An_{40-45} et An_{55-60} (Bøggild intergrowth) (Ribbe, 1975 ; Smith, 1975), Wenk et al. (1975) ont également observé une lacune entre An_{35-40} et $60-65$ dans des plagioclases de marbres métamorphisés sous une pression de 5,5 à 6 Kb et une température de 620 à 650°C.

En analysant systématiquement les feldspaths, nous avons rencontré très fréquemment des compositions pour lesquelles le feldspath apparaissait formé d'un mélange inhabituel des trois composants orthose - albite - anorthite (fig. 4.18.). Ces plagioclases ne sont vraisemblablement pas des phases pures mais des associations submicroscopiques (inférieures au pouvoir de résolution de la microsonde électronique) de deux ou trois feldspaths produites par des lacunes de miscibilité. J.T. Hyama (1966) a montré que ces associations peuvent se produire dans des conditions subsolidus en présence d'une phase hydrothermale. Plusieurs types d'associations apparaissent suivant la composition globale de feldspath : voir figure 4.19. Ainsi, par exemple, les analyses D20, J4, P25 pourraient être le résultat de l'association d'un feldspath potassique et d'un plagioclase, J26 et J20 de celle d'un feldspath K,

d'une albite et d'une oligoclase, etc ...

Dans ce dernier cas, la composition des deux plagioclases varie avec la température et lorsqu'ils peuvent être analysés séparément, ils peuvent être utilisés comme géothermomètre (Hyama, 1966.





C H A P I T R E 5

T R A N S F E R T S D E M A T I È R E

Dans ce chapitre, on évaluera l'importance des transferts de matière dans la formation des skarnoïdes, c'est-à-dire quels sont les éléments apportés et ceux qui sont emportés.

On se basera sur la colonne la plus répandue telle que nous l'avons décrite dans les skarnoïdes massifs.

5.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES SKARNOIDES

L'ensemble des minéraux observés dans la zonation peut être représenté dans un tétraèdre $K_2O - (Fe,Mg)O - Al_2O_3 (+ Fe_2O_3) - CaO$. Le pôle K_2O a été transformé en $KA1O_2$ de sorte que le feldspath potassique soit amené au sommet (fig. 5.1.). SiO_2 est considéré comme étant en excès avec le quartz présent dans toutes les zones. FeO et MgO seront pris comme un seul constituant puisque, comme nous l'avons vu, leur rapport tend à rester constant au cours des transformations.

Le pôle $KA1O_2$ est ensuite projeté le long de la droite $KA1O_2 - Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)$ sur ce dernier pôle de façon à obtenir un triangle $CaO - (FeMg)O - Al_2O_3 + Fe_2O_3 + KA1O_2$ (fig. 5.2.). Enfin, la quantité d'aluminium utilisée pour former l'albite en solution solide dans le plagioclase est retirée du total de l'aluminium de sorte que seul le plagioclase anorthite est représenté.

Reportons maintenant les analyses en roches totales des skarnoïdes, compte tenu des corrections énoncées ci-dessus (tableaux 5.1. et 5.2.) et des micaschistes (tableau 2.1.) (fig. 5.2.).

Les analyses se groupent entre elles suivant les zones. Les micaschistes encaissants sont situés entre le flanc du triangle le plus éloigné du pôle calcium, ce qui est normal vu leur faible teneur en CaO.

Les roches de la zone sans muscovite appartiennent au même domaine mais montrent quand même une tendance à se rapprocher du pôle Ca. Apparemment, pour bon nombre d'entre elles, il n'y a pas de différence importante par rapport aux micaschistes originaux. Cela s'observe également en reprenant les diagrammes $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$, ... etc (figures 2.1., 2.2., 2.3.) qui nous avaient servi à définir la famille des roches pélitiques autour du pic de Costabonne. Les analyses de la zone sans muscovite se placent parfaitement dans cette lignée, montrant bien que ce sont les micaschistes qui sont transformés et non une roche d'une autre nature.

On peut cependant différencier très nettement les roches de la zone sans muscovite des micaschistes par leur teneur en K_2O . Dans un diagramme $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 2.4), les micaschistes forment une population dans le domaine normal des micaschistes ; au contraire, les échantillons de la zone sans muscovite se détachent vers de hautes teneurs en K_2O . On note donc un enrichissement important en K_2O et plus faible en CaO par rapport aux micaschistes.

Les roches des zones à amphibole et pyroxène (Z 2 - Z 3) se détachent plus nettement du groupe des micaschistes en direction du pôle CaO, témoignent d'un enrichissement plus important en calcium. Le déplacement du domaine de la zone à pyroxène vers la base du triangle trahit un départ d' Al_2O_3 ou de K_2O .

Les points 81 et 22 (zones à pyroxènes) de la fig. 5.2. devraient, dans le cas idéal d'une zone à pyroxène-quartz-anorthite, se trouver sur la conode anorthite - pyroxène. La déviation que l'on observe est sans doute

due à la présence de K-feldspath (voir analyses) et au fait que les échantillons comportent une certaine proportion de roche appartenant aux zones à amphibole et sans muscovite. Il est en effet difficile de collecter des échantillons limités à une seule zone.

Les grenato-pyroxénites forment un groupe totalement isolé du reste de la zonation dont les champs de compositions peuvent se recouvrir partiellement. Il se produit un saut de composition important lors du passage de la zone à pyroxène à la grenato-pyroxénite. Ce saut se produit encore en direction du pôle CaO de sorte que les compositions des zones s'alignent sur une courbe partant du domaine de composition des micaschistes en direction du pôle calcium (fig. 5.1.).

La première zone de transformation (Z 1 sans muscovite) se distingue donc des micaschistes par une teneur en K_2O et en CaO plus importante. Dans la suite de la colonne, la quantité de calcium va croissant jusqu'à atteindre un maximum dans les grenato-pyroxénites.

Ces résultats obtenus en comparant entre elles l'ensemble des analyses, n'indiquent qu'une tendance générale pour l'ensemble des skarnoïdes. On peut obtenir des résultats plus précis dans l'évaluation des transferts de matière en effectuant des calculs de bilan chimique. Pour être valables, ces calculs doivent s'effectuer sur des échantillons provenant d'un domaine spatial restreint afin d'éliminer les effets de l'hétérogénéité des micaschistes. Les résultats seront plus précis mais perdront de leur généralité puisqu'ils concernent un seul affleurement, voire un seul échantillon.

5.2. BILANS CHIMIQUES

Ces bilans chimiques sont effectués en comparant entre elles les compositions de chacune des zones ou bien de chaque zone avec le matériel de départ. Pour que les calculs soient exacts, il est nécessaire de disposer d'un point de comparaison commun à chaque zone. On prendra par exemple un élément qui n'est pas affecté par les transferts de matière, c'est-à-dire qui ne soit ni apporté ni emporté dans toute la colonne métasomatique. Un autre point de comparaison utilisable sera un volume unitaire de roche mais pour cela, les transformations d'une zone à l'autre doivent se faire à volume constant.

Remarque : les calculs de bilans chimiques sont très aisés dans les skarns car leur substrat, calcaire ou dolomie, a généralement une composition très homogène. Par contre, dans les skarnoïdes, le substrat est une pépite dont la composition est très variable d'un échantillon à un autre (voir tableau 2.1.), ce qui rend les calculs moins précis. Il faudra tenir compte de ces hétérogénéités et les distinguer des transports de matière réels.

5.2.1. HYPOTHESE DU VOLUME CONSTANT DANS LES SKARNOIDES

Beaucoup d'auteurs estiment que le remplacement de calcaire par des skarns s'effectue sans variation de volume (D.S. Korzhinskii, 1968). Il semble qu'en fait, il faille estimer que le volume n'est pas nécessairement constant mais libre d'évoluer suivant la pression au cours des transformations (D.M. Burt, 1972). Cette évolution peut s'effectuer dans le sens d'une diminution ou d'une augmentation (M. Fontailles, 1978).

Lors de la formation de skarnoïdes, la roche de départ n'étant pas une roche carbonatée, mais une cornéenne où les fractions carbonatées ou hydratées sont très peu importantes. Il ne se produit pas de départ important de matière (CO_2 ou H_2O) susceptible de provoquer à priori une diminution de

volume. Au contraire, certaines transformations observées dans les skarnoïdes pourraient entraîner une augmentation du volume. Frantz et Weisbrod (1974) ont en effet montré que, dans certaines conditions, la transformation de la muscovite en K-feldspath se traduisait par une augmentation du volume global de la roche.

Dans la suite, nous allons effectuer les calculs de bilan chimique en prenant comme vrai l'hypothèse du volume constant. Ensuite, nous comparerons ces résultats avec ceux obtenus en laissant le volume libre d'évoluer, c'est-à-dire en comparant les zones entre elles par rapport à un élément qui resterait totalement constant.

5.2.2. BILAN A VOLUME CONSTANT

Les échantillons utilisés ont été prélevés dans un affleurement où la zonation était bien exposée. L'extension de chaque zone devrait être suffisamment grande pour que les échantillons puissent être analysés en roche totale et que des mesures de densité puissent être faites. La métasomatose ne devait malgré tout pas être trop étendue afin d'éviter les erreurs dues aux hétérogénéités de composition de la roche originelle. A cause de ces nécessités, nous avons dû nous contenter d'une zonation où n'apparaît pas la roche originelle ; nous ferons les calculs par comparaison avec la zone sans muscovite (Z 1) (voir analyses tableau 5.3.).

Les calculs se font en comparant le nombre de mûles de chaque oxyde par unité de volume dans chaque zone avec le nombre de mûles de l'oxyde correspondant dans la première zone.

Le nombre de mûles par unité de volume est obtenu par :

$$\frac{\% \text{Ox}}{\text{PM Ox}} \times d \times 1000 = \text{millimûles} / 100 \text{ cm}^3$$

où % Ox = pourcentage poids de l'oxyde concerné dans la roche,

PMOx = le poids moléculaire de l'oxyde et d la densité de la roche.

Et, pour tenir compte d'éventuelles variations de porosité :

$$d = \frac{\text{poids de l'échantillon}}{\text{volume total } (V_{\text{tot}})}$$

avec $V_{\text{tot}} = V_{\text{roche}} + V_{\text{vide}}$; c'est-à-dire que le volume total de la roche égale le volume effectif de matière plus le volume des vides interstitiels (porosité).

Le nombre de millimôles d'oxyde par 100 cm^3 dans chaque zone est ensuite rapporté en pourcentage de gain ou de perte par rapport à la première zone (Z 1) (tableau 5.3.).

La figure 5.3. montre l'évolution de ces pourcentages au travers de la zonation. Certains éléments semblent rester assez bien constants, ce sont : le titane et le phosphore mais aussi le fer divalent, l'aluminium et la silice. Les deux premiers ont un comportement identique et légèrement irrégulier par rapport aux autres. Le calcium et le manganèse sont en augmentation depuis la zone sans muscovite jusqu'à la grenato-pyroxénite. Il n'est pas certain que l'augmentation de la teneur en MnO visible ici dans Z 2 soit le reflet d'un apport réel dans la roche car, si on compare les analyses d'autres échantillons de cette zone (tableau 5.2.), on voit que l'échantillon utilisé est plus riche en MnO que les trois autres (0,16 contre $\pm 0,10$). La roche originelle pourrait avoir été localement plus riche en manganèse.

Le fer trivalent (Fe_2O_3) augmente aussi dans de fortes proportions mais uniquement dans la dernière zone (Z 4).

Le comportement du magnésium est irrégulier ; on enregistre une augmentation sensible dans les zones à amphibole et à pyroxène. On a vu, dans le chapitre 4, que lors des remplacements successifs biotite - amphibole - pyroxène, le rapport $\text{Fe} / \text{Fe} + \text{Mg}$ de ces minéraux était le même. On devrait donc, au niveau de la roche, observer un comportement similaire du fer et du magnésium puisque ces minéraux sont les seuls qui soient

ferro-magnésiens. Les comportements inégaux observés du fer et du magnésium peuvent sans doute s'expliquer par l'hétérogénéité du substrat (variation du rapport Fe / Mg dans la roche originelle).

En ce qui concerne les alcalins, on observe une diminution brutale du K_2O au passage de la zone à amphibole à la zone à pyroxène. Cela répond à la disparition du K-feldspath et à son remplacement par du plagioclase. La teneur en K_2O n'étant pas nulle, indique que du K-feldspath existe encore dans l'échantillon, soit parce que la transformation n'est pas complète, soit parce que l'échantillon analysé comporte une certaine proportion de zone à amphibole. Dans la zone à grenat, le feldspath ayant totalement disparu, la valeur de K_2O tombe à zéro. On observe aussi la disparition du sodium au passage de Z 3 à Z 4, le grenat remplaçant le plagioclase. La baisse du sodium dans la zone à amphibole est difficilement explicable car le plagioclase ne semble pas, au vu des échantillons, concerné par les transformations au front séparant Z 1 de Z 2. A nouveau, il est difficile d'expliquer ce comportement autrement que par l'hétérogénéité du substrat.

5.2.3. BILAN PAR COMPARAISON ENTRE ELEMENTS

On procède en calculant les rapports des concentrations des oxydes deux à deux (en pourcentage poids) et en les comparant avec la zone sans muscovite (tableau 5.4., fig. 5.4.). Un rapport qui reste constant indique que les deux éléments considérés ne sont ni emportés ni apportés ou bien qu'ils le sont tous les deux dans la même proportion.

En premier lieu, nous avons pris le rapport TiO_2 / P_2O_5 car ces deux éléments sont souvent réputés inertes. Ce rapport reste constant et, comme ces éléments se trouvent dans deux minéraux différents, il est peu probable qu'ils bougent d'égale manière mais plutôt qu'ils ne subissent pas de transfert.

Le rapport Al_2O_3 / TiO_2 a ensuite été calculé car l'aluminium a aussi la réputation d'être inerte dans de nombreuses situations ; on obtient un résultat similaire au précédent. Apparemment donc, ces trois éléments ne bougent pas dans la zonation.

Nous avons ensuite calculé les rapports des autres éléments avec l'aluminium, ces résultats sont présentés à la figure 5.4. (et tableau 5.4.).

La silice et le fer divalent sont constants, le calcium et le manganèse augmentent de façon continue. Le magnésium et les alcalins ont encore un comportement irrégulier. Dans la zone à amphibole (Z 2), la teneur en K_2O est très forte tandis que celle en Na_2O est plutôt basse. Ceci pourrait s'expliquer par la transformation de l'albite en feldspath potassique ; cependant, on n'observe pas ce fait dans les échantillons ; au contraire, l'albite paraît toujours en équilibre avec le K-feldspath. Nous pensons que ce phénomène provient plutôt de l'hétérogénéité de la roche originelle.

On observe donc de très grandes similitudes dans les résultats des calculs de bilan chimique, qu'ils soient faits à volume constant ou en comparant les concentrations des éléments. Cinq éléments sont apparemment constants : Si - Al - P - Ti - Fe^{2+} . (+ Mg qui devrait avoir un comportement semblable à celui de Fe^{2+}). Le Fe^{3+} augmente beaucoup dans la zone à grenat tandis que Ca et Mn sont apportés continuellement de Z 1 à Z 4. Quant aux alcalins, ils ont un comportement logique avec les observations pétrographiques (départ de K dans Z 3 et de Na dans Z 4) sauf dans la zone à amphibole où l'influence de l'hétérogénéité du substrat peut avoir été grande.

Comme il n'y a pas de résultats franchement contradictoires entre les deux méthodes de travail, on pourrait en conclure que l'hypothèse du volume constant est réaliste.

5.2.4. VARIATION DES ELEMENTS DANS LA ZONATION.

En tenant compte de ce qui précède, examinons le comportement de cet élément dans la colonne métasomatique (figure 5.5.).

Calcium

Il apparaît d'emblée comme l'élément dont le rôle est le plus important dans le skarnoïde. Il est constamment apporté depuis la zone sans muscovite (Z 1) jusque dans la grenatite (Z 4). La quantité de CaO apportée est importante puisque la roche de départ en contient moins de 1 % et la grenatite plus de 25 %. Il entre en jeu dans pratiquement toutes les transformations que nous avons observées.

Potassium

Dans les premières zones, il est apporté puis, à partir de la zone à pyroxène (Z 3), il disparaît. Lors de la destruction de la muscovite, l'aluminium libéré forme soit du plagioclase en absence de quartz, soit du feldspath potassique en présence de quartz. Le quartz étant abondant, c'est le K-feldspath qui est le plus représenté. Au passage de la zone à pyroxène (Z 3), le K-feldspath est remplacé par du plagioclase et le K_2O est lessivé. Cela montre une certaine "compétition" entre le potassium et le calcium pour la formation de feldspath. Ils sont d'ailleurs les seuls à jouer un rôle dans les deux premières zones.

Sodium

On le trouve uniquement dans le plagioclase. Dans la roche métamorphique, les plagioclases sont très albitiques (moins de 20 % d'anorthite). Avec le feldspath potassique et le quartz dans Z 1 et Z2, il s'agit d'une albite ;

en absence de quartz, il y aura une oligoclase. Le remplacement de la muscovite en plagioclase An_{35-45} doit s'accompagner d'un apport de calcium et de sodium puisque seule la muscovite est transformée. Lors de la transformation du feldspath potassique en plagioclase, il est possible qu'il faille apporter du sodium supplémentaire. En effet, à aluminium et sodium constants, il faut faire réagir pratiquement autant d'albite que de feldspath potassique pour former le plagioclase. Or, en lame mince, on observe que la quantité de feldspath potassique est beaucoup plus importante que celle d'albite, il semble donc nécessaire d'apporter une certaine quantité de Na_2O (l'aluminium restant constant).

Par contre, dans Z 3', le plagioclase devient plus calcique de An_{35-45} à An_{65} et cela ne peut se faire qu'en éliminant une partie du sodium (à Al_2O_3 constant). Nous n'avons pu, dans les échantillons analysés, discriminer Z 3 de Z 3' d'où nous ne pouvons confirmer ces deux dernières observations.

Enfin, dans la zone à grenat, le sodium est totalement emporté, le plagioclase étant remplacé par du grenat.

Fer et magnésium

Il faut séparer le FeO du Fe_2O_3 car leur comportement est très différent. Aux fig. 5.3. et 5.4., on peut voir que le FeO reste constant depuis Z 1 jusque Z 4. Dans la dernière zone, il est presque entièrement contenu dans le pyroxène, le grenat étant pauvre en almandin (moins de 5 %).

Le comportement du Fe^{3+} est moins facilement perceptible dans les premières zones (Z 0 - Z3) car il est peu abondant. La teneur en Fe_2O_3 des minéraux est mal connue. S'il est possible d'en avoir une certaine quantité dans les biotites et amphiboles, il est peu probable d'en trouver dans le pyroxène. On devrait alors observer une diminution du Fe^{3+} dans Z 3, ce qui n'est pas le cas.

Lorsque le grenat apparaît (Z 4), on observe un net apport de Fe_2O_3 qui passe d'environ 1,3 % à plus de 11 %. Tout ce fer est incorporé au grenat sous forme d'andradite, contenue à raison de 25 % en moyenne dans le grossulaire. Cette augmentation est bien visible aussi bien par calcul à volume constant (fig. 5.3.) que par rapport à d'autres éléments comme l'aluminium ou le FeO .

Le cas du magnésium est moins net. Si on compare simplement Z 1 et Z 4, on voit que la quantité de magnésium est pratiquement la même dans les deux zones. Mais dans les zones intermédiaires (Z 2 - Z 3), la teneur en MgO est supérieure d'environ 50 % et le rapport Fe/Mg varie également.

Ces variations sont sans doute imputables à des changements de composition dans la roche originelle (au tableau 2.1, on peut voir que le rapport Fe/Mg dans les micaschistes varie considérablement).

Il est vraisemblable que le magnésium ne change pas durant toute la zonation de Z 0 à Z 4. MgO pourrait être emporté si le grenat se développait aux dépens du pyroxène (comme dans les skarns) mais ce n'est pas le cas.

Manganèse

Les figures 5.3. et 5.4. montrent une augmentation forte et continue de la teneur en MnO depuis Z 1 jusque Z 4. L'augmentation observée dans la zone à amphibole nous paraît accidentelle plutôt que résultant d'un apport lors de la mise en place de la colonne. La teneur brute en MnO (0,16 %) de l'échantillon utilisé Z 2 nous paraît trop élevée par rapport à d'autres analyses de zone à amphibole (0,10 % cf. table 5.2.).

D'autre part, si on compare les compositions des amphiboles et des biotites, il n'apparaît pas d'augmentation dans la quantité de Mn. Les biotites contiennent en moyenne 0,03 atome de Mn par unité formulaire et les amphiboles 0,04. Si on reprend la réaction à K, Al, Si, (FeMg) constants, on n'enregistre pas d'apport de Mn, au contraire, la tendance serait plutôt à la baisse.

Par contre, si on effectue le même raisonnement avec la transformation amphibole - pyroxène (celui-ci contient en moyenne 0,03 atome de Mn par unité formulaire), on observe bien un apport de manganèse.

Ceci n'est pas étonnant car les biotites et amphiboles contiennent rarement de fortes quantités de manganèse alors que le pyroxène peut facilement en incorporer (Johannsenite).

Dans les grenato-pyroxénites, la quantité de manganèse apportée augmente beaucoup ; il est incorporé dans le grenat sous forme de spessartite.

Titane et phosphore

Ils semblent tous deux rigoureusement stables dans la colonne. Le sphène et l'apatite se retrouvent de zone en zone dans leur position initiale : c'est-à-dire alignés suivant le litage de la roche originelle et le plus souvent inclus dans les nouveaux minéraux.

Le sphène montre parfois des exceptions. On peut observer dans certaines grenato-pyroxénites de grands cristaux de sphène ($\leq 0,5$ mm) disposés en étoiles ; on ne trouve plus alors de petits cristaux. Cette recristallisation montre que dans certaines conditions, le titane peut être remobilisé même s'il ne se produit ni départ ni apport.

D'autres textures sont moins claires quant à une remobilisation, il existe entre les grenats des amas de petits sphènes semblables à ceux de la pélite mais sans orientation préférentielle. Dans ce dernier cas, il pourrait s'agir d'un déplacement mécanique des minéraux inertes lors de la croissance du grenat comme on en observe parfois (R.L. Harris, 1977, C.C. Ferguson, 1980) mais cela n'est pas certain du tout car ces phénomènes ne se produisent habituellement qu'à très petite échelle.

Aluminium et silicium

Ils sont les plus importants : ils représentent en effet près des trois-quarts (en pourcentage poids) des pélites et encore plus de la moitié des grenatites. Tous les minéraux qui participent aux réactions en contiennent dans des proportions variables (sauf le pyroxène qui n'a pratiquement pas d'aluminium). La silice s'exprime seule dans le quartz qui est souvent en excès dans toutes les zones. La quantité de quartz varie au gré des transformations : diminuant lorsque une réaction consomme de la silice et augmentant lorsque la réaction en produit. Que l'on fasse les calculs à volume constant (fig. 5.3.) ou à l'aide de rapport d'éléments, SiO_2 et Al_2O_3 restent parfaitement constants dans toute la colonne.

5.3. CONCLUSIONS.

Les transferts de matière sont assez importants, surtout en ce qui concerne les apports de calcium. Le calcium est primordial dans la mise en place de la colonne. Il semble diriger toutes les réactions. Le potassium joue un rôle un peu semblable dans les premières zones ; son rôle dans la mise en place de la zone sans muscovite pourrait être plus important que celui du CaO .

C'est surtout au niveau de la grenato-pyroxénite que les apports sont importants : fer $^{3+}$, manganèse et calcium.

Quantitativement, cela représente le déplacement de plusieurs centaines de kilos de matière par mètre cube de roche transformée. A l'échelle du gisement, ce sont des quantités énormes qui ont dû être transportées puisque les skarnoïdes peuvent avoir plusieurs dizaines de mètres d'épaisseur et plusieurs centaines de mètres de longueur.

L'importance de ces transferts et l'étendue des skarnoïdes excluent la simple diffusion d'éléments entre une cornéenne pélitique et un carbonate mais impliquent l'intervention d'un fluide percolant au travers des roches et entraînant les divers éléments.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO LIBRARY

1100 EAST 58TH STREET CHICAGO, ILL. 60637

TEL: 773-936-3700 FAX: 773-936-3701

WWW.CHICAGO.LIBRARY.EDU

ACQUISITIONS: 773-936-3700

REFERENCE: 773-936-3700

ILLINOIS STATE LIBRARY

215 EAST WASHINGTON STREET CHICAGO, ILL. 60601

TEL: 773-334-3300 FAX: 773-334-3301

WWW.ISL.ILLINOIS.EDU

ACQUISITIONS: 773-334-3300

REFERENCE: 773-334-3300

ILLINOIS STATE ARCHIVES

215 EAST WASHINGTON STREET CHICAGO, ILL. 60601

TEL: 773-334-3300 FAX: 773-334-3301

WWW.ISA.ILLINOIS.EDU

ACQUISITIONS: 773-334-3300

REFERENCE: 773-334-3300

ILLINOIS STATE HISTORICAL SOCIETY

215 EAST WASHINGTON STREET CHICAGO, ILL. 60601

TEL: 773-334-3300 FAX: 773-334-3301

WWW.ISHS.ILLINOIS.EDU

ACQUISITIONS: 773-334-3300

REFERENCE: 773-334-3300

ILLINOIS STATE MUSEUM

215 EAST WASHINGTON STREET CHICAGO, ILL. 60601

TEL: 773-334-3300 FAX: 773-334-3301

WWW.ISM.ILLINOIS.EDU

ACQUISITIONS: 773-334-3300

REFERENCE: 773-334-3300

ILLINOIS STATE UNIVERSITY

215 EAST WASHINGTON STREET CHICAGO, ILL. 60601

C H A P I T R E 6

ANALYSE PARAGÉNÉTIQUE

6.0. INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'étudier l'évolution des paragénèses minérales dans la zonation primaire des skarnoïdes. On tentera de déterminer les principaux paramètres directeurs des transformations observées et comment leur variabilité peut entraîner des modifications dans les zonations. On verra comment la composition du substrat et celle des minéraux pourra également exercer une influence sur l'apparition des paragénèses.

Le modèle qui sera construit est basé sur l'analyse des paragénèses suivant la loi des phases de Gibbs et les concepts géométriques des systèmes et multisystèmes introduits par Schreinemackers (1915-1925) et développés par la suite par de nombreux auteurs (Niggli, 1954 ; Korzhinskii, 1959, E-An Zen, 1966-67, etc ...). Les résultats de la construction géométrique sont ensuite confrontés avec les données thermodynamiques qui permettent d'apprécier les effets de la variation de certains paramètres et notamment l'influence des variations de composition des minéraux en solution solide.

6.1. SYSTEMES - MULTISYSTEMES

6.1.1. DEFINITIONS

Thermodynamiquement, un système représente une portion de matière sur laquelle peuvent s'exercer un nombre limité de variables spécifiques ou de contraintes (Ricci, 1951). Le système est dit fermé lorsque seules la pression et la température peuvent y exercer une influence ; il est dit ouvert lorsque des échanges de matière peuvent avoir lieu avec l'extérieur.

Dans le cadre de l'étude des paragenèses sur base de la règle des phases, Ricci (1951) limite la notion de "système" à un concept suivant lequel un ensemble de phases peut être décrit par un certain nombre de constituants, toutes les phases étant en équilibre mutuel.

Par système, Korzhinskii (1959) entend : "la totalité des phases définies, possédant, suivant la règle des phases, un nombre défini de degrés de liberté, dépendant du nombre de phases, du nombre de constituants et des conditions imposées au système".

A l'intérieur d'un système, le nombre de phases en équilibre est fixé par la règle des phases de Gibbs :

$$V = n + 2 - p$$

d'où le nombre maximum de phases (p) en équilibre sera égal à $n + 2$ (le nombre de degré en liberté V vaut alors 0), où n est le nombre de constituants tamponnés (D. Burt, 1972). Dans un espace $P - T$, $n + 2$ phases seront stables ensemble à un point invariant, $n + 1$ phases, le long d'une courbe univariante et n phases dans un champ divariant :

Dans un ensemble de phases plus important, soit, par exemple, $n + 3$, toutes ne peuvent être stables mutuellement car leur nombre dépasse le maximum permis par la règle des phases ($n + 2$).

Un système à $n + 3$ phases possède un nombre négatif de degrés de liberté :

$$p = n + 3 \quad V = n + 2 - p = -1$$

Un tel système est appelé multisystème à un degré de liberté négatif (Korzhinskii, 1959) ou multisystème univariant (Zharikov, 1961 in Burt, 1972).

6.1.2. REPRESENTATION

Dans un diagramme de stabilité de minéraux, un multisystème est un arrangement d'un certain nombre de points invariants, représentant chacun un système invariant, reliés entre eux par des systèmes univariants et divariants.

Chaque point invariant est le point de jonction de $n + 2$ courbes univariantes ; celles-ci s'arrangent autour du point suivant les règles énoncées par Schreinemakers (1915-1925). Deux configurations sont possibles (parité droite ou gauche) autour de chaque point, suivant la direction des segments stables et métastables. Aussi, dans un multisystème, il existe deux manières, pour chaque point invariant, d'être relié aux autres. D'où, pour un arrangement chémographique donné de phases dans un espace compositionnel, il y a plus d'une configuration topologique des points invariants qui satisfait aux règles de Schreinemakers. Chacune des configurations est appelée solution potentielle (Mohr et al., 1980).

Le nombre de solutions potentielles d'un système non dégénéré de $n + 3$ phases est donné par :

$$\{G_N\} = (n + 2) (n + 3) + 2 \quad (\text{Mohr and Stout, 1980})$$

où $\{G_N\}$ est l'ensemble de toutes les solutions potentielles.

Par exemple, un multisystème de $n + 3$ phases où $n = 3$ aura 32 solutions potentielles.

Chaque solution potentielle constitue un réseau de courbes univariantes reliées entre elles par des points invariants. Pour un ensemble de points invariants donné, une configuration de base est obtenue en reliant entre eux tous les points. Si le réseau contient tous les points invariants et si chaque courbe univariante est fixée par ses deux extrémités à deux points invariants, le réseau est dit "fermé" (Zen, 1966, 1967, 1972).

Le domaine $P - T$ est séparé en deux parties, l'une comprise à l'intérieur du réseau et l'autre à l'extérieur (cf. fig. 6.1a).

Un réseau partiellement fermé contient des régions fermées et d'autres ouvertes où des courbes univariantes s'éloignent vers l'infini (fig. 6.1b et c).

Il est possible, à partir du réseau fermé, de déduire toutes les autres solutions potentielles (réseaux ouverts ou partiellement fermés) parmi lesquelles doit se trouver, si elle existe, la seule configuration topologique qui soit géologiquement acceptable.

Le passage d'une solution potentielle à une autre à l'intérieur d'un multisystème à $n + 3$ phases se fait par "transposition", qui consiste à changer la parité d'un point invariant en laissant les autres inchangés (Mohr and Stout, 1980).

Un réseau fermé ne sera vraisemblablement jamais une solution géologiquement acceptable car il demande un ensemble dépassant la réalité de relations thermodynamiques entre les phases (Zen, 1966 b).

Le choix définitif de la configuration topologique réelle parmi l'ensemble des solutions potentielles ne peut se faire que si on dispose d'un nombre suffisant de données thermodynamiques (Day, 1972 ; Mohr et al. 1980).

6.1.3. TERMINOLOGIE DES CONSTITUANTS

De nombreux termes servent à caractériser les constituants dans les systèmes, suivant le rôle qu'ils y jouent. On peut classer les principaux types de constituants de la façon suivante (Korzhinskii, 1959, Fonteilles, 1972) :

- Constituants parfaitement mobiles

leur potentiel chimique est déterminé de l'extérieur du système.

- Constituants inertes

sont ceux qui ne remplissent pas cette condition ; leur potentiel chimique est fixé par l'intérieur du système (par exemple, par une association de minéraux). Ces constituants inertes sont aussi appelés *constituants tamponnés* (Burt, 1972). Parmi eux :

- *les constituants isomorphes* sont ceux qui peuvent se combiner en un constituant (par exemple, par solution solide dans un minéral).

- *les constituants en excès* forment une part importante des minéraux et sont présents dans un minéral commun à tous les assemblages, soit sous leur forme pure (p.ex. SiO_2), soit combinés avec un constituant parfaitement mobile.
- *les constituants parfaitement inertes* sont des constituants inertes dont la quantité dans la roche ne change pas au cours des transformations métasomatiques (ils ne sont ni apportés ni emportés).
- *les constituants inertes déterminants* sont ceux dont les relations mutuelles déterminent la variété minéralogique de la paragénèse.

6.2. SYSTEME $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

6.2.1. CHOIX DU SYSTEME

Douze éléments majeurs entrent dans la composition des minéraux des skarnoïdes : $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{MnO} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ et H_2O .

Tous ne remplissent pas le même rôle dans les minéraux et dans les réactions. Certains sont apportés, d'autres emportés, d'autres encore restent inchangés, certains déterminent l'apparition de minéraux et d'autres non.

Ecrire les réactions métasomatiques en tenant compte de tous ces éléments serait très ardu. Heureusement, du fait de leur comportement différent, le système peut être simplifié et le nombre d'éléments réactionnels réduit.

Seuls les constituants parfaitement mobiles et les constituants inertes déterminants jouent un rôle important dans les réactions et déterminent la composition minérologique principale du système. Les autres constituants

appelés constituants en trace ou isomorphes, peuvent entrer dans la composition d'un ou plusieurs minéraux mais ne déterminent pas l'apparition ou la disparition des minéraux principaux ; ce sont :

- *Les constituants en trace* (Fe_2O_3 , MnO) dont les teneurs dans le système sont faibles. Ils se trouvent en solution solide dans la plupart des minéraux mais ne déterminent pas l'apparition de nouvelles phases.

- *Les éléments indifférents ou accessoires* (Na_2O , TiO_2 , P_2O_5) qui entrent dans la composition d'un seul minéral en se combinant avec un constituant parfaitement mobile. Ils sont indifférents pour le reste de la paragenèse. C'est surtout le cas de TiO_2 et P_2O_5 . Le rôle de Na_2O est sans doute plus complexe. La quantité de sodium contenue dans le plagioclase peut être très importante et peut déplacer le domaine de stabilité du plagioclase. En première approximation, nous le considérerons comme indifférent et on verra par la suite son influence sur le système.

- *Les constituants isomorphes* FeO et MgO ainsi que Fe_2O_3 et Al_2O_3 se substituent l'un l'autre dans les minéraux (p. ex. : solution solide diopside - hédénbergite).

Après élimination de ces constituants, il reste six constituants qui peuvent être déterminants : K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O . Toutes les réactions métasomatiques peuvent être écrites en fonction de ces six constituants. Ils déterminent également le nombre maximum de phases simultanément stables. D'après la règle des phases, on sait que ce nombre sera plus petit ou égal au nombre de constituants inertes déterminants. En présence d'une phase fluide, il sera ici au plus égal à cinq, soit au maximum cinq minéraux en plus de l'eau.

Dans les zonations, on observe presque toujours des associations minimum de trois minéraux : par exemple : amphibole - K-feldspath - quartz, pyroxène - plagioclase - quartz ou grenat - pyroxène - quartz. Il est nécessaire qu'au moins trois des constituants soient inertes.

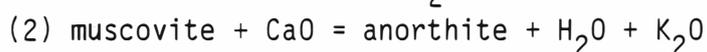
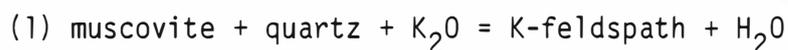
6.2.2. REACTIONS METASOMATIQUES

Ces réactions décrivent les transformations observées en lame mince en tenant compte du nombre de phases imposé par le nombre maximum de constituants inertes déterminants et du fait que Al_2O_3 , SiO_2 et MgO restent en quantité constante d'une zone à l'autre. Seuls CaO et K_2O sont emportés ou apportés (cf. bilan chimique).

Muscovite

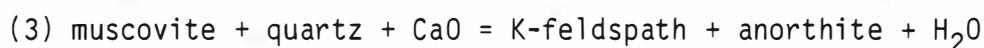
Au passage de la roche non transformée à la première zone des skarnoïdes, le fait le plus marquant et le plus généralement observé est la disparition de la muscovite et son remplacement par du feldspath. Celui-ci est tantôt du feldspath potassique, tantôt du plagioclase.

Deux réactions sont possibles (voir réactions détaillées en annexe II) :



La réaction (1) nécessite un apport de K_2O tandis que (2) consomme du CaO et produit du K_2O .

(1) et (2) pourraient se combiner pour faire une troisième réaction qui demande un apport de CaO :

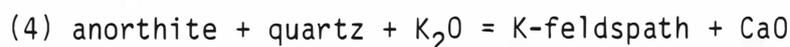


L'augmentation de la teneur en K_2O observée dans cette première zone (voir

chap. 5) indique que la réaction (1) est la plus plausible car c'est la seule qui permette d'incorporer K_2O à la roche. CaO et K_2O étant tous deux apportés, (1) se produit en présence de quartz et (2) en son absence.

Feldspaths

Il est fréquent de voir une auréole de feldspath potassique entre le plagioclase et le quartz dans la zone sans muscovite. Le plagioclase semble instable avec le quartz :



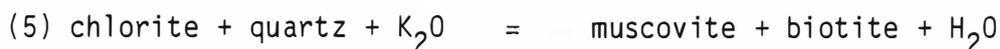
L'équilibre est déplacé vers la droite d'où (2) et (3) ne peuvent avoir lieu en cas d'excès de quartz.

Dans les zones plus internes du skarnoïde, le sens du déplacement de l'équilibre peut s'inverser : le K-feldspath est remplacé par l'association stable plagioclase - quartz.

Chlorite

Dans la partie externe de l'auréole de contact, les fluides peuvent transformer des roches où la chlorite est encore stable. Celle-ci est apparemment remplacée par de la biotite avec un apport de K_2O .

Mc Namara (1966) a étudié la transformation de la chlorite en biotite ; dans le cadre d'une métasomatose potassique, il a observé deux transformations :



Dans nos échantillons, la muscovite n'apparaît pas avec la biotite (pas de réaction 5) dans cette zone ; par contre, le K-feldspath potassique est fréquent (réaction 6). Parfois, ce n'est pas du K-feldspath qui accompagne la biotite mais du plagioclase.

Ceci impose une réaction supplémentaire :

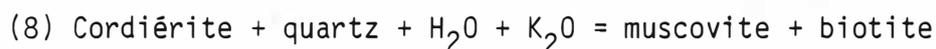


Il est vraisemblable que, à cause du déséquilibre de la réaction (4), (7) ne se produise pas en présence d'un excès de quartz.

Cordiérite

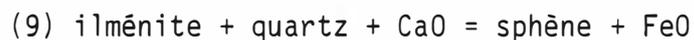
Toujours dans la zone sans muscovite, il est possible d'observer localement la transformation de la cordiérite en muscovite - biotite.

Cette réaction a également été observée par G. Guitard (1970) à proximité des granites profonds du Canigou.



Sphène - ilménite

Le sphène est pratiquement absent de la cornéenne péilitique non transformée. L'ilménite est la seule phase contenant du titane. Dans la zone sans muscovite, il a disparu et le sphène abonde. On peut observer de l'ilménite en relique blindée dans le sphène. La réaction qui dirige cette transformation s'accompagne de libération de fer :

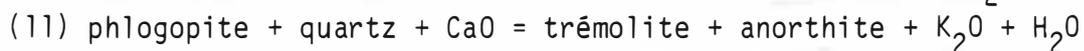
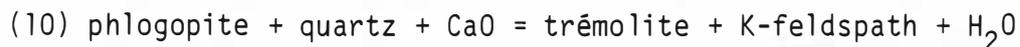


Le FeO peut être soit emporté par le fluide, soit incorporé dans un minéral contenant du fer comme, par exemple, la biotite.

Biotite - amphibole

Cette transformation marque le passage de la zone sans muscovite à celle à amphibole. Les minéraux qui accompagnent l'amphibole sont le quartz et le feldspath potassique ou le plagioclase. L'aluminium libéré par la destruction de la biotite doit être récupéré dans une autre phase alumineuse (Al_2O_3 constant)

comme on observe la présence soit de K-feldspath, soit de plagioclase, deux réactions sont possibles :

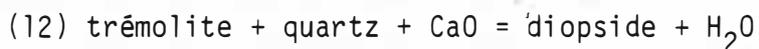


Dans les deux cas, il est nécessaire d'amener du CaO; (10) se fait à K₂O constant tandis que (11) en libère.

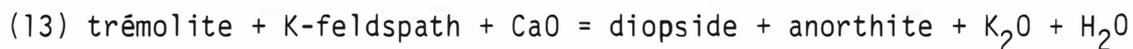
Amphibole - pyroxène

C'est toujours un front très net qui marque la disparition de l'amphibole et l'apparition du pyroxène. Avec elles, coïncide parfois la transformation du K-feldspath en plagioclase.

Ces deux transformations peuvent se produire strictement au même endroit où la réaction (12) :



est simultanée à (4) dont l'équilibre est déplacé vers la gauche. Ces deux réactions sont complémentaires puisque l'une produit du quartz alors que l'autre en consomme. Ceci peut expliquer leur simultanéité : elles peuvent se combiner en une réaction où le quartz n'intervient pas :



Cependant, si (12) et (4) s'observent nettement, il n'en va pas de même pour (13) qui reste hypothétique.

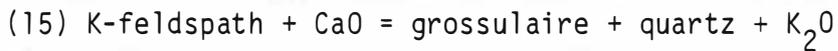
Grenat

La zone à grenat dans les skarnoïdes n'est jamais une grenatite pure, le pyroxène et le quartz restent présents. Ce sont les feldspaths qui sont remplacés :



Il faut donc que le quartz soit en excès par rapport au plagioclase pour que l'association pyroxène - quartz - grenat soit observable.

Nous avons signalé un exemple où le feldspath potassique reste stable dans la zone à pyroxène. C'est lui qui est alors transformé en grenat :



Ici, le quartz sera de toute façon associé au grenat si la transformation se fait à SiO_2 constant.

6.2.3. DIAGRAMMES DES POTENTIELS CHIMIQUES

6.2.3.1. Choix des constituants

Lors de la formation de skarns par percolation d'un fluide sur une longue distance, il est certain que des gradients de pression et température peuvent être importants (Korzhinskii, 1970). Cependant, nous avons constaté à maintes reprises que les zonations dans les skarnoïdes sont identiques, qu'elles se développent sur une grande distance ou sur quelques centimètres. On peut en conclure que les variations de pression et température furent suffisamment faibles pour ne pas altérer la stabilité des minéraux de la colonne métasomatique primaire. Dès lors, des diagrammes autres que P-T, sont plus susceptibles d'illustrer la succession des transformations dans la zonation.

L'ensemble des réactions liées aux transformations observées dans ces skarnoïdes mettent surtout en jeu des échanges $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ à P et T fixés avec les autres éléments restant constants dans le système $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Un diagramme $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$ apparaît alors comme pouvant le mieux exposer l'ensemble des réactions observées : $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ seront considérés comme éléments inertes déterminants et $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O}$ comme

parfaitement mobiles. On considère donc le système comme fermé pour $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ et ouvert pour $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO}$.

Une phase fluide étant toujours présente, on peut considérer H_2O comme une phase en excès.

6.2.3.2. Topologie du système (M)

Les minéraux réactionnels intervenant le plus dans le système sont : muscovite - phlogopite - trémolite - diopside - anorthite - feldspath potassique et quartz. Ce qui fait sept phases pour cinq constituants.

Dans ce système, cinq phases pourront être simultanément stables en un point invariant. Le nombre total de points invariants dans le multisystème est donné par la règle combinatoire (Zen, 1966 a) :

$$C(p,n) = \frac{p!}{n!(p-n)!}$$

soit pour un système de cinq constituants et sept phases : 21 points invariants

[Tr-Di]	[Ksp-Di]	[An-Di]	[Ph-Di]	[Mu-Di]	[Qtz-Di]
	[Ksp-Tr]	[An-Tr]	[Ph-Tr]	[Mu-Tr]	[Qtz-Tr]
		[An-Ksp]	[Ph-Ksp]	[Mu-Ksp]	[Qtz-Ksp]
			[Ph-An]	[Mu-An]	[Qtz-An]
				[Mu-Ph]	[Qtz-Ph]
					[Qtz-Mu]

Autour de chaque point invariant s'articulent au maximum cinq courbes univariantes (voir détails en annexe III).

La configuration topologique du multisystème est obtenue en reliant entre eux tous les points invariants par des courbes univariantes.

Etant donné que l'on considère ici sept phases, nous devons construire un multisystème à $n + 4$ phases. Ce type de multisystème est très complexe et le nombre de solutions potentielles est sans doute très grand.

Seules les observations géologiques peuvent permettre d'arriver à la seule solution potentielle réelle car aucune règle géométrique n'a été établie à ce jour pour la construction de tels systèmes. Ces observations permettent de distinguer les points invariants stables des points métastables et ainsi de simplifier la construction du multisystème suivant les règles de Schreinemakers :

1. Les points invariants suivants sont métastables car ils contiennent une phase ou une association de deux phases métastables dans la partie du diagramme où ils se trouvent :

- les points invariants suivants sont instables car ils contiennent $An + qtz$, dans la portion de l'espace, situé à gauche de la courbe univariante (4) : $Ksp \longleftrightarrow An + qtz$ (fig. 6.2.)

[Mu, Ksp]

[Ph, Ksp]

[Tr, Ksp]

[Di, Ksp]

- de même, ceux qui contiennent Ksp et sont situés dans la portion d'espace à droite de la courbe (4) :

[An, Di]

[An, Tr]

[An, Ph]

[Di, Qtz]

[An, Qtz]

- les points suivants contiennent la muscovite et sont situés dans la portion d'espace à droite de la courbe univariante (2) :

(2) : muscovite \longleftrightarrow anorthite

[An, Ksp]

[An, Di]

[An, Tr]

[An, Ph]

[An, Qtz]

2. Sont métastables les points invariants qui contiennent une association univariante qui est métastable dans la partie du diagramme où ils se trouvent :

[Mu, Tr]

[Ph, Qtz]

[Ksp, Qtz]

Il ne reste que huit points invariants stables :

[Qtz, Tr]

[Mu, An]

[Tr, Di]

[Ph, Di]

[Ph, Tr]

[Mu, Di]

[Mu, Ph]

[Mu, Qtz]

Parmi ceux-là, trois sont confondus par dégénérescence ([Tr, Di] , [Ph, Di] , [Ph, Tr]) et un ([Mu, An]) est rejeté à l'infini.

Il n'y a donc en définitive que cinq points invariants stables utilisables dans le champ $\mu_{K_2O}-\mu_{CaO}$ reliés entre eux par 12 droites univariantes stables (fig. 6.2.).

6.2.3.3. Quantification par les données thermodynamiques

La dernière démarche à effectuer pour s'assurer que le réseau choisi représente la solution potentielle la plus réaliste est de vérifier la topologie par les données thermodynamiques.

Dans le cas qui nous occupe, on dispose pour tous les minéraux d'un maximum de données thermodynamiques qui vont permettre de calculer pratiquement tous les équilibres repris dans l'annexe II. Quantifier le diagramme $\mu_{K_2O}-\mu_{CaO}$ devient alors très simple. Il suffit de prendre un équilibre qui tamponne un des deux constituants, c'est-à-dire une droite univariante parallèle à l'un des axes de la figure 6.2. (droite indépendante de l'un des deux constituants mobiles). On peut alors calculer la valeur à l'équilibre du potentiel chimique du constituant tamponné. En réintroduisant cette valeur au niveau d'un point invariant relié à cette droite dans un équilibre qui dépend des deux constituants mobiles (c'est-à-dire non parallèle à un des axes), on trouve la valeur du potentiel chimique du second constituant pour le point invariant. (voir détails en annexe IV).

En procédant de la sorte de proche en proche, il est possible de fixer tous les équilibres stables du diagramme $\mu_{K_2O}-\mu_{CaO}$ (figure 6.3.). La configuration topologique ainsi calculée est identique à celle qui avait été trouvée par construction géométrique (fig. 6.2.) ; il est vraisemblable qu'il s'agisse bien de la seule solution potentielle représentative de la réalité.

6.2.4. *DIAGRAMME* $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$

Afin d'inclure dans la figure 6.3. tous les minéraux observés dans les skarnoïdes et leurs roches encaissantes, le diagramme de phase peut être complété par adjonction d'un ou plusieurs autres multisystèmes. L'accolement des multisystèmes entre eux se fait par l'intermédiaire des points invariants communs (Burt, comm. pers. 1982 et 1970).

L'adjonction du grossulaire et des réactions qui le lient aux autres minéraux peut se faire au moyen du multisystème comprenant : phlogopite - trémolite - diopside - anorthite - feldspath K - quartz - grossulaire. Dans ce cas, tous les points invariants pour lesquels le grossulaire est métastable, notés [., Gro], seront identiques à ceux du multisystème comprenant muscovite - phlogopite - trémolite - diopside - anorthite - feldspath K - quartz pour lesquels la muscovite est métastable : [., Mu]. Dans les conditions où la muscovite est stable avec le grossulaire, il faut choisir d'autres multisystèmes.

On procède de façon identique pour ajouter la cordiérite et l'andalousite ou toute autre phase désirée.

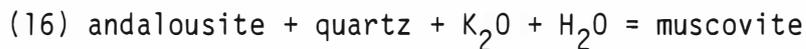
6.2.4.1. Succession des transformations

Le diagramme de la figure 6.3. permet d'envisager un grand nombre des transformations qui ont été ou pourraient être observées dans des skarnoïdes.

Le point de départ des skarnoïdes est représenté par la roche métamorphique dont les minéraux sont le plus souvent : muscovite - biotite - cordiérite et andalousite ou muscovite - biotite. Les domaines de stabilité de ces minéraux en présence de quartz (excepté la biotite) se situent dans la partie inférieure gauche du diagramme 6.3., c'est-à-dire dans des conditions de faibles μ_{K_2O} et μ_{CaO} .

Le domaine de stabilité de l'andalousite est le plus réduit et peut expliquer pourquoi ce minéral n'a pu être observé à proximité des skarnoïdes.

Il peut être détruit de deux manières différentes suivant que le potentiel chimique de K_2O ou de CaO augmente :



Nous n'avons jamais pu observer ces transformations à Costabonne ; elles ont, par contre, été décrites par G. Guitard (1970) autour des granites profonds du massif du Canigou.

Alors que l'andalousite a disparu, la cordiérite peut être encore stable ; elle sera détruite à plus haut μ_{K_2O} et/ou μ_{CaO} soit en muscovite - biotite (réaction (8)), soit en biotite - anorthite (19) suivant la valeur des potentiels chimiques de K_2O - CaO .

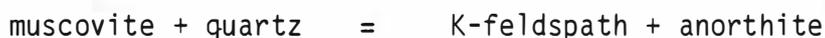
Nous avons cependant observé de la cordiérite dans des échantillons (p. ex. : CB 8141) où la muscovite avait déjà été déstabilisée ; ce qui est en contradiction avec les données de la figure 6.3.. Il est vraisemblable que les porphyroblastes de cordiérite créent des mini-systèmes chimiques à l'intérieur desquels CaO et K_2O s'introduisent difficilement (diffusion restreinte). Les potentiels chimiques de K_2O et CaO peuvent rester alors suffisamment bas à l'intérieur du système pour permettre à la cordiérite puis à la muscovite de subsister (Burt, comm. pers.).

A ce stade de l'évolution de μ_{CaO} et μ_{K_2O} , les roches qui ne contiennent que de la biotite et de la muscovite n'ont pas encore subi de transformation. Dans la plupart de ces roches, la muscovite est stable avec le plagioclase ; l'évolution du système doit donc suivre l'équilibre (2) : muscovite = anorthite (voir figure 6.4.).

Le système peut évoluer jusqu'au point invariant [Tr,Di] (point 2 à la fig. 6.4.) où sont stables ensemble muscovite - biotite - anorthite - K-feldspath - quartz.

Tant que ces cinq phases resteront mutuellement à l'équilibre, μ_{K_2O} et μ_{CaO} seront fixés ; ce n'est que lorsqu'une des phases aura été totalement consommée que leur potentiel chimique pourra continuer à évoluer.

Remarquons que la réaction (3) :



n'apparaît pas dans la topologie ; elle n'est susceptible de se produire qu'au niveau du point invariant.

Après la disparition d'une phase, l'évolution du rapport $d\mu_{K_2O}/d\mu_{CaO}$ va déterminer le type de zonation qui se forme.

On observe habituellement, en premier lieu, la disparition de la muscovite (Dimanche, 1971 ; Orville, 1969 ; Thompson, 1975, ...). Le système évolue alors dans la partie de l'espace située à droite de la courbe univariante (2) :



A la figure 6.4., on a tracé l'évolution des paragenèses minérales dans les différentes zonations décrites au chapitre 3. (voir aussi tableau 3.1.).

Avec l'augmentation du potentiel chimique en CaO, on observe les séquences de transformations des minéraux : biotite - amphibole - pyroxène et muscovite - feldspath - grossulaire.

Suivant la valeur du potentiel chimique en K_2O , trois possibilités sont offertes pour les feldspaths : si le système évolue dans la partie du diagramme située à gauche de l'équilibre (4) : $Ksp = an + qtz$, l'anorthite est instable en présence de quartz et le K-feldspath est présent.

Si le système évolue dans la partie du diagramme située à droite de cet équilibre, le K-feldspath n'apparaît pas et, enfin, si le système évolue le long de cet équilibre, le K-feldspath, l'anorthite et le quartz coexistent.

Dans les gisements où les skarnoïdes ont une grande extension (Mac Tung, Dick et al. (1982), Tirny-Auz, Smirnov (1976), Nesterenko (1958-60), comme à Costabonne, le K-feldspath est présent au début de la zonation puis disparaît au profit du plagioclase avant l'apparition du grenat. Le système évolue d'abord dans la partie du graphe sise à gauche de l'équilibre (4) puis à droite. Le passage d'une région à l'autre ne se produit pas toujours au même endroit de la zonation, il peut se faire dans les zones sans muscovite, à amphibole et à pyroxène ou bien aux fronts qui les séparent.

Des colonnes métasomatiques où les deux feldspaths et le quartz sont toujours à l'équilibre ont été décrites (Moine, 1978 et Vidale, 1969) mais il s'agit toujours de phénomènes de diffusion à des échelles très restreintes (quelques dixièmes de millimètres) où les conditions d'équilibre peuvent être maintenues par un "infinite shist buffer" suivant Vidale et al. (1973). A grande échelle, ceci est sans doute plus difficilement réalisable.

Les successions des zones telles qu'elles sont indiquées à la figure 6.4. correspondent à une variation régulière des potentiels chimiques de CaO et K_2O . Dans la réalité, et particulièrement dans le cadre de métasomatose de percolation, les potentiels peuvent être constants à l'intérieur de chaque zone et évoluer par "saut" d'une zone à l'autre. L'évolution du système n'est alors pas décrite par une courbe mais par une série de points.

La composition des amphiboles, pyroxènes et plagioclases étant constantes à l'intérieur d'une même zone, les potentiels chimiques des éléments qui les composent ont très bien pu rester constants dans la zone. Ce serait alors une évolution par bonds qui devrait être considérée.

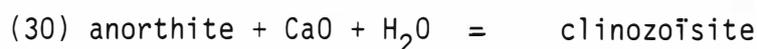
Par exemple, de la cornéenne pélitique à la zone sans muscovite, les potentiels chimiques de K_2O et CaO peuvent "sauter" de leur valeur en (1) à celle au (3) (fig. 6.4.) sans que des valeurs intermédiaires n'existent et sans passer par le point (2). De même, au passage de la zone à amphibole avec K-feldspath à la zone à pyroxène avec plagioclase, le système peut sauter de (4) en (15), sans passer par le point (13).

Chaque point peut par ailleurs se trouver n'importe où dans le domaine divariant où l'association observée est stable.

6.2.4.2. Remarque à propos de l'épidote

Dans la zonation primaire des skarnoïdes de grandes dimensions, comme ceux auxquels il a été fait allusion dans le paragraphe précédent, l'épidote s'illustre par son absence; les rares fois où elle a été vue, elle était systématiquement associée à de petites poches à calcite - plagioclase.

La limite de stabilité de l'épidote peut être illustrée par la réaction (30) :



En présence de calcite, c'est elle qui fournit le calcium mais, en son absence, le CaO peut provenir du fluide. Le potentiel chimique du CaO peut être facilement calculé à l'équilibre :

$$(30) : 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S - RT \log f_{\text{H}_2\text{O}} - \mu_{\text{CaO}}$$

A 550°C et 2 Kb, $\mu_{\text{CaO}} = -170,3$ Kcal pour la clinozoïsite.

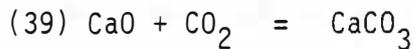
Cet équilibre se situe à la figure 6.3. à l'intérieur de la zone à grenat ; à droite de l'équilibre (14) :



comme le plus souvent, la paragénèse de cette zone est grenat - pyroxène - quartz, l'épidote ne peut cristalliser. Par contre, dans le cas où le quartz serait déficitaire, on aurait alors : grenat - pyroxène - plagioclase qui, pourvu que le CaO soit suffisant, pourrait devenir grenat - pyroxène - clinozoïsite.

La réaction (30) entre cependant en compétition avec la saturation en calcite. En effet, si f_{CO_2} est trop élevé, le CaO sera consommé pour former de la calcite et le potentiel chimique nécessaire à la formation de la clinozoïsite ne sera jamais atteint.

La limite de saturation en calcite s'écrit :



$$\text{avec } 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S - RT \log f_{\text{CO}_2} - \mu_{\text{CaO}}$$

Pour un fluide à 550°C, 2 Kb et $X_{\text{CO}_2} = 0.05$ (suivant les tables de Ryzhenko et al., 1971) μ_{CaO} sera fixé à -171.9 Kcal. Il faudra donc une très faible pression en CO_2 pour permettre à l'épidote de cristalliser.

Le sodium contenu dans le plagioclase augmente son champ de stabilité (voir 6.2.4.3.). Par contre, l'introduction de fer dans l'épidote déplace l'équilibre (30) vers la droite.

Dans le diagramme $\mu_{\text{K}_2\text{O}} - \mu_{\text{CaO}}$, le fer contenu dans le grenat et l'épidote déplace les deux réactions (14) et (30) vers de plus faibles μ_{CaO} . Pour une valeur de μ_{FeO} , (30) peut dépasser (14) et l'épidote remplace le plagioclase avant le grenat. La température joue un rôle important. En effet, dans le plan T, μ_{CaO} , l'équilibre (30) a une pente positive et (14) négative (Sonnet, 1981). Les deux courbes se croisent à environ 500°C (P = 2Kb) ; pour T < 500°C, l'épidote cristallise avant le grenat en remplaçant le plagioclase. Des travaux théoriques (Uchida, 1979 ; Uchida et al., 1982) ont montré que dans la zonation biotite - amphibole - pyroxène, ces minéraux pouvaient être accompagnés de plagioclase ou d'épidote suivant la température (cf. fig. 6.13.).

Dans les zones externes des skarnoïdes, les "poches" à calcite - épidote - plagioclase constituent vraisemblablement des mini-systèmes où μ_{CaO} est tamponné par la réaction (39) à un niveau supérieur (f_{CO_2} étant petit) à ce qu'il est dans le reste de la roche.

Un phénomène de double diffusion peut alors avoir lieu entre cette "poche" à calcite et la roche environnante. CaO aura tendance à diffuser vers l'extérieur tandis que d'autres éléments comme Al_2O_3 , FeO ou SiO_2 le feront en sens inverse. Il semble que ce type de milieu soit plus propice à la formation d'épidote. En effet, beaucoup de skarns où l'épidote est abondamment représentée résultent d'un phénomène de double diffusion entre un marbre et une roche silico-alumineuse (Fonteille, 1962 ; Tanner, 1974 ; Thompson, 1975, ...) et non pas de la percolation à grande échelle d'un fluide comme dans le cas qui nous occupe.

6.2.4.3. Influence de Na_2O

Jusqu'à présent, on n'a pas tenu compte du sodium dans le calcul des équilibres. Cette simplification résulte de ce que le sodium est contenu uniquement dans le plagioclase et n'amène pas la formation d'une phase supplémentaire. La prise en considération du Na_2O ne va pas par conséquent entraîner des modifications dans la topologie du système mais provoquer simplement le déplacement des équilibres parallèlement à eux-mêmes.

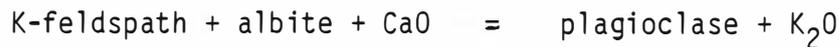
Dans le plan T - X_{CO_2} , par exemple, les équilibres se déplacent vers les basses températures et de plus faibles X_{CO_2} (Kretz, 1963 ; Hewitt, 1973).

Le calcul de ce déplacement dans le plan $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{K}_2\text{O}}$ peut être facilement réalisé. Prenons, par exemple, la réaction idéalisée :

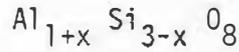
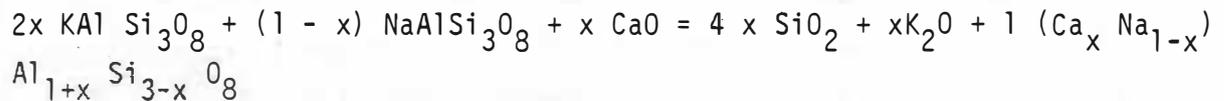


nous avons vu (voir 4.5.) que, dans la zone à amphibole, on trouve de l'albite associée au feldspath potassique et au quartz tandis que dans la zone à pyroxène, se trouvent uniquement du plagioclase et du quartz.

La réaction (4) peut être complétée pour faire intervenir l'albite :



Cet équilibre peut être calculé en combinant les données de Helgeson (1978) et Orville (1972) concernant l'activité de l'anorthite dans le plagioclase :



avec $x_{\text{An}}^{\text{Pl}} = x$

L'équilibre est atteint lorsque :

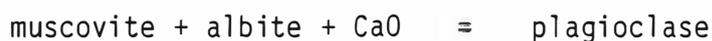
$$0 = [\Delta G^\circ_{n,p,T}]_S^x + RT \log a_{\text{An}}^{\text{Pl}} - x \mu_{\text{CaO}} + x \mu_{\text{K}_2\text{O}}$$

Si la solution solide albite - anorthite était idéale, on pourrait prendre $A_{\text{An}}^{\text{Pl}} = x_{\text{An}}^{\text{Pl}}$. Orville (1977) a montré que la solution solide n'était pas idéale et a pu calculer l'activité de l'anorthite dans le plagioclase en fonction de x_{An} (cf. fig. 6.5.) à 700°C et 2 Kb. A cette température, on obtient les résultats suivants : pour μ_{CaO} fixé par la réaction (12) = 179.4 Kcal :

x_{An}	a_{An}	$[\Delta G^\circ_{r,p,T}]^S$	$\mu_{\text{K}_2\text{O}}$
1.0	1.000	29525	-208.9
0.8	0.835	9914	-191.4
0.6	0.729	-9694	-162.2
0.4	0.511	-29314	-102.9
0.2	0.255	-48924	-78.4

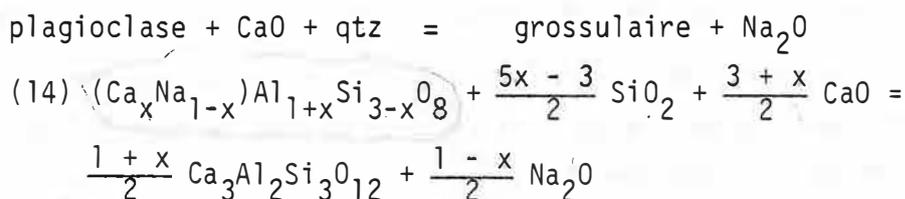
Ces résultats ont été reportés sur la figure 6.6. Le déplacement de l'équilibre (4) entraîne avec lui les équilibres qui font intervenir des plagioclases vers les hautes valeurs de μ_{K_2O} . Il en résulte une dilatation du diagramme et une augmentation importante des domaines de stabilité de certaines paragenèses.

Dans cet exemple, on a considéré que Na_2O restait parfaitement inerte (c'est-à-dire que le système est fermé pour le sodium). Autrement dit, tous les assemblages de minéraux d'équilibres qui font intervenir du plagioclase sont aussi en équilibre avec l'albite. Par exemple, la réaction (2) est devenue :



Pour cette réaction, cela correspond à la réalité puisque la muscovite est, dans la roche métamorphique, associée à un plagioclase très sodique ($Ab > 90\%$) alors que lorsqu'elle est transformée en plagioclase, celui-ci est plus calcique ($Ab \leq 40\%$).

Pour d'autres équilibres, par contre, ceci n'est plus conforme avec la réalité car on n'observe pas d'albite. Lors de la formation de la zone à grenat, le sodium est entièrement lessivé de la roche (chap. 5) et aucune albite ne se forme. Dans ce cas, Na_2O devient parfaitement mobile (le système est ouvert pour le sodium) et son potentiel est fixé par le fluide. La réaction (14) s'écrit alors :



$$\text{A l'équilibre : } 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S^x + \frac{1-x}{2} \mu_{Na_2O} - \frac{3+x}{2} \mu_{CaO} - RT \log a_{An}$$

D'où à 2000 b et 973° K :

$$\text{pour } X_{\text{An}} = 0.80, \quad \mu_{\text{CaO}} = -157.7 + 0.053 \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$$

$$X_{\text{An}} = 0.65, \quad \mu_{\text{CaO}} = -145.9 + 0.098 \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$$

$$X_{\text{An}} = 0.40, \quad \mu_{\text{CaO}} = -117.5 + 0.18 \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$$

$$X_{\text{An}} = 0.20, \quad \mu_{\text{CaO}} = -93.0 + 0.25 \mu_{\text{Na}_2\text{O}}$$

Pour $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ fixé, l'augmentation de la teneur en albite du plagioclase déplace l'équilibre vers de plus hauts potentiels chimiques en CaO, comme dans le cas précédent.

Le niveau auquel est fixé $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ influe aussi sur la topologie. On a représenté à la figure 6.14. l'évolution d'une partie du système en fonction du potentiel chimique du sodium. La topologie reste la même mais on observe une dilatation (à la figure 6.14., A et B représentent deux valeurs de $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ où B est plus grand que A).

Notons que les valeurs du potentiel chimique en Na_2O doivent être compatibles avec le système tel qu'il a été choisi. En effet, une augmentation suffisante de ce potentiel va entraîner une modification de la stabilité de certains minéraux et l'apparition de nouvelles phases sodiques.

En définitive, tant que le sodium reste inerte ou que $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$ imposé par le fluide reste entre des limites acceptables (pas de nouvelle phase sodique), l'introduction du sodium dans le plagioclase ne modifie pas la topologie du système. Il provoque uniquement une dilatation de cette topologie.

28
395
396

6.3. SYSTEME $K_2O - CaO - FeO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$

Dans les paragraphes précédents, les paragénèses ont été analysées en considérant FeO et MgO comme isomorphes et en utilisant les termes extrêmes magnésiens pour les calculs thermodynamiques. On verra ci-dessous quelles conséquences découlent sur la topologie, de la substitution FeO - MgO dans les minéraux et quelle est son influence sur la zonation des skarnoïdes.

6.3.1. *LE FER DANS LA ZONATION*

Dans tous les gisements où la biotite et le pyroxène ont un rapport Fe/Fe + Mg élevé (> 0.5 ?), la biotite est directement remplacée par le pyroxène sans qu'une zone à amphibole apparaisse.

Ce type de transformation a été observée à El Hammam (Maroc central) (P. Sonnet, 1981), à Flamanville (France) (Chang Ho Wan, 1979), à Tyrny Auz (URSS) (Nesterenko, 1958, 59, 60) ou encore à Sassi-Neri (île d'Elbe, Italie) et Meldon Quarry (Cornwall, England), ...

L'exemple de Tyrny-Auz est particulièrement intéressant. L'auteur observe une augmentation de la teneur en fer avec la profondeur dans le gisement. Entre 2 312 m et 2 200 m, la teneur en fer du pyroxène passe de 50 % hédénbergite à 66 % ; la zone à amphibole semble disparaître entre ces deux points.

La présence d'une zone à amphibole entre biotite et pyroxène riches en fer ne semble pas avoir été rapportée dans la littérature alors que le passage de phlogopite à diopside semble toujours se faire par l'intermédiaire d'une zone à trémolite.



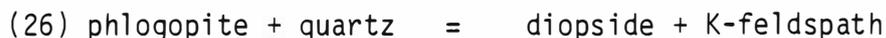
6.3.2. DIAGRAMME DES POTENTIELS CHIMIQUES

Ce système est identique au précédent ($K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$) excepté que l'on a remplacé ici MgO par FeO . Le choix des constituants et des phases reste le même. FeO et MgO étant isomorphes, la chémographie de base est inchangée. Les minéraux magnésiens deviennent ferrofères sans qu'il y ait de déplacement de phases dans le triangle de composition $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$ (cf. fig. 6.2. et 6.8.) : la phlogopite devient annite, la trémolite, ferrotrémolite et le diopside, hédénbergite.

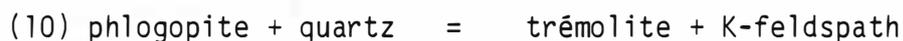
Ainsi, la géométrie du système ne change pas et la représentation topologique construite précédemment (topologie M, fig. 6.2.) constitue une solution potentielle pour ce nouveau système et pourrait représenter les nouvelles zonations.

6.3.2.1. Représentativité de la topologie M

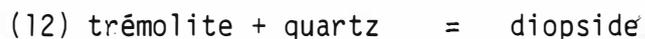
Dans la topologie du système magnésien (topologie M) (fig. 6.2.), la réaction (26) :



se situe entre la réaction (10) :



et la réaction (12) :



Pour les minéraux ferrifères, ces réactions deviennent :



Si dans la séquence à μ_{CaO} croissant, (27), (28), (29), on observe la réaction (28), (27) et (29) doivent être considérés comme métastables. Cela implique que tous les équilibres contenant la ferrotrémolite deviennent métastables et que la ferrotrémolite elle-même est métastable dans tout le domaine considéré. Ceci est en contradiction avec les observations géologiques et les données expérimentales qui démontrent que la ferrotrémolite peut être stable dans le domaine de pression et température choisi ici (Ernst, 1966 ; Kiseleva, 1968 ; Hellner et al., 1966). De plus, Kiseleva (1966) semble avoir observé la réaction (29) dans certaines séquences de synthèse.

La topologie M ne peut donc être retenue comme la seule solution potentielle réelle. Il doit exister une autre solution qui soit représentative de la réalité du système ferrifère.

6.3.2.2. Topologie F

Appelons topologie F la solution particulière réelle du système $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{FeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dans lequel on considère les sept minéraux : hédénbergite, annite, ferrotrémolite, anorthite, K-feldspath, muscovite et quartz. Elle doit rendre compte de la réaction (28) :

$$\text{annite} + \text{quartz} = \text{hédénbergite} + \text{K-feldspath}.$$

Toute solution potentielle réelle peut être atteinte dans un multi-système à $n + 3$ phases simplement par transposition de points invariants.

Cependant, le multi-système repris ici contient, non pas $n + 3$ phases, mais $n + 4$ phases et, dans un tel multi-système, le nombre de solutions potentielles est inconnu et la méthode pour les trouver l'est également (Mohr et Stout, 1980). Il est donc quasi impossible actuellement de trouver la solution potentielle réelle par des méthodes strictement géométriques.

Par contre, on sait que la solution potentielle réelle doit être en accord non seulement avec les observations géologiques mais aussi avec les données thermodynamiques (Day, 1972).

Le calcul du potentiel chimique en CaO pour les équilibres (27), (28) et (29) entraîne une inversion dans la succession de ces équilibres dans le diagramme $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ (figure 6.7.). Sur base de cette inversion, une topologie (F) peut être reconstruite (fig. 6.8.).

On peut vérifier facilement que cette topologie est consistante en elle-même ("internally consistent"). M et F sont donc deux topologies qui vérifient les règles de Schreinemakers, en accord avec les observations géologiques et les données thermodynamiques. Elles sont représentatives d'une seule et même chémographie (puisque MgO et FeO sont isomorphes au sens de Korzhinskii (1959)).

Elles sont alors toutes deux des solutions potentielles du multi-système à $n + 4$ phases quartz - muscovite - anorthite - feldspath potassique - biotite - amphibole - pyroxène.

Dans ce cas, il doit exister un moyen qui permette de passer de l'une à l'autre ("real path", Mohr et Stout, 1980). Malheureusement, nous l'avons dit, on ne connaît pas à l'heure actuelle le nombre de solutions potentielles et le moyen de les trouver dans un multi-système à plus de $n + 3$ phases.

Les principales réactions de la zonation s'articulant autour des points invariants où la muscovite est métastable (voir fig. 6.8.), le multi-système $[[\text{Mu}]]$ (multi-système à $n + 3$ phases sans muscovite) est sans doute celui qui peut le mieux illustrer le changement de topologie.

A la figure 6.9., on a représenté sa configuration dans les deux topologies M et F qui sont deux solutions potentielles du même multi-système.

Un multi-système à $n + 3$ phases où $n = 3$ a 32 solutions potentielles et chacune peut être obtenue à partir d'une autre par transposition d'un point invariant.

Rappelons que la transposition consiste à changer la parité * d'un point invariant en laissant inchangée celle des autres. Chaque solution potentielle peut être représentée par un arrangement de nombres appelé arrangement-K (Mohr et Stout, 1980) où les $n + 3$ points invariants sont notés en fonction de leur stabilité ou métastabilité et de leur parité, exemple :

A	B	C	D	E	F	
0	0	0	I	0	I	K1
I	I	I	0	I	I	

A la première ligne est indiquée la stabilité (0) ou la métastabilité (I) de chaque point et à la seconde ligne, la parité droite (I) ou gauche (0).

L'accès à une nouvelle solution potentielle se fait simplement en changeant la parité d'un point invariant, par exemple :

A	B	C	D	E	F	
0	0	0	I	0	I	K2 = FK1
I	I	I	0	I	0	

* c'est-à-dire changer l'orientation des segments univariants stables de 180°.

Rappelons que seuls les points invariants externes (c'est-à-dire dont le faisceau des équilibres univariants le liant aux autres points invariants est compris dans un angle inférieur à 180°) peuvent être transposés.

Dans le multi-système $[[\text{Mu}]]$, la solution potentielle M (fig. 6.9.) se représente par l'arrangement K_M :

[Qtz]	[Ksp]	[An]	[Ph]*	[Tr]*	[Di]*
0	I	0	0	I	0
I	I	I	I	I	I

Pour arriver à la solution potentielle F, il faut transposer successivement cinq points invariants :

[Qtz]	[Ksp]	[An]	[Bi]*	[FeTr]*	[Hed]*
I	0	I	I	0	I
0	0	0	0	I	0

Il n'existe pas qu'une seule séquence de transposition pour arriver à ce résultat, on peut l'atteindre par exemple par :

$$K_F = [\text{An}] [\text{Ksp}] [\text{Qtz}] [\text{Di}] [\text{Ph}] K_M$$

On constate à la figure 6.9. que cela revient à une rotation de 180° autour du point invariant interne [Tr], avec changement de parité des points mobiles.

* [Bi] = [Ph], [Tr] = [FeTr], [Di] = [Hed]

La topologie obtenue après rotation de 180° est la seule solution potentielle réelle dans un système où les axes (P-T ou μ_{CaO} par exemple) sont gradués car c'est la seule qui conserve les pentes des courbes univariantes.

Si on remplace le multi-système $[[\text{Mu}]]$ dans les topologies M et F des figures 6.2. et 6.8., on voit qu'il est le seul (avec le multi-système $[[\text{An}]]$) à effectuer cette rotation ; les autres ne subissent qu'une dilatation.

Dans le multisystème à $n + 4$ phases, le passage d'une solution potentielle à une autre peut donc se faire en effectuant une transposition d'un point invariant à l'intérieur d'un des multi-systèmes à $n + 3$ phases. Dans un système où les axes sont quantifiés, on trouve les solutions potentielles par rotation de 180° d'un ou plusieurs multi-systèmes à $n + 3$ phases. Dans ce dernier cas, il existe au maximum 2^{n+4} solutions potentielles pour un multi-système non dégénéré à $n + 4$ phases. En cas de dégénérescence, le nombre sera plus petit. On voit, dans le cas présent, que les deux multi-systèmes $[[\text{Mu}]]$ et $[[\text{An}]]$ (qui sont les seuls à effectuer une rotation), sont caractérisés par l'absence des phases ayant la même composition dans le triangle Si - Al - Mg(Fe) : muscovite et anorthite. Effectuer une rotation de l'un sans l'autre amène à une solution impossible.

6.3.2.3. Passage en solution solide de M à F

La figure 6.9. montre les deux solutions potentielles du multi-système $[[\text{Mu}]]$ pour des termes extrêmes magnésiens (M) et ferrifères (F) mais ne donne pas de renseignement sur ce qui se passe à l'intérieur de la solution solide, c'est-à-dire pour des minéraux de composition intermédiaire.

Thermodynamiquement, on peut percevoir assez facilement ce qui se produit. Puisque les trois réactions $(10) = (27)$, $(26) = (28)$ et $(12) = (29)$ sont régies à l'équilibre par les relations :

$$(27) 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S^1 + 2RT \log f_{H_2O} - 6 \mu_{CaO} - 5RT \log a_{Fe}^{Bi} + 3RT \log a_{Fe}^{Am}$$

$$(28) 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S^2 + 1RT \log f_{H_2O} + 3RT \log a_{Fe}^{Cp} - 3 \mu_{CaO}$$

$$(29) 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S^3 + RT \log f_{H_2O} + 5RT \log a_{Fe}^{Cp} - RT \log a_{Fe}^{Am} - 3 \mu_{CaO}$$

L'introduction d'une quantité variable de fer dans les minéraux entraîne un déplacement progressif des équilibres, depuis leur position occupée dans la topologie M jusqu'à celle qu'ils occupent en F.

L'importance du déplacement n'est pas identique pour chaque équilibre :

$$\Delta(10) > \Delta(26) > \Delta(12)$$

d'où (10) et (26) dépassent (12) et (10) dépasse (26), ce qui provoque l'inversion de la structure de M à F.

La topologie passe par un point où les trois équilibres sont confondus.

A ce moment, la valeur de μ_{CaO} est la même pour les trois équilibres.

Ce point marque la disparition de la zone à amphibole dans la partie du diagramme située au-dessus de l'équilibre (4).

$$(27) C1 - 5RT \log a_{Fe}^{Bi} + 3RT \log a_{Fe}^{Am} = 6 \mu_{CaO}$$

$$(28) C2 + 3RT \log a_{Fe}^{Cp} - RT \log a_{Fe}^{Bi} = 3 \mu_{CaO}$$

$$(29) C3 + 5RT \log a_{Fe}^{Cp} - RT \log a_{Fe}^{Am} = 3 \mu_{CaO}$$

avec $C_i = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S^i + RT \log f_{H_2O}$ dans l'équilibre i ; comme les μ_{CaO} sont égaux, on peut écrire :

$$C1 + RT \log \frac{(a_{Am})^3}{(a_{Bi})^5} = C2 + C3 + RT \log \frac{(a_{Cp})^3}{(a_{Bi})} + RT \log \frac{(a_{Cp})^5}{(a_{Am})}$$

$$\text{ou encore : } \frac{C1 - C2 - C3}{2RT} = \log \frac{(a_{Cp})^4 (a_{Bi})^2}{(a_{Am})^2} = 4 \log a_{Fe}^{Cp} + 2 \log a_{Fe}^{Bi} - 2 \log a_{Fe}^{Am}$$

D'autre part, on sait que :

$$\log a_{\text{Hed}}^{\text{Cp}} = \log X_{\text{Hed}}^{\text{Cp}} + 1.244 (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{Cp}})^2 \text{ à } 680^\circ \text{ (Saxena, 1971)}$$

$$\log a_{\text{Ann}}^{\text{Bi}} = \log X_{\text{Ann}}^{\text{Bi}} - \frac{4212}{T} (1 - X_{\text{Ann}}^{\text{Bi}})^2 \text{ (Wones et Eugster, 1965)}$$

Ne connaissant pas la fonction reliant l'a à X pour l'amphibole, on approximera en estimant qu'il s'agit d'une solution solide idéale d'où

$$\log a_{\text{Fe}}^{\text{Am}} = 5 \log X_{\text{Fe}}^{\text{Am}}$$

A 680°C, il vient un moment où les trois équilibres sont confondus et que

$$X_{\text{Fe}}^{\text{Bi}} = X_{\text{Fe}}^{\text{Am}} = X_{\text{Fe}}^{\text{Cp}}$$

$$7.72 X_{\text{Fe}} - 3.86 X_{\text{Fe}}^2 - 4 \log X_{\text{Fe}} - 3.86 - A = 0 \quad (40)$$

$$\text{avec } A = (C^1 - C^2 - C^3) / 2RT$$

La valeur de X_{Fe} pour laquelle l'équation est vérifiée peut être atteinte facilement. Malheureusement, dans le cas présent, aucune valeur ne peut être trouvée pour X_{Fe} compris dans l'intervalle 0 à 1.

Ceci est vraisemblablement dû à l'imprécision des données thermodynamiques.

La valeur de $C^1 - C^2 - C^3$ est très petite (6.0 Kcal) par rapport aux valeurs absolues des C^i mêmes ($C^1 = -1089.0$ Kcal, $C^2 = -547.0$ Kcal et $C^3 = -548.0$ Kcal aux P et T considérées).

Pour que la valeur de X_{Fe} soit égale à 0.6 au point où se confondent les droites (A Tyrny Auz, la disparition de la zone à amphibole se produit à $X_{\text{Fe}} \approx 0.6$ (Nerterenko; 1960)), il faudrait que $C^1 - C^2 - C^3$ égalent 2.35 Kcal environ. D'où une erreur même faible dans le calcul des $[\Delta G_{r,P,T}^\circ]_S$ peut entraîner un déplacement de la fonction tel que plus aucune racine ne se trouve dans l'intervalle 0 à 1.

D'autre part, considérer que la solution solide trémolite - ferro-trémolite est idéale conduit à une erreur supplémentaire, cette solution étant loin de l'idéalité (Saxena, 1973).

La relation (40) indique qu'il existe bien une valeur de potentielle chimique en CaO et une fraction molaire en FeO (X_{Fe}^I) pour lesquelles les trois équilibres (29) (28) et (27) sont confondus. Cette valeur de μ_{CaO} représente dans le plan $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ le point d'inversion de la topologie M à la topologie F. A ce niveau, la biotite - l'amphibole et le pyroxène sont en équilibre. Si la teneur en fer est plus élevée $X_{Fe} > X_{Fe}^I$ (topologie F), la biotite est remplacée directement par du pyroxène (zonation biotite - pyroxène). A l'inverse, quand $X_{Fe} < X_{Fe}^I$ (topologie M), c'est la succession biotite - amphibole - pyroxène qui peut être observée.

Lorsque $X_{Fe} = X_{Fe}^I$ et que μ_{CaO} varie dans la partie du plan $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ située au-dessus de l'équilibre (4), la zone à amphibole disparaît (remplacement biotite - pyroxène) tandis que au-dessous, la succession biotite - amphibole - pyroxène est toujours possible.

Il existe donc une continuité entre les deux topologies M et F, fonction de la teneur en fer des minéraux (X_{Fe}), depuis le pôle diopside jusqu'à l'hédenbergite.

A l'intérieur de la solution solide Fe-Mg, il y a trois arrangements géométriques différents : les topologies M et F plus la topologie C où tous les points invariants sont confondus (quand $X_{Fe} = X_{Fe}^I$). Il est cependant évident que cette dernière est une solution impossible car elle ne respecte pas les règles de Schreinemakers.

Jusqu'à présent, on a toujours travaillé dans un espace à deux dimensions $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$. Les topologies M et F telles qu'elles sont représentées sont en réalité l'image en deux dimensions d'une structure en cinq dimensions au moins : $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO} - X_{Fe} - P - T, \dots$

En fixant X_{Fe} , P, T, ..., on réalise une série de coupes puis on effectue une projection sur le plan $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$; l'image obtenue varie suivant les

valeurs auxquelles on fixe X_{Fe} , P et T .

Par exemple, le calcul des équilibres pour l'annite, la ferrotrémolite et l'hédenbergite à $P = 2$ kb et $T = 550^\circ\text{C}$ amène à la topologie F mais si le calcul est fait à 25°C et $P = 1$ bar, on obtient la topologie M.

Il est possible que, dans cet espace à 5 dimensions, il y ait une structure pour laquelle les données thermodynamiques, géologiques soient toujours en accord avec les exigences géométriques.

6.3.3. *DIAGRAMME* $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$

A partir de la topologie F, il est aisé de reconstruire un diagramme quantitatif $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ comme on l'a fait ci-dessus avec le système magnésien. Cependant, dans le cas de minéraux ferrifères, il est nécessaire d'examiner le rôle de la fugacité en oxygène. En effet, si les minéraux magnésiens (pyroxène et amphibole) sont stables dans de très larges domaines de P - T - fO_2 (Kalinin, 1967 ; Oterdoom, 1978, Semet et al., 1981), il n'en va pas de même pour les termes extrêmes ferrifères. La stabilité des amphiboles ferrifères et de l'hédenbergite est limitée à de beaucoup plus faibles valeurs de fO_2 (Kurshakova 1971 ; Gustafson, 1974 ; Ernst, 1966). Pour une température de 550°C (à 2 Kb), on imposera par exemple $fO_2 = 10^{-24}$ bars, conditions pour lesquelles ferrotrémolite et hédenbergite sont stables.

Sous ces conditions, le diagramme de la figure 6.10. a pu être construit.

Avec l'augmentation du potentiel chimique du calcium, on va obtenir la transformation biotite - pyroxène sauf lorsque le potentiel chimique du potassium sera inférieur à sa valeur en A (fig. 6.10.). La séquence annite - ferrotrémolite - hédenbergite est alors possible. Pourtant, à notre connaissance, cette dernière zonation n'a jamais été rapportée

Ceci peut être dû à un potentiel chimique en K_2O toujours trop élevé mais aussi être une conséquence des conditions de fO_2 . Puisque la fugacité en oxygène a une influence sur le domaine de stabilité des minéraux ferrifères, elle en aura une sur la succession de ces minéraux dans la zonation des skarnoïdes.

6.3.4. EFFET DE fO_2 ET X_{Fe} SUR LA ZONATION

Dès que la fugacité en oxygène augmente suffisamment, la ferrotrémolite s'oxyde pour former de la magnétite et de l'hédenbergite.

On a vu que dans les successions biotite - amphibole - pyroxène, le rapport $Fe/Fe + Mg$ de trois minéraux étaient sensiblement le même (fig. 4.11.). Ce phénomène s'observe également dans d'autres gisements (Nesterenko, 1960 ; Tanner, 1976 ; Mueller, 1961, 1973). Si la ferrotrémolite n'est pas stable alors que l'hédenbergite et l'annite le sont, on aura deux zonations différentes suivant que l'on remplace de la phlogopite ou de l'annite :

- A Phlogopite \longrightarrow trémolite \longrightarrow diopside
 B Annite \longrightarrow hédenbergite

et cela, même si le potentiel chimique du potassium est inférieur à sa valeur en A (fig. 6.10.).

Puisque la trémolite est stable et la ferro-trémolite instable dans les conditions choisies, il doit exister une composition à l'intérieur de la solution solide Fe-Mg qui représente la limite de stabilité de l'amphibole dans le plan fO_2 -T.



Ernst (1966) a déterminé le domaine de stabilité de la ferrotrémolite dans le plan fO_2 -T à 3 000 bars et explique la rareté de ce minéral par la faible extension de son champ de stabilité.

L'oxydation de la ferrotrémolite va donc avoir une influence sur la succession des transformations biotite - amphibole - pyroxène dans les skarnoïdes. Cette influence sera d'autant plus forte que les minéraux seront riches en FeO. Les domaines de stabilité de la biotite (Eugster et al., 1962 ; Wones et al., 1965) et du pyroxène (Kurshakova, 1971 ; Gustafson, 1974) sont aussi dépendants de la fugacité en oxygène mais l'annite et l'hédenbergite sont stables sous des conditions plus oxydantes.

La figure 6.11. représente le plan de la réaction (33) dans l'espace X_{Fe} , T, fO_2 . Le domaine de stabilité de la ferrotrémolite y est limité aux basses températures et faibles fO_2 (voir détails des calculs en annexe V). Plus l'amphibole est magnésienne, plus son domaine de stabilité est grand dans le plan T- fO_2 .

Ceci implique qu'à température et fO_2 fixés, certaines amphiboles seront stables (les plus magnésiennes) tandis que d'autres plus ferrifères seront instables. Par exemple, à 500°C et $fO_2 = 10^{-22}$, toutes les amphiboles qui auront un $X_{Fe} > 0.5$ seront métastables tandis que celles dont $X_{Fe} < 0.5$ seront stables.

La zonation que l'on observera par transformation d'une biotite sera dépendante de X_{Fe} , de la température et de fO_2 . Dans l'exemple ci-dessus, une biotite ayant un X_{Fe} inférieur à 0.5 pourra être transformée en amphibole puis en pyroxène tandis qu'une biotite à $X_{Fe} > 0.5$ ne pourra pas être transformée en amphibole mais en pyroxène (même si μ_{K_2O} est très bas ($< A$)), cela pour autant que le X_{Fe} reste le même d'un minéral à l'autre.

L'évolution du champ de stabilité de l'amphibole en fonction de la fugacité en oxygène et son influence sur la zonation sont illustrées à la figure 6.12. Les diagrammes isobariques isothermiques (à gauche sur la figure) sont construits à partir du triangle de composition, FeO-MgO-CaO (suivant Brady, 1977). On estime que le rapport FeO/MgO reste constant pendant les transformations et que seul CaO est libre de varier. Les transformations successives sont dues uniquement à l'augmentation de μ_{CaO} par diffusion ou percolation dans une roche de composition fixe. Pour chaque cas, (a à e de la figure 6.12.), la fugacité en oxygène est fixée. En e, f_{O_2} est très faible (suffisamment pour que la ferrotrémolite soit stable) et augmente jusqu'en a.

Pour chaque valeur de f_{O_2} (P et T restent constants), l'extension du domaine de stabilité de l'amphibole est déterminée et, suivant la composition de la roche transformée, deux zonations sont possibles :

A : biotite - amphibole - pyroxène

B : biotite - pyroxène

Les domaines de stabilité de l'annite et de l'hédenbergite étant beaucoup plus étendus que celui de la ferrotrémolite, la zonation B peut s'observer même sous de hautes f_{O_2} (Wones et al., 1965 ; Gustafson, 1974). Malgré tout, il est vraisemblable que lorsque la fugacité en oxygène devient très élevée, l'annite et l'hédenbergite vont aussi être instables.

6.4. CONCLUSION

L'ensemble des transformations que l'on peut observer dans les skarnoïdes s'inscrivent dans le système $\text{CaO-K}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

CaO et K_2O y sont des éléments parfaitement mobiles (système ouvert pour le calcium et le potassium) tandis que $\text{MgO - Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ sont considérés comme inertes déterminants (le système est fermé pour eux).

Les principales transformations observées (les remplacements successifs : muscovite - feldspath - grenat et biotite - amphibole - pyroxène) peuvent s'expliquer uniquement par l'augmentation continue du potentiel chimique du calcium. Une faible augmentation de μ_{CaO} entraîne par ailleurs la déstabilisation de la plupart des minéraux métamorphiques observés dans les cornéennes pélitiques : chlorite - andalousite - cordiérite expliquant par là leur absence à proximité des skarnoïdes.

Les relations des feldspaths entre eux sont dirigées essentiellement par le rapport $d \mu_{CaO} / d \mu_{K_2O}$ et l'équilibre $Ksp = qtz + An$. Les variations de ce rapport avec l'augmentation de μ_{CaO} impliquent une série de variantes dans la zonation qui tiennent toutes dans la nature des feldspaths présents dans chaque zone. Ces feldspaths, quelle que soit leur composition, finissent toujours par être transformés en grenat. Dans les skarnoïdes, c'est essentiellement le feldspath qui donne le grenat et non le pyroxène comme c'est le cas dans les skarns. Former du grossulaire à partir d'anorthite semble nécessiter un plus faible μ_{CaO} que pour former de l'andradite aux dépens du pyroxène (pour certaines valeurs de fO_2).

Presque toutes les réactions importantes décrites dans la zonation étant consommatrices de quartz, la minéralogie des zones peut changer en fonction de la composition de la roche ; c'est-à-dire principalement suivant la variation du rapport entre le quartz et les autres minéraux. La zonation peut varier, et parfois sensiblement, en fonction de la quantité de quartz disponible.

L'introduction de fer dans le système (solution solide Fe-Mg) déplace les équilibres vers de plus hautes valeurs de μ_{CaO} . Il existe une valeur critique de X_{Fe} (X_{Fe}^I), fonction de P, T et fO_2 , correspondant à une inversion dans la séquence des réactions dans le diagramme $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$.

Cette inversion entraîne la disparition de la zone à amphibole d'une partie du domaine $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$. La succession biotite - pyroxène s'observe alors en

fonction de μ_{CaO} sauf pour de faible $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ où l'amphibole peut encore apparaître.

La fugacité en oxygène exerce une grande influence sur la zonation. Le domaine de stabilité des amphiboles est très dépendant de leur teneur en fer et de $f\text{O}_2$.

Dans ces conditions, pour $X_{\text{Fe}} < X_{\text{Fe}}^{\text{I}}$, on observera la zonation : biotite - amphibole - pyroxène sauf lorsque $f\text{O}_2$ est particulièrement élevé. Au contraire, lorsque $X_{\text{Fe}} \geq X_{\text{Fe}}^{\text{I}}$, la transformation Fe-pyroxène se produit sans que la Fe-amphibole n'apparaisse. La succession Fe biotite - Fe amphibole - Fe pyroxène ne pourra avoir lieu que dans des conditions de faibles $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$ et $f\text{O}_2$.

C H A P I T R E 7

PHLOGOPITITES ET CHLORITITES

Il existe en différents endroits du gisement de Costabonne de petits affleurements de quelques mètres carrés de roches constituées presque uniquement d'un phyllosilicate : phlogopite ou chlorite. Elles sont souvent transformées sous l'action des fluides issus du granite et on peut y voir de l'amphibole, du pyroxène et du grenat. Parfois, il existe une faible minéralisation en scheelite.

On a préféré traiter de ces skarnoïdes dans un chapitre séparé car ils sont différents des autres à la fois par l'origine de leur substrat et par certains aspects de leurs transformations métasomatiques.

Les résultats présentés ci-après ont été obtenus à partir de données fragmentaires tant du point de vue de l'échantillonnage que de celui des analyses chimiques.

7.1. DESCRIPTION

7.1.1. *PHLOGOPITITES* (CB 7917 - CB 7910/2 - CB 8052)

Au niveau du chemin de fer (2 180 m,x : 601065 / y : 12695), on trouve un affleurement de quelques mètres carrés de phlogopitites. Ces phlogopitites forment des niveaux discontinus coincés entre les dolomies ou calcaires et les cornéennes. La roche est de couleur claire, très douce au toucher et se désagrège facilement dans la main.

Le mica magnésien (A21 - A22 - A23) est pratiquement le seul minéral constitutif de la roche. Quelques minéraux accessoires sont l'apatite, le sphène et le zircon et plus rarement le quartz et la chlorite. La comparaison entre l'analyse totale de la roche et celle d'un des micas qu'elle contient trahit bien l'importance de la phlogopite par rapport aux autres minéraux :

	CB 7917	CB 7910/2	phlogopite A22
SiO ₂	42,55	39,30	40,00
Al ₂ O ₃	15,99	15,15	15,26
FeO	6,47	6,22	7,06
MnO	0,51	0,05	0,39
MgO	20,07	19,46	20,34
CaO	0,44	1,18	0,00
Na ₂ O	0,22	0,62	0,00
K ₂ O	9,47	9,42	10,83
TiO ₂	0,83	1,60	1,21
P ₂ O ₅	0,22	0,11	n.d.
P.F.	1,94	4,11	4,17
TOTAL	99,43	97,22	99,93

En lame mince, les paillettes de mica s'orientent suivant deux directions presque perpendiculaires formant des crénulations. Le sphène s'aligne également dans les deux schistosités.

A l'affleurement du "chemin de fer", un skarnoïde s'est développé sur la phlogopitite (CB 7911 à 16) (fig. 7.1.). La zone transformée s'étend sur une surface d'environ 1,5 m sur 2 m. Elle se distingue de la phlogopitite par son aspect brun foncé et sa plus grande dureté.

A quelques centimètres de la masse sombre, on observe l'apparition d'amphibole dans la phlogopite. Elle est généralement bien cristallisée montrant des sections losangiques dont la taille peut atteindre plusieurs millimètres. Ses caractères optiques (incolore, pas de pléochroïsme, angle d'extinction faible (15-20°), ...) font penser qu'il s'agit de trémolite - hornblende.

Vers l'intérieur du skarnoïde, l'amphibole prend de plus en plus d'ampleur et la phlogopite disparaît totalement, faisant place à une zone où l'amphibole est le seul minéral. L'apatite et le sphène se retrouvent inclus dans celle-ci.

Dans l'échantillon CB 7915, l'amphibole est associée à du plagioclase en gros grains ($x \times 100 \mu\text{m}$) formant une mosaïque en fond de lame mince, sa composition déterminée optiquement se situerait au niveau oligoclase - andésine. Ici, l'amphibole ne forme pas de cristaux automorphes mais se présente en fibres assez longues (jusqu'au millimètre) dispersées dans le plagioclase.

Dans l'ensemble du skarnoïde, la zone à amphibole a de quelques millimètres à quelques centimètres d'épaisseur, ensuite, l'amphibole est remplacée par du pyroxène. Les textures de remplacement sont bien visibles (CB 7914). Ces pyroxènes sont de grande taille (de plusieurs millimètres à un centimètre) ;

ce sont des clinopyroxènes de la série diopside - hédénbergite proches du pôle diopside (A27 - A28 - A29 $Fe / Fe + Mg = 0,10 - 0,20$). Dans certains échantillons (CB 7913), ils forment l'essentiel de la roche (le sphène et l'apatite y sont inclus) avec parfois un peu de calcite ou de quartz interstitiel. Dans d'autres (CB 7912), ils sont accompagnés de grenat. Celui-ci est toujours anisotrope et zoné. Il croît en remplaçant le pyroxène. La proportion de grenat peut devenir beaucoup plus grande que celle de pyroxène (CB 7911). La scheelite est parfois présente (CB 7911W - CB 7915). Celle-ci contient des restes de pyroxène (B29 - B36) mais elle est elle-même incluse dans le grenat (B37-B38-B39).

Dans certaines grenatites (CB 7915), on peut observer des facies d'altération : chlorite - calcite - quartz - idocrase. Il existe aussi des feldspathisations : le grenat est corrodé et remplacé par un plagioclase (oligoclase - andésine). Ce type d'altération se trouve décrit avec l'association plagioclase - amphibole (voir plus haut).

Dans la phlogopitite, les phénomènes tardifs se marquent par de fines veinules de feldspath et par de petites lentilles (x x 100 microns) de fluorite.

7.1.2. *CHLORITTE* (CB 8037 - CB 8038)

L'affleurement est situé à la côte 2 375 m, x : 700800 / y : 12795. Il montre un réseau de veines mises en relief par l'érosion dans une roche phylliteuse verte (fig. 7.3.). Ce phénomène s'observe sur plus ou moins dix mètres carrés. Les veines ont une puissance de cinq à dix centimètres. La roche encaissante a une schistosité marquée et se débite assez facilement en fines paillettes.

En lame mince, on peut voir que la roche phylliteuse contient beaucoup de chlorite (voir analyse CB 8038, tableau 7.1.). Elle est accompagnée

d'épidote en petits grains mal cristallisés (< 10 microns). Les minéraux accessoires sont le sphène, l'apatite et le zircon.

Toutes les paillettes de chlorite sont alignées parallèlement les unes aux autres suivant la schistosité de la roche.

A proximité des veines, on trouve de l'amphibole dans la chlorite. Elle appartient à la série des hornblendes - actinolites (un pléochroïsme visible vert foncé-vert clair dénote d'une certaine teneur en fer). Ces amphiboles sont en bordure des veines allongées suivant la schistosité mais on en trouve aussi sans orientation préférentielle dispersées dans la chloritite. Certaines d'entre elles peuvent atteindre trois centimètres de long. Le coeur des veines est constitué de pyroxènes (salite), ceux-ci présentent une tendance à l'allongement parallèlement aux chlorites.

Recoupant les pyroxènes à l'intérieur des veines, on trouve des veinules d'épidote. Celle-ci est généralement bien cristallisée, elle se développe sur les amphiboles et les pyroxènes mais aussi en bordure de veine dans la chloritite. Elle se distingue de l'épidote associée à la chlorite car elle est bien cristallisée (cristaux automorphes) et de plus grande dimension ($x \times 100 \mu m$).

7.2. PETROLOGIES DES SUBSTRATS

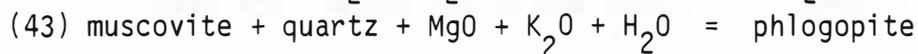
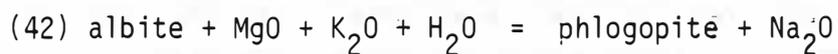
7.2.1. ORIGINE DES PHLOGOPITITES

Produire des masses importantes de phlogopite par métamorphisme isochimique semble peu probable. En effet, au cours du métamorphisme, la production de phlogopite par transformation d'argile provoque toujours l'apparition de phases supplémentaires comme, par exemple, la chlorite (G. Dunoyer de Segonzac, 1969).

Il faudrait imaginer un sédiment ayant la composition exacte de la phlogopite. Un tel sédiment est pratiquement inexistant. D'autre part, de telles roches n'ont, semble-t-il, jamais été signalées dans la série métamorphique de Canaveilles.

La phlogopite peut par contre être facilement formée par métasomatose grâce, par exemple, à un apport de potassium et de magnésium sur un substrat feldspathique ou phylliteux.

Si la phlogopite se forme dans la cornéenne pélitique composée au départ de quartz-plagioclase (albite)-muscovite et biotite, on doit invoquer au moins les deux réactions suivantes :



En comparant les analyses des cornéennes pélitiques et de la phlogopite, on constate qu'il faudrait un apport de magnésium et de potassium avec un départ de sodium et de silice plus un peu de fer. (enrichissement en Mg des biotites pré-existantes). Les phlogopites pourraient également se former par transformation de chloritoschistes. G. Guitard (1970) signale dans la série de Canaveilles, au contact des carbonates, de petits niveaux lenticulaires de roche composée presque uniquement de chlorite. Les minéraux accessoires étant quartz - épidote - sphène - apatite - zircon et parfois grenat.

La transformation d'une chlorite (par exemple, analyse G.G. 40) en phlogopite (CB 7917) ne nécessite que l'apport de potassium et de magnésium. Une certaine quantité de fer peut aussi être emportée. Cet échange peut se faire par la réaction (41) :



Comme dans le cas précédent, la présence de dolomie peut favoriser l'apport de magnésium.

Les phlogopitites ayant une texture interne très homogène, c'est-à-dire que l'on n'y observe pas de litage résiduel, hormis les deux schistosités, nous pensons que la seconde hypothèse est la plus probable. En effet, la transformation d'une cornéenne aurait vraisemblablement laissé des traces du fait de l'alternance des lits quartzo-feldspathiques et phylliteux qui caractérise ces roches. Les chloritites, par contre, dérivant de sédiments très riches en chlorite, kaolinite et montmorillonite (G. Guitard, 1970) sont de composition beaucoup plus homogène. De plus, le développement des phlogopitites aux dépens des chloritites peut expliquer leur caractère très local et leur rareté dans le gisement alors que les phénomènes métasomatiques impliquent un volume énorme de roche.

On a vu que des skarnoïdes se développaient dans la phlogopite, ce qui implique qu'elle se forme avant l'amphibole, le pyroxène et le grenat. Mais s'agit-il d'un phénomène bien antérieur à la formation du skarnoïde ou bien la phlogopitite se développe-t-elle de façon synchrone avec le skarnoïde comme première zone de la colonne métasomatique ?

D'après les résultats des analyses isotopiques de l'oxygène, il semble plutôt qu'elle fasse partie d'un événement métasomatique précoce par rapport à la formation des skarnoïdes. En effet, l'écart isotopique du fluide en équilibre avec la phlogopitite (CB 7910) est $\delta^{18}\text{O} = + 11,1$ (à 400°C) (voir partie 9.4.) ce qui indique une composante métamorphique alors que le fluide en équilibre avec les skarnoïdes a un $\delta^{18}\text{O}$ moyen de + 6,5 : caractéristique d'un fluide magmatique. L'écart entre les deux semble bien indiquer une différence dans le type de fluide à l'équilibre. La phlogopitite appartiendrait donc à un stade pré-skarn, tandis que les amphiboles, pyroxènes et grenats seraient contemporains des autres skarnoïdes.

7.2.2. ORIGINE DES CHLORITITES

Il est évidemment très tentant de rapporter la chloritite décrite ci-dessus aux chloritoschistes signalés par G. Guitard (1970), leur minéralogie et leur composition chimique étant très semblables (voir analyse CB 8038 et GG 40).

Cependant, l'analyse isotopique de l'oxygène de la chloritite de Costabonne s'accorde mal avec une origine métamorphique. L'eau en équilibre avec la chlorite de l'échantillon CB 8038 a $\delta^{18}O = + 5.3$ (voir 9.4.). Ces valeurs sont trop faibles pour une roche phylliteuse métamorphique, le $\delta^{18}O$ de l'eau en équilibre avec ce type de roche est généralement compris entre + 15 et + 35 (H.P. Taylor, 1979).

L'écart isotopique de + 5,3 correspond plus à un fluide déjà contaminé par une certaine quantité d'eau météorique, indiquant par là que la chlorite aurait cristallisé au cours d'une phase d'altération.

Vu la quantité de chlorite, on peut concevoir que la roche altérée était une phlogopite. L'altération de la phlogopite en chlorite peut s'accompagner de la formation d'épidote (Kerrick, 1970) suivant la réaction (44) :



Ceci se fait avec un départ de potassium et plus faiblement de magnésium et un apport de calcium. En comparant les analyses CB 8038 et CB 7917, il n'est pas facile d'apprécier l'importance du départ de magnésium car les rapports $\text{Fe} / \text{Fe} + \text{Mg}$ sont très différents d'un échantillon à l'autre. Au contraire, on note une légère augmentation de la teneur globale $\text{Fe} + \text{Mg}$ dans la chlorite (en admettant que l'aluminium reste constant). Il est aussi possible qu'il y ait eu un départ important de magnésium contre-balancé par un apport de fer. Par rapport au titane, SiO_2 et Al_2O_3 restent constants.

L'altération de la phlogopite en chlorite peut aussi être accomplie sans formation d'épidote avec simplement un départ de K_2O et MgO et $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$ constants (B. Moine et al., 1982 ; G. Guitard, 1973).

7.2.3. NOTE A PROPOS D'UNE MUSCOVITITE

A l'extrémité de la branche est de la galerie du niveau 2 033 (voir carte 5 1/200), on trouve un affleurement de roche en tous points semblable aux phlogopitites par l'aspect extérieur et la texture interne.

La seule différence est que le minéral constituant le principal de la roche n'est pas de la phlogopite mais de la muscovite (70 %). Elle se présente en grandes lamelles ($x \times 0,1$ mm) orientées suivant deux schistosités (crênelations) ; les autres minéraux sont un peu de quartz, du plagioclase, du sphène, de l'apatite et du zircon. La chlorite apparaît aussi çà et là dans la masse de la muscovite (voir analyse CB 8052).

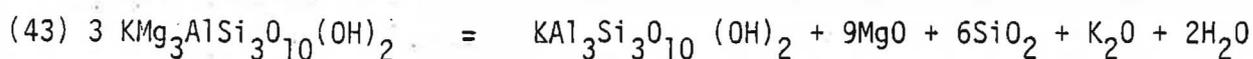
L'origine de ce type de roche n'est pas claire. Le $\delta^{18}O$ du fluide en équilibre avec la roche vaut + 4.4 (à 400°C). Ce type de $\delta^{18}O$ indique, comme pour les chlorites, que le fluide devait être contaminé par une quantité appréciable d'eau météorique. La muscovite pourrait être un produit d'altération. La texture de cette roche étant totalement différente de celle des muscovitites qui altèrent les zones externes des skarnoïdes, nous pensons qu'elle n'a pas le même substrat. Elle pourrait provenir de l'altération d'une roche riche en phyllite : phlogopite ou chlorite.

G. Guitard (1973) rapporte la formation de gisements de talc et chlorite avec transformation de muscovite en chlorite ; on pourrait imaginer le phénomène inverse où une chloritite (ou phlogopitite) se verrait transformée en muscovitite :



Si la réaction a lieu à Al constant, il y a départ de SiO_2 et MgO (et FeO) et apport de K_2O .

A partir d'une phlogopite, la formation de muscovite, toujours à Al constant, implique aussi un départ de SiO_2 , MgO, FeO mais aussi de K_2O :

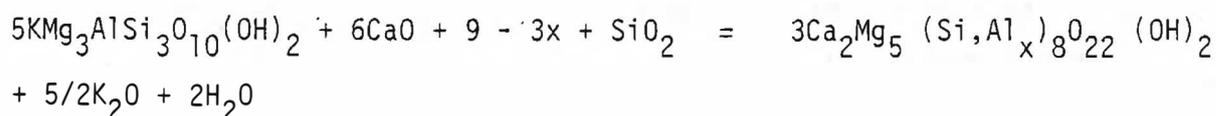


7.3. METASOMATOSE DANS LES PHLOGOPITITES

Nous avons vu ci-dessus que le développement du skarnoïde se faisait vraisemblablement après la formation de la phlogopitite et non de façon synchrone. Trois zones distinctes sont visibles : une petite zone à amphibole, une zone à pyroxène et une à grenat.

Il est difficile d'effectuer des calculs de transfert de matière exacts pour ces transformations car les cinq analyses en roche totale dont nous disposons donnent des compositions très variables (cf. tableau 7.1.). De plus, il n'a pas été possible de prélever des échantillons représentatifs d'une seule zone : tous sont hétérogènes. On ne peut déterminer à priori s'il existe un élément qui reste constant à travers la zonation ; même le rapport Ti/P varie sensiblement (de 3,77 à 4,8).

Certains éléments ont cependant un comportement clair. Le potassium est emporté dès la formation de l'amphibole (il n'y a pas formation de K-feldspath). Le calcium augmente constamment jusque dans la grenatite, le manganèse augmente à partir de la zone à pyroxène, le sodium reste toujours très faible (moins de 0,3 %). Les autres éléments ont un comportement plus difficile à cerner. Si on fait l'hypothèse que le titane et le phosphore sont inertes et que l'on compare les échantillons CB 7917-10-12 (voir fig. 5.2.), FeO et MgO pourraient être constants. Dans ces conditions, la formation de l'amphibole peut se faire aussi à Al_2O_3 constant pour autant que sa teneur en hornblende soit suffisante :

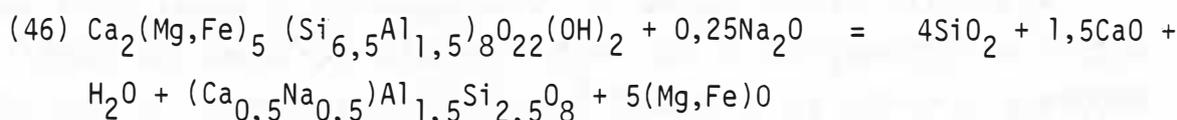


La quantité de silicium à amener dépend de celle de l'aluminium contenu dans l'amphibole.

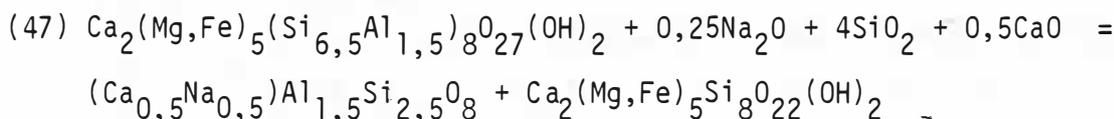
Le passage à la zone à pyroxène peut se faire aussi à MgO constant, il faudra apporter du calcium et de la silice. Par contre, l'aluminium doit obligatoirement être emporté car le pyroxène est très peu fassaitique. Ceci est inhabituel car la cristallisation du grenat demande de réapporter de l'aluminium. Ce grenat croît sur le pyroxène qu'il remplace, entraînant le départ du magnésium. On constate aussi une augmentation très importante de la teneur en Fe^{3+} , lequel est incorporé au grenat grossulaire - andradite.

Le Fe^{2+} semble augmenter aussi dans les pyroxénites et grenatites par rapport à CB 7910. Il est sans doute incorporé dans le pyroxène car on observe à la microsonde une certaine variation dans leur composition (cf. A27 - A28 - A29). La périphérie des cristaux étant plus ferrofère et manganesifère que le coeur. Ceci n'est bien sûr vrai que dans la mesure où l'hypothèse de départ est vérifiée.

L'altération des zones à amphibole et grenat en plagioclase nécessite un apport de sodium. Dans la zone à amphibole, la transformation peut avoir lieu à aluminium constant dans la mesure où l'amphibole est alumineuse :



Associée à ce plagioclase, on trouve de nombreuses petites amphiboles en aiguilles au pléochroïsme vert très net. Il est possible qu'une partie des éléments libérés puissent entrer dans la composition d'une amphibole secondaire et plus ferrifère :



Le grenat peut lui aussi être facilement feldspathisé ; il y a, dans ce cas, départ de Fe_2O_3 , CaO et SiO_2 .

7.4. CONCLUSIONS

De ces quelques observations et des analyses isotopiques (cf. 9.4.), il ressort que les trois roches constituées entièrement de phyllite: phlogopitite, chloritite et muscovitite, observées à Costabonne, sont toutes d'origine hydrothermale mais pas de la même génération.

La phlogopitite est à rattacher à une phase précoce de métasomatose qui se serait déroulée avant la formation des skarns proprement dite. Elles sont d'ailleurs les seules traces apparemment laissées par cet épisode métasomatique. Rien de tel n'a été vu dans les skarnoïdes ni dans les skarns (B. Guy, 1979 ; Guitard et al., 1958).

Les phlogopitites pourraient s'être formées aux dépens de chloritites métamorphiques (chloritoschistes) par apport de magnésium et potassium. Les chloritites et muscovitites paraissent s'être formées à un stade plus tardif par exemple en altération des phlogopites. Malheureusement, il existe peu de critères permettant d'en avoir la certitude.

Les transformations subies par la phlogopitite au moment de la phase majeure de métasomatisme (c'est-à-dire formation des skarns et skarnoïdes) différent de celles qui affectent les cornéennes pélitiques sur plusieurs points. La formation d'amphibole par remplacement du mica ne s'accompagne que peu ou pas du tout de la formation de feldspath, l'aluminium restant dans la composition de l'amphibole ou étant emporté.

Deuxièmement, la formation de grenat se fait ici par remplacement du pyroxène alors que dans les skarnoïdes, il reste inchangé dans la zone à grenat qui croît par réaction avec le feldspath.

Enfin, on note le comportement inhabituel de l'aluminium dans les transferts de matière : emporté lors de la formation du pyroxène, il est ensuite réapporté pour former le composant grossulaire du grenat.

C H A P I T R E 8

ROCHES À MAGNÉTITE - APATITE - BIOTITE

8.0. INTRODUCTION

Dans la partie inférieure du gisement entre 1.925 et 1.975 m affleurent des roches contenant de la magnétite, de l'apatite et de la biotite en abondance. Elles forment une masse allongée (75 m x 5 m) orientée est-ouest, encaissée dans les cornéennes pélitiques et skarnoïdes (zones externes) mais dont l'extrémité est est en contact avec le granite (voir carte). Dans sa partie inférieure, elle semble en contact avec des grenatites de skarns et skarnoïdes. A cet endroit, on trouve une masse de roche à biotite - apatite dont la magnétite est absente. Cette dernière roche a elle-même été reprise dans la formation d'un skarnoïde.

Connues depuis longtemps (G. Guitard, 1951), ces roches ont été considérées comme le résultat de transformations métasomatiques d'un dyke de granite dans les cornéennes pélitiques (G. Guitard et al, 1958).

On verra que ces roches à magnétite - apatite et biotite sont plus vraisemblablement d'origine magmatique et qu'elles ont été par la suite affectées par des transformations métasomatiques.

8.1. DESCRIPTION DES ROCHES

8.1.1. *ROCHES A MAGNETITE - APATITE*

Elles forment une lentille longue de près de 75 m et large au maximum de 5, plus ou moins concordante avec la lithologie, entre les côtes 1 925 et 1 975. Sa texture est grenue avec un diamètre de grains allant de 2 à 5 mm (photo 7.).

La magnétite est accompagnée d'apatite, d'ilménite, de biotite, de feldspath (K-feldspath et albite), de quartz ainsi que d'un peu de zircon et de sphène.

L'apatite forme de petits grains généralement arrondis et, plus rarement, plus ou moins automorphes. Ses relations avec la magnétite ne sont pas très claires : tantôt (voir photo 8), elle l'inclut et tantôt, elle est elle-même englobée par la magnétite. On les trouve dans les feldspaths et le quartz. Elles semblent toutes deux précoces par rapport aux autres minéraux. La biotite moule l'apatite et la magnétite (fig. 8.1.) et cristallise dans les interstices entre eux. Elle est très fréquemment altérée en chlorite (analyses L3-L4-L5-L6) plus sphène et K-feldspath. La chlorite possède une biréfringence assez élevée (2e ordre) signalant qu'elle est assez oxydée. L'ilménite est toujours incluse dans la magnétite (voir 8.2.).

Les proportions de ces minéraux sont très variables : les quantités de feldspath et quartz et de magnétite - apatite - biotite sont inversement proportionnelles (voir table 8.1.). Les feldspaths et le quartz sont particulièrement abondants dans la partie supérieure de la lentille (CB 8190) et diminuent vers le bas où la plupart des échantillons contiennent uniquement magnétite - apatite - biotite (CB 8082).

Il se produit parfois une sorte de litage dans la répartition de la magnétite par rapport aux feldspaths - quartz (photo 9).

Dans d'autres échantillons (CB 8080, 8083, ...), il existe des amas de magnétite - apatite et feldspath (plagioclase) où le quartz semble totalement absent. Les cristaux de plagioclase sont assez grands (jusqu'à 5 mm) avec des formes en tablettes. Parfois, un zonage est visible.

Les contacts entre la lentille et les roches encaissantes sont très nets. On observe très fréquemment une dissémination sur environ 5 m de profondeur de petits globules (diamètre : 1 mm) de magnétite ; ceux-ci croissent préférentiellement sur les lits riches en biotite (éch. 80110, photo 10). Les minéraux principaux de l'encaissant sont biotite, feldspath et quartz. Au contact d'un grain de magnétite, la biotite devient incolore (phlogopite).

Les feldspaths et le quartz paraissent localement avoir recristallisé : les grains peuvent atteindre 1,5 mm de diamètre alors qu'en général, dans ce type de roche, ils ne dépassent pas 0,2 mm.

La magnétite est accompagnée d'intercroissances d'ilménite mais celle-ci s'observe fréquemment en cristaux à tendance automorphe en dehors des globules de magnétite. La quantité et la morphologie de l'apatite ne diffèrent pas de ce que l'on observe dans les cornéennes pélitiques ou dans les skarnoïdes.

Postérieurement, il y a eu prehnitisation des feldspaths et chloritisation de la biotite ; celle-ci est particulièrement intense autour des grains de magnétite. L'épidote est aussi très abondante en altération de biotite et plagioclase ou en veinules (ces veinules peuvent recouper la magnétite).

Dans certains échantillons (p.ex. : CB 80111), des zébrures apparaissent perpendiculairement au plan stratigraphique (photo 11). Elles consistent en une alternance de zones riches et de zones pauvres en chlorite et biotite (la magnétite est disséminée indépendamment d'elles), formant ce que l'on appelle (B. Guy, 1981) des "structures dissipatives".

Dans la roche à magnétite - apatite, les phénomènes d'altération peuvent être également intenses. La magnétite est sulfurisée (formation de pyrite) ou chloritisée (CB 8224). Dans les deux cas, on observe le réseau relique de l'ilménite (photos 12-14), elle-même altérée en pseudorutile ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9 - \text{H}_2\text{O} ??$). La magnétite est parfois parcourue par des veinules de chlorite et/ou d'épidote. La chlorite se développe particulièrement au contact des grains de magnétite. Elle peut être accompagnée d'un mica qui pourrait être de l'hydromuscovite.

Les resiliifications sont très intenses. Le quartz accompagné d'apatite en grands cristaux automorphes corrode tous les autres minéraux : feldspath, apatite, magnétite, ... et les moule. Tous ces phénomènes d'altération peuvent se superposer dans un seul échantillon.

8.1.2. *ROCHES A BIOTITE - APATITE* (8090, 81109, 8260)

Elles forment une masse de quelques mètres cubes au niveau 1 925 m entre la magnétite et le granite. Sa plus grande partie a été transformée lors de la formation des skarns. Des échantillons indemnes se trouvent encore contre la magnétite ou en enclave dans le skarnoïde.

La biotite occupe la plus grande part du volume de la roche. Les cristaux peuvent atteindre plusieurs millimètres de long, ils sont disposés en gerbes sans orientation préférentielle entourant l'apatite. Celle-ci se présente en petits grains arrondis semblables à ceux qui accompagnent la magnétite.

Le plagioclase (andésitique) remplit les interstices entre les micas. La quantité de plagioclase est très variable. Parfois, il est totalement absent, parfois, il occupe une place assez importante du volume de la roche..

De nombreux grains de zircon et d'uraninite (0,2 mm de diamètre) sont inclus dans la biotite ; la teneur en uranium dans la roche atteint 300 ppm (analyse semi-quantitative).

La biotite est très souvent chloritisée avec production de sphène et de feldspath potassique. La chalcopyrite, la pyrite, la pyrrhotite et l'ilménite (en cristaux millimétriques, parfois altérés en sphène et en rutile) ne sont pas rares. La magnétite, par contre, n'a pas été observée.

8.1.3. SKARNOÏDE ASSOCIÉ AUX ROCHES À BIOTITE - APATITE

La roche à biotite - apatite a subi d'importantes transformations lors de la formation des skarns et sa plus grande part a été reprise dans un skarnoïde. Ce skarnoïde est assez semblable à celui qui se met en place dans la phlogopitite ; ceci n'est pas étonnant vu que les roches transformées sont toutes deux constituées de micas.

On observe la même succession : biotite - amphibole - pyroxène - grenat (figure 8.2.) (éch. 8090, 81109, 8113) mais les minéraux n'ont pas la même composition. La biotite est plus ferrifère ($X_{Fe} \approx 0,46$; I8, I9, I10) et surtout caractérisée par une plus forte teneur en titane (3 % TiO_2) et en manganèse (0,75 % à 1 % MnO) (voir 4.1.). La transformation de cette biotite produit une amphibole du type hastingsite-édenite (I1 à I5, M1, M2 et M3, voir 4.2.) et s'accompagne de cristallisation importante de sphène (en cristaux plurimillimétriques). Le pyroxène (salite) croît ensuite aux dépens de l'amphibole avant d'être lui-même remplacé par le grenat. Avec l'amphibole et le pyroxène, il peut y avoir du plagioclase. Parfois, au contraire, le plagioclase de la roche de départ semble totalement disparu. L'uraninite (ainsi que le zircon) subsiste en inclusion dans les minéraux de toutes les zones.

L'apparition de l'amphibole coïncide avec une augmentation importante de la quantité d'apatite (voir table 8.2.). Cette apatite diffère de celle de la roche initiale par ses grands cristaux (jusqu'à 3 cm), le plus souvent parfaitement automorphes. On la retrouve aussi dans les zones à pyroxène et grenat. Cet apport d'apatite s'observe également dans les roches à

magnétite où on peut, par exemple, voir de petits grains d'apatite inclus dans un plagioclase, lui-même moulé par un grand cristal d'apatite accompagné de quartz. Le plagioclase peut être corrodé par le quartz (CB 8174, 8188).

La zone à amphibole est de taille très réduite comme dans les phlogopitites : de quelques millimètres à quelques centimètres ; les zones à pyroxène et à grenat peuvent atteindre plusieurs mètres. Cette dernière est en continuité avec des grenatites de skarns et skarnoïdes et ne s'en distingue à l'affleurement que par la présence de grands cristaux d'apatite.

Les phénomènes d'altération sont importants et surtout représentés par une silicification très intense. Les roches qu'elle produit sont formées presque uniquement de quartz et d'apatite : la teneur en P_2O_5 peut dépasser 30 %. (voir table 8.2. : 8127-8128, ...). L'apatite est corrodée et de nombreux débris de pyroxène, épidote et parfois de sphène semblent "flotter" dans la masse de quartz.

8.2. MINÉRALOGIE

8.2.1. *MAGNETITE - ILMÉNITE*

8.2.1.1. Les microtextures

La magnétite se présente en grains arrondis jamais automorphes, souvent fracturés, d'un diamètre pouvant atteindre 0,5 cm. L'attaque à l'acide chlorhydrique (suivant Ramdhor, 1969) de la surface de sections polies révèle diverses inclusions et textures. Les plus importantes sont sans contexte les intercroissances d'ilménite. Celles-ci sont de deux types : l'ilménite forme

soit de grands cristaux (jusqu'à 1 mm) disposés de façon aléatoire mais à tendance automorphe (figure 8.3.), soit un réseau ordonné de fines lamelles (larges de quelques microns) réparti dans toute la masse de la magnétite. Les intercroissances sont orientées suivant les plans {111} de la magnétite (microtexture en treillis, Duchesne 1970, 1972) (figure 8.4.) et nous n'avons pas observé d'exolutions d'ulvite orientées suivant {100} (microtexture en tissus).

A côté de l'ilménite, de nombreuses petites inclusions truffent la magnétite ; leur répartition n'est pas aléatoire et leur importance peut varier à l'intérieur d'un grain de sorte qu'un zonage peut apparaître révélant la forme cristalline de la magnétite (photos 15 à 17).

8.2.1.2. Composition

Malgré la présence d'ilménite, la magnétite se révèle pauvre en titane, à peine 0,15 % TiO_2 ; par contre, elle est riche en vanadium (en moyenne 0,6 % V_2O_5) (table 8.3.) ; le vanadium est d'ailleurs l'élément accessoire le plus abondant. *

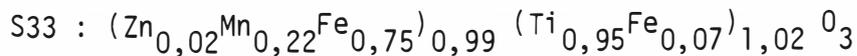
En fait, la formule structurale des échantillons analysés est très proche de la formule idéale $FeFe_2O_4$: analyse S_3 : $Fe_{0,99}(Fe_{1,95}V_{0,02}Al_{0,01})_{1,98}O_4$.

Dans le cas de l'ilménite, les substitutions sont plus importantes. Sa teneur en MnO est considérable : jusqu'à 13,7 % MnO . Il peut y avoir pratiquement 30 % de pyrophanite en solution solide dans l'ilménite : analyse S_{24} : $(Fe_{0,65}Mn_{0,31})_{0,96}(Ti_{0,96}Fe_{0,04})_{1,04}O_3$.

La teneur en fer trivalent est restreinte, moins de 4 % Fe_2O_3 (fig. 8.5.) (calculé) d'où l'absence d'exsolution d'hématite.

* des données concernant les éléments en traces sont présentées en 9.3.

Les magnétites disséminées dans l'encaissant sont aussi pourvues d'intercroissances d'ilménite mais leur composition à toutes deux varie. La magnétite voit sa teneur en titane tomber à zéro tandis que le vanadium diminue sensiblement (0,15 % V_2O_5). Dans les ilménites, le manganèse diminue légèrement (de 8 à 10 % MnO); par contre, la quantité de Fe_2O_3 augmente (jusqu'à 6 %) (fig. 8.5.) ainsi que la teneur en ZnO qui peut approcher le pourcent :



8.2.1.3. Les inclusions (table 8.5.)

Ces inclusions sont extrêmement nombreuses dans la magnétite et de taille très réduite (quelques micromètres de diamètre) d'où il est souvent difficile de les étudier. Ce sont, soit des oxydes (spinelles), soit des silicates ou encore des sulfures.

Les spinelles

Ils sont les plus nombreux et peuvent former un réseau d'exolutions semblable à celui de l'ilménite dans $\{100\}$. On peut aussi les trouver coincés entre la magnétite et l'ilménite. Il s'agit d'un mélange de deux spinelles alumineux : hercynite ($FeAl_2O_4$), gahnite ($ZnAl_2O_4$) avec une petite quantité de magnésium, manganèse et fer trivalent :



la quantité de gahnite en solution dans l'hercynite peut aller jusqu'à 50 % (M1).

Chlorite et diaspore

Un grand nombre d'inclusions fournissent des analyses très semblables à celles de chlorite (S10, S11, S12). Ces analyses clôturent mal (de 93 à 100 %) et montrent des teneurs très hautes en fer et aluminium (de 36 à 45 % FeO et de 24 à 30 % Al_2O_3) et très basses en silice (de 10 à 16 % SiO_2).

Ces produits sont sans doute des associations microcristallines de plusieurs phases parmi lesquelles la chlorite occupe une grande place. Strüwe (1954) signale en effet l'altération de spinelles en petits agrégats de chlorite, diaspore et magnétite, tandis que des associations de diaspore et clinocllore vraisemblablement en déséquilibre avec du spinelle sont rapportées par Tilley (1935).

Le diaspore (S20) a en effet été trouvé en association avec de la chlorite (S19) en inclusion dans la magnétite. Le mélange de chlorite, de diaspore et magnétite par altération de spinelle peut facilement expliquer les surplus de Al_2O_3 et FeO et la teneur assez forte en zinc des analyses S11-S10.

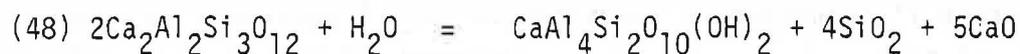
Remarque : dans le diaspore (S20), la quantité de Fe_2O_3 et V_2O_3 (3,2 % et 0,5 %) indique une certaine proportion de montroséite (Fe,V)O(OH) (2,8 moles pour cent) en solution solide.

Grenat et margarite

Une seule inclusion de ce type a pu être analysée : le grenat a une composition particulière bien différente de celle que l'on observe dans les skarns et skarnoïdes : almandin \approx 30 %, spessartite \approx 10 %, grossulaire \approx 50 % et andradite \approx 10 % (S9 et S14). Il a également une teneur inhabituelle en V_2O_5 (de 0,14 à 0,22 %).

Ce grenat est partiellement altéré en margarite ($CaAl_2(Si_2Al_2)O_{10}(OH)_2$) (figure 8.6.). Les relations entre le grossulaire et la margarite sont mal connues ; parmi les quelques études sur les relations de la margarite avec d'autres minéraux dans le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ (Velde, 1971 ; Chatterjee, 1976), le grenat n'est jamais pris en compte. Dans une récente revue des occurrences de margarite (Frey, 1982), il n'est jamais décrit comme minéral réactionnel de la margarite.

La transformation du grenat en margarite, si elle s'effectue à Al_2O_3 constant, libère du calcium et de la silice :



Le fer contenu dans la fraction d'almandin peut suivant la quantité d' O_2 disponible être emporté ou former de la magnétite.

Pyrite et pyrrhotite

Ces inclusions ont des tailles plus importantes (jusqu'au millimètre), elles semblent réparties de façon quelconque, indépendamment de l'ilménite et des spinelles, aucune forme cristalline n'y est reconnaissable. Ces deux sulfures peuvent être associés sans qu'il soit toujours possible de déterminer s'ils sont en équilibre ou non.

Parfois cependant, la pyrrhotite occupe le centre de l'inclusion et la pyrite la périphérie, laissant penser que la seconde altère la première.

L'hématite enfin, est très répandue comme produit d'altération de la magnétite. On la trouve principalement développée le long des contacts entre grains ou dans des fractures. Elle apparaît en fines lamelles dans les plans $\{111\}$ de la magnétite (martitisation).

En définitive, seuls les spinelles, le grenat et les sulfures doivent être considérés comme des inclusions primaires ; les autres minéraux sont vraisemblablement des produits d'altération des premiers.

Ces analyses ont été réalisées dans des inclusions contenues dans la magnétite associée à l'apatite de la lentille (CB 80113), la magnétite disséminée dans l'encaissant à proximité s'est révélée, quant à elle, vierge de toute inclusion hormis l'ilménite (CB 8175).

8.2.2. APATITE

8.2.2.1. Morphologie

Morphologiquement, deux types d'apatite peuvent être distingués. La première cristallise en petits grains arrondis larges au maximum de quelques millimètres. Les formes cristallines ne sont pas nettement exposées. Quelquefois cependant, un habitus hexagonal est visible. Cette apatite est associée à la magnétite et à la biotite, elle est incluse également dans les plagioclases de la roche à magnétite. Le plagioclase contenant cette apatite peut être lui-même corrodé et enchapé par l'apatite II.

Cette seconde apatite s'observe dans les roches à biotite - apatite transformées en skarnoïde ou dans la roche à magnétite silicifiée. Elle est toujours bien cristallisée en prismes hexagonaux dont la taille peut atteindre trois centimètres.

8.2.2.2. Composition

Dans la formule de l'apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$, les substitutions les plus importantes sont les échanges en ions OH, F et Cl. Ces trois termes extrêmes existent dans la nature mais la fluor-apatite semble la plus stable et la plus répandue (Latil et al., 1977 ; Valyashko, 1968). En outre, certaines apatites peuvent contenir des quantités appréciables de CO_2 .

Le calcium peut être remplacé par du manganèse, du strontium, des terres rares (REE) ou de l'uranium (voir 9.3.).

L'introduction de ces ions dans le réseau entraîne des variations des paramètres a_0 et c_0 de sorte que chaque type d'apatite est caractérisée par un couple a_0 - c_0 :

Minéral	a_0 Å	c_0 Å	Référence
Hydroxy-apatite	9.426	6,881	(Argiolas, 1978)
Chlore-apatite	9.6420	6.7756	(fiches ASTM)
Fluor-apatite	9.3684	6.8841	(fiches ASTM)
Fluor-apatite	9.39	6.88	(Mc Connel, 1952)
Fluor-apatite + 0,6 % CO_2	9.368	6.89	(Gulbrandsen et al., 1966)
Fluor-apatite + 1,5 % REE	9.391	6.878] (Yound et al., 1969)
Fluor-apatite + 2,1 % REE	9.3923	6.8821	
<u>Costabonne</u>			
Apatite II (CB 8128)	9.3604	6.8748	(anal. J. Naud, U.C.L.)
	9.374	6.882	(anal. A. Baumer, Univ. Nice)

Les variations de a_0 et c_0 par rapport à la fluor-apatite peuvent être résumées comme suit (J. Girault, 1966) :

Eléments	a_0	c_0
Sr	↗	↗
REE	↗	↗
OH^-	↗	→
Cl^-	↗	↘
$CO_3^{=}$	↗	→

Les paramètres de l'apatite II analysée correspondent exactement à ceux des fluor-apatites pures. Les quantités d' OH^- , Cl^- et $\text{CO}_3^{=}$, s'il y en a, doivent être faibles. L'abondance de fluor et l'absence de Cl^- ont pu être confirmées à la microsonde électronique (on trouve entre 3 et 4 % F) et cela, pour les deux types d'apatites. Un peu de manganèse ($\approx 0,5$ % MnO) a été aussi détecté. Le strontium (< 100 ppm) et les terres rares ($< 0,2$ %) sont trop faibles pour influencer sur le réseau de l'apatite *.

Ces apatites sont donc pratiquement des fluor-apatites pures et il ne semble pas possible de séparer chimiquement par les éléments majeurs les apatites I et II.

8.2.2.3. Inclusions solides **

Ces inclusions sont particulièrement bien observables à l'aide de sections polies sous lumière polarisée entre nicols croisés. Elles semblent être d'un seul type : de couleur noire, très fines et allongées (en général de 1 à 3 microns de large et jusqu'à 120 microns de long), placées parallèlement à l'axe C du cristal (photo 18), ramifiées ou uniques. Lorsqu'elles sont coupées par le plan de la section polie, on peut voir qu'il s'agit de magnétite.

On les trouve aussi bien dans les apatites des roches à magnétite et à biotite que dans celles associées au skarnoïde.

* les éléments en trace et terres rares seront traités dans un paragraphe plus spécial (9.3.)

** On trouvera des données sur les inclusions fluides de ces apatites au paragraphe 9.2.

8.3. PETROLOGIE

8.3.1. *ORIGINE DE LA MINERALISATION*

Les roches à magnétite et apatite ont été considérées comme le résultat de transformation métasomatique d'un dyke de granite : l'apatite étant un minéral primaire tandis que la magnétite était un produit d'altération tardive (G. Guitard et al., 1958).

Les résultats actuels de l'étude de ces minéraux nous conduisent à rejeter cette origine métasomatique pour la magnétite et une partie de l'apatite (apatite I) au profit d'une origine magmatique. Pour la magnétite disséminée dans l'encaissant et l'apatite II, l'origine métasomatique reste valable. Les compositions de ces minéraux sont peu compatibles avec ce que l'on observe habituellement dans les skarns, par contre, il y a de grandes similitudes avec certains domaines magmatiques. On verra ci-après que la magnétite, l'apatite I et la biotite ne sont pas des minéraux d'origine métasomatique mais plutôt d'origine magmatique. Ensuite, on montrera qu'ils ne dérivent pas d'anciens basaltes tholéitiques, comme on en rencontre dans la série de Canaveilles mais qu'il s'agit vraisemblablement d'une roche de type nelsonite dont l'origine se trouve dans le massif granitique voisin.

Les intercroissances d'ilménite et les exolutions de spinelle ne s'observent pas dans les skarns où la magnétite est en général tardive (J. Verkaeren, 1979 ; F. Dimanche, 1971). Ces intercroissances impliquent, en effet, que le minéral ait été placé à un moment donné de son histoire dans des conditions supersolvus qui ne correspondent pas à celles des phases d'altération des skarns. Les données isotopiques (voir 9.4.) confirment d'ailleurs le caractère précoce de cette magnétite à Costabonne.

Il existe quelques occurrences de magnétite avec des inclusions d'ilménite d'origine métasomatique (Buddington et al., 1969 ; Duchesne, 1973) mais il s'agit toujours de gisements à caractères particuliers bien différents du cas présent.

D'autre part, on n'observe jamais de teneur aussi importante en vanadium (0,6 % V_2O_5), chrome (≈ 350 ppm Cr) et cobalt (≈ 27 ppm Co) (voir tableau 9.4) dans des magnétites de skarn (voir 9.3.) (Shcheka, 1978). Au contraire des minéralisations magmatiques (Neyberg et al., 1980 ; Duchesne, 1970, 1972 ; Czamanske et Al., 1972, ...), les gisements d'origine métasomatique ou hydrothermale concentrent peu le vanadium (Landergrén, 1971). Celui-ci est peu mobilisable dans de tels milieux. Lors de l'altération des roches, il reste dans les minéraux résiduels (argiles ou micas) et dans les réactions métamorphiques, il est totalement immobile (Eade et al., 1973). Dans les skarnoïdes, le vanadium est présent en faibles quantités (≈ 100 ppm V) pas différentes des teneurs moyennes dans les shales et semble constant dans la zonation (voir 9.3.).

La différence de composition entre la magnétite de la lentille et celle qui est disséminée dans l'encaissant est également significative. La seconde ne contient pratiquement pas de titane, sa teneur en vanadium est beaucoup plus faible ($\approx 0,15$ % V_2O_5) et aucune inclusion n'a pu être observée. Ces traits sont beaucoup plus caractéristiques de magnétite de skarn (Shcheka, 1978). Etant toutes deux pourvues d'intercroissances d'ilménite, elles ont pu se former dans des conditions de température similaires ; la dissémination de la magnétite et de l'ilménite dans l'encaissant a pu se faire par métasomatisme à partir de la lentille au moment de la mise en place de cette dernière.

Enfin, le spectre des terres rares de l'apatite associée à la magnétite est assez semblable à celui d'une apatite magmatique et diffère de façon importante de celui de l'apatite métasomatique du skarnoïde développé dans la roche à biotite (voir 9.3.)

Les minéralisations en Fe-Ti-oxydes et apatite (nelsonite (Kolker, 1982)) d'origine magmatique ne sont pas rares dans la nature. L'association apatite - magnétite est systématique et la magnétite contient toujours des intercroissances d'ilménite et des exolutions de spinelle ayant une composition intermédiaire entre hercynite, spinelle et gahnite ($(\text{Fe,Zn,Mg})\text{Al}_2\text{O}_4$) (Kolker, 1982 ; (Haggerty, 1976). Ce type de roche est le plus souvent associé à intrusions à caractère basique.

Dans la région de Costabonne, les seules roches basiques que l'on connait sont des amphibolites dérivant d'anciens basaltes tholéitiques. Elles forment des niveaux lenticulaires interstratifiés à la base de la série de Canaveilles entre les gneiss G1 du Canigou et les micaschistes (G. Guitard, 1970). A certaines de ces amphibolites sont associées des masses importantes de magnétite. (Par exemple : aux gorges de Balatg, à Taurinya, éch. BA 8001 à 04 : association magnétite - amphibole - \pm feldspath). D'autres ont subi des transformations métasomatiques (apport de K_2O) qui ont abouti au remplacement de l'amphibole par de la biotite (par exemple à la Preste - Guitard, comm. pers., 1982).

Les roches à magnétite - apatite et biotite - apatite au gisement de Costabonne peuvent être issues d'une de ces amphibolites tholéitiques transformées mais le granite lui-même peut aussi leur avoir donné naissance. En fait, si la première solution est apparemment la plus séduisante, l'origine granitique est, comme on le verra ci-dessous au vu de la composition des minéraux, plus probable.

Les compositions de magnétite et ilménite associées provenant de basaltes tholéitiques et de roches granitiques ont été reportées au tableau 8.6 et fig. 8.7 et 8.8. Les magnétites tholéitiques sont caractérisées par de plus fortes teneurs en MgO , TiO_2 et Al_2O_3 , éléments peu abondants dans les oxydes issus de granites calco-alcalins.

A l'inverse, les ilménites des roches granitiques sont souvent très riches en MnO, ce qui n'est jamais le cas dans les tholéiites. (Haggerty, 1976). L'introduction de manganèse dans l'ilménite est favorisée par une faible température de cristallisation et par Mn^{2+}/Fe^{2+} élevé dans le magma. L'augmentation de ce rapport étant favorisée par une forte fO_2 (Lipman, 1971 ; Neumann, 1974).

Ces conditions devaient être réalisées à Costabonne, lors de la cristallisation de la magnétite : la formation d'intercroissance d'ilménite en treillis (orientation $\{111\}$) indique une oxydation supersolvus. Lorsque l'oxydation n'apparaît pas ou est partielle, on observe des exolutions d'ulvite, lequel est postérieurement altéré en ilménite, ce qui produit les textures en tissus (Duchesne, 1970) (fig. 8.9.). Comme on n'observe pas ce dernier type de texture, l'oxydation supersolvus devait être totale (chemin C, fig. 8.9.).

Les magnétites des basaltes tholéiitiques cristallisent à des températures plus élevées et incorporent plus d' Al_2O_3 et de MgO ; les ilménites sont pauvres en MnO (Lipman, 1971). Les compositions des magnétites et ilménites que nous avons analysées indiquent une température de cristallisation plus faible (suivant Buddington and Lindsley, 1964).

Si on compare ces analyses avec celles de ces minéraux dans divers types de roches (fig. 8.7. et 8.8.), on voit qu'elles s'éloignent du domaine des basaltes tholéiitiques pour se rapprocher du domaine granitique.

La quantité d'apatite associée à la magnétite va également à l'encontre de l'origine tholéiitique : les amphibolites répertoriées autour du massif du Canigou ne contiennent pas de teneurs élevées en P_2O_5 ($< 1\%$; Guitard, 1970) ; de plus, il semble que l'apatite soit un minéral rare des roches tholéiitiques (Klerkx, 1966).

Enfin, il ne semble pas que l'on puisse appliquer une origine métasomatique aux biotites des roches à biotite - apatite mais plutôt à une cristallisation magmatique.

On a vu (4.1.) que ces biotites (I8-9-10) formaient un groupe différent des biotites métamorphiques et de skarnoïde suivant les rapports entre Al et Ti. Ces différences sont encore plus nettes au niveau des teneurs en manganèse ; les biotites I8-9-10 ont une moyenne de 0,85 % MnO contre 0,22 pour celles des skarnoïdes et cornéennes pélitiques.

Ces teneurs seraient exceptionnelles pour des biotites métasomatiques ou même de roche ignée felsique mais par contre sont communes pour des biotites de termes ignés très différenciés (Miller et al., 1980). La teneur en manganèse des biotites augmente en effet avec le degré de différenciation (Nockolds, 1947). L'association de biotites riches en manganèse et de Mn-ilménite est fréquente et en accord avec l'augmentation du rapport Mn^{2+}/Fe^{2+} dans les magmas en cours de différenciation (Czamanske et Mihalik, 1972).

Enfin, la faible quantité globale de titane (absence d'ilménite primaire) et la fugacité en O_2 plus élevée (oxydation supersolvus totale) vont également dans le sens d'un liquide acide. Les roches d'origine granitique sont généralement plus oxydées et plus pauvres en TiO_2 que les roches basiques tholéitiques (Haggerty, 1976). Le couple T/fO_2 ne peut malheureusement pas être déterminé ici au moyen du géothermomètre de Buddington et Lindsley (1964) à cause de la trop haute teneur en Mn de l'ilménite.

Dans la littérature, l'ensemble des couples fO_2 -T calculés pour des roches granitiques s'échelonnent entre 450°C et 700°C. A Costabonne, ces roches ont cristallisé avant les skarns, d'où on situe leur température de formation approximativement entre 600° et 700°C à fO_2 entre 10^{-18} et 10^{-16} minimum.

Depuis plusieurs années, diverses hypothèses ont été émises quant à l'origine de ces roches à Fe-Ti oxydes - apatite (nelsonite). Actuellement, l'hypothèse la plus généralement acceptée fait intervenir des phénomènes d'immiscibilité de liquide. Philpotts (1967) a montré qu'il existait un vaste champ d'immiscibilité dans le système magnétite - fluor-apatite - diorite où deux et même trois liquides peuvent coexister.

Ryerson and Hess (1980) ont montré que le phosphore introduit dans un liquide granitique pouvait entraîner, par polymérisation de la phase riche en silice, la séparation d'un second liquide ferrobaltique.

En présence de titane, le domaine d'immiscibilité des deux liquides se trouve considérablement augmenté (Visser and Koster van Groos, 1979). De nombreux éléments marquent une nette préférence pour le liquide ferrobaltique : le phosphore, les terres rares, Ca, Cr, Ti, Mn, Zr, V, ... vont y être nettement enrichis. En fait, on observe une augmentation de l'incompatibilité des éléments avec le liquide silicaté en même temps que le rapport charge / rayon du cation (Wakson, 1976).

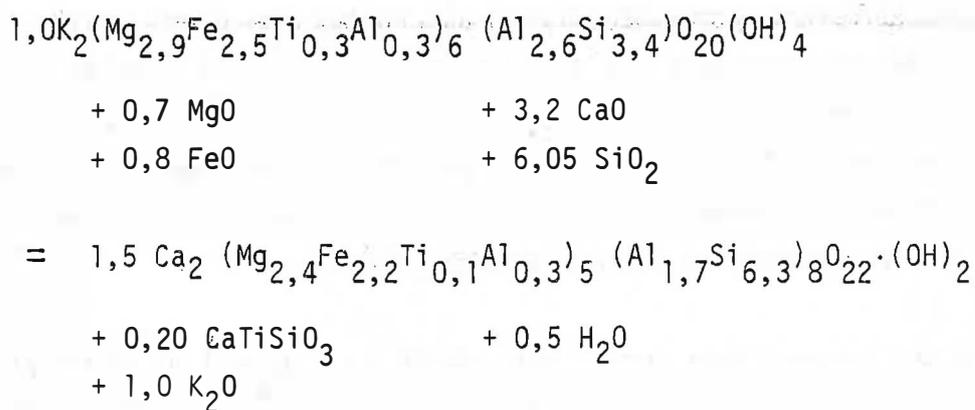
Le liquide nelsonitique serait plus dense ($\sim 4 \text{ g/cm}^3$) et moins visqueux que le liquide silicaté ; ce qui lui permettrait de s'échapper d'un magma parent plus visqueux et de s'introduire dans les fractures de l'encaissant (Kolker, 1982). On pourrait expliquer par là la forme en dyke que prennent les roches à magnétite - apatite et, à condition que le dyke soit actuellement dans sa position originelle, l'augmentation des ferromagnésiens et la diminution de la fraction feldspathique vers le bas de la lentille.

D'autre part, les amas de feldspaths que l'on observe dans certains échantillons présentent des textures très semblables à ce qui a été décrit dans des cumulats (Wagner et Brown, 1968). Il est possible que des phénomènes cumulatifs aient joué, du moins partiellement, dans la formation de ces roches

le suggère Emslie (1975) ; en absence d'analyses détaillées, il est impossible de vérifier cette dernière hypothèse.

8.3.2. TRANSFORMATIONS METASOMATIQUES

Comme dans le cas des phlogopitites, la transformation de la biotite en amphibole dans les roches à biotite - apatite ne s'accompagne pas de formation de feldspath. Etant donné la quantité importante d'aluminium contenue dans les édénites et hastingsites, la transformation peut se faire malgré tout sans départ d'aluminium :



Si l'aluminium reste constant, il faut apporter du magnésium et du fer en plus du calcium et de la silice. Si, par contre, FeO et MgO restent constants, c'est une partie de l'aluminium qui doit être emportée. Malheureusement, les quelques analyses dont nous disposons (table 8.2.) sont trop inégales pour pouvoir faire des calculs de bilans précis.

Lorsque l'amphibole est remplacée par le pyroxène, la réaction peut se faire à MgO, FeO constants mais, de toute façon, l'aluminium doit être emporté car si des feldspaths sont parfois visibles avec la salite, ce n'est pas systématique et il peut même être absent. En fait, les feldspaths qui se

trouvent dans cette zone semblent être des reliques de la roche de départ.

Le pyroxène est lui-même transformé par la suite en grenat. A ce stade, l'aluminium doit être réintroduit (le grenat contient environ 60 % de grossulaire) , du fer (trivalent) est également apporté tandis que le magnésium est lessivé (le calcium est toujours apporté).

La quantité de phosphore apportée est difficilement appréciable et vraisemblablement variable d'un échantillon à l'autre (cf. table 8.2.). Lors de l'altération du skarnoïde, il semble que les apports de P_2O_5 puissent se poursuivre car ces roches sont les plus riches en apatite (plus de 30 % de P_2O_5). La silicification entraîne un départ de presque tous les éléments y compris le titane, seule la quantité de silice peut ne pas varier (voir analyses 8127 à 8080, table 8.2.).

Les comportements des divers éléments dans la formation de ce skarnoïde sont les mêmes que dans la transformation des phlogopitites : pas de formation de feldspath lors de la destruction de la biotite, départ d'aluminium avec le pyroxène et réapport lors de l'apparition du grenat, remplacement du pyroxène en grenat.

La différence essentielle tient dans le rôle du phosphore. Celui-ci avait été, aussi bien dans la phlogopite que dans les skarnoïdes, considéré comme parfaitement inerte. Dans le cas présent, il est apporté en grande quantité.

Ce comportement peut être dû à la présence d'apatite en quantité importante dans la roche transformée (remobilisation de l'apatite) ou bien à la proximité du granite (les skarns à apatite sont fréquents le long du contact du granite p. ex. : skarn Nord - G. Guitard et Laffitte, 1958). Par rapport aux skarnoïdes développés dans les pélites, la plupart des éléments ont un comportement différent. Ni FeO , ni Mg , ni Al_2O_3 ne peuvent plus être considérés comme inertes à travers la zonation.

C H A P I T R E 9

APPRÉCIATION DE QUELQUES PARAMÈTRES

PHYSICO-CHIMIQUES DU FLUIDE

Nous nous proposons ici d'évaluer certains paramètres physico-chimiques du fluide responsable de la formation des skarnoïdes. Nous tenterons d'abord d'évaluer certaines conditions de formation telles que température, X_{CO_2} , fugacité en oxygène par comparaison avec les données expérimentales existantes. Ensuite, nous atteindrons plus directement le fluide par l'étude d'inclusions fluides, des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène et des éléments en traces.

9.1. EVALUATION DES CONDITIONS DE FORMATION PAR LES DONNEES EXPERIMENTALES

9.1.1. SYSTEME PRIMAIRE DE ZONES

9.1.1.1. La pression

Estimer la pression de formation de roches en absence de tout géobaro-mètre sûr est toujours aléatoire. De plus, la cristallisation du granite induit un dégagement d'eau (Wyart, 1955) et, de ce fait, une surpression peut se produire à proximité du massif granitique (Morey, 1922). Le gradient de pression ainsi produit, provoque la percolation du fluide dans l'encaissant.

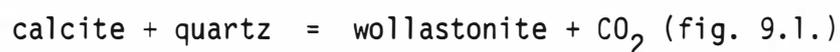
A Costabonne, les phénomènes de percolation sont importants et l'on ne peut nier l'existence vraisemblable d'un gradient de pression. Quelle que soit la dimension des skarnoïdes ou leur situation par rapport au granite, les zonations observées sont toujours les mêmes. L'influence du gradient de pression semble donc être négligeable et la variation de la pression reste à l'intérieur du domaine de pressions possibles suivant nos estimations.

D'autre part, les nombreuses veines qui parcourent la roche tant au cours de la phase primaire des skarnoïdes que durant la phase d'altération montrent que la pression fluide était suffisante pour maintenir des fractures ouvertes ; on peut ainsi estimer que la pression fluide est restée plus ou moins égale à la pression solide.

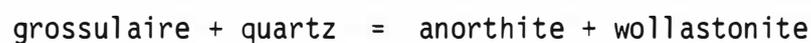
Par le métamorphisme de contact, on avait estimé une pression de 1,5 à 2,0 Kb. Cette gamme de pressions correspond à ce que donnent d'autres méthodes d'approximation (voir 9.2.).

9.1.1.2. Température

La *wollastonite* est fréquente à Costabonne au contact des calcaires et des roches siliceuses ; on peut aussi la trouver dans la zonation de skarn en bordure de veine (par exemple, sur le versant sud-ouest de la crête de Fra Juan). Dans le plan $T-X_{CO_2}$, on se trouve donc au-dessus de la courbe :



Dans les grenato-pyroxénites, on trouve l'association pyroxène - grenat - quartz. La stabilité du couple grossulaire - quartz est indépendante de X_{CO_2} , elle ne dépend que de la température (Gordon and Greenwood, 1971) par la réaction :



qui se produit à 600°C à 2 Kb.

L'introduction du fer dans le système augmente le domaine de stabilité (D.M. Kerrick, 1977). Un grossulaire $X_{\text{Gro}} = 0,75$, composition moyenne des grenats des skarnoïdes, sera stable en présence de quartz jusque 650°C, à 2 Kb (fig. 9.1.). Ces températures sont compatibles avec les températures les plus élevées trouvées par l'étude des inclusions fluides : 650°C à 1,5 Kb et 685°C à 2 Kb.

650°C représente un maximum à 1,5 Kb pour le métamorphisme de contact dans les roches à cordiérite - feldspath potassique, une température de 650°C a donc pu être atteinte dans les skarnoïdes à proximité du granite. Cependant, les skarnoïdes qui se sont mis en place dans des roches à muscovite - biotite - chlorite dans la partie externe de l'aurole de contact ont dû connaître une température inférieure (500-550°C).

Il ne faut donc pas considérer une température unique mais une gamme de températures à l'intérieur de laquelle la formation des skarnoïdes est possible : par exemple, de 500 à 625°C (à 1,5 Kb). Il est alors possible qu'un gradient thermique soit appliqué sur la colonne métasomatique. L'effet de ce gradient sur le développement du skarnoïde est, semble-t-il, nul puisque les zonations de quelques centimètres ou millimètres sur lesquelles il n'y a pas de gradient thermique sont rigoureusement identiques à celles qui s'étalent sur plusieurs dizaines de mètres, échelle à laquelle un gradient est possible.

Pour la suite, nous pouvons considérer une température constante sur toute la zonation comme pour la pression.

9.1.1.3. Fraction molaire en CO_2 (X_{CO_2})

La présence de wollastonite exclut les trop fortes fractions en CO_2 (fig. 9.1.)

à 600°C (2 Kb)	$X_{\text{CO}_2} \leq 0.2$
550°C	$X_{\text{CO}_2} \leq 0.08$
500°C	$X_{\text{CO}_2} \leq 0.03$

La formation d'épidote au détriment de l'anorthite en présence de calcite implique un X_{CO_2} encore plus faible :

$$X_{\text{CO}_2} \leq 0.02 \text{ à } 550^\circ\text{C}$$

0.04 représente la fraction en CO_2 maximum que l'on peut atteindre (la température doit alors être de 515°C à 2 Kb). Si l'épidote contient du fer, son domaine de stabilité augmente. A $X_{\text{Fe}} = 0,25$, X_{CO_2} maximum est porté à 0.07 pour une température de 540°C (D.M. Kerrick, 1977). Par contre, l'introduction de sodium dans le plagioclase produit un effet contraire réduisant le champ de stabilité de l'épidote (Kretz, 1963 ; Hewitt, 1973 ; Kerrick, 1973) dans des proportions malheureusement inconnues.

Au niveau de la grenato-pyroxénite, la fourchette de fractions molaires possible est plus grande. La stabilité du grossulaire varie avec sa teneur en andradite (Taylor et Liou, 1978) (fig. 9.1.). Pour une composition correspondant à celle des grenats de skarnoïdes, X_{CO_2} vaudra au maximum 0.2 à 600°C , 0.11 à 550°C et 0.07 à 500°C .

L'absence de CO_2 visible dans les inclusions fluides observées dans les grenats (voir 9.2.) suggère que la fraction molaire en CO_2 n'a pas dépassé 0.1 (H. Ohmoto in D.M. Kerrick, 1977).

La fraction molaire en CO_2 du fluide dans les skarnoïdes est donc assez faible et pourrait diminuer depuis la grenato-pyroxénite vers les zones externes (de 0,1 à < 0.05 , p. ex.).

9.1.1.4. Fugacité en oxygène

La stabilité de la biotite annite dépend essentiellement de la pression, la température et la fugacité en oxygène (Eugster et Wones, 1962).

A 2 Kb et 600°C, l'annite est stable pour $\log f_{O_2} < -19,5$ et $< -20,5$ à 500°C ; en présence de quartz, son domaine de stabilité est réduit pour les hautes températures ($T > 650^\circ\text{C}$) ; par contre, l'introduction de magnésium l'augmente considérablement (Wones et Eugster, 1965).

Par exemple, une biotite $X_{\text{Fe}} = 0,5$ est stable à 600°C jusque $\log f_{O_2} = -14$ et $-17,5$ à 500°C. Le rapport $\text{Fe}/\text{Fe} + \text{Mg}$ des biotites ne permet d'avoir accès qu'à un f_{O_2} maximum qui est souvent élevé, par contre, la teneur en Fe^{3+} peut apporter des données précises.

Le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ est directement représentatif des conditions de fugacité de l'oxygène (Wones et Eugster, 1965). Malheureusement, il est difficile de mesurer la teneur en Fe_2O_3 des biotites dans les skarnoïdes à cause de la finesse des grains. On peut l'approximer en mesurant Fe_2O_3 et FeO dans l'ensemble de la roche. La biotite étant le seul minéral ferromagnésien présent, le rapport $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$ de l'ensemble de la roche peut être représentatif de celui de la biotite. Une erreur peut être introduite à cause de la présence occasionnelle de petits grains de sulfures (pyrite et pyrrhotite) ou de goethite ou limonite. Trois échantillons de la zone sans muscovite ont été analysés et les résultats reportés à la figure 9.2.

Un échantillon de phlogopite a aussi été analysé ; dans son cas, le risque d'erreur est moindre puisque la phlogopite occupe presque tout le volume de la roche en absence de sulfure.

Les valeurs de f_{O_2} ainsi observées sont assez bien groupées entre les tampons HM et NiNiO : soit $10^{-16,5}$ à 600°C et 10^{-20} à 500°C pour la phlogopite et entre 10^{-16} , $10^{-17,5}$ (à 600°C) et entre $10^{-19,5}$, $10^{-21,5}$ (à 500°C) pour la zone sans muscovite.

Le domaine de stabilité des amphiboles calciques peut aussi être déterminé dans l'espace P-T- fO_2 (Ernst, 1966 ; Gilbert, 1966 ; Semet et Ernst, 1981). A partir des données de Ernst (1966) sur la stabilité de la ferrotrémolite, nous avons pu calculer le domaine théorique de stabilité des amphiboles de la série trémolite - ferrotrémolite (voir 6.3.4.).

On obtient comme valeurs maximales de fO_2 (à 600°C et 2.0 Kb) :

$$10^{-19,5} \text{ pour } X_{Fe} = 0.5$$

$$10^{-18} \text{ pour } X_{Fe} = 0.35$$

$$10^{-16,5} \text{ pour } X_{Fe} = 0.20$$

Dans la grenato-pyroxénite, l'association pyroxène - grenat - quartz permet de fixer avec précision la fugacité en oxygène pour les termes ferri-fères (hédénbergite et andradite). L'hédénbergite est stable à 600°C jusque $\log fO_2 = -18$ et $-22,5$ à 500°C ; l'andradite est stable à partir de $\log fO_2 = -23,5$ à 600°C et -28 à 500°C (Gustaphson, 1974).

L'association de l'andradite et du quartz existe pour des fugacités en oxygène supérieures à 10^{-21} à 600°C et $10^{-23,5}$ à 550°C (toujours à 2 Kb) (Liou, 1974).

De là, l'association hédénbergite - andradite - quartz est stable dans un domaine assez restreint (fig. 9.3.) entre :

$$-19,5 < \log fO_2 < -19 \quad \text{à } 600^\circ\text{C}$$

$$-21 < \log fO_2 < -20,5 \quad \text{à } 550^\circ\text{C}$$

(Soler et Fonteilles, 1980).

Les grenats et les pyroxènes des skarnoïdes ne sont pas des andradites et des hédénbergites. Les valeurs réelles de fO_2 ne seront donc pas les mêmes. L'introduction de magnésium dans le pyroxène augmente son domaine de stabilité et donc, celui de l'association grenat - pyroxène - quartz. Les valeurs indiquées ci-dessus seront des minimums.

La présence occasionnelle de pyrrhotite dans les zones à amphibole et pyroxène implique que f_{O_2} soit inférieur à 10^{-19} et f_{S_2} à 10^{-4} (Hsu, 1977). Il semble que f_{S_2} doive être autour de 10^{-5} sinon l'hédenbergite risquerait d'être transformée en pyrrhotite (Soler, 1977). Pour un pyroxène plus magnésien, f_{S_2} peut être plus élevé d'un facteur 10 à 100 ($f_{S_2} < 10^{-3}$) (Gamble, 1982).

En conclusion :

$$Z 1 \log f_{O_2} \cong -18 \text{ à } 550^\circ\text{C}$$

$$Z 2 \log f_{O_2} < -18$$

$$Z 3 \log f_{O_2} < -18$$

Z 4 suivant la composition du grenat et du pyroxène

$$\log f_{O_2} > -21$$

$$f_{S_2} < 10^{-3}$$

9.1.1.5. Teneur en chlore et fluor

Six biotites et douze amphiboles ont été analysées par microsonde électronique en utilisant comme standards une apatite contenant 1,3 % F et une analcite à 2,26 % Cl. (voir tableau 9.1.). Trois des biotites et six parmi les amphiboles proviennent des skarnoïdes liés aux roches à magnétite - apatite - biotite (I et H) et les autres des skarnoïdes s.s. (analyses Q et R).

Les premières sont plus riches en fluor : de 0,54 à 2,47 % contre 0,25 % pour les biotites, et de 0,37 à 1,32 % contre de 0,13 à 0,48 % pour les amphiboles. En ce qui concerne le chlore, les teneurs sont très basses (maximum 0,06 %) et vraisemblablement peu significatives. Le seul renseignement que l'on puisse en tirer est que le fluide n'avait pas une salinité anormalement élevée ce qui se serait traduit par de plus fortes teneurs (de l'ordre du pourcent) (Zaw and Clark, 1978).

L'analyse de la teneur en fluor des minéraux hydroxylés permet d'apprécier la quantité de cet élément contenue dans le fluide en équilibre suivant :



A l'équilibre, le rapport F/F + OH dans le minéral est fonction de P, T et du rapport HF/H₂O dans le fluide.

La composition du minéral semble également influencer sur sa teneur en F. Dans le cas des biotites, on observe généralement une augmentation de F en fonction de la teneur en magnésium (Jacobs and Parry, 1974 ; Zaw and Clark, 1978). Cet enrichissement relatif en magnésium serait dû à la formation de liaisons Mg-F plus fortes que Fe-F (Ramberg, 1952). Rosenberg et Foit, (1977) ont confirmé récemment que les liaisons Fe-F se forment peu dans les minéraux hydroxylés.

A partir de synthèses hydrothermales, Muñoz et Ludington (1974) ont mesuré le coefficient de distribution F : OH pour les biotites et établi l'équation d'échange (Ludington et Muñoz, 1975) pour des micas de composition intermédiaire entre phlogopite et sidérophyllite (telles les biotites des skarnoïdes) :

$$\log K = \frac{2 \cdot 100}{T} + 0.079 + \frac{0.0107(P-1)}{T} + (X_{\text{Mg}})^{3/2} \left[1.444 - \frac{0.0014(P-1)}{T} \right]$$

avec, dans le cas d'un mélange idéal F - OH :

$$\log K = \log \frac{X_{\text{F}}^{\text{Bi}}}{X_{\text{OH}}^{\text{Bi}}} + \log \left(\frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HF}}} \right)_{\text{fluide}}$$

A Costabonne, pour une pression de 2 Kb et une température de 823°K, la relation devient :

$$\log \left(\frac{f_{\text{H}_2\text{O}}}{f_{\text{HF}}} \right)_{\text{fluide}} = 2.657 + 1.441 (X_{\text{Mg}})^{3/2} - \log \frac{X_{\text{F}}^{\text{Bi}}}{X_{\text{OH}}^{\text{Bi}}}$$

Les valeurs correspondant aux biotites analysées sont reportées au tableau 9.1.

A partir du rapport f_{H_2O} / f_{HF} , il est possible d'estimer la valeur réelle de f_{HF} : environ 10^{-2} à 2.0 Kb et 550°C. Cependant, l'erreur sur le calcul doit rendre le résultat approximatif.

On remarque que le rapport f_{H_2O} / f_{HF} est plus grand dans les skarnoïdes classiques que dans le skarnoïde associé aux roches à apatite - biotite. Autrement dit, le fluide en équilibre avec ces dernières biotites était plus riche en fluor.

Cette tendance s'observe également à propos des amphiboles ; celles-ci réagissent de façon similaire à la présence d'un fluide contenant F et OH (Troll et al., 1972).

On peut en conclure que le fluide qui accompagnait la transformation des roches à biotite - apatite était plus riche en fluor que celui qui a participé à la formation des skarnoïdes dans les cornéennes pélitiques.

9.1.2. ALTERATION

9.1.2.1. Température

La prehnite est stable à 2 Kb jusqu'à une température maximale de 400°C mais elle peut exister à l'état métastable jusque 450°C (Liou, 1971) ; d'après Strens (1968), elle ne serait stable que jusqu'à 352°C.

Les informations que l'on peut tirer des expérimentations faites sur l'idocrase sont difficilement utilisables du fait des grandes variations que l'on observe d'un auteur à l'autre.

Ito et Arem (1970) ont déterminé le champ de stabilité de l'idocrase entre 415°C et environ 800°C à 2 Kb ; Shoji (1975) a trouvé des températures différentes d'environ cinquante degrés réduisant son domaine de stabilité. D'après Olesh (1978), la température maximale pour l'idocrase serait de 900°C (à 2 Kb) et en présence de quartz, elle ne serait pas stable en-dessous de 580°C (cf. fig. 9.4.). La température maximale de stabilité de Mg-idocrase + quartz à 2 Kb semble être de 400°C pour X_{CO_2} inférieur à 0.015 (Hochella et al., 1982). Ces valeurs sont données pour des idocrases magnésiennes. Celles que nous avons analysées contiennent toujours du fer ($X_{Fe} = 0,5$) ; ces chiffres ne seraient donc qu'indicatifs.

La destruction du grossulaire en épidote + calcite + quartz se produit entre 510° et 450°C pour $X_{CO_2} = 0.06$ et 0.01 (Taylor et Liou, 1978).

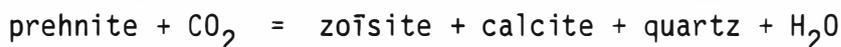
On observe parfois, accompagnant l'épidotisation du grenat, l'altération du pyroxène en amphibole. Pour les termes magnésiens (diopside et trémolite), la transformation se fait à une température inférieure à 475°C pour $X_{CO_2} \leq 0,1$ (Walther and Helgeson, 1980).

Les inclusions fluides du quartz des roches resiliçifiées ont des températures d'homogénéisation d'environ 200°C, la température de fusion de la glace avoisine -15°C, ce qui, compte tenu de la pression (de 1,5 à 2 Kb), donne de 350 à 400°C.

On ne peut définir une température unique ni même une gamme de température pour laquelle tous les phénomènes d'altération se seraient formés en même temps. Il faut au moins considérer deux épisodes. Le premier à une température supérieure à 450°C voit l'idocrase et l'épidote transformer les grenato-pyroxénites; durant le second épisode, à moins de 450°C, c'est la prehnite qui apparaît (dans Z 1 à Z 4) et le quartz peut envahir Z 4. Il n'y a pas nécessairement une coupure entre ces deux épisodes. Ils peuvent se superposer (fig. 9.10.).

9.1.2.2. Fraction molaire en CO_2 (X_{CO_2}) (fig. 9.5.)

La cristallisation de la prehnite ne peut avoir lieu dans un fluide trop riche en CO_2 ; la réaction :



est à l'équilibre à 400°C pour $X_{CO_2} = 0.01$

à 350°C pour $X_{CO_2} = 0.005$

La prehnite sera stable pour des fractions molaires plus faibles.

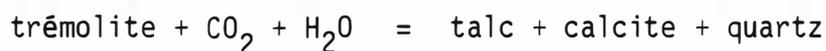
Dans les grenato-pyroxénites, la destruction du grenat en épidote :
 $\text{grandite} + H_2O + CO_2 = \text{zoïsite} + \text{calcite} + \text{quartz}$ impose un X_{CO_2} minimal de 0.06 à 510°C et 0.01 à 450°C (Taylor et Liou, 1978). Souvent, dans les roches où cette réaction se produit, on observe une amphibolitisation du pyroxène :



pour cela, il faut que $X_{CO_2} > 0.1$ à 475°C (Walther et Helgeson, 1980)

$X_{CO_2} > 0.01$ à 400°C

mais l'amphibole elle-même ne pourra être stable sous n'importe quelle condition. L'équilibre :

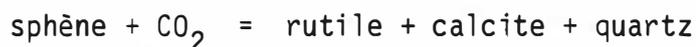


est déplacé vers la gauche quand $X_{CO_2} \leq 0.1$ à 425°C

$X_{CO_2} \leq 0.03$ à 400°C (Walther et Helgeson, 1980).

Comme X_{CO_2} est inférieur à 0.1 (il n'y a pas de CO_2 visible dans les inclusions fluides), l'amphibolitisation du pyroxène ne peut s'être produite au-dessus de 475°C et n'a pu se poursuivre à 400°C que si $0.01 < X_{CO_2} < 0.03$.

Le sphène est toujours présent et l'on n'observe pas sa transformation en rutile :



l'équilibre reste donc toujours déplacé vers la gauche, donc :

$$\text{à } 400^\circ\text{C } X_{\text{CO}_2} < 0.03$$

$$\text{à } 350^\circ\text{C } X_{\text{CO}_2} < 0.01 \text{ (Hunt et Kerrick, 1977).}$$

La fraction molaire en CO_2 du fluide reste donc assez faible surtout là où la prehnite cristallise. Dans les grenato-pyroxénites (Z 4), en absence de prehnite, X_{CO_2} peut être plus élevé :

	T°C	X_{CO_2}
Avec prehnite (Z 1 à Z 4)	400°	< 0.01
	350°	< 0.005
Sans prehnite	500°C	$0.06 < X_{\text{CO}_2} < 0.1$
épidote	450°C	$0.01 (0.04) < X_{\text{CO}_2} < 0.1$
amphibole	400°C	$X_{\text{CO}_2} < 0.03$
sphène	400°C	$0.01 < X_{\text{CO}_2} < 0.03$
idocrase	400°C	$X_{\text{CO}_2} < 0.015$

Les altérations de grenatites en idocrase et épidote ne sont jamais simultanées. Idocrase et épidote ne s'observent pas ensemble. Le choix de l'une ou l'autre réside peut-être dans le X_{CO_2} . Pour l'idocrase, X_{CO_2} semble devoir être très petit (< 0.015 à 400°C) tandis que pour l'épidote, il peut être compris entre 0.01 et 0.1.

9.1.2.3. Fugacité en oxygène - fO_2

Le domaine de stabilité de l'épidote s'inscrit dans l'espace P-T- fO_2 mais dépend également de sa teneur en fer (Holdaway, 1972). Il a été montré que le rapport $Fe^{3+} / (Fe^{3+} + Al)$ de l'épidote varie comme une fonction de la fugacité en oxygène. Les épidotes seront plus riches en fer lorsque la fugacité en oxygène sera élevée (Liou, 1973). A proximité du tampon HM, elles auront une composition Ps 33 tandis qu'au niveau du tampon NiNiO, elles ne seront plus que Ps 25.

Dans les skarnoïdes, la teneur en pistachite des épidotes de la phase d'altération est en moyenne Ps 21 (entre Ps 25 et Ps 18) ce qui les situe entre les tampons NNO et QFM (cf. fig. 9.6., tableau 2.2.).

Ces valeurs de fO_2 sont aussi compatibles avec la stabilité d'amphiboles $X_{Fe} = 0.4$ (Q31 - Q32 - Q33) qui altèrent des pyroxènes (voir calculs plus loin).

La fugacité en oxygène pendant l'altération en épidote et amphibole de la grenato-pyroxénite se situait entre :

$$\begin{aligned} -23 > \log fO_2 > -24,5 \text{ à } 500^\circ\text{C} \\ -27 > \log fO_2 > -29 \text{ à } 400^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

9.2. INCLUSIONS FLUIDES

Les inclusions fluides dans les minéraux des skarnoïdes n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie. Ce sont surtout des inclusions piégées dans les apatites des roches à magnétite - apatite et biotite - apatite (voir chap. 8). qui ont été observées. La grosse majorité des analyses a été réalisée par N. Fauré (1982) dont nous présentons ci-après les résultats.

9.2.1. DESCRIPTION

9.2.1.1. Minéraux des skarnoïdes

Les inclusions fluides ne sont pas très abondantes dans les minéraux des skarnoïdes ; difficilement observables dans les amphiboles, elles n'ont pu être analysées que dans les pyroxènes et les grenats où elles sont mieux exposées.

Leur taille est toujours petite. Les plus grandes atteignent une dizaine de microns. La forme est très variable : certaines sont allongées, rectangulaires, d'autres sont plus arrondies, d'autres encore n'ont pas de forme spécifique.

A température ambiante, elles sont toutes biphasées : H₂O liquide, H₂O vapeur (on ne trouve pas de double ménisque autour de la bulle de vapeur qui trahirait la présence de CO₂). D'autre part, aucune phase solide telle que halite, calcite ou sulfure n'a été observée. La petitesse des inclusions n'a pas permis la réalisation de mesures cryométriques pour estimer la salinité du fluide piégé. Par contre, des mesures de la température d'homogénéisation ont pu être faites. Ces températures (l'homogénéisation se fait toujours en phase liquide) s'échelonnent de 198°C à 350-360°C (fig. 9.8.) (tableau 9.2.). La population la plus importante se situe entre 198°C et 230°C, un autre groupe important est observé vers 300-320°C.

9.2.1.2. Inclusions dans les apatites

Les inclusions fluides ont été recherchées dans les cristaux d'apatite les plus grands, associés au quartz tardif altérant le skarnoïde (apatite II).

Elles sont très nombreuses mais toujours petites (de quelques microns à maximum une dizaine de microns). A nouveau, leur forme est variable : elles peuvent être rectangulaires, allongées ou plus ou moins hexagonales, dans ce cas, elles sont presque toujours allongées parallèlement à l'axe C du cristal. Ailleurs, elles ont une forme quelconque arrondie ou déchiquetée (fig. 9.7.). Un grand nombre d'entre elles se répartit le long d'anciens plans de fractures aujourd'hui ressoudés.

A température ambiante, ces inclusions sont biphasées H_2O liquide - H_2O vapeur. La phase vapeur occupe environ 10 à 20 % du volume total de l'inclusion et le taux de remplissage est constant. Aucune phase solide n'a été observée.

Les températures d'homogénéisation (celle-ci a toujours lieu en phase liquide) sont extrêmement variées, depuis 180°C jusque près de 500°C (fig. 9.9., tableau 9.2.). Cinq groupes de valeurs apparaissent. Le premier, à la température la plus basse, est aussi le plus important : il se situe entre 180 et 230°C ; le second entre 250 et 280°C ; le troisième de 330 à 390°C ; le quatrième se situe autour de 415°C et le dernier à 450-470°C.

N. Fauré signale encore que dans une inclusion (éch. NI10), peu avant la température d'homogénéisation (à 465°C), le ménisque entre la phase liquide et la vapeur disparaît et la bulle semble s'évanouir alors que, généralement, avant l'homogénéisation, la bulle commence par rétrécir et s'agiter avant de disparaître.

Rankin (1975) a observé des faits similaires dans quelques inclusions d'apatite du Kenya ; l'inclusion aurait été piégée à la densité critique du fluide et la température d'homogénéisation coïnciderait avec sa température critique. D'après Sourirajan et Kennedy (1962), une température d'homogénéisation de 465°C correspond dans ce cas à une salinité de 8 %.

La salinité de fluides piégés dans quelques inclusions à $T_h \approx 200^\circ\text{C}$ a pu être estimée par cryométrie. Les températures de fonte de la glace se situent entre -13° et -16°C , cela correspond dans le système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ à une salinité 18 à 20 % d'équivalent NaCl (Weisbrod et al., 1976).

D'autre part, aucun changement de phase n'est observé autour de -56 - -57°C excluant la présence de CO_2 (E. Roedder, 1963, 1967).

9.2.1.3. Inclusions dans le quartz

Le quartz corrode l'apatite et tous les minéraux du skarnoïde. Il appartient à une phase d'altération assez tardive. Les inclusions fluides que l'on peut y observer sont assez nombreuses et parfois plus grosses (jusqu'à $20 \mu\text{m}$) que celles que l'on observe dans les autres minéraux. Elles sont de forme quelconque ou à tendance losangique. On n'y observe ni phase solide ni double ménisque. Les températures d'homogénéisation (toujours en phase liquide) sont autour de 200°C (fig. 9.9.) tandis que celles de fonte de la glace varient de -14 à -16°C .

9.2.2. DISCUSSION

9.2.2.1. Composants principaux du fluide

Les inclusions fluides qui ont été observées par N. Fauré sont semblables quel que soit le minéral piègeur. On retrouve les mêmes populations de température d'homogénéisation. Le fluide piégé apparaît toujours biphasé à température ambiante ; les deux phases sont H_2O liquide et H_2O gazeux.

L'absence d'un double ménisque à une température inférieure à $+31^\circ\text{C}$ de même que l'absence de changement de phase vers -57°C traduisent la faible

teneur en CO_2 du fluide (Roedder, 1963). De même, il ne paraît pas y avoir de méthane (lequel se traduirait par des températures d'homogénéisation très basses : de -60 à -100°C) (J. Konnerup - Madsen et al., 1979).

La température critique du méthane est $-82,6^\circ\text{C}$ (J. Mullis, 1979).

De même, aucune formation de clathrate n'a été observée.

Les essais que nous avons effectués à la surplatine d'écrasement en vue de détecter du CO_2 ou CH_4 éventuel ont tous été négatifs.

On peut donc considérer le fluide piégé dans ces inclusions comme appartenant au système $\text{NaCl-H}_2\text{O}$.

9.2.2.2. Salinité

La teneur en sel du fluide peut être estimée à partir de la température de fusion de la glace. La température de fonte (T_f) n'a pu être mesurée que pour quelques inclusions à $T_H \approx 200^\circ\text{C}$; $T_f =$ de -16 à -13°C aussi bien dans le quartz que dans l'apatite. Ces T_f correspondent à des salinités de 18 à 20 % d'équivalent NaCl .

Une indication de la salinité d'inclusion à plus haute T_H a été obtenue dans le cas de l'inclusion piégée à la densité critique. On avait trouvé une salinité de 8 % ($T_H = 465^\circ\text{C}$).

Pour les autres inclusions, aucune valeur précise n'a pu être trouvée mais une salinité maximale peut être estimée. En effet, on n'observe jamais de cristaux de halite dans les inclusions : la solution n'était donc pas saturée en NaCl (salinité inférieure à 26,3 % équivalent NaCl).

9.2.2.3. Température de piégeage

A partir de la température d'homogénéisation corrigée en fonction de la salinité par la pression totale, on peut estimer la température de piégeage de l'inclusion (voir les tables de Laemmlin et Kletsov, 1961 ; Potter, 1977).

En absence de salinité précise, on pourra déterminer une fourchette de températures possibles en utilisant pour une pression donnée les corrections des températures minimales et maximales. Par exemple, pour une inclusion à $T_H = 250^\circ\text{C}$, la correction minimale à 2 Kb + 170° correspond à une salinité de 1 % et la correction maximale + 195° à 20 % NaCl. La température de piégeage à 2 Kb doit se situer entre 420 et 445°C .

Dans les pyroxènes et grenats des skarnoïdes, nous n'avons pas d'estimation de la salinité ; on procèdera donc comme ci-dessus. Les T_H se répartissent principalement entre 300 et 320°C . La valeur la plus haute se situe à 350 - 360°C .

P	1,5 Kb	2,0 Kb	
T_H	T_p min max	T_p min max	Salinité correspondante (%)
205	325 - 350	365 - 390	1 - 20
310	450 - 460	500 - 510	1 - 20
355	500 - 515	555 - 570	15 - 5

A pression fixée, les écarts entre les températures maximales et minimales ne sont pas très importants, par contre, l'effet de la pression l'est beaucoup plus.

Dans les apatites, nous effectuerons le calcul de la même manière excepté pour $T_H \approx 200^\circ\text{C}$ et $T_H = 465^\circ\text{C}$ où la salinité est connue.

On remarquera que les inclusions dont le facies est rectangulaire ou hexagonal et qui sont orientées suivant l'axe C du cristal ne présentent pas nécessairement les températures d'homogénéisation les plus élevées ; des inclusions à haute T_H (p. ex. : 310 ou 410°C) peuvent avoir une forme quelconque (cf. tableau 9.2.).

P	1,5 Kb		2,0 Kb		Salinité correspondante (%)
	T_P		T_P		
T_H	min	max	min	max	
200	345		385		20 %
265	400	410	440	460	1 20
355	500	515	555	570	15 5
415	565	610	625	665(?)	20 1
465	650		715		8 %
495	645(?)		705(?)		20

Dans le quartz, les températures d'homogénéisation avoisinent 200°C . La température de fusion de la glace se situe entre -14 et -16°C , ce qui donne une salinité d'environ 18 à 20 % NaCl. A 1,5 Kb, cela donne 345°C et 385°C à 2 Kb pour la température de piégeage. Ces températures sont les plus élevées à avoir été mesurées dans le quartz et doivent correspondre à la température de formation du quartz dans une phase d'altération hydrothermale.

Cet événement se retrouve dans les autres minéraux où la population d'inclusions $T_H \approx 200^\circ\text{C}$ est toujours importante. Par contre, dans les grenats, les pyroxènes et les apatites, on trouve aussi des températures plus élevées (jusqu'à 500°C dans les apatites) qui témoignent d'une formation plus précoce. Les températures obtenues par correction de la salinité et de la pression estimées correspondent assez bien avec les chiffres obtenus par comparaison avec les données expérimentales. Il faut cependant apporter une restriction à l'estimation de la pression.

D'après les travaux de Merill et al. (1970), l'association orthose - albite - quartz (que l'on observe dans la zone à amphibole) fond à environ 685°C à 2 Kb ; d'autre part, l'association grossulaire ($X_{\text{Gro}} = 0,75$) - quartz n'est pas stable, toujours à 2 Kb, au-dessus de 650°C . Dans ces conditions, on conçoit mal que des températures supérieures à celles-ci puissent être atteintes dans les skarnoïdes. Les corrections des T_H à 2 Kb dépassant ces limites, il est vraisemblable que la pression réelle était inférieure à 2 Kb.

A 1,5 Kb et en fonction des salinités mesurées ou estimées, les températures de piégeage calculées sont plus vraisemblables. Ces températures s'étaleraient alors de 345°C jusque 650°C (et peut-être un peu plus). Des températures similaires ont été obtenues par les inclusions des grenats de skarn de Costabonne (Guy, 1979 ; Le Loch, 1982).

La salinité du fluide varie suivant la température à laquelle il a été piégé : à $T_H \sim 200^\circ\text{C}$, elle est comprise entre 15 % et 20 % NaCl , pour des T_H plus élevées, elle serait moindre: de 8 à 10 % NaCl.

9.2.3. CONCLUSIONS

Les températures de formation des skarnoïdes, que l'on se base sur des données expérimentales ou sur des mesures dans des inclusions fluides, s'échelonnent depuis 650°C jusque 300°C pour une pression de 1,5 Kb. La pression totale réelle imposée au système devait se situer entre 1,5 et 2,0 Kb mais, de toute façon, en-dessous de 2 Kb, pression pour laquelle les corrections de température sont trop importantes.

Cette échelle de température recouvre un ensemble d'événements différents : on observe d'abord la mise en place de la colonne métasomatique primaire entre 500 et 650°C, puis une série d'événements qui altèrent la zonation primaire à température décroissante. La répartition des températures auxquelles ces altérations se produisent (fig. 9.10.) montrent que la formation des skarnoïdes représente un phénomène continu. Les minéraux des roches se transforment au fur et à mesure que la température et les conditions imposées par le fluide changent. Cela se fait progressivement sans que l'on observe d'arrêt dans le phénomène.

Bien qu'il nous soit impossible de connaître la composition exacte du fluide par les méthodes optiques et thermométriques, nous pouvons voir qu'il s'agit d'un fluide très riche en eau, où les quantités de CO₂ et hydrocarbures sont faibles. La présence de grenats riches en grossulaire et d'amphiboles parmi les minéraux primaires puis d'idocrase, de prehnite et d'épidote en produit d'altération confirme la persistance de ce fluide riche en eau tout au long de l'histoire de la formation du skarnoïde (Kerrick, 1974).

La quantité de sel dissous est toujours inférieure à la saturation (moins de 26,3 % NaCl) et il est possible qu'elle augmente avec l'abaissement de la température.

9.3. ELEMENTS EN TRACE

L'étude des éléments en trace est particulièrement utile car leur répartition dans les minéraux reflète, par l'intermédiaire d'un coefficient de partage, la composition du fluide dans lequel ces minéraux cristallisent.

Dans les dix dernières années, ce type d'étude a été particulièrement développé et surtout dans le domaine des roches ignées. De nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été menées qui permettent de bien connaître les mécanismes de partage de ces éléments entre un minéral et un liquide silicaté. Si on ne peut strictement appliquer les coefficients de partage minéraux/liquides silicatés aux situations où ces minéraux cristallisent à partir d'un fluide riche en volatils (Cl, F, ...), l'approximation qui résulte de leur utilisation dans ce contexte reste, semble-t-il, dans un domaine acceptable (Watson, 1980 ; Cullers et al., 1973).

On peut de la sorte obtenir des renseignements sur la composition des liquides qui ont participé à la formation des minéraux et des roches qui les contiennent.

D'autre part, ces éléments sont susceptibles de transferts à l'intérieur de la colonne métasomatique et l'étude de leur répartition peut permettre dans certains cas de mettre en évidence des phénomènes métasomatiques peu apparents ou invisibles par les éléments majeurs (Senior et Leake, 1978 ; Mitropoulos, 1982).

Dans 20 échantillons sélectionnés parmi les skarnoïdes et les roches à magnétite et apatite, 27 éléments en trace ont été analysés par activation neutronique (voir tableaux 9.3., 9.4. et 9.5.). *

Les analyses de skarnoïdes ont été réalisées en roche totale car les minéraux sont trop petits pour être séparés. Par contre, dans les roches à magnétite -

* Analyses réalisées par R. Le Guyader et L. Raimbault au Laboratoire P. Süe au CENSEA à Saclay (France).

apatite, il a été facile de séparer la magnétite et l'apatite de leur gangue. Etant donné le petit nombre d'analyses dont nous disposons, les résultats présentés ci-dessous doivent être regardés avec précaution.

9.3.1. *LES SKARNOIDES*

9.3.1.1. Echantillons

Ils ont été prélevés au niveau du chemin de fer (alt. 2 175 m) dans un skarnoïde S.S. et dans la phlogopitite.

G7 : zone sans muscovite : quartz - plagioclase - K-feldspath - biotite +
accessoires : sphène, zircon, allanite, apatite

G4 : zone à amphibole : quartz - plagioclase - K-feldspath - amphibole +
accessoires

G5 : zone à pyroxène : quartz - plagioclase - K-feldspath - pyroxène + accessoires

G8 : grenato-pyroxénite : grenat - pyroxène - quartz + sphène + apatite
R20 + zircon

G9 : phlogopitite : phlogopite + apatite + sphène + zircon

G6 : pyroxénite développée dans G9 : pyroxène + accessoires (+ grenat)

CF5 : micaschistes provenant de l'extrémité sud du chemin de fer, légèrement
CF6 chloritisés (échantillons fournis par R. Le Guyader).

9.3.1.2. Les terres rares (REE)

Habituellement, on nomme "terres rares" l'ensemble des lanthanides plus le lanthane lui-même et l'yttrium. Malgré leur appellation d'éléments en trace, les terres rares (REE) sont relativement abondantes dans les roches. Les éléments de numéros atomiques pairs sont plus abondants que les éléments de numéros atomiques impairs; afin d'éliminer cet effet, on a normalisé les teneurs analysées par rapport à celles des mêmes éléments dans les chondrites dont la composition représente celle du système solaire (Cocherie, 1978) (table 9.3. et fig. 9.11., diagramme de "Coryell" d'après Coryell et al., 1963).

Pour l'étude de roches péliteiques (shales et grauwackes), il est plus rentable de normaliser les analyses non pas par rapport aux chondrites mais par rapport à un schiste idéal. Pour ce faire, on utilise le NAS (North American Shale, Haskin and Haskin, 1966) dont l'analyse (table 9.3.) représente une moyenne de 40 shales.

Par cette méthode de normalisation, toute déviation dans la répartition des REE d'un échantillon par rapport au shale idéal sera plus facilement visible (fig. 9.12.) qu'en normalisant par rapport aux chondrites (fig. 9.11.).

REE dans les grésos-pélites (CF5-CF6)

Dans une roche, tous les minéraux ne jouent pas le même rôle quant à la concentration des terres rares. Généralement, les minéraux principaux : quartz, feldspath, micas, amphibole, pyroxène, ... contiennent peu de REE. Par contre, les minéraux accessoires tels l'apatite, le sphène, l'allanite ou le zircon en sont très riches, de sorte qu'ils contiennent la plus grosse partie du stock des REE de la roche péliteique (Wildeman and Condie, 1973). Toutes les terres rares ne sont pas réparties de façon similaire dans ces

minéraux : le sphène (Fleisher, 1978 ; Exley, 1980), l'apatite (Nagasawa, 1970 ; Puchelt et al., 1976) ainsi que l'allanite (Exley, 1980) sont surtout riches en terres rares légères (LREE) tandis que le zircon (Nagasawa, 1970 ; Exley, 1980) contient essentiellement des terres rares lourdes (HREE).

Par rapport au NAS, les deux échantillons de micaschiste de Costabonne montrent un enrichissement global en REE (+ 15 %) avec une légère anomalie positive en Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 1.3$) ; les LREE semblent également enrichies par rapport aux HREE (fig. 9.12.). L'augmentation de l'ensemble des terres rares par rapport au NAS correspond sans doute à la tendance générale des shales européens. La comparaison entre E.P.S. (European Paleozoic Schist) et NAS montre en effet un enrichissement en REE de plus de 22 % pour EPS (fig. 9.12. et table 9.3.) (Haskin et al., 1968).

La légère anomalie positive en Eu ainsi que la diminution relative des HREE semblent devoir être imputées à un phénomène métamorphique. On observe couramment de telles anomalies dans les shales précambriens (Wildeman and Haskin, 1973). Lorsqu'on normalise le NAS métamorphique par rapport au NAS non métamorphique, on observe un phénomène similaire (fig. 9.12.).

Les analyses CF5 et CF6 correspondent donc bien à des shales métamorphiques et ne paraissent pas avoir subi d'altération au niveau des REE par les fluides qui ont formé les skarns et cela, malgré une légère chloritisation.

La zonation

Les profils des trois premières zones (zone sans muscovite, zone à amphibole et zone à pyroxène) ne présentent pas non plus de grands écarts par rapport aux micaschistes (fig. 9.12.). Excepté pour l'échantillon G4 dont les LREE ont un comportement inhabituel.

Cette similitude de profils n'est pas extraordinaire puisqu'on a vu que la majorité du stock des terres rares se trouve dans les minéraux accessoires lesquels ne sont pas affectés par les réactions métasomatiques.

Au niveau de la grenatite (R20), par contre, les variations sont beaucoup plus importantes. Les LREE sont en nette diminution et l'anomalie en Eu devient négative ($Eu/Eu^* = 0.64$) tandis que les HREE restent au niveau du NAS. Ce déficit en terres légères peut s'expliquer par la disparition ou le remaniement des minéraux accessoires : allanite, apatite et sphène.

Nous avons fréquemment observé dans les grenatites la recristallisation du sphène. Il ne forme plus de petits cristaux disséminés comme dans le mica-schiste mais on le trouve en cristaux de plus grande taille (jusqu'à quelques millimètres) accolés en étoile. Cette recristallisation implique une mise en solution momentanée de ses éléments constitutifs et donc des REE qu'il contient. Le fluide qui percole étant lui-même très pauvre en REE par rapport aux shales (R. Le Guyader, 1982 et comm. pers.), les terres rares libérées seront rapidement diluées. D'où, lors de sa recristallisation, la quantité de REE réincorporée au sphène sera beaucoup plus faible. Malheureusement, la quantité de REE contenue dans le sphène au départ est difficilement appréciable. Rappelons qu'il n'est pas détritique mais qu'il a cristallisé en remplacement de l'ilménite. La disparition, au niveau des grenatites, de l'allanite héritée des roches métamorphiques pourrait aussi expliquer le départ des LREE. Enfin, la formation de grenat à la place du plagioclase peut accentuer ce phénomène car le grenat semble incorporer davantage les terres rares lourdes que les légères.

Le remplacement du feldspath explique aussi l'inversion de l'anomalie en Eu. Jusqu'à la zone à pyroxène, on observe une légère anomalie positive ($Eu/Eu^* = 1.3$) héritée de la roche métamorphique. Remarquons que les réactions qui affectent les feldspaths, jusque là, ne semblent guère modifier cette anomalie bien que, très probablement, ce soient eux qui détiennent le stock d'Eu de la roche.

Le remplacement du feldspath en grenat en libère vraisemblablement une bonne partie qui ne peut être reprise par le grenat. A moins que les conditions devenant très oxydantes, la plus grande partie de Eu soit sous forme Eu^{3+} et ne puisse être incorporée aux minéraux. Dans les zones internes des skarns, l'anomalie qui était négative devient positive (normalisation par rapport aux chondrites). La valeur de l'Eu y reste cependant inférieure à celle des skarnoïdes.

La phlogopitite G9 a un profil très différent des skarnoïdes : les terres rares intermédiaires (Sm, Eu, Tb) se situent presque au niveau du NAS et les LREE ainsi que les HREE sont assez nettement appauvries (fig. 9.12.). Les minéraux accessoires : apatite, sphène et zircon étant aussi abondants ici que dans les shales, ce sont eux qui contiennent le stock de REE. Il faut admettre que, soit ils ont été remaniés lors de la formation de la phlogopitite, soit le substrat n'était pas à l'origine un shale classique. La phlogopite est, hormis les accessoires, le seul minéral de la roche ; elle a alors pu, peut-être, imposer son spectre. Les coefficients de partage phlogopite / liquides silicatés indiquent en effet que, dans certains cas, le mica concentre davantage les terres rares intermédiaires (Sm, Eu, Gd) (Schnetzler and Philpotts, 1970).

9.3.1.3. Les autres éléments (tableau 9.4.)

Il est difficile, au vu du petit nombre d'échantillons dont on dispose, d'établir un réel bilan géochimique pour ces éléments. Cependant, certains faits remarquables peuvent être soulignés dans ces analyses.

Les éléments en trace sont particulièrement abondants dans les skarnoïdes comparativement aux skarns (cf. Le Guyader, 1982) de 1 500 à 3 000 ppm dans les premières contre moins de 200 dans les seconds (sf W et Zn).

Comme pour les REE, il y a peu de modifications dans la zonation jusqu'à la zone à pyroxène. Ces variations que l'on peut observer sont dues à la répartition inégale des minéraux constitutifs des zones.

C'est au passage à la zone à grenat que les événements les plus marquants se produisent. De nombreux éléments sont emportés, certains restent sur place mais rares sont ceux qui sont apportés.

Les éléments emportés sont ceux qui dépendent des alcalins (Na, K) et qui se substituent dans les feldspaths ou micas : Rb, Cs, Ba, Sr, ... Quand le grenat remplace les feldspaths, ils ne peuvent entrer dans le réseau du grenat et disparaissent. Ainsi, les teneurs en Ba, Sr et Rb passent d'un total d'environ 1 300 ppm (Ba + Sr + Rb) dans les zones externes à pratiquement zéro dans la grenatite.

Les éléments de transition : nickel, scandium, cobalt, chrome et zinc rentrent aisément dans le réseau des ferro-magnésiens, ce qui leur permet de rester quasiment constants dans toute la zonation. Le chrome pourrait même être en légère augmentation dans la grenatite. Le zinc est lui franchement en augmentation ; cela provient vraisemblablement de la présence de quelques sulfures (blende).

Dans les minéraux accessoires : uranium, thorium, hafnium, tantale et scandium sont particulièrement concentrés. Ces minéraux étant insensibles aux transformations, on peut s'attendre à les voir rester constants dans la zonation. Le rapport Zr/Hf est particulièrement parlant : il reste constant entre 33 et 40, valeurs habituelles dans les zircons de la croûte terrestre. Par contre, le rapport Th/U subit lui des modifications : dans les zones externes, il se situe entre 3 et 7 et diminue de façon importante dans la grenatite où il peut devenir inférieur à 1 (0.40 dans G8). Comme la teneur en U reste à peu près constante, le thorium a été probablement en partie lessivé, peut-être à cause de la recristallisation du sphène (?).

Le tungstène est le plus souvent lié aux micas dans les roches pélitiques. La disparition de la muscovite et la recristallisation de la biotite (voir 4.1.) dans la zone sans muscovite expliquent la nette diminution observée (de 11 ppm à 2 ppm) au passage de cette zone. Un deuxième départ de W s'observe au niveau de la grenatite ; il peut à nouveau être imputé à la recristallisation du sphène, lequel peut aussi contenir du tungstène.

Dans la phlogopitite G9, le barium, le rubidium et le césium ne sont plus liés aux feldspaths mais aux micas. L'absence de feldspath est illustrée par celle du strontium, élément caractéristique des feldspaths (Hanson, 1978). Par rapport aux micaschistes, on notera ici l'importance du Cs (70 ppm) et l'absence de tungstène. Le développement d'un skarnoïde entraîne, semble-t-il, une diminution globale des éléments mais il ne faut pas oublier les effets de dilution par les majeurs.

En conclusion, on observe que les éléments en trace sont beaucoup plus abondants que dans les skarns (jusqu'à 100 fois plus). Leur répartition, y compris pour les REE, montre un caractère nettement hérité des micaschistes pour les zones externes du skarnoïde. L'apparition du grenat implique, comme pour les éléments majeurs, de grands bouleversements. Ceux-ci vont dans le sens d'un départ des traces, exceptées celles contenues dans les minéraux accessoires inertes (zircon). Ce sont surtout les LREE et l'euprium (l'anomalie par rapport au NAS devient négative) et les éléments caractéristiques des feldspaths (Ba, Sr, Rb, ...) qui subissent les plus fortes diminutions. On observe aussi un départ du tungstène dès la première zone.

9.3.2. TERRES RARES DANS LES APATITES ET MAGNETITES

Ces échantillons proviennent des roches à apatite-magnétite et des skarnoïdes développés sur la roche à biotite-apatite à la base du gisement (cf. chap. 8). Neuf apatites et deux magnétites ont pu être analysées pour les terres rares et les autres éléments en trace. Le but de ces analyses était d'obtenir des renseignements supplémentaires quant à l'origine de ces roches : magmatique ou métasomatique ainsi que sur la composition des liquides à partir desquels elles se sont formées.

Pour ce faire, on a étudié cinq apatites associées à la magnétite (G2 et M1-M4) et quatre autres associés au skarnoïde développé dans la roche à biotite - apatite (trois étaient associées à la grenatite et une à une partie resiliçifiée de ce skarnoïde). Ces dernières apatites sont manifestement, d'après l'observation des échantillons, d'origine métasomatique (analyses G1 et G'1 - G'3).

Les résultats obtenus pour les analyses M et G2 sont très différents de ceux des analyses G' + G1 (fig. 9.13.). Les apatites M montrent un très faible fractionnement des terres rares ($La/Lu = 1.8$) et particulièrement des terres rares légères ($La/Sm = 1.2$) avec une très nette anomalie négative en europium ($Eu/Eu^* = 0.4$). La somme des REE analysées vaut environ 1 200 ppm.

Les apatites G' montrent un fractionnement plus important des terres rares ($La/Lu = 4.0$ en moyenne). Ce fractionnement est très net pour les LREE ($La/Sm \approx 3.5$), par contre, pour les terres rares lourdes (HREE), ce serait plutôt l'inverse ($Tb/Lu = 0.76$). On observe une anomalie positive en europium ($Eu/Eu^* \approx 1.4$) et la somme des terres rares analysées est beaucoup plus faible que dans les apatites M : $\sum REE \approx 280$ ppm.

L'apatite G1 a un profil qui diffère assez nettement de ceux des autres apatites du skarnoïde. Il y a un fractionnement très important des REE ($La/LU = 21$) et une très faible anomalie négative en europium ($Eu/Eu^* = 0.8$).

Les deux magnétites ont des profils assez semblables avec un enrichissement en terres rares légères ($La/Lu \approx 6.0$) et une anomalie négative en Eu ($Eu/Eu^* = 0.3$ à 0.5), malgré que l'une (G10) ait une teneur globale en REE plus élevée (114 ppm contre 41 ppm).

Les deux types d'apatites n'ayant pas la même répartition des terres rares, il est normal de penser qu'elles n'ont pas dû cristalliser dans le même milieu. Par les observations des textures, on sait que les apatites G' ont cristallisé lors de la transformation en skarnoïde des roches à biotite (cf. chap. 8). A l'heure actuelle, dans la littérature, on trouve peu d'analyses de terres rares d'apatites liées à des phénomènes métasomatiques. Cependant, chaque fois qu'elles ont été rapportées, on observe les mêmes caractéristiques : fractionnement important avec un enrichissement en terres rares légères et pratiquement pas d'anomalie en Eu (Wass et al., 1980 ; Gerasimovskiy et al., 1981).

Les profils des apatites M sont, par contre, beaucoup plus semblables à ceux d'apatites d'origine magmatique (Roelands et Duchesne, 1977 ; Puchelt et Emmermann, 1976 ; Watson, 1981, ...). A la figure 9.15, ont été reportées quelques analyses d'apatites associées à des gisements de magnétite-apatite de nelsonite.

L'apatite est un minéral particulièrement favorable pour l'étude de la répartition des terres rares dans les liquides car les coefficients de partage D_{REE}^{Ap} sont tels que le spectre de l'apatite a tendance à reproduire celui du liquide à un facteur d'enrichissement près (Irwing, 1978 ; Watson, 1981). Donc, les différentes répartitions des REE dans les minéraux impliquent que les liquides au départ desquels ils se sont formés avaient une composition différente. Ceci est vrai surtout dans le cas où les minéraux cristallisent à partir d'un

liquide silicaté car ce sont ces milieux qui ont fait l'objet de la plupart des expérimentations. En gardant à l'esprit que les coefficients de partage ont été calculés pour des liquides silicatés et non des fluides riches en volatils (Cl, F, ...) et que les utiliser dans le cas de ces derniers fluides ne permet qu'une approximation, on peut essayer de caractériser le fluide responsable de la formation des skarnoïdes.

Au vu de la répartition des REE dans les apatites G', le fluide qui a participé à la formation des skarnoïdes devait être très enrichi en terres rares légères. L'anomalie positive en Eu dans le profil de ces apatites indique que le fluide devait avoir aussi une anomalie positive en europium. Dans les skarns, à Costabonne, on observe, semble-t-il, également un enrichissement en LREE et une anomalie positive en Eu dans le fluide (Le Guyader, 1981).

Les données expérimentales montrent que une phase fluide riche en F et Cl au contact d'un liquide silicaté s'enrichit en terres rares légères et qu'une anomalie positive en Eu peut apparaître (Flynn et Burnham, 1978). Il n'est donc pas étonnant que la phase fluide produite lors de la cristallisation d'un intrusif puisse présenter ces caractéristiques.

Les répartitions des REE dans les apatites et les magnétites G3-G10 semblent incompatibles avec ce type de fluide et, comme nous l'avons dit, sont plus habituelles des domaines magmatiques.

Lorsque ces minéraux cristallisent à partir d'un liquide magmatique, la répartition des terres rares entre eux est fonction de leur coefficient de partage D_{Liq}^{min} . La magnétite incorporant de préférence les terres rares de faible rayon ionique (LREE), on observe généralement une augmentation du coefficient de partage entre l'ensemble de la roche et la magnétite (D_{Mt}^{WR}) avec le rayon ionique (Schock, 1979) (table 9.5.)

Table 9.5. : Coefficient de partage des REE entre apatite ou roche et magnétite

	$D_{Mt}^{Ap G2 G3}$	$D_{Mt}^{Ap G2 G10}$	D_{Mt}^{WR*}	D_{Liq}^{Ap} 1	D_{Liq}^{Mt**} 2
La	17	(18)	0.67	46	35
Ce	20	5	0.77	50	36
Sm	25	7	0.91	108	54
Eu	29	11	1.7-0.7	111	80
Tb	35	11	1	133	67
Yb	48	20	1	153	60
Lu	39	28	1.1	167	67

* D'après Schock, 1979

** D_{Liq}^{Ap} suivant Watson, 1981 ; D_{Liq}^{Mt} suivant Schock, 1978

Le coefficient de partage apatite - magnétite calculé à partir de notre échantillon montre une évolution similaire. Il est donc tout-à-fait possible que ces deux minéraux aient cristallisé ensemble à partir d'un même liquide magmatique (p. ex. : un liquide nelsonitique).

La figure 9.16. montre la composition possible de ce liquide. L'aire hachurée représente le domaine de composition obtenu en utilisant les coefficients de partage minimaux et maximaux de l'apatite suivant Watson (1981) ; le coefficient de la magnétite provient de Schock (1978). Les profils de ces liquides indiquent un enrichissement en terres rares légères et une anomalie négative en Eu.

Cette anomalie dépend essentiellement des conditions oxydo-réductrices du milieu. La magnétite (Schock, 1979) et l'apatite (Watson, 1981) concentrent préférentiellement l' Eu^{3+} ($D_{\text{Eu}^{3+}}^{\text{AP}} = 20 - 40$; $D_{\text{Eu}^{2+}}^{\text{AP}} = 2$) ; dans des conditions très réductrices, l'importance de Eu^{2+} peut être telle qu'une anomalie négative en Eu peut apparaître dans les minéraux alors que le liquide peut au contraire contenir une anomalie positive essentiellement due au Eu^{2+} . Cependant, on a vu (chapitre 8) que la texture des intercroissances d'ilménite et leur composition (MnO élevé) impliquaient des conditions oxydantes. Le rapport $\text{Eu}^{3+} / \text{Eu}^{2+}$ dans le liquide devait être supérieur à 1 et l'anomalie négative observée réelle.

Cette anomalie peut être due à la formation de plagioclase (observé dans la partie supérieure de la lentille). Comme celui-ci concentre essentiellement l' Eu^{2+} , son effet se fera surtout sentir sous des conditions plus réductrices, où l' Eu^{2+} est très abondant.

La formation de deux liquides immiscibles (liquides granitiques et ferrobasaltiques), souvent invoqués pour l'origine des nelsonites, peut aussi entraîner une anomalie négative en Eu dans le liquide ferrobasaltique.

Dans les liquides polymérisés, l' Eu^{2+} est beaucoup plus stabilisé que l' Eu^{3+} . Si, dans le liquide initial, les deux espèces sont présentes ($f\text{O}_2$ moyen) et s'il n'y a pas d'anomalie en Eu, le coefficient de distribution de l'Eu, $D_{\text{liq. ferrobasaltique} / \text{liq. granitique}}$ étant plus petit que pour les autres terres rares, le liquide ferrobasaltique montrera une anomalie négative en Eu et le liquide granitique une anomalie positive (Ryerson and Hess, 1978).

9.4. LES ISOTOPES STABLES ^{18}O ET D DANS LES SILICATES

L'analyse isotopique est particulièrement intéressante car elle permet d'accéder au fluide par la mesure des rapports isotopiques des minéraux en équilibre avec lui. Ceci permet d'obtenir des informations quant à l'origine de ce fluide et de suivre son évolution au travers des transformations métasomatiques. On pourra également comparer ces résultats avec ceux obtenus dans les skarns où les études isotopiques sont bien avancées (B. Guy, 1979 ; P. Toulhoat, 1982).

9.4.1. LES ECHANTILLONS

Les mesures des rapports isotopiques $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et D/H ont été effectuées dans 19 échantillons pour l'oxygène et dans 8 pour l'hydrogène (tableau 9.6., fig. 9.17) :

- Dans les skarnoïdes proprement dits, on a effectué une mesure dans la zone sans muscovite (8058), deux dans une zone à amphibole (7997, Z 1), deux dans celle à pyroxène (7920 et 7981) et enfin, deux autres encore dans la zone à grenat, l'une avec scheelite (7962), l'autre sans (Z 4).
- Trois analyses (8052, 8038, 7910/2) proviennent de roches particulières muscovitite, chloritite et phlogopitite (cf. chap. 7).
- L'échantillon 7908 provient d'un gneiss à silicates calciques de La Preste, apparemment non métasomatique.
- Enfin, deux magnétites et deux roches à apatites-quartz ont été prélevées à la base du gisement dans la lentille de magnétite-apatite et dans les roches connexes (cf. chap. 8).

Ces échantillons ont été analysés en roche totale (excepté la magnétite) car, dans la plupart d'entre eux, la finesse des grains ne permettait pas de séparer aisément les phases minérales.

Remarque : Des analyses de roches métamorphiques non transformées (SB 2, LP 7914, fig. 9.17) devaient être réalisées mais les résultats ne nous ont pas encore été communiqués.

9.4.2. CALCUL DU RAPPORT ISOTOPIQUE DU FLUIDE (Javoy, 1977 ; Taylor, 1979)

9.4.2.1. Fluide en équilibre avec un minéral

Le rapport isotopique est généralement rapporté par rapport à un standard (SMOW : Standard Mean Ocean Water, dans le cas présent) :

$$\delta^{18}O = \left(\frac{R_{\text{éch}}}{R_{\text{std}}} - 1 \right) \times 1000 = \text{fractionnement isotopique}$$

avec $R_{\text{éch}} = {}^{18}O/{}^{16}O$ dans l'échantillon

$R_{\text{std}} = {}^{18}O/{}^{16}O$ dans le standard

et le coefficient de fractionnement entre deux phases devient :

$$\alpha_{AB} = R_A/R_B \quad \text{et} \quad \Delta_{AB} = 1000 \ln \alpha_{AB}$$

Les valeurs étant proches de l'unité :

$$1000 \ln \alpha_{AB} = \delta_A - \delta_B$$

Par exemple, dans l'équation de partage de ${}^{18}O$ entre le quartz et l'eau :



la constante d'équilibre K de la réaction =

$$\text{et} \quad \delta^{18}O_{\text{qtz}} = \delta^{18}O_{\text{eau}} + f(T^\circ)$$

Le fractionnement isotopique du minéral en équilibre avec le fluide (assimilé à de l'eau pure) est égal au fractionnement isotopique de ce fluide plus une fonction de la température.

Par l'intermédiaire du coefficient de fractionnement α et du $\delta^{18}O$ du minéral, on peut donc avoir accès au $\delta^{18}O$ du fluide.

α , fonction de la température, s'exprime généralement sous la forme :

$$1000 \ln \alpha = A - B (10^6 T^{-2}) \cong \Delta$$

où A et B dépendent du minéral.

9.4.2.2. Fluide en équilibre avec une roche

Le fractionnement isotopique d'une roche est fonction des fractionnements isotopiques des minéraux qui la composent. Chaque minéral y contribue suivant sa proportion dans la roche et la quantité d'oxygène (ou d'hydrogène) qu'il contient par rapport à la totalité de l'oxygène (ou de l'hydrogène).

$$\delta^{18}O_R = \frac{\alpha_1 \beta_1 \delta^{18}O_{M1} + \alpha_2 \beta_2 \delta^{18}O_{M2} + \dots}{\alpha_1 \beta_1 + \alpha_2 \beta_2 + \dots}$$

avec α_i = % molaire du minéral i, β_i = nombre d'O par mole.

et puisque $\Delta_M - H_2O = \delta_M - \delta_{H_2O}$:

$$\delta^{18}O_R = \frac{\sum \alpha_i \beta_i \cdot \delta_{H_2O} + \alpha_1 \beta_1 \Delta_1 + \alpha_2 \beta_2 \Delta_2 + \dots}{\sum \alpha_i \beta_i}$$

$$\delta^{18}O_{H_2O} = \delta^{18}O_R - \frac{\sum \alpha_i \beta_i \Delta_i}{\sum \alpha_i \beta_i}$$

Rem. : ce calcul n'est valable que si tous les minéraux considérés sont en équilibre.

9.4.3. REMARQUE A PROPOS DE LA TEMPERATURE

Le calcul du fractionnement isotopique du fluide dépend de la température. La température utilisée lors du calcul ne sera pas nécessairement celle qui correspond à la formation de la roche. En effet, si les minéraux se sont formés à 600°C, le fluide aura imposé à la roche un rapport isotopique qui dépend de $T = 600$. Si, à température décroissante, un fluide reste en contact avec ces minéraux, le rapport va être modifié par diffusion de O, H, OH. Ce phénomène peut se prolonger durant plusieurs millions d'années jusqu'à des températures très basses (100°C) (Graham, 1981 ; Gilletti et al., 1978).

Par contre, si le fluide disparaît rapidement après la formation des minéraux, le rapport isotopique sera figé et représentatif de la température d'équilibre. Dans les gisements hydrothermaux et les skarns en particulier, le fluide peut persister longtemps ; il faudra donc prendre pour le calcul une température inférieure à celle de cristallisation.

La plupart des courbes de fractionnement $1000 \ln \alpha / T$ pour D s'infléchissent fortement au-dessous de 450°C (voir annexe VI) et deviennent peu dépendantes de la température. Les courbes de fractionnement de ^{18}O montrent l'inverse : au-dessous de 400°C, une faible variation de T entraîne une grande variation de α . Le choix d'une température de calcul de 400°C paraît alors limiter les erreurs de calcul (Toulhoat, 1982).

9.4.4. RAPPORT $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

9.4.4.1. Les résultats bruts (fig. 9.18.)

Les $\delta^{18}\text{O}$ des skarnoïdes proprement dits (échantillons 8058, Z 2, 7997, 7981, 7920, 7962 et Z 4) se groupent entre +6.2 et +8.1.

Ces valeurs sont inférieures à celles des roches sédimentaires habituelles qui se situent plutôt entre +10 et +20 pour les shales (Taylor, 1978).

Le métamorphisme régional entraîne généralement une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ de la roche.

Cependant, ce n'est que dans la zone de la sillimanite que l'on peut atteindre +8 - +9 (Shieh and Taylor, 1969).

Dans le cas présent, ce métamorphisme n'est allé que jusqu'au domaine de la biotite qui correspond à des $\delta^{18}\text{O}$ supérieurs à +10.

Dans le cadre du métamorphisme de contact, on n'enregistre pas de variation de la teneur en ^{18}O avec le degré de métamorphisme (Shieh and Taylor, 1969).

Les $\delta^{18}\text{O}$ observés dans les skarnoïdes ne peuvent donc pas avoir été hérités du shale originel. Ces valeurs ne correspondent pas non plus aux $\delta^{18}\text{O}$ de cornéennes à silicates-calciques lesquels se trouvent entre + 15 et + 18 (Taylor and O'Neil, 1977).

L'échantillon 7908 de La Preste provient d'une roche apparemment très semblable à une cornéenne à silicates-calciques (CASC). Les $\delta^{18}\text{O}$ trouvés + 7.3 et + 6.5 sont semblables à ceux des skarnoïdes et très loin des valeurs de vraies CASC.

Il est vraisemblable que cette roche ne soit pas uniquement d'origine métamorphique mais qu'elle ait subi des transformations comparables à celles des skarnoïdes.

Les valeurs des autres échantillons sont difficilement interprétables sans tenir compte des fractionnements isotopiques :

- Les roches à chlorite, muscovite et phlogopite (8038, 8052 et 7910/2) se groupent entre + 4.1 et + 5.1.

- Les magnétites et roches à apatite-quartz (8080A, 80114, 8088 et 8013) se situent aux deux extrêmes : + 2.7 et + 3.5 pour les magnétites et + 8.1 pour l'apatite. Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ dans ces minéraux ne sont pas très nombreuses dans la littérature. Le $\delta^{18}\text{O}$ de la magnétite de roches plutoniques se situe entre + 1.6 et + 3.1 ; les valeurs les plus hautes se rencontrant dans les roches granitiques (Taylor and Epstein, 1962 a et b). Taylor et Epstein (1962) donnent deux analyses d'apatites de gabbros et tonalites : + 4.1 et + 6.7. Nous ne connaissons pas de données pour les apatites métasomatiques.

9.4.4.2. Evaluation du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides

L'évaluation du $\delta^{18}\text{O}$ des fluides en équilibre avec les diverses roches s'effectue suivant les méthodes exposées en 9.4.2. Les courbes de fractionnement utilisées sont données en annexe VI. Pour les roches, la composition minéralogique a été estimée à partir de l'analyse chimique en roche totale et de la composition des minéraux contenus. Les résultats de ces calculs sont présentés à la figure 9.19., pour diverses températures entre 300 et 600°C.

Dans la plupart des échantillons, le $\delta^{18}\text{O}$ du fluide augmente avec la température. Dans seulement trois d'entre eux, il diminue (phlogopitite et magnétite).

A 400°C environ, il existe une nette séparation entre eux et l'ensemble des échantillons de skarnoïde. Les valeurs les plus basses s'observent dans les chloritites et muscovitites ainsi que dans les roches à apatite-quartz.

a) Les skarnoïdes

La valeur du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide en équilibre avec les skarnoïdes à 400°C est pratiquement la même dans toutes les zones et se situe autour de + 6.5. Cette valeur correspond à ce que l'on peut attendre de la part de fluides magmatiques (de + 5 à + 10) (Taylor, 1978, 1979) et à ce qui est habituellement observé dans les skarns (Taylor and O'Neil, 1977). Les fluides en équilibre avec une roche métamorphique ont un $\delta^{18}\text{O}$ plus élevé : de + 15 à + 35 pour des shales (Taylor, 1979).

Des deux grenato-pyroxénites analysées, l'une (7962) contient de la scheelite mais il n'y a apparemment aucune différence au niveau de la composition en ^{18}O du fluide.

La phlogopitite, localement transformée en skarnoïde (cf. chap. 7), se distingue nettement de ceux-ci. En effet, à 400°C toujours, le fluide en équilibre a un $\delta^{18}\text{O}$ de + 11.6. Cette valeur est un peu trop élevée pour correspondre à un fluide magmatique mais aussi trop faible pour un fluide métamorphique en équilibre avec une roche phylliteuse (shale). Elle peut, par contre, résulter d'un mélange entre ces deux fluides, indiquant une métasomatose différente de celle qui a formé les skarnoïdes s.s.

Ce mélange s'est produit dans une phase précoce de métasomatisme puisque la phlogopitite est elle-même transformée en skarnoïde.

Contrairement à la phlogopitite, les chloritite et muscovitite ont été en équilibre avec des fluides beaucoup plus légers : $\delta^{18}\text{O} = 4.4$ pour la muscovitite et 5.3 pour la chloritite (à 400°C).

Ces valeurs sont trop basses à la fois pour des fluides magmatiques et métamorphiques et témoignent vraisemblablement de la contamination par une certaine quantité d'eau météorique (celle-ci peut avoir un $\delta^{18}\text{O}$ inférieur à zéro (Taylor, 1979).

Ces deux roches pourraient être le résultat d'une cristallisation tardive où l'importance des eaux météoriques grandit.

b) Magnétite et roches à apatite-quartz

Les magnétites paraissent avoir été en équilibre avec un fluide relativement lourd $\delta^{18}\text{O} = + 10.2$ et $+ 11$ (à 400°C).

Ceci indique un caractère plutôt précoce (pré-skarn ?).

Ces résultats ne permettent pas de trancher le problème de leur origine : magmatique ou métasomatique. Ils montrent cependant qu'il ne s'agit pas d'un minéral tardif comme c'est le cas dans beaucoup de skarns.

Le calcul du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide en équilibre avec les roches à apatite-quartz pose un problème car il n'existe pas de courbe de fractionnement pour l'apatite à haute température. On peut l'approximer en comparant la courbe de fractionnement apatite-eau à basse température avec celle de la calcite et en extrapolant vers les hautes températures en sachant que les deux courbes ont tendance à se rapprocher (Bottinga, comm. pers., 1982).

Les inclusions fluides contenues dans le quartz qui accompagne l'apatite indiquant des températures de cristallisation inférieures à 400°C (voir 9.2.), on prendra 300°C pour le calcul de $\delta^{18}\text{O}$. On obtient alors pour les deux échantillons : $\delta^{18}\text{O} = + 2.2$ et $+ 3.0$. Ces valeurs correspondent à la phase d'altération tardive où l'eau météorique joue un rôle important. Si le quartz a pu cristalliser durant cette phase, il n'en va pas de même pour l'apatite qui est un minéral qui s'est formé pendant la phase primaire du skarnoïde (voir chap. 8). Il est probable qu'il y ait eu rééquilibrage de ce minéral avec le fluide tardif : on y observe en effet beaucoup d'inclusions fluides contemporaines de cet épisode tardif (voir 9.2.).

9.4.5. RAPPORT D/H

Le rapport isotopique D/H n'a pu être mesuré que dans six échantillons : la zone sans muscovite et la zone à amphibole (8058 - 7987) ainsi que dans les phlogopitites, chloritites et muscovitites (7910/2, 8038 et 8052) plus la roche à silicates-calciques de La Preste (7908), ces échantillons étant les seuls à contenir des minéraux hydratés.

Dans toutes ces roches, il n'y a (sauf dans 7908) qu'un seul minéral hydraté, on pourra donc considérer que le δD mesuré dans la roche correspond à celui du minéral présent (voir tableau 9.6.).

9.4.5.1. Valeurs brutes (δD) (fig. 9.20., tableau 9.6.)

L'ensemble des valeurs obtenues se situe entre - 32 et - 60. Les skarnoïdes ont le δD le plus petit : - 56 et - 60 ; ce sont les chloritites et muscovitites qui montrent le plus élevé (- 32, - 41). Ces valeurs pourraient correspondre à celles de roches métamorphiques dans le cadre régional ($\delta D = - 40$ à - 90 (Taylor, 1978)) mais pas dans celui du métamorphisme de contact. A l'inverse de $\delta^{18}O$, le δD des biotites et muscovites diminue à proximité des plutons jusqu'à $\delta D = - 120$ (Shieh and Taylor, 1969).

Remarquons que l'échantillon 7908 suit comme précédemment les skarnoïdes. S'il s'agissait d'une véritable cornéenne, son δD devrait être plus bas.

9.4.5.2. δD des fluides *

Le calcul du δD des fluides en équilibre avec ces roches est aisé puisqu'elles ne contiennent qu'un ou deux minéraux hydratés. Il faut cependant tenir compte de leur composition car le coefficient de fractionnement de l'hydrogène dépend d'elle (Suzuoki and Epstein, 1976). Récemment pourtant, Graham et Sheppard (1978) ont montré que, pour une amphibole alumineuse, le fractionnement était constant à - 20 pour des températures supérieures à 400°C.

Il peut exister une grande différence entre le δD_{H_2O} calculé pour une hornblende à partir des courbes de Suzuoki et Epstein (1976) et celle de Graham et Sheppard (1978) : par exemple, à 400°C, on obtient pour l'échantillon 7987 $\delta D = - 21$ et - 38 (fig. 9.21.).

Comme pour ^{18}O , on a calculé le δD du fluide à plusieurs températures (fig. 9.21.). La variation de δD en fonction de T est très importante comparée à ce que connaissait $\delta^{18}O$. Ce n'est que pour $T < 400^\circ C$ que ces variations deviennent petites.

A 400°C, les δD_{H_2O} indiquent un fluide assez lourd ; la plupart des valeurs se situent entre - 20 et 0 (fig. 9.21.).

Le δD_{H_2O} élevé, hors des domaines magmatiques et métamorphiques, implique l'influence d'une eau météorique de δD proche de 0. On remarque que les muscovites et chloritites sont groupées (fig. 9.22.) avec $\delta D = 0$ et $\delta^{18}O$ entre + 4 et + 5. Aux skarnoïdes correspondent des fluides de δD plus faibles et $\delta^{18}O$ plus élevés où l'influence des eaux magmatiques se fait plus sentir. Ces valeurs sont très semblables à celles observées par P. Toulhoat (1982) à Salau (fig. 9.22.).

* Voir courbes de fractionnement en annexe VI.

9.4.6. CONCLUSIONS

Les données isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène indiquent l'existence d'au moins trois épisodes dans l'histoire des skarnoïdes et la concurrence de trois types de fluides :

1. Mélange d'un fluide métamorphique et d'un fluide magmatique principalement et formation des phlogopitites.
2. Fluide magmatique agissant dans la formation des skarns et des skarnoïdes s.s. L'influence d'eaux météoriques se fait déjà sentir au niveau de l'hydrogène.
3. Phase d'altération tardive : formation des chloritites, muscovitites et resiliçification de skarnoïdes. L'eau météorique joue un rôle prépondérant.

Il n'est pas impossible qu'il existe un quatrième épisode qui concerne l'altération des skarnoïdes et des skarns. Des minéraux d'altération des skarns de Costabonne ont été analysés (Toulhoat, 1982). Ce sont principalement des chloritites et des amphiboles ; les fluides en équilibre avec ces minéraux sont caractérisés par : $-80 < \delta D < -60$ et $+6 < \delta^{18}O < +9$ (fig. 9.22.). Ces résultats diffèrent de ceux que nous avons obtenus pour les skarnoïdes. Toutefois, comme nous n'avons pas d'analyse de minéraux d'altération des skarnoïdes, il n'est pas possible de comparer les résultats.

Enfin, les valeurs de δD et $\delta^{18}O$ de l'échantillon LP 7908 portent la marque d'un fluide magmatique. L'influence des fluides métasomatiques s'est donc faite sentir à La Preste et il est possible que l'origine de la "cornéenne calcique" LP 7908 ne soit pas uniquement métamorphique mais peut-être bien métasomatique.

C H A P I T R E 10

LES MINÉRALISATIONS EN TUNGSTÈNE ET MOLYBDÈNE

Les deux seules minéralisations qui, tant dans les skarns que dans les skarnoïdes, présentent une certaine importance et pourraient être économiquement exploitables sont des concentrations de scheelite (CaWO_4) et de molybdénite (MoS_2).

Dans les skarns et skarnoïdes de Salau (Ariège), la scheelite est très abondante et exploitée à l'heure actuelle, par contre, à Costabonne, si les skarns montrent des teneurs importantes en WO_3 (0,4 % à 1,0 %, Deremetz et Guitard, 1956), les skarnoïdes en sont pratiquement dépourvus. On peut même y observer une diminution par rapport à l'encaissant (cf. chapitre 9). A l'opposé, les concentrations les plus remarquables en molybdénite se situent presque uniquement dans les skarnoïdes.

Il semble exister une antinomie entre ces deux minéraux à Costabonne (à Salau, la molybdénite est beaucoup plus rare) : la molybdénite "préférant" les skarnoïdes aux skarns et la scheelite faisant l'inverse.

10.1. SITUATION DE LA SCHEELITE A COSTABONNE ET SALAU

La scheelite apparaît en deux générations : l'une accompagnant la phase primaire de formation des skarns de Costabonne et Salau et des skarnoïdes de Salau. Dans la première phase, elle est molybdique et le plus souvent liée aux grenatites ; son apparition peut être située entre la mise en place de la zone à pyroxène et de la grenatite. La minéralisation reste cependant faible : de 0,1 à 0,5 % WO_3 (Guitard, 1955 ; Deremetz et Guitard, 1956, 1957 ; Guy, 1980).

Au cours de la phase d'altération, elle est beaucoup plus importante : plus de 1 % WO_3 . La scheelite secondaire apparaît avec le développement de quartz, calcite, sulfures et minéraux hydroxylés altérant les silicates primaires. Les pyroxénites sont le terrain le plus favorable pour ce type d'altération et fournissent tant à Salau qu'à Costabonne les minéralisations les plus rentables (Soler, 1977 ; Deremetz et Guitard, 1957).

Dans les skarnoïdes, la scheelite est quasi absente, par contre, la molybdénite peut être très abondante. Elle apparaît principalement dans la grenato-pyróxénite, incluant parfois du pyroxène mais toujours englobée par le grenat. On la trouve également dans des veinules contemporaines de la phase d'altération.

10.2. L'ABSENCE DE SCHEELITE DANS LES SKARNOIDES

Lorsque des skarnoïdes et des skarns sont contigus le long d'un contact carbonate / pélite, il est fréquent que le skarn soit minéralisé en scheelite et non le skarnoïde (voir carte 5) ; on ne peut donc imputer l'absence de scheelite à la stérilité du fluide. Seuls le substrat et/ou les conditions imposées à ce fluide par l'encaissant peuvent alors en être responsables.

Si on compare les conditions de formation estimées pour les skarns (B. Guy, 1979) et les skarnoïdes (chap.9), il ne semble pas y avoir de différences essentielles.

Le facteur qui pourrait avoir le plus d'importance est le rôle du calcium. Entre les skarns et les skarnoïdes, celui-ci a un comportement totalement différent. Il est un constituant principal des roches carbonatées (calcaires et dolomies) dans lesquelles se développent les skarns et, dans leur colonne métasomatique, il est inerte et peut être emporté.

A Salau, les skarnoïdes, très minéralisés, ont un substrat qui est une cornéenne à silicates calciques (CASC) très riche en CaO (de 30 à 35 %) et leur formation résulte d'un apport de silice et fer principalement, avec départ de CaO (Soler, 1977, 1980).

Dans la pélite où se forment les skarnoïdes de Costabonne, le calcium est un constituant accessoire ($< 1\%$) et c'est un apport constant qui guide le développement de leur colonne métasomatique (chap. 6). De plus, le grenat croît aux dépens du plagioclase et non du pyroxène comme dans les skarns et les skarnoïdes de Salau.

Les calculs thermodynamiques permettent de montrer que la transformation du plagioclase en grenat demande un potentiel chimique en CaO plus faible que dans le cas du remplacement du pyroxène. Il est possible que la petite quantité de CaO disponible et son plus faible potentiel chimique limitent la formation de scheelite lors de la mise en place de la zonation primaire des skarnoïdes.

La présence de quartz et K-feldspath dans le skarnoïde peut aussi aider à maintenir le tungstène en solution : Foster (1977) a, en effet, montré que la solubilité de la scheelite augmente considérablement dans les fluides hydrothermaux riches en KCl, tamponnés par l'assemblage quartz -K-feldspath - muscovite.

Le rôle du pH n'est pas non plus négligeable. La stabilité de la molybdénite est favorisée par des pH faibles : neutres ou acides tandis que la scheelite cristallisera dans un milieu plus alcalin où la powellite tend à remplacer la molybdénite (Kolonin et al., 1975).

Dans des conditions de f_{O_2} et f_{S_2} où les deux, scheelite et molybdénite, peuvent être stables ensemble (voir Hsu, 1977 et Hsu and Galli, 1973), la scheelite molybdique précipitera dans un milieu riche en Ca et de pH plus élevé (tels les skarns (Burt, 1978)) ; un milieu à pH plus acide sera plus favorable à la cristallisation de molybdénite. Une différence de pH entre les skarnoïdes et les skarns pourrait peut-être expliquer la répartition de ces minéraux entre les deux types de roches pendant la phase primaire.

Lors de la phase d'altération, l'absence de pyroxénite massive, terrain favori de la minéralisation, limite également les possibilités de concentrer la scheelite.

Cette apparente désaffection de la scheelite pour les roches métasomatiques développées dans des substrats peu calciques se retrouve dans d'autres gisements. Par exemple, dans la mine d'Azegour (Maroc), la scheelite se limite aux skarns développés sur carbonate tandis que les roches d'origines volcaniques pauvres en calcium montrent des skarnoïdes minéralisés en molybdénite. Skarns et skarnoïdes peuvent être contigus (Permingeat, 1957). Ce même phénomène est visible dans des skarns et skarnoïdes californiens (Newberry, 1982).

10.3. CONCLUSION

Les skarnoïdes de Costabonne sont, semble-t-il, peu susceptibles de contenir des quantités importantes de scheelite. Par contre, il peuvent être recherchés pour leur minéralisation en molybdénite qui peut être localement très importante (p.ex. : Roca Del Turon, Espagne).

La faible concentration en CaWO_4 pourrait être imputée, lors de la phase primaire à l'absence d'un milieu calcique et/ou à une trop faible activité du calcium ou encore au pH. Pour la phase secondaire, l'inexistence de pyroxénite massive, lieu privilégié de la minéralisation tardive, diminue encore la possibilité de concentrer le tungstène.

Ces conclusions semblent pouvoir être étendues à d'autres gisements où des skarnoïdes se développent dans un encaissant peu calcique.



C H A P I T R E 11

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le complexe des skarns et skarnoïdes du pic de Costabonne s'est développé à la base de la série de Canaveilles, au contact d'un massif granitique, appelé granite de Costabonne. La série de Canaveilles est constituée à cet endroit d'une alternance de schistes, de calcaires et de dolomies. Des skarns minéralisés en scheelite se sont développés dans les roches carbonatées tandis que des skarnoïdes, pour la plupart stériles en tungstène, se sont formés dans les pélites.

De l'étude de ces skarnoïdes, on peut retirer les principaux résultats suivants :

- Les skarnoïdes se sont développés dans des roches pélitiques peu calciques (moins de 1 % CaO) appartenant à une même famille sédimentaire dont la composition dérive d'un mélange de trois pôles : un shale, un grès et un tuff. L'intrusion du granite a entraîné la formation d'une auréole de métamorphisme de contact dont le degré augmente, du sud vers le nord. Ces roches sont caractérisées par les associations minérales principales suivantes : muscovite - chlorite, muscovite - chlorite - biotite, muscovite - biotite, muscovite - biotite - cordiérite, cordiérite - andalousite - biotite et cordiérite - feldspath potassique.

Les conditions de pression et de température peuvent être estimées à $P < 2 \text{ Kb}$ et T à au moins 650°C à proximité du granite.

Les cornéennes à silicates calciques sont peu abondantes et forment des bancs lenticulaires peu épais (quelques décimètres) à plagioclase (calcique), diopside, trémolite, phlogopite, zoïsite, ... Elles ont très peu d'importance dans la formation des skarnoïdes.

- Les skarnoïdes se présentent sous deux formes : soit en veines, soit massives. Ces deux formes sont intimement liées : les veines sont toujours reliées à un skarnoïde massif.

Les skarnoïdes massifs peuvent avoir un aspect très semblable à celui des cornéennes à silicates-calciques, cependant, ils s'en distinguent par la présence de développements discordants et de veines. Ils peuvent avoir des dimensions importantes : plusieurs dizaines de mètres de large sur plusieurs centaines de long. Ils sont presque toujours situés le long des contacts avec les roches carbonatées.

- Une zonation est nettement visible. On observe d'abord la transformation de la muscovite en feldspath (potassique ou plagioclase). C'est la première zone appelée zone sans muscovite (Z 1). Ensuite, l'amphibole remplace la biotite (zone à amphibole, Z 2) et est elle-même remplacée par du pyroxène (zone à pyroxène, Z 3). Enfin, la dernière zone voit la transformation du feldspath en grenat (grenato-pyroxénite, Z 4).



<u>Z 0</u>	<u>Z 1</u>	<u>Z 2</u>	<u>Z 3</u>	<u>Z 4</u>
bi	bi	am	cpx	cpx
mu	}feld	feld	feld	grenat
feld				
qtz	qtz	qtz	qtz	qtz
ilm	sph	sph	sph	sph

Le feldspath est soit du K-feldspath, soit du plagioclase. Le plus souvent dans Z 1 et Z 2, on trouve du K-feldspath et de l'albite associés au quartz ou du plagioclase An_{35-45} en son absence ; le plagioclase paraît instable en présence de quartz. Dans Z 3, par contre, le K-feldspath est absent et le plagioclase An_{35-45} est associé au quartz. Vers l'intérieur de la zone Z 3, le plagioclase devient brutalement plus anorthitique (An_{65}). Dans certains cas, le feldspath potassique reste stable dans toute la zonation et est remplacé par le grenat, dans d'autres, il n'apparaît pas du tout.

La biotite appartient à la série phlogopite-sidérophylite. Elle contient moins d' Al_2O_3 , de TiO_2 et de FeO que la biotite métamorphique. L'amphibole a une composition qui varie de trémolite à édénite-hastingsite. Le pyroxène est une salite (diopside-hédenbergite).

A travers la succession biotite - amphibole - pyroxène, le rapport $Fe/Fe + Mg$ de ces minéraux reste le même ; il peut cependant être différent d'un échantillon à l'autre (de 0,2 à 0,5).

- Les calculs de bilans chimiques (effectués à volume constant et élément constant (SiO_2, P_2O_5, TiO_2)) montrent un apport important de K_2O dans la zone sans muscovite (Z 1) et un apport constant de CaO et MnO de Z 1 à Z 4. Dans la grenato-pyroxénite, la quantité de Fe_2O_3 augmente considérablement. $SiO_2, Al_2O_3, FeO, MgO, P_2O_5$ et TiO_2 restent constants. Le K_2O est emporté

totalemt lorsque le plagioclase (ou le grenat) remplace le K-feldspath , Na_2O disparaît avec le plagioclase lorsque celui-ci est transformé en grenat.

L'importance des transferts de matière et l'échelle à laquelle ils se produisent, permettent d'exclure un simple phénomène de diffusion entre la pélite et un carbonate mais impliquent la percolation d'un fluide.

- La répartition des éléments en trace, et particulièrement celle des terres rares dans les zones externes (Z 1 - Z2 - Z3) a un caractère nettement hérité des cornéennes péliteiques.

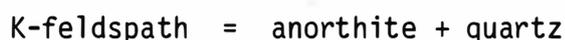
Dans la grenato-pyroxénite, on observe un départ de toutes les traces liées aux feldspaths : Ba, Rb, Sr, ... Les terres rares légères diminuent également mais les lourdes restent inchangées.

Le tungstène est en diminution dans l'ensemble des zones par rapport à la pélite.

- On connaît quelques affleurements de roches constituées presque essentiellement de phyllites: phlogopites ou chlorites. Les premières sont le résultat de transformations métasomatiques de chlorito-schistes. Les isotopes de l'oxygène montrent que cet événement s'est produit avant la formation des skarnoïdes proprement dits. Les isotopes indiquent également que les chlorites observées actuellement ne sont vraisemblablement pas les chlorito-schistes métamorphiques mais le résultat de l'altération d'une autre roche, peut-être les phlogopitites.

Ces phlogopitites sont transformées en skarnoïdes où on observe trois zones : à amphibole, à pyroxène et à grenat. Le feldspath n'apparaît pas et le grenat remplace ici le pyroxène. Ceci implique un départ puis un apport d' Al_2O_3 .

- L'ensemble des transformations observées dans les skarnoïdes peut être étudié dans le système $K_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ avec les minéraux : muscovite - biotite - quartz - trémolite - diopside - K-feldspath - anorthite - grossulaire. En considérant K_2O et CaO comme mobiles, Al_2O_3 , MgO , SiO_2 parfaitement inertes et H_2O constituant en excès, les réactions entre ces minéraux peuvent s'inscrire dans un diagramme $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$. Avec l'augmentation du potentiel chimique en CaO , on observe les transformations : biotite - amphibole - pyroxène et muscovite - feldspath - grossulaire. Dans le sens du potentiel chimique en K_2O , le plan $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ est divisé en deux parties par la réaction :



Le feldspath potassique est stable uniquement dans la partie supérieure du graphe tandis que l'anorthite est stable avec le quartz dans la partie inférieure. La partie du graphe dans laquelle évolue le système détermine la nature des feldspaths présents dans chaque zone et les relations entre eux.

L'introduction de fer dans le système (solution solide Fe-Mg) déplace les équilibres vers de plus hautes valeurs de μ_{CaO} . Il existe une valeur critique de X_{Fe} (X_{Fe}^I) fonction de P , T , fO_2 qui correspond à une inversion dans la séquence des réactions dans le diagramme $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$.

Cette inversion entraîne la disparition de la zone à amphibole de la partie supérieure du graphe. La succession biotite - pyroxène s'observe alors en fonction de μ_{CaO} sauf pour de faibles μ_{K_2O} où l'amphibole peut encore apparaître.

La fugacité en oxygène exerce une grande influence sur la zonation. Le domaine de stabilité des amphiboles est très dépendant de leur teneur en fer et de fO_2 . Dans ces conditions, pour $X_{Fe} < X_{Fe}^I$, on observera la zonation : biotite - amphibole - pyroxène sauf si fO_2 est particulièrement élevé. Pour $X_{Fe} \geq X_{Fe}^I$, la transformation biotite - pyroxène se produit sans que l'amphibole n'apparaisse ; la succession biotite - amphibole - pyroxène peut cependant avoir lieu sous des conditions de faibles potentiel chimique en K_2O et fugacité en oxygène.

- Les données thermométriques des inclusions fluides et la comparaison avec les données expérimentales sur la stabilité des minéraux indiquent que les skarnoïdes se sont formés à moins de 2,0 Kb et au moins 650°C, à proximité du granite. Plus loin, la température pouvait être de l'ordre de 500°C.

Le fluide contenait essentiellement de l'eau (avec du NaCl à raison de 10 à 20 %). Aucune trace de CO₂ n'a pu être décelée ($X_{CO_2} < 0,05$). La teneur en fluor des biotites permet d'estimer la valeur de $\log \frac{FH_2O}{FHF}$ à $\pm 4,8$.

La quantité d'éléments en traces dans le fluide ne devait pas être très élevée. Il devait y avoir un enrichissement en terres rares légères et une anomalie négative en europium.

A plus basse température (entre 450°C et 300°C), les minéraux de la zonation primaire ont pu être altérés : prehnite, muscovite, épidote dans les zones externes et épidote, calcite, quartz, idocrase dans la grenato-pyroxénite.

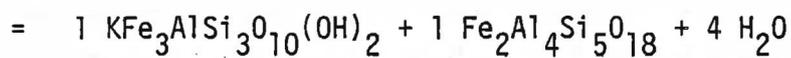
Les minéraux présents indiquent, comme pour la phase primaire, un fluide très riche en eau ($X_{CO_2} < 0,01$).

- Les analyses des isotopes de l'oxygène (¹⁸O) et de l'hydrogène (D) indiquent l'existence d'au moins trois épisodes dans l'histoire des skarnoïdes.
 - 1) Mélange d'un fluide métamorphique et d'un fluide magmatique et formation des phlogopitites
 - 2) Un fluide magmatique participe à la formation des skarnoïdes s.s.
 - 3) Phase d'altération tardive avec un rôle prépondérant de l'eau météorique. Celle-ci se caractérise par des $\delta^{18}O$ et δD proches de 0.

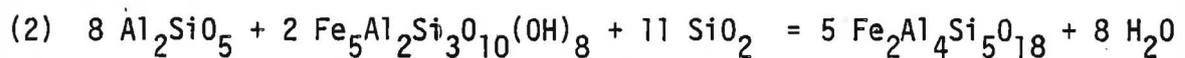
- La scheelite (CaWO_4) est assez rare dans les skarnoïdes, par contre, ils peuvent être riches en molybdénite (MoS_2). Lorsque le long d'un contact péelite / carbonate, des skarnoïdes et des skarns coexistent, la scheelite se trouve dans le skarn et non dans le skarnoïde. L'inverse s'observe pour la molybdénite. Ce phénomène s'observe dans d'autres gisements. Il est vraisemblable que ce phénomène soit imputable à la nature des substrats : l'un riche en CaO et l'autre n'en contenant pratiquement pas ($< 1\%$ CaO).

Les skarnoïdes peuvent cependant être utiles pour la recherche des skarns (porteurs de scheelite) du fait de leur grande extension et de leur liaison avec les carbonates (fournisseurs du calcium). Il est en effet possible d'observer des skarnoïdes à des distances importantes des contacts granitiques (plusieurs centaines de mètres) là où les skarns sont inexistantes.

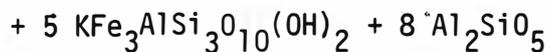
- Les roches à magnétite - apatite et biotite - apatite sont vraisemblablement d'origine magmatique et non pas métasomatique. Les compositions des biotites, des magnétites et ilménites et des apatites (terres rares principalement pour ces dernières) permettent d'écarter l'origine métasomatique ; elles indiquent en outre que ces minéraux ne proviennent pas d'anciens basaltes tholéitiques transformés mais les rapprochent d'un phénomène magmatique lié au massif granitique. Ces roches appartiennent à la catégorie des nelsonites et pourraient s'être formées par un phénomène d'immiscibilité de liquides.

ANNEXE IRéactions métamorphiquesSystème KFLASH

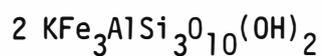
muscovite + chlorite = biotite + cordiérite



andalousite + chlorite = cordiérite



muscovite + chlorite = andalousite + biotite

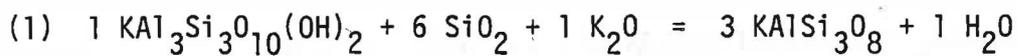


muscovite + cordiérite = andalousite + biotite

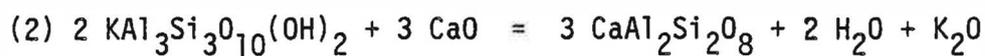
- (5) $6 \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 2 \text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 15 \text{SiO}_2 = 3 \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + 8 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 muscovite + biotite = cordiérite + K-feldspath
- (6) $6 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 2 \text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9 \text{SiO}_2 = 1 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + 2 \text{KAlSi}_3\text{O}_8$
 andalousite + biotite = cordiérite + K-feldspath
- (7) $6 \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 4 \text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 1 \text{SiO}_2 = 16 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 8 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 1 \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
 muscovite + chlorite = biotite + andalousite + cordiérite
- (8) $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 1 \text{SiO}_2 = 1 \text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 1 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + \text{H}_2\text{O}$
 muscovite = K-feldspath + andalousite
- (9) $7 \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3 \text{Fe}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 + 3 \text{Fe}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} + 8 \text{SiO}_2 = 16 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 7 \text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$
 muscovite + chlorite + cordiérite = andalousite + biotite
- (10) $8 \text{KAl}_2(\text{FeMg})_{0.5}\text{Si}_{3.5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + (\text{FeMg})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8 = 5 \text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 3 \text{K}(\text{FeMg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 7 \text{SiO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 phengite + chlorite = muscovite + biotite
- (11) $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 = 2 \text{Al}_2\text{SiO}_5 + 6 \text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 pyrophyllite = andalousite + quartz

ANNEXE II

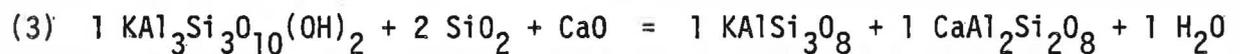
Réactions métasomatiques



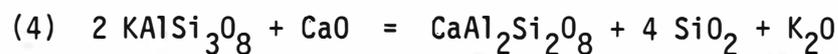
muscovite + quartz = K-feldspath



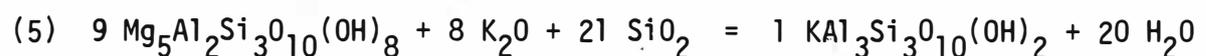
muscovite = anorthite



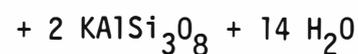
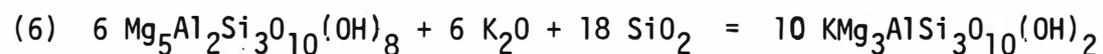
muscovite + quartz = K-feldspath + anorthite



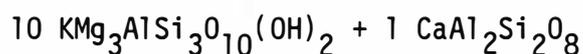
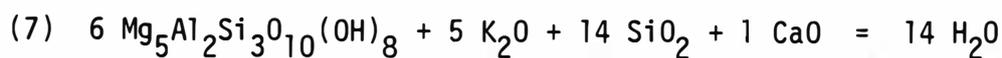
K-feldspath = anorthite + quartz



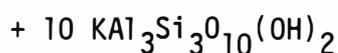
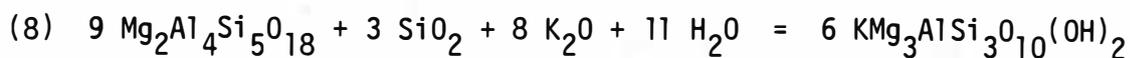
chlorite + quartz = muscovite + biotite



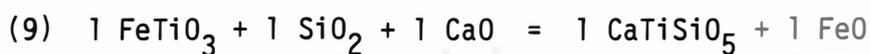
chlorite + quartz = biotite + K-feldspath



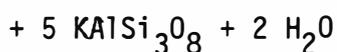
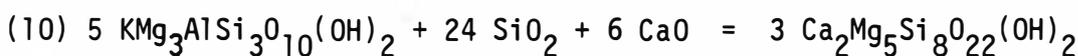
chlorite + quartz = biotite + anorthite



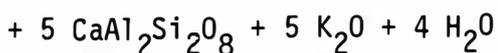
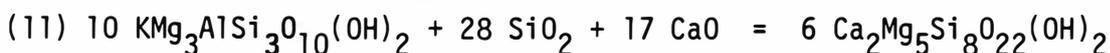
cordiérite + quartz = phlogopite + muscovite



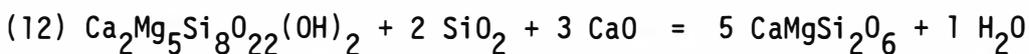
ilménite + quartz = sphène



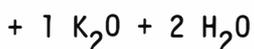
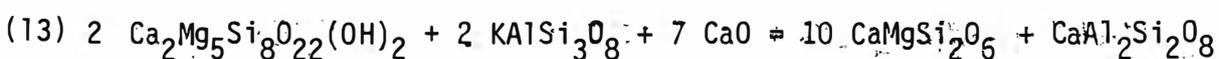
phlogopite + quartz = trémolite + K-feldspath



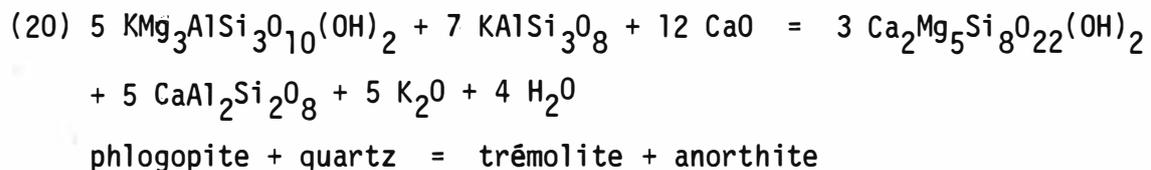
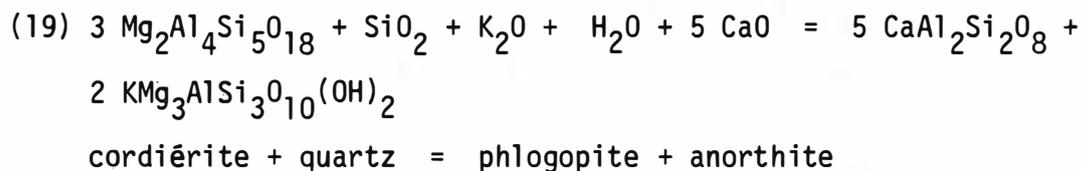
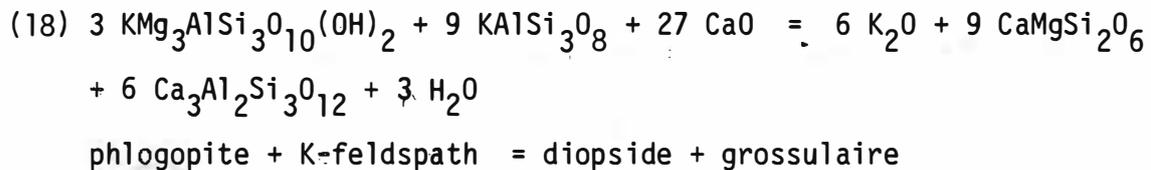
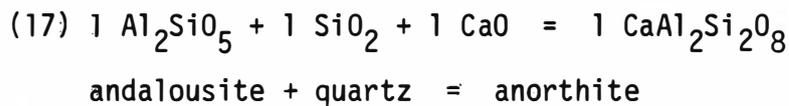
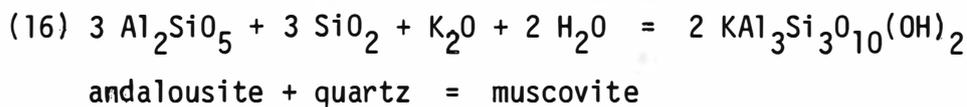
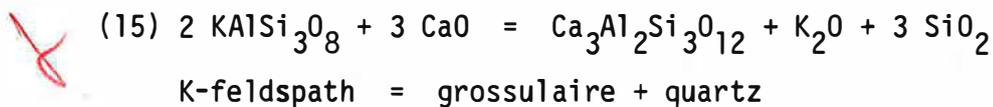
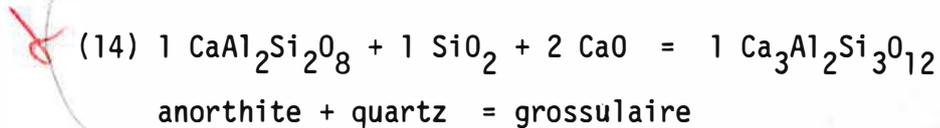
phlogopite + quartz = trémolite + anorthite

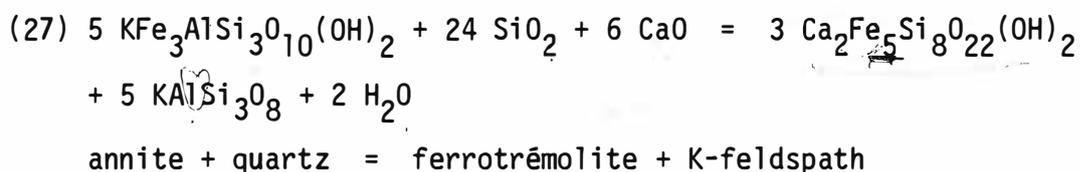
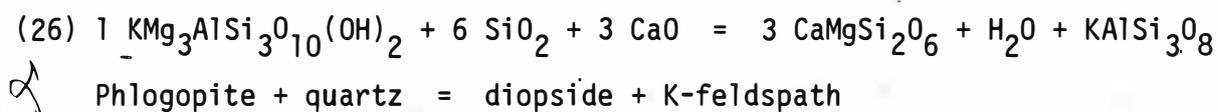
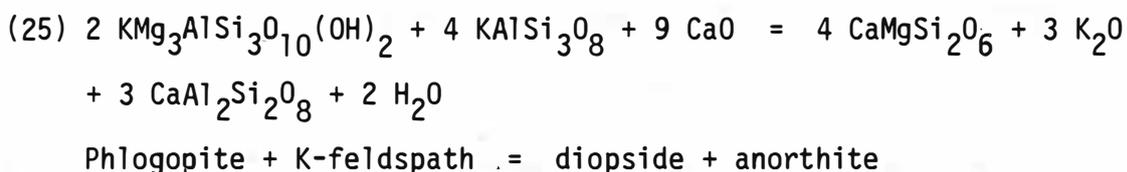
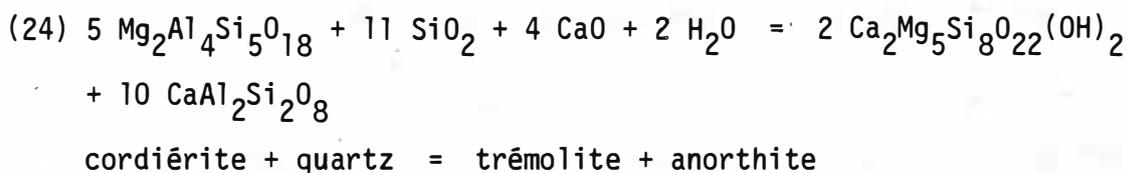
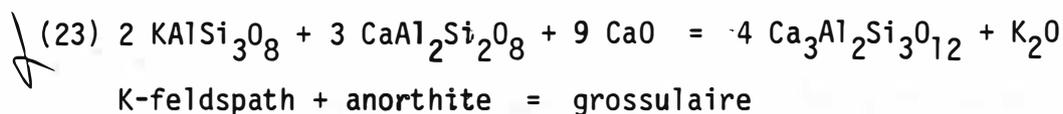
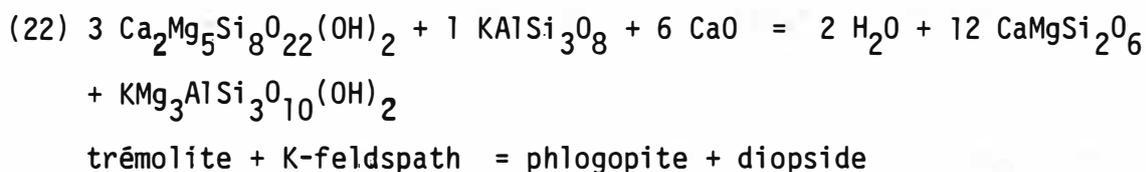
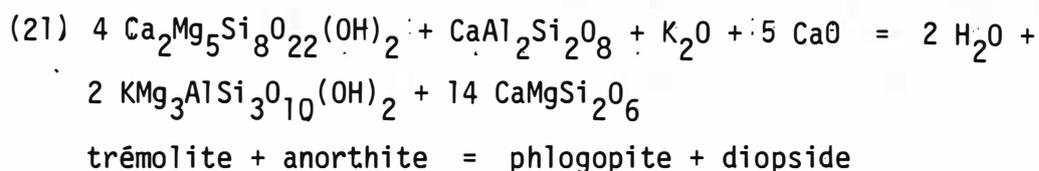


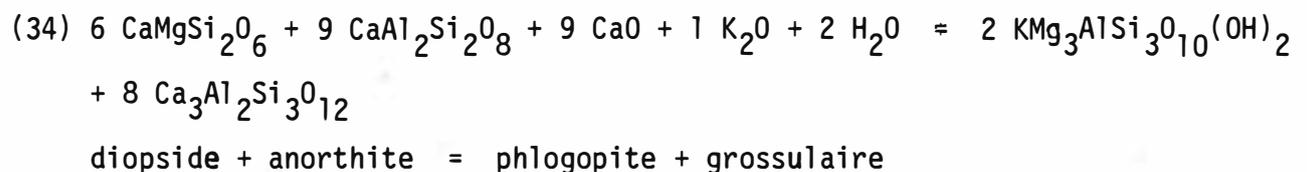
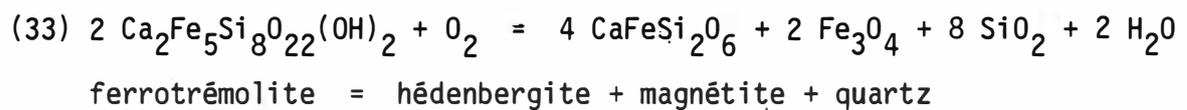
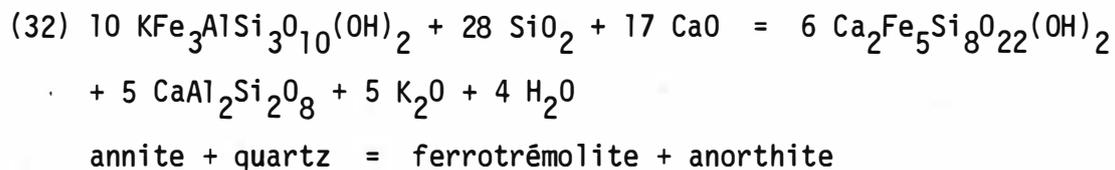
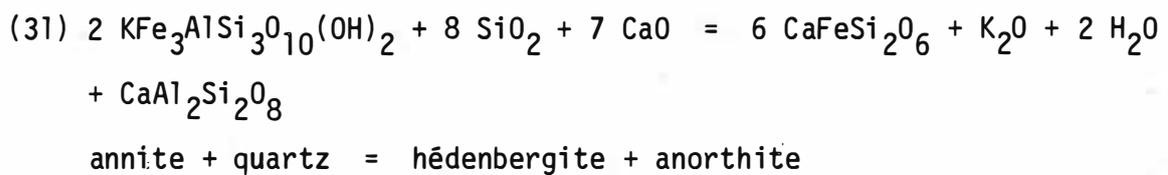
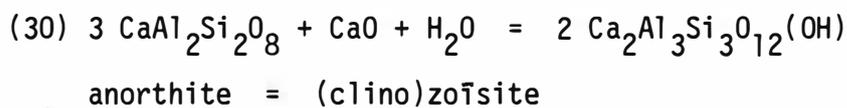
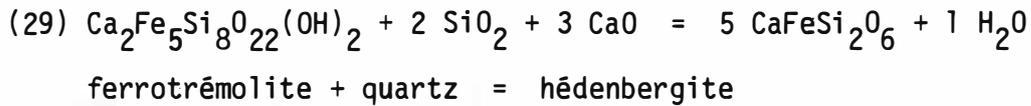
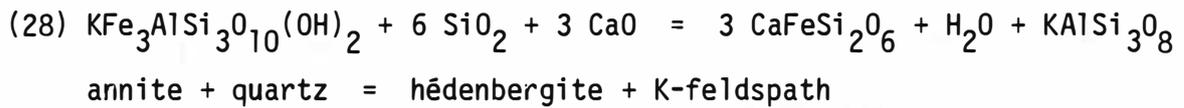
trémolite + quartz = diopside

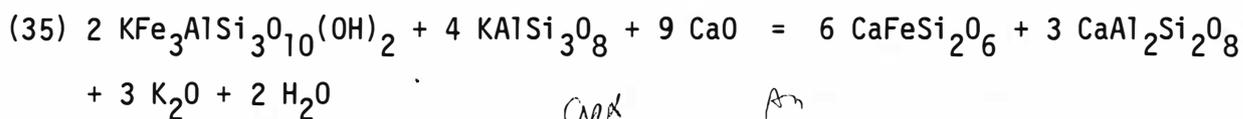


trémolite + K-feldspath = diopside + anorthite



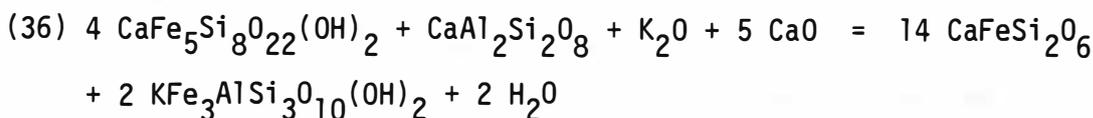




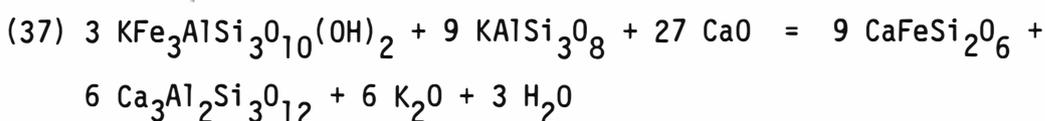


Apk
Am

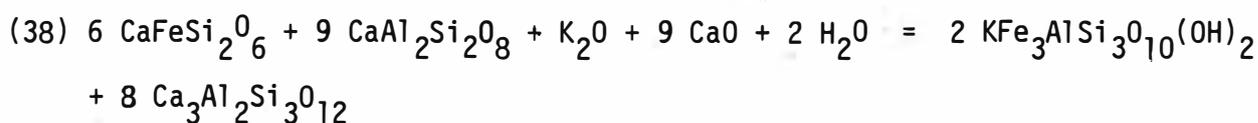
annite + K-feldspath = hédenbergite + anorthite



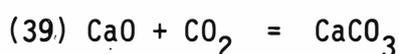
Ferrotrémolite + anorthite = annite + hédenbergite



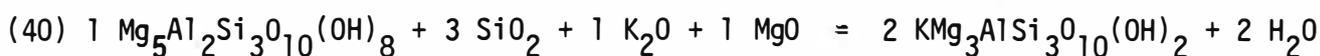
annite + K-feldspath = hédenbergite + grossulaire



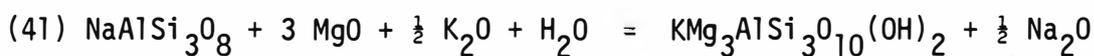
hédenbergite + anorthite = annite + grossulaire



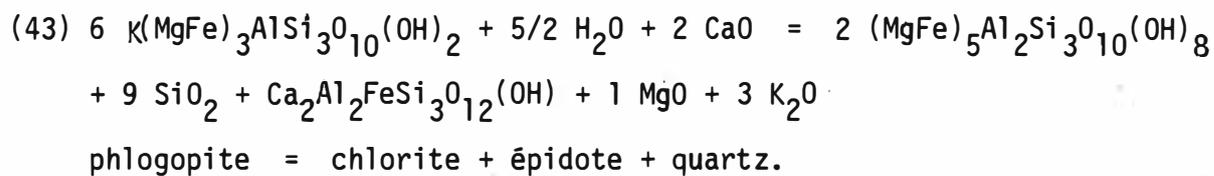
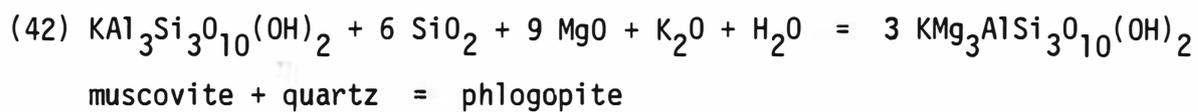
saturation en calcite



Mg-chlorite + quartz = phlogopite



albite = phlogopite

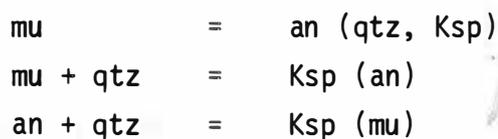


ANNEXE III

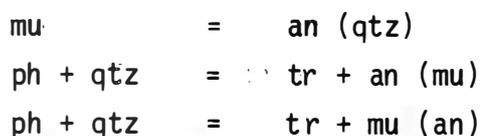
Points invariants et courbes univariantes dans le système $\text{CaO} - \text{K}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, pour les phases : quartz - muscovite - biotite - anorthite - K-feldspath - trémolite - pyroxène.

CaO et K_2O étant parfaitement mobiles, MgO , Al_2O_3 et SiO_2 parfaitement inertes et H_2O constituant en excès.

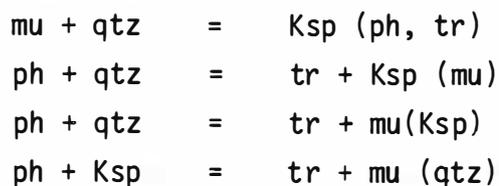
1. [Tr, Di]



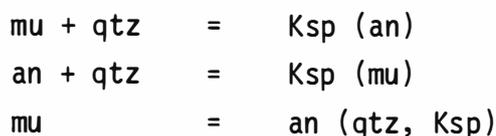
2. [Ksp, Di]

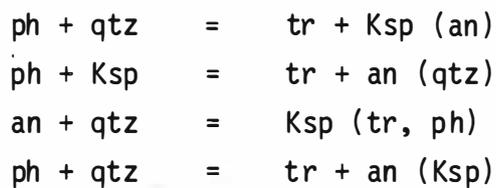
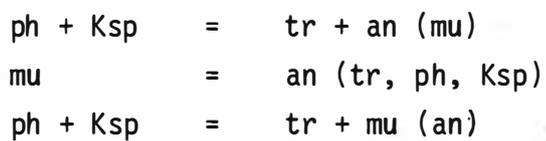
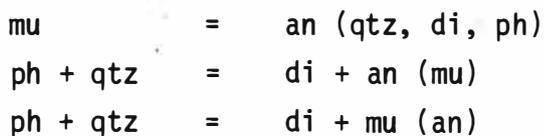
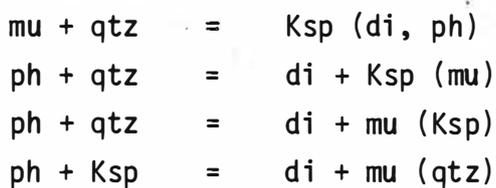
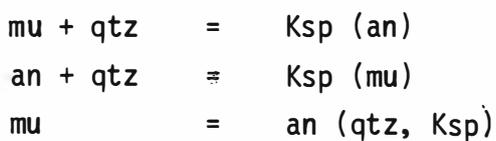


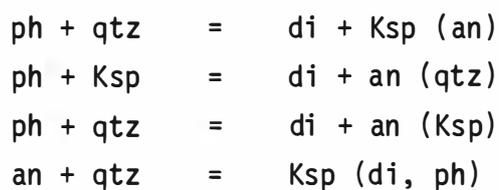
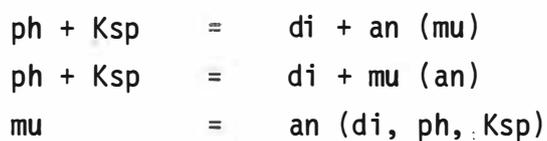
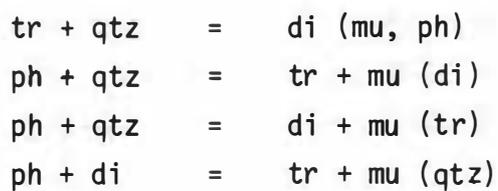
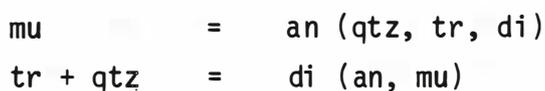
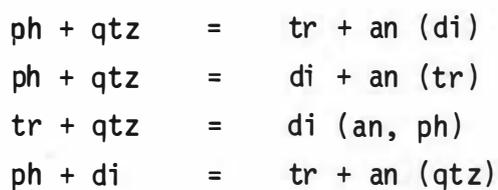
3. [An, Di]

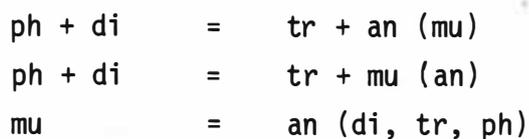
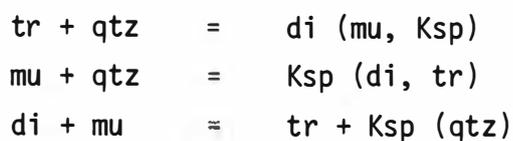
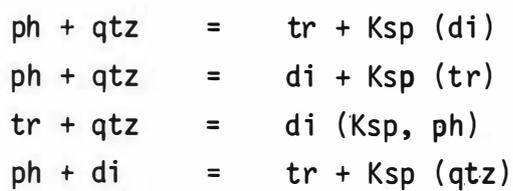
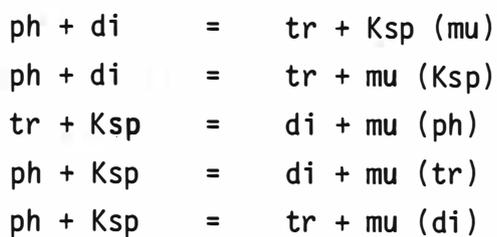
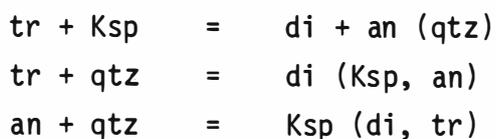


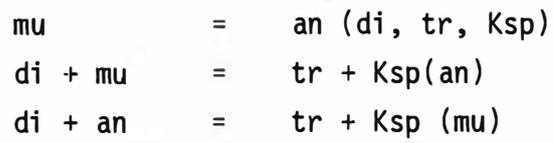
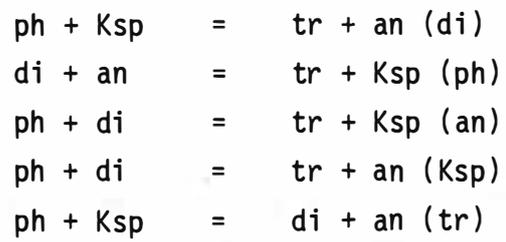
4. [Ph, Di]



5. [Di, Mu]6. [Di, Qtz]7. [Tr, Ksp]8. [Tr, An]9. [Tr, Ph]

10. [Mu, Tr]11. [Qtz, Tr]12. [An, Ksp]13. [Ksp, Ph]14. [Mu, Ksp]

15. [Ksp, Qtz]16. [Ph, An]17. [Mu, An]18. [An, Qtz]19. [Mu, Ph]

20. [Ph, Qtz]21. [Mu, Qtz]

ANNEXE IV

Calcul des variations d'énergie libre de réactions. Exemple de calcul de courbes univariantes dans $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$: coordonnées du point invariant [Tr-Di]

Calcul de la variation de l'énergie libre liée aux réactions

A partir des tables d'Helgeson et al. (1978), on peut facilement calculer la variation de l'énergie libre liée aux réactions :

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{r,P,T} &= \tilde{\Delta} \Delta G^{\circ}_{P,T} = \tilde{\Delta} \Delta G^{\circ}_f - \tilde{\Delta} S^{\circ}_{Pr,Tr} (T-Tr) + \tilde{\Delta} a (T - Tr) \\ &+ \tilde{\Delta} b \left(\frac{T^2 - Tr^2}{2} \right) + \tilde{\Delta} c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) - T \left(\tilde{\Delta} a \ln \frac{T}{Tr} + \right. \\ &\left. \tilde{\Delta} b (T - Tr) + \frac{\tilde{\Delta} c}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{Tr^2} \right) \right) + (P - Pr) \tilde{\Delta} V^{\circ}_{Pr,Tr} \\ &\text{avec } \tilde{\Delta}(\dots) = \sum_i \nu_i (\dots)_i \end{aligned}$$

avec $Tr = 298,15^{\circ}K$, $Pr = 1 \text{ bar}$

P, T = pression et température désirées pour le calcul de l'équilibre
 $\Delta G^{\circ}_{P,T}$ = énergie libre standard molaire "apparente" de formation de l'espèce considérée à la pression et à la température envisagée.

ΔG°_f = énergie standard molaire de formation de l'espèce à partir des éléments à Pr, Tr .

$S^{\circ}_{Pr, Tr}$ = entropie molaire à Pr, Tr .

a, b, c = coefficients de l'approximation de Maier-Kelley $C^{\circ}_{Pr} = a + bT + cT^{-2}$

$V^{\circ}_{Pr, Tr}$ = volume standard molaire des phases réputées incompressibles.

Les conditions d'équilibre sont données par :

$$\Delta G_{r,P,T} = \Delta G^{\circ}_{r,P,T} + RT \ln a_i^{V_i} = 0$$

Coordonnées $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ de $[Tr-Di]$ (cf. fig. 6.3.)

Pour obtenir les coordonnées $\mu_{CaO} - \mu_{K_2O}$ d'un point invariant, il suffit de calculer l'équilibre de deux réactions liées à ce point. Par exemple, pour le point invariant $[Tr, Di]$, on prendra les deux réactions (1) et (4).

(1) tamponne K_2O et (4) est fonction de K_2O et CaO .

a) Calcul de l'équilibre (1)

La variation d'énergie libre standard de la réaction (1) se calcule par :

$$\tilde{\Delta} \Delta G^{\circ}_f = - 176\,579 \text{ cal/mole}$$

$$\tilde{\Delta} S^{\circ}_{Pr,Tr} = 70,414 \text{ cal/mole}^{\circ}K$$

$$\tilde{\Delta} V^{\circ}_{Pr,Tr} = 49,772 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$\tilde{\Delta} a = 72,271$$

$$\tilde{\Delta} b \times 10^3 = - 60,187$$

$$\tilde{\Delta} c \times 10^{-5} = 48,195$$

(Les données proviennent des tables de Helgeson et al., 1978).

De là, on peut calculer $[\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S$ puis le potentiel chimique de K_2O par la relation :

$$0 = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + RT \log f_{H_2O} - 1 \mu_{K_2O}$$

b) Calcul f_{H_2O}

Le potentiel chimique de K_2O dépend de la variation d'énergie libre de la réaction mais aussi de la fugacité en H_2O .

Dans le cas d'un fluide constitué uniquement d'eau, f_{H_2O} est fonction seulement de la pression et de la température : $f_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot P$ (Helgeson et al., 1974) où X_{H_2O} = coefficient de fugacité fonction de P et T.

Les tables d'Helgeson et Kirkham (1974) donnent les différentes valeurs de X_{H_2O} entre 25°C et 900°C et entre 1 bar et 9 000 bars ; pour ces gammes de températures et pressions, f_{H_2O} peut donc être facilement calculé.

Cependant, le fait de considérer le fluide comme de l'eau pure introduit une erreur car, dans les skarns, les fluides peuvent contenir du CO_2 , du CH_4 , CO , etc ... en abondance.

On peut tenter d'apprécier l'erreur commise en comparant les valeurs de f_{H_2O} obtenues en estimant le fluide comme de l'eau pure et celles obtenues pour un mélange idéal CO_2-H_2O par exemple.

Suivant Ryzhenko et Malinin (1971), la fugacité f et le coefficient de fugacité γ sont reliés par :

$$f_i = X_i \gamma_i P$$

où γ coefficient de fugacité est fonction de X_{H_2O} , P et T.

Dans les skarnoïdes, les inclusions fluides ont montré (7.2.) que $X_{H_2O} > 0.9$.

A 1000 bars, 550°C et $X_{H_2O} = 0.9$, on obtient les résultats suivants :

Ryzhenko (1971)

Mélange idéal $H_2O - CO_2$

1

Helgeson (1974)

H_2O pure

2

$$f_{CO_2} = 0.1 \times 1.44 \times 1000 = 144 \text{ bars}$$

$$f_{H_2O} = 0.9 \times 0.55 \times 1000 = 495 \text{ bars}$$

$$f_{H_2O} = 0.5528 \times 1000 = 552,8 \text{ bars}$$

$$RT \log f_{H_2O} = 10\,134,7 \text{ cal.}$$

$$RT \log f_{H_2O} = 10\,315,1 \text{ cal.}$$

La différence des résultats est de 2 % environ. Calculons maintenant μ_{K_2O} à 550°C, 1000 b. :

$[\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S$

1 μ_{K_2O}

2 μ_{K_2O}

- 217 442,9 cal

- 207.3 Kcal

- 207.1 Kcal

Ces valeurs de μ_{K_2O} sont extrêmement proches. Les résultats fournis par les tables de Helgeson et al. (1974) pour l'eau pure peuvent donc être utilisés sans que les erreurs soient trop importantes pourvu que X_{H_2O} reste grand.

Si la teneur en CO_2 du fluide augmente, l'erreur encourue augmente considérablement et ne peut plus être négligée.

Remarquons que le fait d'introduire du CO_2 dans le fluide déplace l'équilibre vers de plus faible μ_{K_2O} .

La valeur de $[\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S$ et de f_{H_2O} étant connue, on peut maintenant calculer le potentiel chimique de K_2O :

$$\mu_{K_2O} = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + RT \log f_{H_2O}$$

T°K	$[\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]$	χ_{H_2O}	RT log f_{H_2O}	μ_{K_2O} (P = 2000 b.)
623°	- 199 009	0.135	6.922	- 192.1 Kcalories
723°	- 207 496	0.278	9 070	- 108.4
823°	- 216 253	0.445	11 093	- 205.2
923°	- 225 202	0.603	12 997	- 212.2

c) Calcul de (4) : K-feldspath = anorthite + quartz

Afin de calculer la deuxième coordonnée du point [Tr,Di], on calculera l'équilibre d'une seconde réaction pour laquelle μ_{CaO} peut être exprimé en fonction de μ_{K_2O} .



$$0 = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + \mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$$

Cette droite rejoint l'équilibre (1) au point invariant [Tr,Di]; à cet endroit, la valeur de μ_{K_2O} est fixée par (1). Il suffit d'introduire cette valeur dans (4) pour obtenir μ_{CaO} :

$$\tilde{\Delta} \Delta G^{\circ}_f = + 17\,866$$

$$\tilde{\Delta} S^{\circ}_{Pr,Tr} = - 13,64$$

$$\tilde{\Delta} V^{\circ}_{Pr,Tr} = - 26,198$$

$$\tilde{\Delta} a = - 45,043$$

$$\tilde{\Delta} b = + 38,972$$

$$\tilde{\Delta} c = - 33,65$$

$$\mu_{CaO} = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + \mu_{K_2O}$$

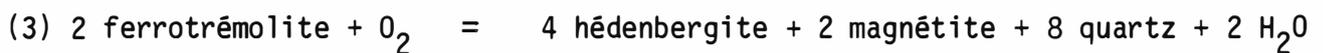
T°K	$[\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S$	μ_{K_2O}	μ_{CaO}
623	+ 21 829,6	- 192,1	- 170,3 Kcal
723	+ 23 876,5	- 198,4	- 174,5
823	+ 26 067,9	- 205,2	- 179,1
923	+ 28 356,9	- 212,2	- 183,8

A 823° K et 2 000 bars, le point invariant [Tr,Di] sera situé en $\mu_{CaO} = - 179,1$ Kcal et $\mu_{K_2O} = - 205,2$ Kcal.

ANNEXE V

Calcul du domaine de stabilité des amphiboles de la série trémolite - ferrotrémolite dans l'espace $T - fO_2 - X_{Fe}$

La limite du domaine de stabilité de la ferrotrémolite dans le plan fO_2 - T peut être approchée par calcul à partir de la réaction (33) (Mueller, 1973) :



$$\text{à l'équilibre : } 0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S + 2 RT \log f_{H_2O} - RT \log fO_2$$

Les résultats sont obtenus par calcul à partir des tables d'Helgeson (1978) et de la valeur du ΔG° de la ferrotrémolite calculée par P. Sonnet (1981). Lorsque les minéraux contiennent FeO et MgO, il faut introduire dans les conditions d'équilibre l'activité du fer (ou du Mg) dans le pyroxène et l'amphibole :

$$0 = [\Delta G^\circ_{r,P,T}]_S + 2 RT \log f_{H_2O} - RT \log fO_2 + 4 RT \log a_{hed}^{Cpx} - 2 RT \log a_{FeTr}^{Ac}$$

Le calcul de l'activité de l'hédénbergite dans le pyroxène a été effectué par Saxena (1971) qui a montré que la solution solide Fe-Mg dans le pyroxène n'est pas idéale. Aucune donnée n'existe à notre connaissance pour le calcul de l'activité de la ferrotrémolite. En estimant que la solution solide est idéale, $a_i = X_i^n$ (où n est le nombre de sites d'occupation) (Greenwood, 1981),

la formule d'équilibre devient :

$$0 = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + 2 RT \log f_{H_2O} - RT \log f_{O_2} + 4RT \log X_{hed} - 10 RT \log X_{FeTr}$$

$$\text{où } a_{hed}^{Cpx} = X_{hed}^{Cpx} \text{ et } a_{FeTr}^{Ac} = (X_{FeTr}^{Ac})^5$$

Mueller (1973, 1961) observe que le rapport Fe/Fe + Mg des amphiboles et pyroxènes reste le même d'où il introduit alors cette simplification dans l'équilibre : $X_{Fe}^{Ac} = X_{Fe}^{Cpx}$. Cependant, dans la réaction (33) X_{Fe}^{Ac} ne peut être égal à X_{Fe}^{Cpx} sans élimination d'une partie du magnésium puisque la magnétite apparaît. Il faut rajouter un terme qui tient compte de l'activité en MgO :

$$(33)a \quad 0 = [\Delta G^{\circ}_{r,P,T}]_S + 2 RT \log f_{H_2O} - RT \log f_{O_2} - 6RT \log X_{Fe} + \mu_{MgO}$$

A pression, température et potentiel chimique de MgO fixés, la relation (33)a montre qu'à l'équilibre, la fugacité en oxygène est dépendante de la composition Fe-Mg des minéraux.

Mueller (1973), dans sa tentative d'appréciation de l'influence de X_{Fe} et f_{O_2} , néglige MgO. En le suivant dans cette simplification extrême, on obtient les résultats suivants à $P = 2\ 000$ bars (fig. 6.11.) :

T°K	[$\Delta G^{\circ}_{r,P,T}$] _S	2 RT log f _{H₂O}	f _{O₂} à X _{Fe} =			
			1.0	0.5	0.35	0.1
573	- 98 213	11 600	-33.1	-31.3	-30.3	-27.1
673	- 100 829	16 032	-27.6	-25.8	-24.8	-21.6
773	- 103 723	20 196	-23.6	-21.8	-20.9	-16.6
873	- 106 964	24 120	(-20.8)	-19.0	-18.0	- 1.8
973	- 110 604	27 828	(-18.6)	(-16.8)	-15.9	-12.6

Ces résultats sont présentés à la figure 6.11.

La marge d'erreur sur les valeurs indiquées est malheureusement inconnue. L'imprécision des données thermodynamiques et la négligence du potentiel chimique du magnésium rendent les résultats approximatifs. La déviation par rapport à la réalité peut être aussi accentuée par des facteurs extérieurs au mode de calcul. Par exemple, il semble que l'augmentation de l'activité du calcium dans la solution favorise la déstabilisation de l'amphibole au profit de l'association hedenbergite - magnétite (Malinovsky, 1966 ; Kiseleva, 1968). Considérer les solutions solides comme idéales entraîne aussi une erreur sur la valeur des f_{O_2} calculés.

ANNEXE VI

Courbes de fractionnement $10^3 \ln \alpha / T$ pour le calcul des δD et $\delta^{18}O$ de l'eau en équilibre avec les minéraux.

magnétite : $\delta^{18}O$ A Becker and Clayton (1976) : de 0 à 700°C
 B Bottinga and Javoy (1973) : de 500 à 800°C

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$	A	-8.2	-7.5	-6.6	-5.4
	B	-	-	-6.2	-5.6

plagioclase : $\delta^{18}O$ O'Neil and Taylor (1967)

$$10^3 \ln \alpha = - (3.41 + 0.41 X_{An}) + (2.91 - 0.76 X_{An}) 10^6 T^{-2} \text{ (°K)}$$

K-feldspath : $\delta^{18}O$ O'Neil and Taylor (1967)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$:	+5.45	+3.02	+1.46	+0.41

pyroxène : $\delta^{18}O$ Friedman and O'Neil (1977)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$:	+0.52	-0.64	-1.35	-1.84

grenat : $\delta^{18}O$ Bottinga and Javoy (1975)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$:	-0.1	-1.08	-1.70	-2.13

quartz : $\delta^{18}\text{O}$ Clayton, O'Neil and Mayeda (1972)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$:	+6.9	+4.1	+2.26	+1.33

apatite : il n'existe pas à l'heure actuelle de travaux sur le coefficient de fractionnement de l' ^{18}O entre l'apatite et l'eau à haute température. On peut cependant l'approximer en comparant la courbe calcite- H_2O et apatite- H_2O à basse température et en extrapolant pour les hautes températures où les deux courbes devraient se rapprocher (Bottinga, comm. pers. 1982).

calcite : O'Neil, Clayton and Mayeda (1969)

apatite : Longinelli and Nutti (1973).

fractionnement approximatif pour l'apatite à haute température :

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha$:	+4.0	+6.4	+7.8	+8.8

muscovite : $\delta^{18}\text{O}$ O'Neil and Taylor (1969)
 δD Suzuoki and Epstein (1976)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}$:	+3.4	+1.4	+0.09	-0.8
D	:	-32.7	-29.7	-17.9	-9.9

biotite : $\delta^{18}\text{O}$ Friedman and O'Neil (1977)
 δD Suzuoki and Epstein (1976)

$$D : 10^3 \ln \alpha = -22,4 (10^6 T^{-2}) + 28,2 + (2 X_{\text{Al}} - 4 X_{\text{Mg}} - 68 X_{\text{Fe}}) (^\circ\text{K})$$

^{18}O	:	T°C	:	300	400	500	600
		$10^3 \ln \alpha$:	-7.5	-6.5	-5.8	-5.2

chlorite : $\delta^{18}\text{O}$ et δD Taylor (1979)

T°C	:	300	400	500	600
$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}$		0	-1.2	- 2	-
D		-44	- 40	-30	-

amphibole : $\delta^{18}\text{O}$ Bottinga and Javoy (1973)
 δD Suzuoki and Epstein (1976)

D'après les travaux de Suzuoki et Epstein (1976), le coefficient de partage de D varie avec la composition de l'amphibole et la température. Cependant, des expérimentations plus récentes (Graham et Sheppard, 1978) tendent à prouver qu'il serait constant à $\approx - 22$ entre 350 et 700°C pour des trémolites et des pargasites.

B I B L I O G R A P H I E

- Argiolas R., 1978 : Morphologie des cristaux d'apatite : influence des conditions expérimentales et implication sur la pétrogénèse.
Th. Doct. 3^o cycle Univ. Nice (France).
- Autran A., 1980 : Le cadre paléozoïque et orogénique hercynien de la formation des gîtes de skarns à tungstène des Pyrénées.
IN : Mémoire du BRGM n^o 99, 2, 193-203.
Minéralisations liées aux granitoïdes
- Autran A., Fonteilles M., Guitard G., 1970 : Relation entre les intrusions de granitoïde, 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. de France 7, XII, n^o 4, 673-731
- Becker R.H. and Clayton R.N., 1976 : Oxygen isotope study of a precambrien banded iron-formation. Hamersley Range. Western Australia.
Geoch. Cosmoch. Acta 40, 1153-1165
- Bottinga Y. and Javoy M., 1973 : Comments on oxygen isotope geothermometry.
Earth. Planetary Sc. Letters, 20, 250-265
- Bottinga Y. and Javoy M., 1975 : Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks.
Rev. geophys. Space phys. 13, 2, 401-418
- Boulter C.A. and Raheim A., 1974 : Variation in Si⁴⁺ content of phengites through a three-stage deformation sequence
Contrib. Mineral. Petrol, 48, 57-71
- Brady J.B., 1977 : Metasomatic zones in metamorphic rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta, 41, 1, 113-126
- Buddington A.F. and Lindsley D.H., 1964 : Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents
Journ. Petrology 5, 2, 310-357
- Burt D.M., 1970 : On the paragenesis of babingtonite
IMA-IAGOD Meeting '70 IAGOD vol
Soc. Mining Geol. Japan. Spec. Issue 3, 375-380
- Burt D.M., 1972 : Minerology and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits
Ph. D. Thesis Harvard Univ.

- Burt D.M., 1976 : Hydrolysis Equilibria in the system $K_2O - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O - Cl_2O_{-1}$: comments on topology.
Econ. Geol. 71 n° 3, 665-671
- Burt D.M., 1977 : Mineralogy and petrology of skarn deposits.
Rendiconti Soc. It. Min. Petr. 32, 2, 859-873
- Burt, D.M., 1978 : Tin silicate-borate-oxide equilibria in skarns and greisens. The system $CaO - SnO_2 - SiO_2 - H_2O - B_2O_3 - CO_2 - F_2O_{-1}$
Econ. geol. 73, 269-282
- Burt D.M., 1982 : Skarn deposits - Historical Bibliography through 1970
Econ. Geol. 77, 4, 755-763
- Carmichael I.S.E., 1967 : The iron-titanium oxides of salic volcanic rocks and their associated ferromagnesian silicates.
Contrib. Mineral. Petrol. 14, 36-64
- Casteras M., 1969 : Notice de la carte géologique 1/80 000 BRGM.
- Cavet P., 1957 : Le paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées orientales françaises (études stratigraphique et paléontologique).
Bull. Ser. Carte Geol. Fr. t55, n° 254
- Cavet P., 1958 : Stratigraphie du paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées à l'est de l'Ariège.
Bull. Soc. Géol. Fr. 6e série, t8, 853-867
- Chang Ho Wan, 1979 : Pétrologie et métallogénie des formations de l'auréole métamorphique du granite de Flamanville dans la région de Diélette (Cotentin, France)
Thèse 3e cycle U.C.L. Belgique
- Chatterjee N.D., 1976 : Margarite stability and compatibility relations in the system $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ as a pressure-temperature indicator
Am. Mineral. 61, 699-709
- Chernosky J.V., Jr., 1978 : The stability of clinocllore + quartz at low pressure.
Am. Mineral. 63, 73-82
- Clayton R.N., O'Neil J. and Mayeda T.K., 1972 : Oxygen isotope exchange between quartz and water.
J. Geophys. Res. 77, 3057-3067
- Cocherie A., 1978 : Géochimie des terres rares dans les granitoïdes.
Thèse 3e cycle Univ. Rennes (France)

- Coryell C.D., Chase J.W. and Winchester J.W., 1963 : A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns.
J. Geophys. Res. 68, 559-566
- Cullers R.L., Medaris L.G. and Haskin L.A., 1973 : Experimental studies of the distribution of rare earths as trace elements among silicate minerals and liquids and water.
Geoch. Cosmoch. Acta, 37, 6, 1499-1512
- Czamanske G.K. and Mihalik P., 1972 : Oxydation during magmatic differentiation Finnmarka complex, Oslo area, Norway. Part 1. the opaques oxides.
Journ. Petrol. 13, 3, 493-509
- Day H.W., 1972 : Geometrical analysis of phase equilibria in ternary systems
Am. J. Sci. 272, 711-734
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1967 : Rock-forming minerals
Longman London
- Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., 1975 : An introduction to the rock-forming minerals.
Longman London
- Demange M., Leger M., Perrin M., 1981 : Géologie des schistes X du Cabardès et des minéralisations associées.
ENSMSE rapport final action concertée DGRST VR/P332
- Demange M., 1982 : Etude géologique du massif de l'Agout, Montagne Noire - France.
Thèse Univ. Paris VI
- Deremetz C. et Guitard G., 1956 : Données géologiques sur le gîte de scheelite de Costabonne (P.O.) Campagne 1954-1955.
Rapport BRGGM p. 43
- Deremetz C. et Guitard G., 1957 : Géologie minière : résultats des campagnes 1956 et 1957, Chantier de Costabonne (P.O.)
Rapport BRGGM p. 41
- Destombes J.P., Guitard G. et Lougnon J., 1951 : présence de la scheelite dans les zones de contact des granites hercyniens des Pyrénées.
C.R. Acad. Sc. Paris 233, 1380-1381
- Dick L.A. and Hodgson C.J., 1982 : The Mac Tung W-Cu (Zn) contact metasomatic and related deposits of the Northeastern Canadian Cordillera.
Econ. Geol. 77, 845-867
- Dimanche F., 1971 : Les minerais de magnétite et les skarns du Ginevro (Ile d'Elbe, Italia).
Mineralium deposita 6, 356-379

- Dougan T.W., 1974 : Cordierite gneisses and associated lithologies of the Guri Area northwest Guayana Shield, Venezuela.
Contrib. Mineral. Petrol. 46, 169-188
- Dubru M., 1980 : Contribution à l'étude du "marbre à brucite" et des borates associés du gîte tungstifère de Costabonne.
Mémoire fin d'études - Univ. Louvain (U.C.L.)
- Duchesne J.C., 1970 : Microtextures of Fe-Ti oxide minerals in the south-Rogaland Anorthositic complex (Norway).
Ann. Soc. Geol. Belgique 93, 527-544
- Duchesne J.C., 1972 : Iron-titanium oxides minerals in the Bjerkrem-Sogndal massif, South west Norway.
J. Petrol. 13, 1, 57-81
- Duchesne J.C., 1973 : Les gisements d'oxydes de fer et titane dans les roches anorthositiques du Rogaland (Norvège méridionale).
Coll - Scient. Int. E. Raquin - Masson Paris, 241-248
- Dunoyer de Segonzac G., 1969 : Les minéraux dans la diagénèse. Passage au métamorphisme.
Mem. Ser. carte Geol. Als. Lorr. 29, 320 p.
- Eade K.E. and Fahrig W.F., 1973 : Regional, lithological and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian Shield.
Geol. Surv. Canada Pap. 72-46, 1
- Einaudi M.T. and Burt D.M., 1982 : Terminology, classification and composition of skarn deposits.
Econ. Geol. 77, 4, 745-754
- Einaudi M.T., Meinert L.D. and Newberry R.J., 1981 : Skarn deposits.
Econ. Geol. 75th Ann. Vol. 317-391
- Emslie R.F., 1975 : Major rocks units of the Morin complex South Quebec.
Canada - Geol. Survey Paper 74-48, p. 37
- Ernst W.G., 1963 : Significance of phengitic mica from low grade schist.
Am. Miner. vol. 48 n° 11-12, 1357-1373
- Ernst W.G., 1966 : Synthesis and stability relations of ferrotremolite
Am. J. Sci. 264 p. 37-65
- Eskola P., 1920 : The mineral facies of rocks
Norsk. Geol. Tidsskr., 6, 143-194
- Eugster H.P. and Wones D.R., 1962 : Stability relations of ferruginous biotite annite.
Journ. Petrol. N° 3, 1, 82-125

- Evans B.W. and Moore J.B., 1968 : Mineralogy as a function of depth in the Prehistoric Makaopuhi tholeiitic Lava Lake, Hawaii.
Contrib. Mineral. Petrol. 17, 85-115
- Exley R.E., 1980 : Microprobes studies of REE-rich accessory minerals : implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems.
Earth. Planet. Sc. Letters 48, 97-110
- Fauré N., 1982 : Etude d'inclusions fluides sur des roches à magnétite et apatite du gisement tungstifère de Costabonne (Pyrénées orientales).
Travail personnel d'option ENSMSE
- Ferguson C.C., 1980 : Displacement of inert mineral grains by growing porphyroblast : A volume balance constraint.
Geol. Soc. Am. Bull. V. 91, 541-544
- Fleischer M., 1978 : Relation of the relative concentrations of Lanthanides in titanite to type of Host rocks.
Am. Mineral. 63, 869-873
- 4 Flynn R.T. and Burnham C.W., 1978 : An experimental determination of rare earth partition coefficients between a chloride containing vapor phase and silicate melts.
Geoch. Cosmoch. Acta, 42, 6A, 685-701
- Fontboté J.M., 1949 : Nuevos datos geológicos sobre la cuenca alta del ter.
Anales del Instituto de estudios Gerundenses vol. IV, p. 129-185
- Fonteilles M., 1962 : Contribution à l'étude des skarns de Kamioka, préfecture de Gifu, Japon.
Journ. Fac. Sc. Univ. Tokyo, sec II, 14, 153-227
- Fonteilles M., 1965 : L'équilibre chimique dans le métamorphisme.
Bull. Soc. Geol. de France (7) VII, 136-146
- Fonteilles M., 1968 : Le métamorphisme.
Encyclopédie de la Pléiade, Géologie t1 pp. 386-475 Paris, 1968
- Fonteilles M., 1976 : Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origine métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly (P.O.)
Thèse Univ. Paris VI
- Fonteilles M., 1978 : Les mécanismes de la métasomatose.
Bull. Minéralogie 101, 166-194
- Fonteilles M. et Guitard G., 1968 : L'effet de socle dans le métamorphisme.
Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 91, 185-206

- Fonteilles M., Guy B. et Soler P., 1980 : Etude du processus de formation des gîtes de skarns de Salau et Costabonne.
IN : Minéralisations liées aux granitoïdes 2° La genèse des skarns à tungstène dans les Pyrénées. Mem. BRGM n° 99, 259-282
- Foster R.P., 1977 : Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions.
Chemical Geol. 20, 27-43
- Frantz J.D. and Weisbrod A., 1974 : Infiltration metasomatism in the system $K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O - HCl$
IN : Geochemical transport and Kinetics, p. 261-271
A.W. Hofmann et al. editors Carnegie Inst. Washington publication 634
- Frey M., Bucher K., Frank E. and Schwander H., 1982 : Margarite in the central Alps.
Schweiz. Mineral. petrogr. Mitt. 62, 21-45
- Friedman I. and O'Neil J., 1977 : Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest.
IN : Data of geochemistry. M. Fleischer edit. Géol. Surv. Prof. Paper 440-
- Gamble R.P., 1982 : An experimental study of sulfidation reactions involving andradite and hedenbergite.
Econ. Geol. 77, 784-797
- Gerasimovskiy V.V and Mineyev D.A., 1981 : Rare earths in apatites from apatite-magnetite ores.
Geochem. Int. 18, 1, 67-72
- Gilbert C.M., 1966 : Synthesis and stability relations of the hornblende ferro-pargasite.
Am. J. Sci. 264, pp. 698-742
- Giletti B.J., Semet M.P. and Yund R.A., 1978 : Studies in diffusion III : oxygen in feldspars : an ion microprobe determination.
Geoch. Cosmoch. Acta 42, 45-57
- Girault J., 1966 : Genèse et géochimie de l'apatite et de la calcite dans les roches liées au complexe carbonatitique et hyperalcalin d'Oka (Canada).
Bull. Minéralogie 84, 496-513
- Gordon T.M. and Greenwood H.J., 1971 : The stability of grossularite in $CO_2 - H_2O$ mixtures.
Am. Miner. 56, 9-10, 1674-1688
- Graham C.M., 1981 : Experimental hydrogen isotope studies III : diffusion of hydrogen in hydrous minerals and stable isotope exchange in metamorphic rocks.
Contrib. Mineral. Petrol. 76, 216-228

- Graham C.M. and Sheppard S.M., 1978 : Hydrogen fractionation between aluminous hornblende and water
IN : Progress in experimental petrology NERC serie D, 11, 152
- Greenwood H.J., 1961 : The system $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 - \text{H}_2\text{O}$ -Argon, total pressure and water pressure in metamorphism.
J. Geophys. Res. 66, 3923-3946
- Greenwood H.J., 1981 : Entropy, randomness and activity. Application of thermodynamics to petrology and ore deposits
H.J. Greenwood ed. Short course Handbook Mineralogical assoc. Canada
- Guitard G., 1951 : Sur la présence de ludwigite dans un contact pyrénéen.
C.R. Acad. Science Paris 83, 1307-1309
- Guitard G., 1955 : Note sur la constitution du minerais de Costabona, provenant de la galerie 1 - Est.
Rapport BRGGM, p. 7
- Guitard G., 1963 : La composition des biotites des gneiss ocellés du Canigou (Pyrénées orientales) et l'origine de ces gneiss.
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristal., 86, 2, 139-142
- Guitard G., 1970 : Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss ocellés du massif du Canigou (P.O.).
Mémoires du BRGM n° 63
- Guitard G., 1973 : Sur la genèse des gisements métasomatiques de talc et de chlorite magnésienne des Pyrénées et sur les relations entre le talc et la magnésite.
IN : Les roches plutoniques dans leurs rapports avec les gîtes minéraux Colloque E. Raguin ed. Masson
- Guitard G. et Laffitte P., 1958 : Les calcaires métamorphiques et les skarns du pic de Costabonne.
Sc. Terre VI, 1-2, 57-137
- Guitard G. et Laffitte P., 1956 : Sur l'importance et la nature des manifestations volcaniques dans le paléozoïque inférieur des Pyrénées orientales.
C.R. Acad. Sc. 242, 2749-2752
- Guldbrandsen R.A., Kramer J.R., Beatty L.B. and Mays R.E., 1966 : Carbonate - bearing apatite from Farady township, Ontario, Canada.
Am. Miner. 51, 819-824
- Gustaphson W., 1974 : The stability of andradite-hedenbergite and related minerals in the system Ca-Fe-Si-O-H.
Journ. Petrol. 15, 3, 455-496
- Guy B., 1979 : Pétrologie et géochimie isotopique (S,C,O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées orientales, France).
Thèse ENSMSE 238 p.

- Guy B., 1980 : Condition d'apparition de la scheelite dans les gisements de Costabonne et de Salau, chap. 11
IN : Minéralisations liées aux granitoïdes, 2e partie. La génèse des skarns   tungstène dans les Pyrénées. Autran et al. Mémoire du BRGM 99, 303-306
- Guy B., 1981 : Certaines alternances r curren tes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine : un rapprochement.
C.R. Acad. Sc. Paris t. 292, série II, 413-416
- Haas H. and Holdaway M.J., 1973 : Equilibria in the system $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ involving the stability limits of pyrophyllite and thermodynamic data of pyrophyllite.
Am. J. Sci. 273, 449-464
- Haase C.S., 1982 : Phase equilibria in metamorphosed iron-formations : qualitative T-X (CO_2) petrogenic grids..
Am. J. Sci. 282, 10, 1623-1654
- Haggerty S.E., 1976 : Opaque mineral oxides in terrestrial igneous rocks.
IN : oxide minerals. Mineral. Soc. Am. Short courses notes vol. 3 Hg 101-300
- Hanson G.N., 1978 : The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition.
Earth Planetary Sc. Letters, 38, 26-43
- Harris R.L., 1977 : Displacement of relict zircons during growth of feldspathic porphyroblasts.
Geol. Soc. Am. Bull. V.88, 1828-1830
- Haskin M.A. and Haskin L.A., 1966 : Rare earths in European shales : a redetermination.
Science 154, 507-509
- Haskin L.A., Haskin M.A., Frey F.A. and Wildeman T.R., 1968 : Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths.
IN : Origin and distribution of the elements L.H. Ahrens ed. Pergamon
- Hawthorne F.C., 1981 : Crystal chemistry of the amphiboles
IN : Amphiboles and other hydrous pyriboles Mineralogy vol. 9.A Mineralogical Society of America
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W. and Bird D.K., 1978 : Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals.
Am. J. Sci. 278-A, 229 p.
- Helgeson H.C. and Kirkham D.H., 1974 : Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. I : summary of the thermodynamic / electrostatic properties of the solvent.
Am. J. Sci. 274 n  10, PP. 1089-1198

- Hellner E. and Schürmann W., 1966 : Stability of metamorphic amphiboles : the tremolite - actinolite series.
Journ. Geol. 74, 322-331
- Hewitt D.A., 1973 : Stability of the assemblage muscovite - calcite - quartz.
Am. Mineral. 58, 785-791
- Hey M.H., 1954 : A new review of the chlorites.
Mineral. Mag. 30, 277
- Hirschberg A. und Winkler H.G.F., 1968 : Stabilitätsbeziehungen zwischen Chlorit, Cordierit und Almandin bei der Metamorphose.
Contrib. Mineral. Petrol. 18, 17-42
- Hochella M.F., Lion J.G., Keskinen M.J. and Kim H.S., 1982 : Synthesis and stability relations of magnesium idocrase.
Econ. Geol. 77, 798-808
- Hofmann A., 1972 : Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars.
Am. J. Sci. 272, 1, 69-90
- Holdaway M.J., 1971 : Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram.
Am. J. Sci. , 271, 97-131
- Holdaway M.J., 1972 : Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of fO_2 and Fe content.
Contrib. Mineral. Petrol. 37, 307-340
- Holdaway M.J. and Sang Man Lee, 1977 : Fe-Mg cordierite stability in high grade pelitic rocks based on experimental, theoretical and natural observations.
Contrib. to mineralogy and Petrol. 63, 175-198
- Hsu L.C., 1977 : Effects of oxygen and sulfur fugacities on the scheelite-tungstenite and powellite-molybdenite stability relations.
Econ. Geol. 72, 664-670
- Hsu L.C. and Galli P.E., 1973 : Origin of the scheelite-powellite series of minerals.
Econ. Geol. 68, 681-696
- Hunt J.A. and Kerrick D.M., 1977 : the stability of sphene, experimental redetermination and geologic implications.
Geoch. Cosmoch. Acta 41, 279-288
- Hyama J.T., 1966 : Contribution à l'étude des équilibres subsolidus du système ternaire orthose-albite-anorthite à l'aide des réactions d'échange d'ions Na-K au contact d'une solution hydrothermale.
Bull. Soc. Fr. Minéral. Crist. 89, 442-454

- Irving A.J., 1978 : A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning.
Geoch. Cosmoch. Acta 42, 6A, 743-770
- Ito J. and Arem J.E., 1970 : Idocrase : synthesis, phase relations and crystal chemistry.
Am. Mineral. 55, 5-6, 880-912
- Jacobs D.C. and Parry W.T., 1976 : A comparison of the geochemistry of biotite from some basin and range stocks.
Econ. Geol. 71, 1029-1035
- Jaffrezo M., 1977 : Pyrénées orientales - Corbières. Guides géologiques régionaux.
Masson ed. Paris p. 169-182
- Javoy M., 1977 : Stable isotopes and geothermometry.
Journ. Geol. Soc. London, 133, 609-636
- Kerrick D.M., 1968 : Experiments on the upper stability limit of pyrophyllite at 1.8 and 3.9 kilobars water pressure.
Am. J. Sci. 266, 204-214
- Kerrick D.M., 1970 : Contact metamorphism in some areas of the Sierra Nevada, California.
Geol. Soc. America Bull. 81, 2913-2938
- Kerrick D.M., 1972 : Experimental determination of muscovite + quartz stability with $P_{H_2O} \leq P_{total}$.
Am. J. Sci. 272, 10, 946-958
- Kerrick D.M., 1974 : review of metamorphic mixed - volatile ($H_2O - CO_2$) equilibria.
Am. Miner. 59, 729-762, 1974
- Kerrick D.M., 1977 : The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California.
Journ. Petrol. V18, 1, 144-181
- Kerrick D.M., Crawford K.E. and Randazzo A.F., 1973 : Metamorphism of calcareous rocks in Three Roof Pendants in the Sierra Nevada, California.
Journ. Petrol. 14, 2, 303-326
- Kerrick D.M. and Slaughter J., 1976 : Comparison of methods for calculating and extrapolating equilibria in P-T- X_{CO_2} space.
Am. J. Sci. 276, 7, 883-916

- Kiseleva I.A., 1966 : Hydrothermal synthesis of ferruginous hornblende and actinolite from acid chloride solutions.
Doklady Akad. Nauk. SSSR, 171, 142-145
- Kiseleva I.A., 1968 : Dependence of ferroactinolite-hedenbergite equilibrium on temperature and the activity of calcium.
Geochemistry Int. 5, 1, 31-37
- Klerkx J., 1966 : La cristallisation de l'apatite dans les laves de l'Etna.
Ann. Soc. Geol. Belgique 89, 10, B449-460
- Kolker A., 1982 : Mineralogy and geochemistry of Fe-Ti oxide and apatite (Nelsonite) deposits and evaluation of the liquid immiscibility hypothesis.
Econ. Geol. 77, 1146-1158
- Kolonin G.R., Shironosova G.P. and Laptev Y.V., 1975 : Experimental checking of thermodynamic diagrams of the stability of W, Mo and Bi minerals under hydrothermal conditions.
Forstsch. Miner. Spec. Issue I.M.A. - Papers 9th-meeting 52, 161-167
- Konnerup-Madsen J., Larsen E. and Rose-Hansen J., 1979 : Hydrocarbon-rich fluid inclusions in minerals from the alkaline Ilimaussaq intrusion, South Greenland.
Bull. Mineral. 102, 642-653
- Korzhinskii D.S., 1948 : Petrology of the Tur'insk skarn deposit of copper.
Akad. Nauk SSSR, Inst. Geol. Nauk. Trudy, vyp. 68, Ser Rudnykh Mestorozhdenii 10, 147 p. (en russe)
- Korzhinskii D.S., 1959 : Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals
New York, Consultants bureau 142 p.
- Korzhinskii D.S., 1965 : The theory of systems with perfectly mobile components and processus of mineral formation.
Am. J. Sci 263 pp. 193-205
- Korzhinskii D.S., 1968 : Theory of metasomatic zoning.
Mineral. Deposita 3, 222-231
- Korzhinskii D.S., 1970 : Theory of metasomatic zoning.
Clarendon Press, Oxford
- Kretz R., 1963 : Note on some equilibria in which plagioclase and epidote participate.
Am. J. Sci. 261, 973-982
- Kurshakova L.D., 1971 : Stability field of hedenbergite on the log P_{O_2} - T diagram.
Geochem. Int. 8, 3, 340-349

- Laemmlin G.G. and Kletsov P.V., 1961 : Relations of the main thermodynamic parameters in the part of the system NaCl-H₂O (en russe).
Geokhimiya, 2, 133-142
- Landergren S., 1974 : Vanadium.
IN : Handbook of geochemistry II, Part B to O
- Latil C. et Maury R., 1977 : Contribution à l'étude des échanges d'ions OH⁻, F⁻, Cl⁻ et de leur fixation dans les apatites hydrothermales.
Bull. Soc. Fr. Min. Crist. 100, 246-250
- Leake B.E., 1978 : Nomenclature of amphibole.
Canadian Mineralogist vol. 16, 4, 501-520
- Le Guyader R., 1982 : Géochimie des éléments en trace dans les skarns de Costabonne (P.O.).
Rapport activité C.E.E. 90 p.
- Le Loch G., 1982 : Etude des inclusions fluides dans des grenats de skarns du pic de Costabonne.
Travail personnel d'option ENSMSE
- Lindgren W., 1912 : The nature of replacement.
Econ. Geol. 7, 521-535
- Lipman P.W., 1971 : Iron-titanium oxide phenocrysts in compositionally zoned ash-flow sheets from southern Nevada.
Journ. Geology 79, 438-456
- Liou J.G., 1971 : Synthesis and stability relations of prehnite Ca₂Al₂Si₃O₁₀(OH)₂
Am. Mineral. 56, 507-531
- Liou J.G., 1973 : Synthesis and stability relations of epidote Ca₂Al₂FeSi₃O₁₀(OH)
Journ. Petrol. 14, 3, 381-413
- Liou J.G., 1974 : Stability relations of andradite + quartz in the system Ca-Fe-Si-O-H
Am. Mineral. 59, 1016-1025
- Longinelli A. and Nutti S., 1973 : Revised phosphate water isotopic temperature scale.
Earth Planetary Sc. Letters 19, 3, 373-376
- Ludington S.D. and Muñoz J.L., 1975 : Application of fluor-hydroxyl exchange data to natural micas.
Geol. Soc. Amer. Program. Abstr. 7, 1179

- Mc Connel D., 1952 : The problem of the carbonate apatites.
Bull. Minéralogie 75, 428-445
- Mc Namara M.J., 1966 : chlorite-biotite equilibrium reactions in a carbonate-free system.
Journ. Petrol. vol. 7, n° 3, 404-413
- Malinovskiy Y.Yu., 1966 : Hydrothermal synthesis of amphibole of the ferroedenite-ferro-hastingsite series.
Doklady Akad. Nauk. SSSR 171, 164-166
- Merill R.B., Robertson J.K. and Wyllie P.J., 1970 : Melting reactions in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 - H_2O et 20 Kb compared with results for other feldspar-quartz- H_2O and rock- H_2O system.
J. Geol. 78, 558-569
- Miller C.F. and Stoddard E.F., 1980 : The role of manganese in the paragenesis of magmatic garnet : an example from the Old Woman-Piute range, Montana.
Journal Geology 89, 233-246
- Mitropoulos P., 1982 : REE patterns of the metasedimentary rocks of the Land's End granite aureole (Southwest England).
Chemical Geol. 35, 265-280
- Miyashiro A., 1961 : Evolution of metamorphic belts.
Journ. Petrol. vol. 2 n° 3, 277-311
- Miyashiro A., 1973 : Metamorphism and metamorphic belts.
G. Allen & Unwin LTD London
- Mohr R.E. and Stout J.H., 1980 : Multisystems net for systems of $n + 3$ phases.
Am. J. Sci. vol. 280, 143-172
- Moine B., 1978 : Héritage volcano-sédimentaire et échanges de matière dans la formation des gneiss calco-magnésiens.
Bull. Soc. Geol. France (7)t XX, n° 1, 11-20
- Moine B., 1982 : Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France).
II. Approche des conditions physico-chimiques de la métasomatose.
Bull. Mineral. 105, 76-88
- Moine B., Gavaille B. et Thiébaud J., 1982 : Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Ariège, France).
I. Mobilité des éléments et zonalités.
Bull. Mineral. 105, 62-75

- Morey G.W., 1922 : The development of pressure in magma as a result of crystallisation.
Wash. Acad. Sc. Journ. 12, 219-230
- Mueller R.F., 1961 : Analysis and relations among Mg, Fe and Mn in certain metamorphic minerals
Geochim. Cosmochim. Acta., 25, 267-296
- Mueller R.F., 1973 : System CaO-MgO-FeO-SiO₂-C-H₂-O₂ : some correlation from nature and experiment.
Am. J. Sci., 273, 152-170
- Mullis J., 1979 : The system methane-water as a geologic thermometer and barometer from the external part of the Central Alps.
Bull. Mineral 102, 526-536
- Muñoz J.L. and Ludington S.D., 1974 : Fluoride-hydroxyl exchange in biotite.
Am. J. Sci. 274, 396-413
- Nagasawa H., 1970 : Rare earth concentrations in zircons and apatites and their host dacite and granite.
Earth Planet. Sc. Letters 9, 359-364
- Nesterenko V., 1959 : Behavior of titanium during the formation of skarns at the Torny-Auz oredeposit.
Geochemistry Int. n° 2, 196-202
- Nesterenko G.V., 1960 : Certain features of skarn formation at the Torny-Auz deposit.
Geochemistry Int. n° 4, 373-389
- Nesterenko G.V., Studenikova Z.V. and Savinova E.N., 1958 : Rare and dispersed elements in skarns of Torny-Auz (Soviet Armenia).
Geochemistry Int. n° 3, 287-296
- Neumann E.R., 1974 : The distribution of Mn²⁺ and Fe²⁺ between ilmenites and magnetites in igneous rocks.
Am. J. Sci. 274, 1074-1088
- Newberry R.J., 1982 : Tungsten-Bearing skarns of the Sierra Nevada.
I. The Pine Creek Mine, California.
Econ. Geol. 77, 823-844
- Niggli P., 1954 : Rocks and mineral deposits.
San Fransisco. W. Freeman
- Nockolds S.R., 1947 : The relation between chemical composition and paragenesis in the biotite micas of igneous rocks.
Am. J. Sci. 245, 401-420

- Olesh M., 1978 : Obere thermische Stabilität von Vesuvian (Idocras) bis 2 Kbar und Vesuvian + quartz bis 5 Kbar im System $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$
Fortsch. - Mineral. 56, 99
- Olesh M., 1979 : Natürlich und synthetische Fe - haltige Vesuvian.
Fortsch. Mineral. 57, 114-115
- O'Neil J.R., Clayton R.N. and Mayeda T.K., 1969 : Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates
J. Chem. Physics, 51, 5547-5558
- O'Neil J. and Taylor H.P., Jr.; 1967 : The oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars.
Am. Mineral. 52, 1414-1437
- O'Neil J.R. and Taylor H.P., 1969 : Oxygen isotope equilibrium between muscovite and water.
J. Geophys. Research 74, 6012-6022
- Orville P., 1969 : A model for metamorphic differentiation origin of thin-layered amphibolites.
Am. J. Sci. 267 n° 1, 64-86
- Orville P.M., 1972 : Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution : results at 700°C and 2 000 bars in the presence of quartz.
Am. J. Sci. 272, 234-272
- Oterdoom, 1978 : Stability in the system $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ of tremolite.
Schweiz Min. Petr. Mitt. 58, 127-138
- Palache C., Berman H., Frondel C., 1951 : Dana's system of mineralogy. Vol. 1 et 2.
J. Wiley & Sons, New York
- Papike J.J., Cameron K.L. and Baldwin K., 1974 : Amphiboles and pyroxenes : characterization of other than quadrilateral components and estimates of ferric iron from microprobe data.
Geol. Soc. Amer. Abstracts Program 6, 1053-1054
- Permingeat F., 1957 : Le gisement de molybdène, tungstène et cuivre d'Azegour (Hautes Alpes).
Notes et mémoires Serv. Geol. du Maroc 141, p. 284
- ↳ Pettijohn F.J., 1957 : Sedimentary rocks.
Harper New York
- ↳ Pettijohn F., Potter P. and Siever R., 1972 : Sand and sandstones
Springer verlag

- Phan K.D., 1969 : Skarns et minéralisations associées.
Chron. Mines Rech. Minières, 37, n° 387-388, 291-311 et 339-362
- Philpots A.R., 1967 : Origin of certain iron-titanium oxide and apatite rocks.
Econ. geol. 62, 3, 303-315
- Potter R.W., 1977 : Pressure corrections for fluid-inclusions homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl - H₂O
Journ. Research U.S. Geol. Survey V5, 5, 603-607
- Prinz H., Keil K., Green J.A., Reid A.M., Bonatti E. and Honorez J., 1976 : Ultramafic and mafic dredge samples from the equatorial mid-atlantic ridge and fracture zones.
Journ. Geophys. Research, 81, 23, 4087-4103
- Puchelt H. and Emmermann R., 1976 : Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks.
Earth. Planet. Sc. Letters 31, 279-286
- Puffer J.H., 1972 : Iron bearing as indicators of intensive variables pertaining to granitic rocks from the pegmatite point area, Colorado.
Am. J. Sci. 272, 273-289
- Puffer J.H., 1975 : Some north American iron-titanium oxide bearing pegmatites.
Am. J. Sci. 275, 708-730
- Ramberg H., 1952 : Chemical bonds and distribution of cations in silicates.
J. Geol. 60, 331-355
- Ramdhor P., 1969 : The ore minerals and their intergrowths.
Pergamon Press, Oxford
- Rankin A.H., 1975 : Fluid inclusion studies in apatite from carbonatites of the Wasaki area of western Kenya.
Lithos. 8, 123-136
- Ribbe P.H., 1975 : The chemistry, structure and nomenclature of feldspars.
IN : Feldspar mineralogy, Min. Soc. America Short course vol. 2 RI -R52
- Ricci J.E., 1951 : The phase rule and heterogeneous equilibrium.
D. Van Nostrand company inc. New York 505 p.
- Roedder E., 1963 : Studies of fluid inclusions
II. : freezing data and their interpretation.
Econ. geol. 58, 2, 167-211
- Roedder E., 1967 : Fluid-inclusions as samples of ore fluids.
IN Geochemistry of hydrothermal ore deposits H.L. Barnes ed. Holt, Rinehart & Winston, New York

- Roelandts I. and Duchesne J.C., 1977 : Rare earths elements in apatite from layered Norites and Iron-titanium oxides ore - bodies related to anorthosites (Rogaland, SW Norway).
IN : Origin and distribution of the elements
L.H. Ahrens ed. Pergamon Press
- Rosenberg P.E. and Foit F.F., 1977 : Fe²⁺ - F avoidance in silicates.
Geoch. Cosmoch. Acta 41, 345-346
- Rudnik V.A., 1961 : Development of ideas concerning the formation of skarns (En russe).
Vsesoyuzogo Nauchno-Issledovatel'skogo geol Inst. (VSEGEI)
Trudy 45, 83-107
- Ryerson F.J. and Hess P.C., 1978 : Implications of liquid-liquid distributions coefficients to mineral-liquid partitioning.
Geoch. Cosmoch Acta 42, 6A, 921-932
- Ryerson F.J. and Hess P.C., 1980 : The role of P₂O₅ in silicate melts.
Geoch. Cosmoch. Acta 44, 611-624
- Ryzhenko B.N. and Malinin S.D., 1971 : The fugacity rule for the systems CO₂ - H₂O, CO₂ - CH₄, CO₂-N₂ and CO₂ - H₂.
Geoch. Int. 8, 4, p. 562-574
- Santanach Prat P.F., 1972 : Estudio tectonico del Paleozoico inferior del Pirineo entre Cerdaña y el rio Ter (resumen).
Acta Geologica Hispica t. VII, 2, 44-49
- Santanach Prat P.F., 1973 : Die variszische Formung und ihre Strukturen im Süden des Canigo'-Massives (Ostpyrenäen) in Relation zu den Nachbargebieten.
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 144, 2, 252-269
- Saxena S.K., 1971 : Mg²⁺ and Fe²⁺ order-disorder in orthopyroxene and the Mg²⁺-Fe²⁺ distribution between coexisting minerals.
Lithos, 4, 345-354
- Saxena S.K., 1973 : Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions.
Springer Verlag. Berlin, 188 p.
- Schnetzler C.C. and Philpotts J.A., 1970 : Partition coefficients for rare-earth elements between igneous matrix material and rocks forming mineral phenocrysts - II.
Geoch. Cosmoch. Acta 34, 3, 331-340
- Schock H.H., 1979 : Distribution of rare earth and other trace elements in magnetites.
Chemical Geol. 26, 119-133
- Schock H.H. und Kramar U., 1978 : Spurenelementverteilungskoeffizienten für kalkalkaligesteine.
Forts. Miner. 56, 1, 104-106

- Schreinemakers F.A.H., 1915-1925 : In-, mono- and divariant equilibria.
Koninkl. Akad. Wetenschappen Amsterdam - Proc. ed. anglaise.
vol. 18 à 28 (29 articles).
- Schreyer W., 1976 : Experimental metamorphic petrology at low pressure and high temperature.
IN : Bayley D.K. et Macdonalds R. (eds) the evolution of the crystal-line rocks - Academic Press, London, 261-331
- Schreyer W. and Seifert F., 1969 : Compatibility relations of the aluminium silicates in the systems $MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ and $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ at high pressures.
Am. J. Sci. 267, 371-388
- Seifert F., 1970 : Low temperature compatibility relations of cordierite in haplopelites of the systems $K_2O - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$
Journ. Petrol. VII, 73-99
- Seifert F. et Schreyer W., 1970 : Lower temperature stability limit of Mg cordierite in the range 1-7 Kb water pressure.
Contrib. Mineral. Petrol. 57, 179-185
- Semet M.P., Ernst W.G., 1981 : Experimental stability relations of the hornblende magnesiohastingsite : summary.
Geol. Soc. Am. Bull. part 1, 92, 71-74
- Senior A. and Leake B.E., 1978 : Regional metasomatism and the geochemistry of the Dalradian metasediments of Connemara, Western Ireland.
Journ. petrol. 19, 3, 585-625
- Shcheka S.A., Pyatkov A.G., Urzhosek A.A., Levashev G.B. and Oktyabr'skiy R.A., 1978 : Trace element paragenesis in magnetite.
Geochem. Int. 15, 3, 56-64
- Shieh Y.N. and Taylor H.P., 1969 : Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada and other areas.
Contrib. Mineral. Petrol. 20, 306-356
- Shimazaki H., 1982 : The Sasano Hastingsite-bearing copper skarn deposits formed in aluminous sediment, at the Yoshioka Mine, Japan.
Econ. geol. 77, 868-876
- Shoji, 1975 : Role of temperature and CO_2 pressure in the formation of skarn and its bearing on mineralization.
Econ. Geol. 70, 4, 739-749
- Smirnov V.I., 1976 : Geology of mineral deposits.
MIR publishers Moscow, 520 p.

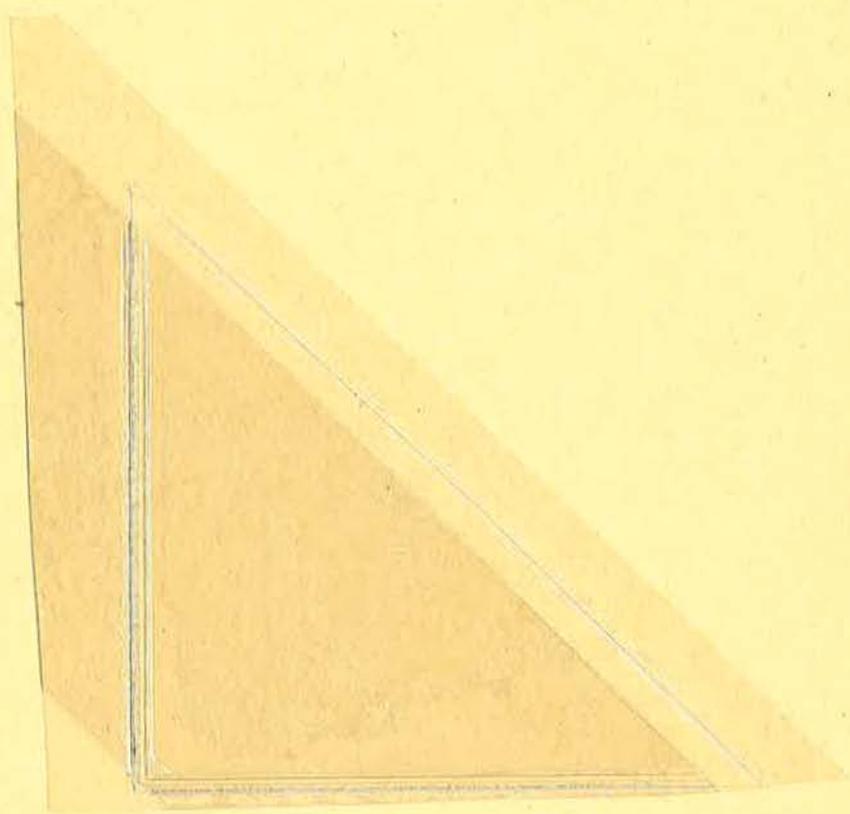
- Smith J.V., 1975 : Phase equilibria of plagioclase.
IN Feldspar mineralogy
Min. Soc. America short course Notes Vol. 2, Sm1 - Sm17
- Soler P., 1977 : Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France).
Thèse ENSMP
- Soler P., 1980 : Etude pétrologique du gisement de Salau et de son enveloppe immédiate. Chap. 3.
IN Minéralisations liées aux granitoïdes, 2e partie, La genèse des skarns à tungstène dans les Pyrénées A. Autran et al. Mem. B.R.G.M. 99, 217-229
- Sonnet Ph., 1981 : les skarns à tungstène, étain et bore de la région d'El Hammam (Maroc central)
Thèse U.C.L. (Belgique), 347 p.
- Sourirajan S. and Kennedy G.C., 1962 : The system $H_2O - NaCl$ at elevated temperatures and pressures.
Am. Jour. Sci. 260, 115-141
- Spear F.S., 1981 : An experimental study of hornblende stability and compositional variability in amphibole.
Am. J. Sci. 281, 697-734
- Strens R.G.J., 1968 : Reconnaissance of the prehnite stability.
Mineral. Mag. 36, 864-867
- Struwe H., 1959 : Data on the mineralogy and petrology of the dolomite bearing northern contact zone of Querigut granite (French Pyrenees).
Leidse geol. Meded. 22, 235-349
- Suzuoki T. and Epstein S., 1976 : Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water.
Geoch. Cosmoch. Acta 40, 1229-1240
- Tanner P.W.G., 1976 : Progressive regional metamorphism of thin calcareous bands from the moinian rocks of N.W. Scotland.
Journ. Petrol. 17, 1, 100-134
- Taylor H.P., 1978 : oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks.
Earth Planetary Sc. Letters, 38, 177-210
- Taylor H.P., 1979 : Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal deposits.
IN : Geochemistry of hydrothermal ore deposits
H.L. Barnes ed. J. Wiley & Son. 6 p 236-277

- Taylor H.P. and Epstein S., 1962 a) Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks.
Part 1. : Principles and experimental results.
Geol. Soc. Am. Bull. 73, 461-480
- Taylor H.P. and Epstein S., 1962 b) Relationship between O^{18}/O^{16} ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks.
Part 2. : Application to petrologic problems.
Geol. Soc. Am. Bull. 73, 675-694
- Taylor B.E. and Liou J.G., 1978 : The low-temperature stability of andradite in C - O - H fluids.
Am. Mineral. 63, 378-393
- Taylor B.E. and O'Neil J.R., 1977 : Stable isotope studies of metasomatic Ca - Fe - Al - Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada.
Contrib. Mineral. Petrol. 63, 1, 1-49
- Thompson J.B., 1957 : The graphical analyses of mineral assemblages in pelitic schists.
Am. Mineral. vol. 42, p. 842-858
- Thompson A.B., 1975 : Calc-silicate diffusion zones between marble and pelitic schist.
Journal Petrology 16, 2, 314-34
- Thompson A.B., 1976 : I. Predictions of P - T - X (Fe-Mg) phase relations.
Am. J. Sci., 276, 4, 401-424
- Thompson A.B., 1976 : II. Calculation of some P - T - X (Fe-Mg) phase relations.
Am. J. Sci., 276, 4, 425-454
- Thompson A.B., 1982 : Dehydration melting of pelitic rocks and the generation of H_2O - undersaturated granitic liquids.
Am. J. Sci., 282, 10, 1567-1595
- Tilley C.E., 1935 : Metasomatism associated with the greenstone hornfels of Kenidjack and Botalack, Cornwall.
Mineral. Mag. 24, 151, 181-202
- Toulhoat P., 1981 : Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H , O^{18}/O^{16} , $^{13}C/^{12}C$, $^{34}S/^{32}S$) des skarns du Quérigut. Comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées.
Thèse 3e cycle Univ. Paris 6, 267 p.
- Tröger W.E., 1979 : Optical determination of rock-forming minerals.
Part 1. Determinative tables
Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart

- Troll G. and Gilbert C.M., 1972 : Fluorine-hydroxyl substitution in tremolite.
Amer. Mineral. 57, 9-10, 1386-1403
- Turner F.J., 1968 : *Metamorphic Geology.*
Mc Graw Hill New York, 403 p.
- Uchida E., 1979 : The physico-chemical study of skarnization in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi Mine, Northeastern Japan.
Unpub. thesis Tokyo Univ., 159 p.
- Uchida E. and Iiyama J.T., 1982 : Physico-chemical study of skarn formation in the Shinyama Iron-copper ore deposit of the Kamaishi Mine, Northeastern Japan.
Econ. Geol. 77, 809-822
- Valyashko V.M., Kogarko L.N. and Khodakovskiy I.L., 1968 : stability of fluorapatite, chlorapatite and hydroxylapatite in aqueous solutions at different temperatures.
Geochem. Int. 5, 1, 21-30
- ∧ Velde B., 1965 : Phengite micas : synthesis, stability and natural occurrence.
Am. J. Sci., 263, 886-913
- ∧ Velde B., 1967 : Si⁴⁺ content of natural phengites.
Contrib. Mineral. Petrol. 14, 250-258
- ∧ Velde B., 1967 : Quelques observations sur la teneur en aluminium des biotites, phengites, chlorites dans les schistes cristallins.
Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist. 58, 991-997
- ∧ Velde B., 1971 : The stability and natural occurrence of margarite.
Mineral. Mag. 38, 317-323
- Vidale R., 1969 : Metasomatism in a chemical gradient and the formation of calc-silicate bands.
Am. J. Sci. 267, 857-874
- Vidale R. and Hewitt D.A., 1973 : "Mobile" components in the formation of calc-silicate bands.
Am. Mineralogist, 58, 991-997
- Visser W. and Koster van Groos A.F., 1979 : Effects of P₂O₅ and TiO₂ on liquid-liquid equilibria in the system K₂O - FeO - Al₂O₃ - SiO₂
Am. J. Sci. 279, 970-988
- Wager L.R. and Brown G.H., 1968 : Layered igneous rocks.
Oliver & Boyd London, 588 p.

- Walther J.V. and Helgeson H.C., 1980 : Description and interpretation of metamorphic phase relations at high pressures and temperatures :
 1 equilibrium activities in non ideal mixtures of CO₂ and H₂O
Am. Jour. Sci. 280, 575-606
- Wass S.Y., Henderson P. and Elliott J.C., 1980 : Chemical heterogeneity and metasomatism in the upper mantle : evidence from rare earth and other elements in apatite-rich xenoliths in basaltic rocks from eastern Australia.
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A297, 333-346
- Watanabe T., 1958 : Characteristic features of the ore deposits found in contact metamorphic aureoles in Japan.
Internat. Geol. Revue 2, 946-966
- Watson B.E., 1976 : Two liquid partition coefficients : experimental data and geochemical implications.
Contrib. Mineral. Petrol. 56, 119-134
- Watson B.E. and Green T.H., 1981 : Apatite/liquid partition coefficients for the rare earth elements and strontium.
Earth. Planetary Sc. Letters, 56, 405-421
- Weisbrod A., Poty B. et Touret J., 1976 : Les inclusions fluides en géochimie, pétrologie, tendances actuelles.
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallog. 99, 140-152
- Wenk E., Wenk H.R., Glauser A. and Schwander H., 1975 : Intergrowth of andesite and labradorite in marbles of the Central Alps.
Contrib. Mineral. Petrol. vol. 53, n° 4, 311-326
- Whitney J.A. and Stormer J.C., 1976 : Geothermometry and geobarometry in epizonal and granitic intrusions : a comparison of iron-titanium oxides and coexisting feldspars.
Am. Mineral. 61, 751-761
- Wildeman T.R. and Condie K.C., 1973 : Rare earths in Archean graywackes from Wyoming and from the Fig Tree Group, South Africa.
Geoch. Cosmoch. Acta 37, 439-453
- Wildeman T.R. and Haskin L.A., 1973 : rare earths in precambrien sediments.
Geoch. Cosmoch. Acta 37, 419-438
- Wones D.R. and Eugster H.P., 1965 : Stability of biotite : experiment, theory and application.
Am. Mineral. 50, 1228-1272
- Wyart J., 1955 : Cristallisation par voie hydrothermale d'un verre naturel et origine du granite.
Science de la terre n° hors série p. 177-187-Nancy

- Yound E.J., Myers A.T., Munson E.L. and Conklin N.H., 1969 : Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico.
U.S. Geol. survey. Prof Paper 650-D, 84-93.
- Zaw, Khin U. and Clark A.H., 1978 : Fluoride-hydroxyl ratios of skarn silicates, Cantung E-zone, scheelite ore body, tungsten, Northwest territories.
Canad. Mineral. 16, 207-221.
- Zen E-An, 1966 a) Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of Schreinemakers.
A geometric approach.
U.S. geol. survey. Bulletin 1225, 56 p.
- Zen E-An, 1966 b) Some topological relationship in multisystem of $n + 3$ phases
I. General theory, unary and binary systems.
Am. J. Sci. 264 p. 404-427.
- Zen E-An, 1967 : Some topological relationship in multisystem of $n + 3$ phases
II. Unary and binary metastable sequences.
Am. J. Sci. 265, 871-897
- Zen E-An and Roseboom E.H., 1972 : Some topological relationship in multisystem of $n + 3$ phases.
III. Ternary systems.
Am. J. Sci. 272, 677-710.
- Zharikov V.A., 1961 : Problemes of the general theory of multisystem equilibrium diagrams I : univariant ($n = 1$) multisystems.
IN : physico-chemical problems of formation of rocks and ores : D.S. Korzhinskii comm. vol. p. 56-77. Moscow Akad Nank SSSR.
- Zharikov V.A., 1970 : Skarns (part 1).
Internat. geol. Rev. 12, 5, 541-559.



**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES
DE SAINT-ETIENNE (FRANCE)**

ET

**UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)**

**PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DES SKARNOIDES
DU SITE TUNGSTIFERE DE COSTABONNE
(Pyrénées Orientales)**

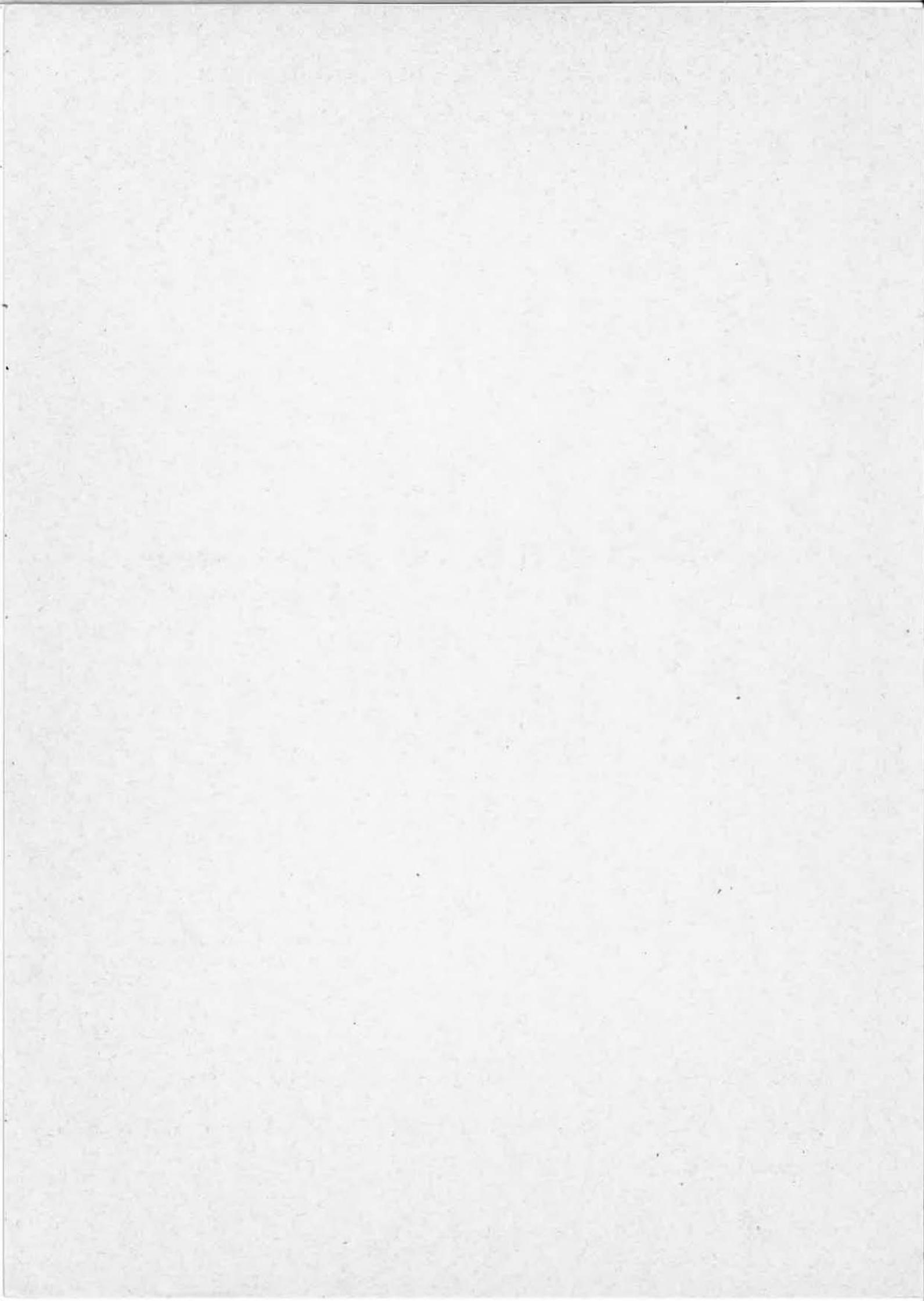
(Tableaux et Figures)

Thèse
présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par

Guy van MARCKE de LUMMEN

Soutenue devant le jury constitué de MM. J. BOISSONNAS, M. FONTEILLES,
B. GUY, D. LADURON, H. MARTIN, J. MOREAU, Ph. SONNET et J. VERKAEREN
(promoteur)

MAI 1983



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES

DE SAINT-ETIENNE (FRANCE)

ET

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)

B. Guy

*1972: du
marckan
Tableau 9.6
1983*

**PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DES SKARNOIDES
DU SITE TUNGSTIFERE DE COSTABONNE
(Pyrénées Orientales)**

(Tableaux et Figures)

**Thèse
présentée en vue de l'obtention
du grade de Docteur en Sciences
par**

Guy van MARCKE de LUMMEN

**Soutenue devant le jury constitué de MM. J. BOISSONNAS, M. FONTEILLES,
B. GUY, D. LADURON, H. MARTIN, J. MOREAU, Ph. SONNET et J. VERKAEREN
(promoteur)**

MAI 1983

LISTE DES PRINCIPAUX MINERAUX CITES.

albite	ab	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
almandin	alm	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
amphibole	am	$\text{Ca}_2(\text{Fe,Mg})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
andalousite	and	Al_2SiO_5
andradite	ad	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
annite	ann	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
anorthite	an	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
apatite	ap	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH,F,Cl})$
biotite	bi	$\text{K}(\text{Fe,Mg})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
chalcopyrite	cu	CuFeS_2
chlorite	chl	$(\text{Fe,Mg})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
cordiérite	co	$(\text{Fe,Mg})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$
diaspore	dia	$\text{AlO}(\text{OH})$
diopside	di	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
épidote	ep	} $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
pistachite	ps	
ferro-trémolite	Fetr	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
gahnite	-	ZnAl_2O_4
grenat	gre	$\text{Ca}_3(\text{Fe,Al})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
grossulaire	gro	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
hédénbergite	hed	$\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$
hématite	hm	Fe_2O_3
hercynite	-	FeAl_2O_4
ilménite	ilm	FeTiO_3
K-feldspath	Ksp	KAlSi_3O_8
magnétite	mgt	Fe_3O_4
margarite	ma	$\text{CaAl}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
molybdénite	mo	MoS_2
muscovite	mu	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
phlogopite	ph	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
plagioclase	pl	$(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_8$
prehnite	pr	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

pyrite	py	FeS_2
pyroxène	cpx	$\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$
pyrophanite	-	MnTiO_3
pyrrhotite	po	FeS
quartz	qtz	SiO_2
rutile	rut	TiO_2
scheelite	sch	CaWO_4
sillimanite	sil	Al_2SiO_5
spessartite	spe	$\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
sphène	sph	CaTiSiO_5
tourmaline	to	$\text{Na}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})_3\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$
trémolite	tr	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
ulvite	ulv	Fe_2TiO_4
wollastonite	wo	CaSiO_3
zircon	zr	ZrSiO_4
zoïsite	zo	} $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
clinozoïsite	czo	

CARTES ET PLANS.

- Carte n° 1 CARTE GEOLOGIQUE DU BORD SUD DU MASSIF DU CANIGOU
D'après G.Guitard (1970). Echelle 1/50000.
- Carte n° 2 CARTE GEOLOGIQUE DU SITE DE COSTABONNE
Echelle 1/10000.
- Carte n° 3 CARTE GEOLOGIQUE DU GISEMENT DE COSTABONNE
Carte BRGM. Echelle 1/2000.
- Carte n° 4 CARTE GEOLOGIQUE DE LA PARTIE INFERIEURE DU GISEMENT
DE COSTABONNE
Echelle 1/333
- 1 granite de Costabonne
 - 2 cornéennes pélitiques et skarnoïdes (zones
externes)
 - 3 calcaire et dolomie
 - 4 grenatite de skarn et skarnoïde
 - 5 roche à biotite-apatite
 - 6 pyroxénite développée dans la roche
à biotite-apatite
 - 7 grenatite développée dans la roche à
biotite-apatite
 - 8 zone resiliçifiée très riche en apatite
 - 9 roche à magnétite-apatite
 - 10 filon de quartz
- Carte n° 5 PLAN DE LA GALERIE 2033
Carte BRGM. Echelle 1/400.
-

1

T A B L E A U X

Echantillon	feldspath	biotite	amphibole	pyroxène	grenat	épidote	chlorite	magnétite	ilménite	divers	carte n°
CB7911 w				B29		B30					3
CB7913				A27-A29							3
CB7915 w				B36	B37-B39						3
CB7917	A24-A26	A21-A23									3
CB7924	B1-B2				B3-B5	B6					3
CB7931					B8	B9-B10	B7				3
CB7932				A73-A74	A70-A72 A75	B67-B68					3
CB7935						B11					3
CB7943			Q31-Q33	A56-A58 B13,B16 Q34	B14-B15 C92,C94- C95	B12,B17- B18					3
CB7945				A21,A23	B22,B25						3
CB7946				B26							3
CB7949	A6,A9- A10	A1-A2,A5	A17-A19								3
CB7967				B32,B34, B36						ves B32,B35	3
CB7974				B40-B44							3
CB7981	Q23-Q26		A45	A44-A46							3
CB7985				A65		A64,A66					3
CB7887	Q17-Q22		A53-A55			A51					3
CB7995				A59	A60-A62	A63					3
CB7997				P82							3
CB7999										mu B48,B45	3
CB79105										ves A50	3
CB79107				A30-A31							3
CB79111	A33,A35 A39		A40-A42	A34,A37- A38							3
CB8027	séries D,E,F		01,02, 06-08	011-012, 017-019, E1-E2,E10 -E11,F9- F13							5
CB8055	série J	J1-J3, J13-J14	J12,J15- J16	J22,J27- J30							5
CB8036						K4-K8					3
CB8079							L3-L6				4
CB8090/1	H6,H8- H9	H5	H1-H3,G3 G7-G8	G1-G2,G4			H4,H7, G6				4
CB8090/2		I8-I10	I1,I3,I5- I6				I2,I7, I11				4
CB80113	Q27-Q30				S9,S14		S10-S12, S19,S27	S1-S4,S21 -S23	S5-S8,S17 S24-S26	ma S13 dia S20 spl M11,M18,S18	4
CB8123				P21-P23							3
CB8138	P25,P27, P34,P38 P42		P32,P39, P41,R39	P24,P30, P32,P36		P29,P31					3
CB8170	P51,P53				P44-P49, P54						3,4
CB8175						S34		S28-S30, S35	S31-S33, S36		4
FJ8112	Q6-Q7,Q10	Q1-Q2	Q13-Q16			Q8-Q9				mu Q4-Q5	2

Répartition des minéraux, analysés par microsonde électronique,
entre les échantillons décrits dans le texte. Voir aussi tableau
2.3.

+ calique



	B07	B10	LP79	SO2	B04		SO1	B12	SO8		SO4	B06
	CBA	CBA	LP	SB	CBA	CB	SB	CBA	SB	CB	SB	CBA
	7907	7910	7914	7902	7904	8058	7901	7912	7908	8105	7904	7906
SiO ₂	68.06	63.67	59.11	75.26	58.08	61.42	54.03	56.49	72.74	77.70	58.07	59.58
Al ₂ O ₃	14.28	14.73	18.90	10.08	14.92	15.51	21.86	19.34	12.91	10.82	14.44	17.80
Fe ₂ O ₃	6.35	7.24	6.91	2.59	6.81	6.14	7.95	8.33	3.99	2.92	5.10	7.71
MnO	0.04	0.08	0.07	0.04	0.10	0.06	0.07	0.08	0.02	0.04	0.10	0.07
MgO	2.43	2.04	1.94	1.47	3.47	3.45	2.94	2.88	1.01	0.56	2.11	2.14
CaO	0.33	0.85	1.06	1.66	7.12	2.98	0.65	0.96	0.38	0.56	8.80	0.70
Na ₂ O	1.21	3.40	2.43	3.64	3.38	2.03	2.51	2.10	1.56	2.24	2.34	1.98
K ₂ O	2.93	2.34	3.66	2.72	2.17	3.45	3.34	4.06	3.27	2.79	4.92	3.33
TiO ₂	0.77	1.03	1.00	1.19	0.85	0.88	0.89	0.94	0.85	0.62	1.04	0.87
P ₂ O ₅	0.10	0.21	0.13	0.12	0.27	0.18	0.19	0.14	0.13	0.14	0.22	0.14
P.F.	3.03	3.69	3.57	1.34	2.78	2.39	4.17	4.15	2.96	1.38	1.81	4.04
tot.	99.43	99.07	98.65	99.99	99.68	98.31	98.41	99.33	99.69	99.77	98.73	98.22

	S18	B02		CA79	S20	B03	SO3	SO7	S14			S12
	SB	CBA	CB	C A	SB	CBA	SB	SB	SB	CB	CB	SB
	7918	7902	8146	7909	7920	7903	7903	7907	7914	8159	80581	7912
SiO ₂	53.25	55.72	62.31	40.27	48.48	58.61	52.72	61.78	50.65	74.40	63.74	66.69
Al ₂ O ₃	20.76	19.28	18.07	30.65	21.19	18.70	22.43	17.02	22.56	12.05	15.12	13.55
Fe ₂ O ₃	9.03	7.88	7.21	9.53	10.17	6.57	8.06	7.07	9.35	4.13	6.19	5.29
MnO	0.06	0.16	0.05	0.06	0.12	0.07	0.01	0.05	0.09	0.03	0.07	0.09
MgO	3.92	2.50	2.15	2.64	5.30	2.34	1.52	3.08	3.03	0.73	3.68	2.56
CaO	0.22	2.82	1.47	0.27	0.60	1.29	0.43	0.41	0.98	0.67	3.64	0.85
Na ₂ O	1.15	3.10	1.69	0.37	3.79	2.65	1.26	1.75	1.50	2.36	2.86	2.20
K ₂ O	5.11	2.45	4.31	6.87	3.09	4.07	5.03	3.32	4.17	1.90	2.56	3.17
TiO ₂	0.88	0.80	0.91	1.50	1.27	0.80	0.94	0.79	1.03	0.71	0.85	0.74
P ₂ O ₅	0.13	0.14	0.18	0.13	0.26	0.15	0.08	0.03	0.10	0.19	0.18	0.07
P.F.	5.13	3.41	1.94	6.25	4.53	2.98	6.17	3.57	4.65	1.77	1.60	3.04
tot.	99.51	98.12	100.29	98.41	98.54	98.08	98.57	98.84	98.01	98.75	100.49	98.18

Tableau 2.1 : Analyses en roche totale par fluorescence X des micaschistes et cornéennes pélitiques. Analyses J.J.Gruffat (ENSME) sauf P₂O₅, Na₂O, MgO analysés par voie humide; labo. géochimie UCL par A.Navarre.

<u>Muscovites</u>		(sur base de 24 oxygènes.)													
	845	848	F8	05	09	P7	P13	P17	P56	P59	P63	P64	P69	Q4	Q5
Na ₂ O	0.81	0.06	0.12	0.39	0.49	1.09	0.83	0.86	0.50	0.15	0.52	0.43	0.50	0.24	0.26
K ₂ O	11.76	11.49	10.62	10.59	11.12	9.77	9.67	10.19	10.46	10.95	10.49	10.84	10.66	11.11	10.80
FeO	1.11	0.95	0.48	1.12	1.00	1.80	1.74	1.55	2.37	1.24	1.65	1.45	2.11	1.20	1.60
SiO ₂	47.62	46.83	45.96	45.41	45.01	46.01	46.64	46.15	46.84	47.03	46.42	47.09	46.77	46.20	46.22
MgO	1.29	1.93	0.69	0.63	0.63	0.94	0.98	0.96	1.12	2.10	1.58	1.60	1.39	1.45	2.09
CaO	0.10	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
MnO	0.20	0.47	1.04	0.00	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.00	0.03	0.08	0.05	0.07	0.10
Al ₂ O ₃	33.78	33.10	34.34	36.36	36.43	34.88	34.92	35.04	33.02	32.28	32.94	33.31	33.16	33.38	32.06
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.65	0.49	0.33	0.38	0.33	0.19	0.09	0.41	0.38	0.42	0.51	0.47
H ₂ O	4.53	4.46	4.41	4.50	4.48	4.48	4.51	4.49	4.44	4.43	4.43	4.48	4.47	4.43	4.40
tot.	101.20	99.35	97.76	99.69	99.68	99.33	99.73	99.66	98.94	98.32	98.49	99.67	99.59	98.61	98.04
Si	6.30	6.29	6.24	6.05	6.02	6.16	6.20	6.16	6.32	6.36	6.28	6.29	6.27	6.25	6.29
Al	1.70	1.71	1.76	1.95	1.98	1.84	1.80	1.84	1.68	1.64	1.72	1.71	1.73	1.75	1.71
Al	3.56	3.53	3.74	3.76	3.76	3.66	3.67	3.67	3.57	3.51	3.53	3.54	3.51	3.57	3.43
Ti	0.00	0.00	0.00	0.07	0.05	0.03	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05
Fe	0.12	0.11	0.05	0.13	0.11	0.20	0.19	0.17	0.27	0.14	0.19	0.16	0.24	0.14	0.18
Mn	0.02	0.05	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
Mg	0.25	0.39	0.14	0.13	0.13	0.19	0.19	0.19	0.23	0.42	0.32	0.32	0.21	0.29	0.42
Ca	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Na	0.21	0.02	0.03	0.10	0.13	0.28	0.21	0.22	0.13	0.04	0.14	0.11	0.13	0.06	0.07
K	1.98	1.97	1.84	1.80	1.90	1.67	1.64	1.73	1.80	1.89	1.81	1.85	1.82	1.92	1.88

Tableau 2.2 : Analyses des minéraux par microsonde électronique.

A muscovites, B tourmalines, C cordiérites, D chlorites,
E idocrases, F épidotes.

	<u>Tourmalines</u>			<u>Cordierites</u>			
	08	P10	P11	01	02	04	P2
Na ₂ O	2.06	2.27	2.20	0.15	0.16	0.00	0.64
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	7.40	12.86	8.58	8.86	8.85	8.74	8.68
SiO ₂	35.79	35.23	36.33	47.62	48.06	48.02	48.42
MgO	6.66	2.97	5.99	7.48	7.66	7.52	7.60
CaO	0.59	0.27	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00
MnO	0.00	0.12	0.05	0.21	0.28	0.16	0.33
Al ₂ O ₃	32.33	32.95	32.80	32.98	33.36	33.37	32.82
TiO ₂	0.62	0.36	0.56	0.00	0.00	0.00	0.00
H ₂ O	3.18	3.15	3.21	2.60*	1.50*	2.00*	1.34*
B ₂ O ₃ *	11.26	9.74	9.95	-	-	-	-
tot	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
(* par différence)							
Si				4.97	4.96	4.97	4.99
Al				1.03	1.04	1.03	1.01
Al				3.02	3.02	3.04	2.98
Fe				0.77	0.76	0.76	0.75
Mn				0.03	0.02	0.01	0.03
Mg				1.16	1.18	1.16	1.17
FM	0.38	0.71	0.45	0.40	0.40	0.40	0.40

Chlorites

	L3	L4	L5	L6	G6	H4	H7	I2	I7	I11	87
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.39	0.00	0.00
K ₂ O	0.07	0.08	0.00	0.22	0.03	0.02	0.00	0.03	0.14	0.08	0.08
FeO	31.07	34.27	32.98	27.42	25.80	26.31	26.41	23.87	23.01	22.48	18.30
SiO ₂	24.64	23.94	24.57	30.52	26.57	26.53	26.42	27.26	27.01	26.67	28.05
MgO	8.08	7.08	6.63	5.44	14.47	13.15	14.67	15.62	17.41	17.36	19.58
CaO	0.31	0.09	0.44	2.09	0.05	0.17	0.08	0.10	0.04	0.00	0.00
MnO	1.37	1.34	1.34	0.29	1.39	1.56	1.39	2.13	1.17	1.22	2.08
Al ₂ O ₃	19.41	19.94	19.22	17.98	18.99	18.88	19.34	18.48	19.02	19.14	18.78
TiO ₂	0.19	0.15	0.15	0.21	0.04	0.11	0.20	0.08	0.09	0.04	0.00
H ₂ O	10.57	10.61	10.48	10.85	11.23	11.10	11.38	11.35	11.51	11.39	11.61
tot	95.72	97.50	95.84	95.02	98.59	97.85	99.89	99.01	99.78	98.43	98.51

Si	5.59	5.41	5.62	6.74	5.67	5.73	5.56	5.76	5.62	5.61	5.79
Al	2.41	2.59	2.38	1.26	2.33	2.27	2.44	2.24	2.38	2.39	2.21
Al	2.78	2.72	2.80	3.42	2.45	2.53	2.36	2.36	2.29	2.36	2.36
Ti	0.03	0.03	0.03	0.04	0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00
Fe	5.89	6.47	6.31	5.06	4.61	4.75	4.65	4.22	4.01	3.96	3.16
Mn	0.26	0.26	0.26	0.05	0.25	0.28	0.25	0.38	0.21	0.22	0.36
Mg	2.73	2.38	2.26	1.79	4.60	4.23	4.61	4.92	5.40	5.45	6.02
FM	0.69	0.74	0.74	0.74	0.51	0.54	0.52	0.48	0.44	0.43	0.37

Base de 36(O,OH)

						<u>Idocrases</u>				
	P57	P58	P8	P14	P18	A32	A50	833	835	
Na ₂ O	0.22	0.39	0.01	0.00	0.44	Na ₂ O	0.68	0.00	0.01	0.00
K ₂ O	0.11	0.12	2.50	1.29	0.26	K ₂ O	0.20	0.00	0.01	0.00
FeO	27.66	28.05	24.59	26.67	33.02	FeO	4.18	2.17	4.24	4.15
SiO ₂	24.96	24.92	30.66	28.55	24.87	SiO ₂	36.33	35.55	36.08	36.06
MgO	12.35	12.33	9.00	9.56	9.17	MgO	1.96	2.68	2.41	2.36
CaO	0.03	0.03	0.04	0.07	0.03	CaO	35.55	35.21	35.13	34.97
MnO	0.27	0.22	0.14	0.15	0.20	MnO	0.00	0.50	0.13	0.23
Al ₂ O ₃	22.91	22.84	20.61	20.32	21.20	Al ₂ O ₃	17.09	17.80	15.37	16.20
TiO ₂	0.10	0.00	0.69	0.68	0.07	TiO ₂	1.14	0.47	1.57	1.50
H ₂ O	11.35	11.36	11.52	11.28	11.08	H ₂ O	2.49	2.46	2.44	2.46
tot.	99.96	100.25	99.76	98.58	100.33	tot.	99.64	96.85	97.40	97.92
Si	5.27	5.26	6.38	6.06	5.38	Si	8.73	8.67	8.86	8.79
Al	2.73	2.74	1.62	1.94	2.62	Al	0.28	0.33	0.14	0.21
Al	2.97	2.94	3.43	3.15	2.79	Al	4.56	4.78	4.31	4.44
Ti	0.02	0.00	0.11	0.11	0.01	Ti	0.21	0.09	0.29	0.27
Fe	4.88	4.95	4.28	4.74	5.98	Mg	0.70	0.97	0.88	0.86
Mn	0.05	0.04	0.02	0.03	0.04	Fe	0.84	0.44	0.87	0.85
Mg	3.89	3.88	2.79	3.03	2.96	Mn	0.00	0.10	0.03	0.05
FM	0.56	0.56	0.61	0.61	0.57	Ca	9.15	9.20	9.24	9.13
						Na	0.34	0.00	0.00	0.00
						K	0.00	0.00	0.00	0.00
						FM	0.54	0.36	0.50	0.51

base de 38(O,OH)

Epidotes

	A51	A63	A64	A66	A67	A68	P31	P15	P16	P29	86	89	810
SiO ₂	37.51	37.37	37.16	37.82	37.73	37.15	38.76	30.53	29.33	30.84	38.03	37.57	37.84
Al ₂ O ₃	26.56	24.80	25.22	24.77	24.41	24.09	28.52	18.05	16.66	18.11	27.01	25.10	26.62
Fe ₂ O ₃	9.47	11.97	11.05	12.10	12.71	12.45	0.33	12.54	13.67	11.57	9.08	11.37	9.11
MnO	0.91	0.56	0.19	0.63	0.50	0.45	0.16	0.02		0.02	0.15	0.40	0.22
MgO	0.56	0.07	0.02	0.11	0.11	0.02	0.00	0.00	0.00	0.22	0.02	0.00	0.05
CaO	23.08	22.56	23.21	23.06	22.55	22.61	24.05	12.97	12.00	13.88	22.93	22.12	23.26
Na ₂ O	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	0.00
K ₂ O	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.04	0.00
TiO ₂	0.11	0.11	0.03	0.09	0.00	0.01	0.06	0.12	0.24	0.47	0.00	0.00	0.00
T.R.								26.16*	25.00*	21.42*			
H ₂ O	1.91	1.88	1.88	1.90	1.89	1.87	1.93				1.90	1.88	1.90
tot.	100.11	99.63	98.76	100.48	99.90	98.65	99.81				99.17	98.69	99.00

* par différence

Si	2.95	2.97	2.97	2.98	2.99	2.98	3.008				2.99	3.00	2.99
Al	2.46	2.33	2.38	2.30	2.28	2.28	2.61				2.51	2.36	2.48
Fe	0.56	0.72	0.66	0.72	0.75	0.75	0.37				0.54	0.68	0.54
Ca	1.94	1.92	1.99	1.95	1.91	1.95	2.00				1.93	1.89	1.97
Mn	0.061	0.038	0.013	0.042	0.034	0.031	0.011				0.01	0.27	0.015

base de 13 (0,OH)

	811	812	817	818	830	Q9	Q8	S4	K4	K6	K5	K7	K8
SiO ₂	37.47	37.22	37.85	37.48	37.21	38.58	38.11	37.45	39.62	40.63	39.47	39.31	39.62
Al ₂ O ₃	25.40	25.32	24.86	25.14	24.82	31.23	27.43	30.55	35.57	35.02	35.43	35.52	34.24
Fe ₂ O ₃	11.14	10.77	11.91	11.53	11.50	4.03	6.46	8.06	0.20	0.14	0.14	0.18	0.32
MnO	0.18	0.35	0.52	0.38	1.16	0.14	0.06	0.69	0.64	0.45	0.35	0.43	0.40
MgO	0.05	0.04	0.10	0.12	0.01	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	23.18	22.50	22.79	23.18	21.25	23.72	24.11	22.93	24.37	23.85	24.69	24.43	24.31
Na ₂ O		0.00	0.10	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.72	0.00	0.90	0.32
K ₂ O		0.00	0.05	0.00	0.11	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	0.09	0.00	0.00	0.00	0.26	0.07	1.42	0.00	0.07	0.04	0.00	0.05	0.00
H ₂ O	1.89	1.87	1.89	1.89	1.86	1.95	1.92	1.96	1.90	2.03	2.02	2.02	2.00
tot.	99.40	98.07	100.07	99.72	98.66	99.72	99.56	101.67	102.37	102.02	102.10	101.94	101.21
Si	2.97	2.98	2.99	2.97	2.99	2.97	2.98	2.87	2.93	3.00	2.93	2.92	2.97
Al	2.38	2.39	2.32	2.35	2.35	2.83	2.53	2.76	3.10	3.05	3.10	3.11	3.00
Fe	0.57	0.65	0.71	0.69	0.70	0.23	0.38	0.47	0.011	0.008	0.008	0.01	0.018
Ca	1.97	1.93	1.93	1.97	1.83	1.95	2.018	1.88	1.93	1.89	1.96	1.95	1.96
Mn	0.006	0.005	0.012	0.014	0.001	0.009	0.004	0.045	0.04	0.028	0.022	0.027	0.025

N°	Analyses	Paraquénose	Dénomination	Granite à	Remarques
CS3141	Analyse totale Mu 05-09 Bi 03,07,010,P1,P3 Cord 01,02,04,P2	Qtz,plagio,musc,bio,Ksp. cordiérite	cornéenne pélitique tachetée	30 m.	métasomatisée
CS3114	An. tot.	Qtz,plagio,musc,bio,Ksp. cordiérite	idem	30 m.	idem
CS3153		Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	90 m.	
CS3159	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	idem	90 m.	
CS3105		Qtz,plagio,musc,bio.	cornéenne pélitique	175 m.	
CS3146	An. tot. Bi P65-63 Mu P63-64,P69	Qtz,plagio,musc,bio.	cornéenne	200 m.	
FJS164		Qtz,plagio,musc,bio.	cornéenne	500 m.	
SB7901	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	700 m.	q.q. grands plagio détritiques au contact d'un lit calcaireux formation de cpx et Ksp. avec apport de K ₂ O.
SB7902	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	idem	id	
SB7903	An. tot.	Qtz,plagio,musc,bio.	micaschiste à biotite	750 m.	
SB7904	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl. + calcite, Cpx,Ksp	micaschiste à chlorite		
SB7907	An. tot. Mu P7,P9,P13,P17 Chl P8,P14,P18 Plagio P12 Tourmaline P10-11	Qtz,plagio,musc,chl. Bio.	micaschiste à biotite	900m.	
SB7908	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	900m.	
SB7911		Qtz,plagio,(musc-chl), Amp,cpx,Ksp	skarnoïde	1100m.	
SB7912	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	1000m.	
C7909	An. tot.	(qtz,plagio),musc, chl,andal,bio,cord.	micaschiste à andalousite	1100m.	
SB7913	An. tot. Mu P55 Chl P57-58	Qtz,plagio,musc,chl.	idem		
SB7920	An. tot.	idem	idem	1500m.	
C33204		Qtz,musc,chl,bio,cor. andal,(plagio)	micaschiste à andalousite	250m.	
C33214		idem	idem	50m.	
C33202		Qtz,plagio,musc,chl. bio,cord.	schiste tacheté	80m.	
C33205		Qtz,plagio,musc,bio.	cornéenne	100m.	
C33215		idem	idem	50m.	
C3A7902	An. tot.	Qtz,plagio,musc,bio,chl.	micaschiste à biotite	1350m.	mélange de schiste à chlorite et de gneiss à silicates.
C3A7903	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	1400m.	
C3A7904	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl,cpx.	GASC	1400m.	
C3A7906	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl,bio.	micaschiste à biotite	1500m.	
C3A7907	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl.	micaschiste à chlorite	1600m.	
C3A7909	An. tot.	Qtz,plagio,musc,chl. bio?	roche d'origine volca- no-sédimentaire	1650m.	
C3A7910	An. tot.				
LP7909		Qtz,plagio,musc,chl,bio	micaschiste à biotite	625m.	
LP7912			idem	750m.	
LP7914		Qtz,plagio,musc,bio.	idem	800m.	
LP3209		Qtz,plagio,musc,bio,cord.	cornéenne tachetée	-50m.	
LP3210					
LP3211					
SL3201		Qtz,plagio,musc,bio,cord	cornéenne tachetée	-200m.	
SL3202		idem	idem		
SL3204		(qtz,plagio),musc,bio. cord,andal.	micaschiste à andalousite	-50m.	

distance apparente

Tableau 2.3 : Description des micaschistes et cornéennes pélitiques.
CB site de Costabonne (France), SB et CBA sud de Costabonne
(Espagne), LP La Preste et SL zone du granite de Saint Laurent
(voir situation des échantillons aux cartes 1 et 2).

Ech. n°	Z0	Z1	Z2	Z3	Z3'	Z4	Veine
CB7949 FJ8112	①① chl bi mu pl qtz ilm	③ bi Ksp ab qtz sph ou --- bi (Ksp) pl (qtz) sph	⑨ am - pl qtz sph				am - - +qtz -
CB8027 CB8055		③ bi Ksp ab qtz sph ou --- bi (Ksp) pl(45) (qtz) sph	④ am Ksp ab qtz sph am (Ksp) pl(45) (qtz) sph	⑭ cpx - pl(45) qtz sph	⑭ cpx - pl(55) qtz sph		cpx - - qtz -
CB8110		⑧ bi - pl qtz sph ou --- bi - pl qtz sph	⑨ am - pl qtz sph am - pl qtz sph	⑩ cpx - pl qtz sph			am - - - - cpx - - - -
CB8138		③ bi Ksp ab qtz sph	④ am Ksp ab qtz sph ou --- am - pl qtz sph	⑭ cpx Ksp ab qtz sph cpx - pl(45-65) qtz sph			- - pl(80) qtz -
CB8170	① bi mu ab qtz ilm	③ bi Ksp ab qtz sph	④ am Ksp ab qtz sph	⑥ cpx Ksp ab qtz sph			⑦ - gro (ab)? (qtz) -
CB7980			④ am Ksp ab qtz sph	⑭ cpx - pl qtz sph	⑮ cpx - gro qtz sph		- - gro qtz -

Tableau 3.1 : Résumé des zonations observées autour des veines de skarnoïdes.
(voir situation des échantillons aux cartes 2 et 3).

site	cubique	octaédrique			tétraédrique		
	12	8	8			4	
Cation	A	M(4)	M(1)	M(2)	M(3)	T(1)	T(2)
Si						_____	
Al			_____	_____	_____	_____	_____
Fe			_____	_____	_____		
Ti			_____	_____	_____		
Fe		_____	_____	_____	_____		
Mn		_____	_____	_____	_____		
Mg		_____	_____	_____	_____		
Li	—	_____	_____	_____	_____		
Ca		_____					
Na	—	_____					
K	—						

(D'après F.C. Hawthorné, 1982)

Tableau 4.1 : Répartition des ions en substitution dans les amphiboles suivant les divers sites d'occupation possibles.

<u>Biotites</u>		(base de 24(O,OH).)													
	A1	A2	A5	A21	A22	A23	H5	I8	I9	I10	J1	J3	J13	J14	
Na ₂ O	0.02	0.01	0.05	0.16	0.00	0.05	0.39	0.15	0.16	0.20	0.00	0.05	0.00	0.20	
K ₂ O	10.48	10.52	10.67	10.71	10.83	10.55	9.85	9.70	9.96	9.81	10.10	9.88	9.80	9.93	
FeO	13.83	13.20	13.42	7.15	7.06	7.85	15.05	18.27	17.63	17.98	15.04	16.10	14.84	16.14	
SiO ₂	38.15	38.27	37.74	39.64	40.00	39.32	38.04	34.99	35.11	35.15	37.51	36.84	37.95	38.35	
MgO	15.47	15.94	15.54	20.36	20.24	19.74	15.32	12.21	12.61	11.93	14.68	14.45	15.00	14.42	
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.16	0.01	0.06	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	
MnO	0.21	0.26	0.24	0.54	0.39	0.64	0.43	0.88	0.93	0.75	0.10	0.13	0.10	0.18	
Al ₂ O ₃	15.43	14.96	15.42	15.44	15.26	15.35	14.11	16.48	16.23	16.43	15.13	15.75	15.70	15.76	
TiO ₂	1.92	2.10	2.17	0.76	1.21	0.85	2.11	2.90	2.96	3.01	1.42	1.66	1.85	1.79	
H ₂ O	4.03	4.03	4.02	4.13	4.17	4.10	4.00	3.92	3.93	3.92	3.95	3.96	4.02	4.06	
tot.	99.55	99.36	99.27	98.88	99.16	98.46	99.47	99.51	99.59	99.24	98.00	98.84	99.28	100.84	
Si	5.67	5.69	5.63	5.76	5.75	5.75	5.70	5.34	5.35	5.38	5.69	5.57	5.65	5.66	
Al	2.33	2.31	2.37	2.24	2.25	2.25	2.30	2.66	2.65	2.62	2.31	2.43	2.35	2.34	
Al	0.37	0.31	0.34	0.40	0.34	0.40	0.19	0.31	0.27	0.34	0.40	0.38	0.41	0.40	
Ti	0.22	0.23	0.24	0.08	0.13	0.09	0.24	0.33	0.34	0.35	0.16	0.19	0.21	0.20	
Fe	1.72	1.64	1.67	0.87	0.85	0.96	1.89	2.33	2.25	2.30	1.91	2.04	1.85	1.99	
Mn	0.03	0.03	0.03	0.07	0.05	0.08	0.05	0.11	0.12	0.10	0.01	0.02	0.01	0.02	
Mg	3.43	3.53	3.46	4.41	4.34	4.31	3.42	2.78	2.87	2.72	3.32	3.26	3.33	3.17	
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Na	0.01	0.00	0.01	0.05	0.00	0.01	0.11	0.04	0.05	0.07	0.01	0.02	0.00	0.06	
K	1.99	2.00	2.03	1.98	1.99	1.97	1.89	1.89	1.94	1.91	1.96	1.91	1.86	1.87	
FM	0.34	0.32	0.33	0.18	0.17	0.19	0.36	0.47	0.45	0.47	0.37	0.39	0.36	0.39	

Tableau 4.2 : Analyses par microsonde électronique (CAMST-UCL) des biotites.
Formule structurale calculée sur 24 O,OH.

Biotites (suite)

	03	07	P1	P3	P40	P65	P67	P68	P70	P71	Q1	Q2	Q11
Na ₂ O	0.13	0.13	0.15	0.35	0.08	0.13	0.15	0.01	0.41	0.12	0.14	0.27	0.05
K ₂ O	9.44	9.78	9.52	9.86	9.98	9.38	10.00	9.99	10.12	10.05	10.04	9.85	9.62
FeO	18.72	18.32	18.35	18.65	19.90	17.28	16.36	21.17	19.35	19.01	15.47	15.56	15.73
SiO ₂	34.53	35.33	35.63	35.91	36.98	34.18	36.06	34.51	33.19	33.43	34.77	34.84	36.55
MgO	8.65	8.35	9.05	8.49	11.19	10.40	11.14	8.18	6.96	7.10	11.64	11.58	12.40
CaO	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.08	0.08	0.00	0.11	0.02	0.03	0.04	0.38
MnO	0.11	0.12	0.12	0.14	0.19	0.20	0.21	0.12	0.19	0.17	0.30	0.22	0.23
Al ₂ O ₃	20.02	20.22	19.64	20.32	14.74	20.03	19.15	20.00	23.04	23.38	20.33	19.88	17.20
TiO ₂	3.07	3.65	2.87	3.23	2.33	2.56	2.12	2.22	2.42	2.52	2.20	2.34	2.38
H ₂ O	3.92	3.98	3.96	4.02	3.91	3.92	3.99	3.93	3.93	3.95	3.98	3.96	3.96
tot.	98.58	99.87	99.30	100.98	99.29	98.16	99.54	100.13	99.72	99.75	98.90	98.53	98.53
Si	5.28	5.32	5.39	5.35	5.67	5.22	5.41	5.27	5.05	5.07	5.24	5.27	5.32
Al	2.72	2.68	2.61	2.65	2.33	2.78	2.59	2.73	2.95	2.93	2.76	2.73	2.68
Al	0.89	0.91	0.89	0.92	0.23	0.83	0.80	0.87	1.18	1.25	0.85	0.81	0.38
Ti	0.35	0.41	0.33	0.36	0.27	0.29	0.24	0.26	0.28	0.29	0.25	0.27	0.27
Fe	2.39	2.31	2.32	2.32	2.55	2.21	2.05	2.70	2.46	2.41	1.95	1.97	1.99
Mn	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.03
Mg	1.97	1.87	2.04	1.89	2.56	2.37	2.55	1.86	1.58	1.61	2.62	2.61	2.79
Ca	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.06
Na	0.04	0.04	0.04	0.10	0.02	0.04	0.04	0.00	0.12	0.03	0.04	0.08	0.02
K	1.84	1.88	1.84	1.87	1.95	1.83	1.91	1.94	1.97	1.94	1.93	1.90	1.86
FM	0.55	0.55	0.53	0.55	0.50	0.49	0.45	0.59	0.61	0.60	0.43	0.43	0.42

Amphiboles

	A17	A19	A41	A45	A55	D1	O2	O7	O8	G3	G6	H1
SiO ₂	50.97	53.70	53.78	54.48	53.44	47.98	49.05	48.91	48.98	43.64	44.70	43.67
TiO ₂	0.21	0.15	0.00	0.06	0.07	0.42	0.24	0.18	0.41	0.27	0.38	0.52
Al ₂ O ₃	4.80	2.04	2.25	1.28	2.17	6.52	5.68	5.23	5.75	9.01	8.48	9.66
Fe ₂ O ₃ ^h	2.91	1.72	0.96	0.00	2.04	3.52	4.30	4.06	3.50	5.99	6.35	5.52
FeO	8.72	8.50	8.10	8.16	7.37	10.42	8.85	9.81	10.38	15.08	10.49	11.85
MnO	0.42	0.48	0.18	0.09	0.21	0.39	0.35	0.37	0.39	1.78	0.68	0.65
MgO	15.51	16.89	17.65	18.33	17.68	13.84	15.01	14.17	14.19	8.56	11.91	11.23
CaO	12.25	12.52	12.71	12.96	12.60	12.33	12.48	12.31	12.38	11.85	11.84	12.03
Na ₂ O	0.63	0.24	0.38	0.29	0.32	0.72	0.63	0.52	0.70	1.53	1.27	1.41
K ₂ O	0.38	0.12	0.27	0.11	0.23	0.86	0.72	0.66	0.78	0.70	0.82	1.06
H ₂ O	2.07	2.08	2.09	2.08	2.08	2.04	2.06	2.03	2.05	1.98	2.00	2.00
tot.	98.87	98.44	98.47	97.84	98.21	99.03	99.37	98.42	99.60	100.39	98.92	99.59
Si	7.38	7.74	7.72	7.84	7.69	7.07	7.15	7.22	7.16	6.61	6.69	6.54
Al	0.62	0.26	0.28	0.16	0.31	0.94	0.85	0.78	0.84	1.39	1.31	1.46
Al	0.20	0.09	0.11	0.06	0.06	0.20	0.12	0.13	0.15	0.22	0.19	0.25
Ti	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.05	0.03	0.02	0.05	0.03	0.04	0.06
Fe ⁺⁺⁺	0.32	0.19	0.10	0.00	0.22	0.39	0.47	0.45	0.38	0.68	0.71	0.62
Fe ⁺⁺	1.06	1.03	0.97	0.98	0.89	1.28	1.08	1.21	1.27	1.91	1.31	1.49
Mn	0.05	0.06	0.02	0.01	0.03	0.05	0.04	0.05	0.05	0.23	0.09	0.08
Mg	3.35	3.63	3.78	3.93	3.79	3.04	3.26	3.12	3.09	1.93	2.66	2.51
Ca	1.90	1.93	1.96	2.00	1.94	1.95	1.95	1.95	1.94	1.92	1.90	1.93
Na	0.18	0.07	0.11	0.08	0.09	0.21	0.18	0.15	0.20	0.45	0.37	0.41
K	0.07	0.02	0.05	0.02	0.04	0.16	0.13	0.12	0.15	0.14	0.16	0.20
FM ^h	0.30	0.26	0.23	0.20	0.23	0.36	0.33	0.35	0.36	0.59	0.44	0.47
Fe ⁺⁺⁺ /Fe ⁺⁺ +Fe ⁺⁺⁺	0.23	0.15	0.10	0.00	0.20	0.23	0.30	0.27	0.23	0.26	0.35	0.30

* Calculé

base de 24(O,OH).

	H2	H3	I1	I3	I6	J12	J15	J16	P37	P39	P41	P79
SiO ₂	43.73	43.48	42.38	44.17	42.04	50.75	49.34	50.97	50.28	47.48	50.76	43.05
TiO ₂	0.59	0.65	0.71	0.69	0.96	0.34	0.39	0.28	0.37	0.84	0.07	0.72
Al ₂ O ₃	9.86	9.90	10.96	9.61	10.33	5.30	5.58	5.06	4.35	7.01	4.11	6.58
Fe ₂ O ₃ ^h	3.49	5.39	6.87	5.78	6.27	4.50	3.74	4.86	1.67	3.24	0.73	1.54
FeO	12.65	11.93	11.46	11.40	11.68	9.00	10.08	8.50	15.12	14.85	15.48	30.30
MnO	0.56	0.71	0.73	0.80	0.86	0.25	0.16	0.38	0.30	0.35	0.23	0.30
MgO	10.97	10.80	10.56	11.39	10.36	15.07	14.40	15.39	12.19	11.18	12.52	1.85
CaO	12.13	11.86	11.79	11.97	11.80	12.43	12.30	12.33	12.35	12.03	12.54	11.67
Na ₂ O	0.98	1.41	1.70	1.41	1.30	0.44	0.60	0.62	0.46	0.91	0.50	1.09
K ₂ O	1.21	0.83	1.00	0.98	1.14	0.48	0.64	0.51	0.42	0.95	0.42	1.04
H ₂ O	1.98	1.99	2.01	2.02	1.97	2.10	2.05	2.10	2.03	2.03	2.03	1.87
tot.	98.15	98.95	100.16	100.22	98.71	100.66	99.28	101.00	99.54	100.88	99.39	100.04
Si	6.62	6.55	6.34	6.56	6.39	7.26	7.20	7.27	7.43	6.70	7.50	6.92
Al	1.38	1.46	1.66	1.44	1.61	0.74	0.80	0.73	0.57	1.00	0.50	1.08
Al	0.38	0.30	0.27	0.24	0.24	0.16	0.16	0.12	0.19	0.22	0.21	0.17
Ti	0.07	0.07	0.08	0.08	0.11	0.04	0.04	0.03	0.04	0.09	0.01	0.09
Fe ⁺⁺⁺	0.40	0.61	0.77	0.65	0.72	0.48	0.41	0.52	0.19	0.36	0.08	0.19
Fe ⁺⁺	1.60	1.50	1.43	1.42	1.48	1.08	1.23	1.01	1.87	1.83	1.91	4.07
Mn	0.07	0.09	0.09	0.10	0.11	0.03	0.02	0.05	0.04	0.04	0.03	0.04
Mg	2.48	2.42	2.35	2.52	2.35	3.22	3.13	3.27	2.68	2.46	2.76	0.44
Ca	1.97	1.91	1.89	1.90	1.92	1.91	1.92	1.88	1.96	1.90	1.99	2.01
Na	0.29	0.41	0.49	0.41	0.38	0.12	0.17	0.17	0.13	0.26	0.14	0.34
K	0.23	0.16	0.19	0.19	0.22	0.09	0.12	0.09	0.08	0.18	0.08	0.21
FM ^h	0.46	0.48	0.48	0.46	0.50	0.33	0.35	0.33	0.44	0.48	0.42	0.91
Fe ⁺⁺⁺ /Fe ⁺⁺ +Fe ⁺⁺⁺	0.20	0.29	0.35	0.31	0.33	0.31	0.25	0.34	0.09	0.16	0.04	0.04

Tableau 4.3 : Analyses par microsonde électronique (CAMST-UCL) des amphiboles des skarnoïdes. Formule structurale calculée sur 24 O,OH. Fe₂O₃ calculé suivant Papike et al.,1974.

Amphibole (suite)

	P80	Q13	Q14	Q15	Q16	Q31	Q32	Q33	G7	I5
SiO ₂	41.27	55.28	56.53	55.29	55.49	51.88	50.94	52.33	43.57	45.57
TiO ₂	0.73	0.00	0.06	0.01	0.03	0.12	0.16	0.09	0.48	1.12
Al ₂ O ₃	9.27	0.40	0.09	0.46	0.04	1.91	2.55	1.76	9.36	7.19
Fe ₂ O ₃ [#]	3.23	0.44	0.00	0.47	0.00	1.33	2.33	2.96	0.23	0.00
FeO	28.86	10.54	5.73	10.49	8.36	12.25	12.24	9.72	16.50	13.89
MnO	0.15	0.44	0.19	0.35	0.36	2.64	2.43	2.52	0.51	0.77
MgO	1.54	17.02	20.64	17.10	18.64	13.03	12.63	14.38	9.46	11.64
CaO	11.22	12.66	13.05	12.89	12.90	12.21	12.28	12.12	11.93	12.57
Na ₂ O	1.63	0.07	0.00	0.02	0.03	0.26	0.20	0.42	1.22	1.13
K ₂ O	1.21	0.05	0.08	0.09	0.05	0.13	0.13	0.08	1.10	0.82
H ₂ O	1.89	2.09	2.13	2.09	2.09	2.01	2.01	2.04	1.93	1.96
tot.	101.00	98.99	98.50	99.26	97.98	97.76	97.90	98.42	96.28	96.66
Si	6.56	7.95	7.97	7.93	7.97	7.74	7.62	7.70	6.79	6.98
Al	1.44	0.05	0.02	0.07	0.01	0.26	0.38	0.30	1.21	1.02
Al	0.30	0.02	0.00	0.01	0.00	0.08	0.07	0.00	0.51	0.27
Ti	0.09	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.06	0.13
Fe ⁺⁺⁺	0.39	0.05	0.00	0.05	0.00	0.15	0.26	0.33	0.03	0.00
Fe ⁺⁺	3.84	1.27	0.68	1.26	1.01	1.53	1.53	1.20	2.15	1.78
Mn	0.02	0.05	0.02	0.04	0.04	0.33	0.31	0.31	0.07	0.10
Mg	0.37	3.65	4.34	3.66	3.99	2.90	2.82	3.15	2.20	2.66
Ca	1.91	1.95	1.97	1.98	1.99	1.95	1.97	1.91	1.99	2.06
Na	0.50	0.02	0.00	0.01	0.01	0.08	0.06	0.12	0.37	0.34
K	0.25	0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.03	0.02	0.22	0.16
FM [#]	0.92	0.27	0.14	0.27	0.21	0.41	0.43	0.37	0.51	0.41
Fe ⁺⁺⁺ /Fe ⁺⁺⁺ +Fe ⁺⁺	0.09	0.04	0.00	0.04	0.00	0.09	0.15	0.22	0.01	0.00

Pyroxènes (base de 6 O.)

	A57	A59	A65	A73	A74	A27	A28	A29	A30	A34	A37	A38
Na ₂ O	0.06	0.00	0.11	0.11	0.62	0.11	0.11	0.06	0.79	0.13	0.00	0.47
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.01	0.31	0.00	0.00	0.12
FeO	8.41	8.79	4.71	6.81	6.65	8.82	5.63	3.09	5.71	6.20	4.94	6.33
SiO ₂	52.32	52.03	52.82	52.45	52.38	51.39	52.53	53.33	52.52	51.96	52.13	52.72
MgO	12.46	11.19	14.49	13.26	12.99	10.20	14.21	15.73	14.04	12.12	13.03	12.85
CaO	24.13	24.15	25.05	24.89	23.92	24.41	24.71	25.16	25.27	24.65	24.66	24.58
MnO	1.10	2.24	0.43	0.38	0.33	3.54	0.91	0.63	0.72	2.54	1.64	2.13
Al ₂ O ₃	0.12	0.13	0.39	0.14	1.41	0.10	0.42	0.44	0.41	0.77	1.56	0.15
TiO ₂	0.00	0.09	0.00	0.00	0.07	0.02	0.14	0.04	0.00	0.00	0.07	0.00
Cr ₂ O ₃	0.03	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.27	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00
tot.	98.63	98.89	98.00	98.05	98.51	98.59	98.93	98.57	99.86	98.36	98.02	99.36
Na	0.00	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.03
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Fe	0.27	0.28	0.15	0.22	0.21	0.29	0.18	0.10	0.18	0.20	0.16	0.20
Si	2.00	1.99	1.99	2.00	1.98	1.99	1.97	1.99	1.97	1.98	1.97	1.99
Mg	0.71	0.64	0.81	0.75	0.73	0.59	0.80	0.87	0.78	0.69	0.74	0.72
Ca	0.99	0.99	1.01	1.01	0.97	1.01	1.00	1.00	1.01	1.01	1.00	0.99
Mn	0.04	0.07	0.01	0.01	0.01	0.12	0.03	0.02	0.02	0.08	0.05	0.07
Al	0.01	0.01	0.02	0.01	0.06	0.00	0.02	0.02	0.02	0.03	0.07	0.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	4.00	4.00	4.00	4.01	4.01	4.01	4.01	4.01	4.05	4.00	3.99	4.03
FM	0.30	0.36	0.17	0.23	0.23	0.41	0.21	0.12	0.20	0.29	0.22	0.27
	A46	A56	816	826	836	847	011	012	E1	E2	E10	E11
Na ₂ O	0.23	0.09	0.21	0.11	0.04	0.36	0.24	0.15	0.51	0.41	0.09	0.10
K ₂ O	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.06	0.01	0.01	0.05	0.14	0.03	0.01
FeO	5.39	10.69	9.23	8.64	4.83	7.13	9.47	9.18	13.16	10.56	9.32	5.55
SiO ₂	52.92	51.32	51.12	51.76	52.96	52.20	51.05	51.21	49.73	51.67	51.62	52.05
MgO	15.03	10.48	11.04	10.69	14.27	12.00	11.82	12.13	9.30	11.82	12.23	14.87
CaO	24.63	23.81	23.65	23.81	24.86	23.90	23.59	23.82	23.38	23.35	24.56	24.51
MnO	0.26	1.30	1.16	3.06	0.54	2.50	0.73	0.72	0.47	0.33	0.44	0.39
Al ₂ O ₃	0.29	0.44	1.38	0.15	0.66	0.36	1.70	1.22	2.11	0.46	0.48	0.91
TiO ₂	0.00	0.00	0.08	0.00	0.04	0.00	0.10	0.07	0.42	0.09	0.12	0.17
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.01	0.25	0.07
tot.	98.79	98.15	98.05	98.22	98.21	98.51	98.75	98.56	99.13	98.84	99.14	98.62
Na	0.02	0.01	0.02	0.01	0.00	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03	0.01	0.01
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Fe	0.17	0.35	0.30	0.28	0.15	0.23	0.30	0.29	0.43	0.34	0.30	0.17
Si	1.98	1.99	1.97	2.00	1.99	1.99	1.95	1.96	1.93	1.98	1.97	1.96
Mg	0.84	0.61	0.63	0.62	0.80	0.68	0.67	0.69	0.54	0.68	0.69	0.83
Ca	0.99	0.99	0.98	0.99	1.00	0.98	0.97	0.98	0.97	0.96	1.00	0.99
Mn	0.01	0.04	0.04	0.10	0.01	0.08	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Al	0.01	0.02	0.06	0.00	0.03	0.02	0.08	0.06	0.10	0.02	0.02	0.04
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
tot.	4.02	4.00	4.00	4.00	3.99	4.01	4.02	4.02	4.03	4.02	4.02	4.02
FM	0.17	0.39	0.35	0.38	0.17	0.31	0.33	0.31	0.45	0.34	0.31	0.18

Tableau 4.4 : Analyses par microsonde électronique (CAIST-UCL) des pyroxènes des skarnoïdes. Formule structurale calculée sur 6 O.

	P21	P22	P23	P24	P30	P32	P33	P77	P78	P82	Q34	F9
Na ₂ O	0.01	0.12	0.02	0.01	0.08	0.29	0.04	0.09	0.01	0.11	0.05	0.03
K ₂ O	0.00	0.02	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.00	0.00	0.08	0.01	0.05
FeO	3.88	3.99	5.07	9.16	13.27	14.08	13.17	25.01	23.14	8.07	9.56	8.29
SiO ₂	54.19	54.15	53.82	52.71	51.89	52.07	52.28	49.92	49.86	53.22	51.65	51.96
MgO	15.41	15.78	14.75	11.49	9.61	9.22	9.85	2.92	3.56	13.06	11.42	12.80
CaO	25.76	25.72	25.35	24.66	24.09	24.19	24.31	22.83	22.98	24.89	24.52	24.34
MnO	0.34	0.46	0.43	0.61	0.62	0.45	0.41	0.30	0.40	0.33	0.83	0.49
Al ₂ O ₃	0.16	0.36	0.22	0.37	0.47	0.28	0.16	0.17	0.22	0.43	0.26	0.45
TiO ₂	0.02	0.04	0.04	0.00	0.00	0.08	0.05	0.08	0.04	0.10	0.05	0.05
Cr ₂ O ₃	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.03	0.05	0.02	0.03
tot.	99.79	100.67	99.72	99.01	100.06	100.69	100.31	101.33	100.34	100.34	98.36	98.48

Na	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.12	0.12	0.16	0.29	0.43	0.45	0.42	0.83	0.77	0.25	0.31	0.26
Si	2.00	1.98	1.99	2.00	1.99	1.99	2.00	1.99	1.99	1.99	1.99	1.98
Mg	0.85	0.86	0.82	0.65	0.55	0.53	0.56	0.17	0.22	0.73	0.65	0.73
Ca	1.02	1.01	1.01	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.99	1.00	1.01	0.99
Mn	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02
Al	0.00	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	4.00	4.01	4.00	3.99	4.00	4.01	4.00	4.00	4.00	4.01	4.01	4.01
FM	0.13	0.14	0.17	0.32	0.45	0.47	0.44	0.83	0.78	0.27	0.34	0.28

	F10	F11	F12	F13	G1	G2	G4	J22	J27	J28	J29	J30
Na ₂ O	0.05	0.07	0.02	0.08	0.30	0.06	0.17	0.01	0.00	0.11	0.26	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00
FeO	8.61	8.18	9.38	9.14	11.31	10.51	11.11	10.10	10.30	9.34	10.30	9.20
SiO ₂	52.04	51.86	51.49	51.06	50.71	51.50	51.09	52.57	52.56	52.79	52.56	52.84
MgO	13.06	12.95	11.93	12.52	11.08	11.68	11.39	11.96	12.36	12.89	12.04	12.84
CaO	24.61	24.69	24.31	24.53	23.70	24.37	23.86	23.42	22.19	23.40	23.23	23.30
MnO	0.64	0.67	0.89	0.75	0.81	1.32	0.62	0.60	0.51	0.52	0.60	0.71
Al ₂ O ₃	0.28	0.25	0.29	0.39	0.70	0.31	0.52	0.29	0.38	0.36	0.39	0.32
TiO ₂	0.03	0.02	0.03	0.04	0.00	0.07	0.12	0.03	0.08	0.07	0.07	0.03
Cr ₂ O ₃	0.00	0.05	0.00	0.02	0.00	0.00	0.26	0.03	0.00	0.04	0.00	0.01
tot.	99.32	98.76	98.35	98.53	98.65	99.82	99.15	99.04	98.39	99.51	99.46	99.24

Na	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.27	0.26	0.30	0.29	0.37	0.34	0.36	0.32	0.33	0.29	0.33	0.29
Si	1.97	1.98	1.98	1.96	1.96	1.97	1.96	2.00	2.01	1.99	1.99	2.00
Mg	0.74	0.74	0.68	0.72	0.64	0.66	0.65	0.68	0.70	0.72	0.68	0.72
Ca	1.00	1.01	1.00	1.01	0.98	1.00	0.98	0.96	0.91	0.94	0.94	0.94
Mn	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Al	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	4.02	4.02	4.01	4.03	4.03	4.03	4.02	3.99	3.98	4.00	4.00	3.99
FM	0.28	0.28	0.33	0.31	0.38	0.36	0.37	0.33	0.33	0.30	0.34	0.30

Grenats

	A60	A61	A62	A70	A71	A72	A75	83	84	85	88	815	814	822	825
FeO	0.88	5.20	2.40	3.24	2.54	2.48	0.45	2.25	2.49	2.39	2.76	1.74	2.14	1.74	1.52
Fe ₂ O ₃ ^u	15.89	5.26	9.34	2.40	2.16	1.97	3.92	1.93	1.33	2.43	1.89	1.66	1.81	8.65	9.43
SiO ₂	36.65	37.29	37.20	37.37	37.56	37.30	37.41	37.39	37.42	37.49	37.81	37.30	36.92	36.63	36.58
MgO	0.01	0.15	0.06	0.02	0.06	0.02	0.07	0.04	0.11	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05
CaO	33.66	24.10	30.16	27.15	30.24	29.40	31.86	31.49	28.47	30.87	28.89	30.79	31.24	32.57	33.09
MnO	1.21	9.10	4.54	8.07	5.71	6.69	4.50	4.19	7.64	5.25	6.92	5.27	4.50	2.46	2.03
Al ₂ O ₃	10.62	17.70	15.11	19.74	20.16	20.14	19.85	20.02	20.52	19.94	20.35	20.27	20.02	15.64	15.09
TiO ₂	0.47	0.42	0.42	0.37	0.38	0.49	0.63	0.63	0.48	0.49	0.36	0.37	0.53	0.12	0.18
tot.	99.41	99.24	99.22	98.39	98.79	98.60	98.57	97.96	98.47	99.12	99.02	97.42	97.18	97.81	98.04
Si	5.92	5.94	5.93	5.92	5.88	5.87	5.84	5.88	5.89	5.85	5.91	5.90	5.86	5.89	5.88
Al	0.02	0.01	0.02	0.04	0.08	0.07	0.08	0.05	0.05	0.09	0.05	0.06	0.08	0.10	0.10
Ti	0.06	0.05	0.05	0.04	0.04	0.06	0.08	0.07	0.06	0.06	0.04	0.04	0.06	0.01	0.02
Al ⁺⁺⁺	2.00	3.32	2.82	3.64	3.64	3.67	3.56	3.66	3.75	3.58	3.70	3.72	3.67	2.86	2.76
Fe ⁺⁺⁺	1.93	0.63	1.12	0.29	0.25	0.23	0.22	0.23	0.16	0.29	0.22	0.20	0.22	1.04	1.14
Mn	0.17	1.23	0.61	1.08	0.76	0.89	0.60	0.56	1.02	0.69	0.92	0.71	0.60	0.34	0.28
Mg	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Ca	5.83	4.12	5.15	4.61	5.07	4.96	5.32	5.31	4.80	5.17	4.84	5.22	5.31	5.61	5.70
Fe ⁺⁺	0.12	0.69	0.34	0.43	0.33	0.33	0.08	0.30	0.33	0.31	0.36	0.23	0.28	0.23	0.20
Al	1.94	11.47	5.27	7.00	5.40	5.30	1.00	4.83	5.34	5.08	5.91	3.74	4.60	3.80	3.31
Sp	2.72	20.33	10.09	17.75	12.31	14.51	10.00	9.11	16.60	11.29	15.02	11.52	9.80	5.43	4.48
Gr	46.72	51.19	55.97	67.40	75.20	73.56	78.00	79.15	72.95	75.20	72.80	79.21	76.36	65.14	63.90
Ad	48.53	16.43	28.44	7.68	6.86	6.54	11.00	6.69	4.69	7.82	6.08	5.47	6.16	25.63	28.00
				0.00	0.00	0.00									

^u calculé

base de 24 O

Tableau 4.5 : Analyses par microsonde électronique (CAMST-UCL) des grenats des skarnoïdes. Formule structurale calculée sur 24 O.

Fe₂O₃ calculé, Al almandin, Sp spessartite, Gr grossulaire, Ad andradite.

Grenats (suite)

	837	838	839	C93	C94	C95	P44	P45	P46	P47	P48	P49	P54	S9	S14
FeO	2.70	4.53	1.89	2.31	1.47	1.59	2.41	2.03	1.69	1.96	2.16	2.51	2.26	14.74	13.99
Fe ₂ O ₃ *	3.43	3.20	8.38	3.36	5.52	6.75	11.37	7.89	5.61	7.73	7.47	6.79	12.04	2.75	3.11
SiO ₂	36.58	37.37	37.43	37.45	36.91	36.78	38.10	38.98	39.08	38.29	38.89	38.73	38.12	36.74	36.39
MgO	0.09	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.49	0.43
CaO	24.74	23.46	32.24	30.18	33.59	32.47	34.30	35.46	36.05	35.29	35.30	35.08	34.47	21.31	21.90
MnO	10.50	10.62	2.85	4.68	3.40	2.65	0.39	0.16	0.24	0.16	0.20	0.17	0.26	4.73	4.51
Al ₂ O ₃	18.67	18.98	16.03	18.96	17.54	16.55	14.21	17.06	18.65	16.02	17.17	17.76	14.02	19.74	21.90
TiO ₂	0.27	0.38	0.02	0.48	1.16	0.65	0.57	0.32	0.44	1.71	0.51	0.22	0.20	0.28	0.20
tot.	96.98	98.57	98.84	97.44	99.91	97.47	101.36	101.92	101.96	101.24	101.74	101.28	101.41	100.97	100.23
Si	5.92	5.96	5.93	5.94	5.77	5.89	5.93	5.95	5.92	5.90	5.94	5.93	5.94	5.80	5.78
Al	0.05	0.00	0.07	0.00	0.09	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.00	0.04	0.04	0.17	0.20
Ti	0.03	0.05	0.00	0.06	0.14	0.08	0.07	0.04	0.05	0.20	0.06	0.03	0.02	0.03	0.02
Al ⁺⁺⁺	3.51	3.57	2.92	3.55	3.14	3.09	2.61	3.06	3.30	2.91	3.09	3.16	2.54	3.50	3.44
Fe ⁺⁺⁺	0.42	0.38	1.00	0.40	0.65	0.81	1.33	0.91	0.64	0.90	0.86	0.78	1.41	0.31	0.37
Mn	1.44	1.44	0.38	0.63	0.45	0.36	0.05	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.63	0.61
Mg	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.10
Ca ⁺⁺	4.29	4.01	5.48	5.13	5.62	5.57	5.72	5.79	5.85	5.82	5.77	5.76	5.76	3.60	3.73
Fe ⁺⁺	0.37	0.60	0.25	0.31	0.19	0.21	0.31	0.26	0.21	0.25	0.28	0.32	0.29	1.95	1.86
Al	5.99	10.02	4.10	5.09	3.04	3.48	5.20	4.27	3.53	4.22	4.57	5.28	4.85	30.99	29.60
Sp	23.61	23.82	6.27	10.42	7.19	5.89	0.86	0.34	0.51	0.35	0.43	0.37	0.57	10.07	9.66
Gr	59.29	55.67	64.59	73.59	74.38	69.37	59.90	72.40	79.40	69.89	72.80	74.65	59.34	48.70	49.90
Ad	10.75	10.26	24.57	10.84	17.15	21.13	34.05	22.99	16.56	25.45	22.19	19.66	35.22	8.26	9.23
														0.14	0.22

Feldspaths

	A6	A9	A10	A24	A26	A33	A35	A39	81	82	03
Na ₂ O	0.42	0.58	1.00	7.82	8.02	6.55	7.26	0.56	0.32	0.22	6.38
K ₂ O	16.90	0.30	11.55	0.15	0.16	0.06	0.13	16.73	17.26	17.03	0.15
FeO	0.09	0.70	1.19	0.01	0.00	0.00	0.07	0.05	0.07	0.00	0.09
SiO ₂	62.72	36.33	47.93	59.83	60.13	56.93	58.88	63.13	63.10	63.19	54.89
MgO	0.03	0.00	1.14	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
CaO	0.00	36.06	0.20	6.05	5.93	8.55	6.99	0.00	0.00	0.04	8.58
MnO	0.15	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.02
Al ₂ O ₃	18.91	22.57	36.60	25.20	24.95	27.34	25.70	18.56	18.53	18.40	27.41
TiO ₂	0.00	0.25	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Cr ₂ O ₃	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	99.24	96.83	99.74	99.06	99.21	99.45	99.04	99.05	99.35	98.94	97.57
Na	0.04	0.06	0.09	0.68	0.70	0.57	0.63	0.05	0.03	0.02	0.57
K	1.01	0.02	0.69	0.01	0.01	0.00	0.01	1.00	1.03	1.02	0.01
Fe	0.00	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	2.95	1.90	2.23	2.68	2.69	2.56	2.65	2.96	2.96	2.97	2.53
Mg	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.00	2.02	0.01	0.29	0.28	0.41	0.34	0.00	0.00	0.00	0.42
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.05	1.39	2.01	1.33	1.32	1.45	1.36	1.03	1.03	1.02	1.47
Ti	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	5.06	5.43	5.15	4.99	5.00	5.00	4.99	5.05	5.06	5.04	5.02
Ab	3.65	2.81	11.47	69.44	70.33	57.88	64.76	4.87	2.70	1.92	56.86
Or	96.35	0.95	87.29	0.88	0.92	0.37	0.76	95.13	97.20	97.90	0.89
An	0.00	96.24	1.24	29.68	28.75	41.75	34.47	0.00	0.09	0.19	42.26
base de 8 0											
	04	05	09	010	013	014	015	020	021	E3	E5
Na ₂ O	7.44	6.17	7.73	6.12	7.55	5.42	6.25	3.20	5.43	0.62	9.80
K ₂ O	0.17	0.13	0.21	0.15	0.11	0.23	0.14	4.14	0.10	15.80	0.15
FeO	0.11	0.07	0.14	0.09	0.44	0.11	0.10	0.27	0.12	0.14	0.59
SiO ₂	58.59	55.30	58.91	55.87	58.23	53.27	54.84	51.44	54.20	62.10	63.23
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.14	0.00	0.17	0.05	0.00	0.60
CaO	6.75	9.52	6.50	9.19	6.64	10.56	8.90	5.40	9.75	0.01	3.54
MnO	0.00	0.03	0.02	0.00	0.01	0.06	0.05	0.03	0.06	0.02	0.00
Al ₂ O ₃	25.71	28.37	25.55	27.88	24.11	29.52	28.48	31.79	28.89	18.81	20.86
TiO ₂	0.04	0.05	0.05	0.04	0.14	0.07	0.04	0.04	0.03	0.01	0.08
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.05	0.17	0.03	0.00	0.03	0.00	0.02	0.05
tot.	98.81	99.65	99.10	99.40	97.71	99.42	98.78	96.50	98.64	97.53	98.91
Na	0.65	0.54	0.67	0.54	0.67	0.48	0.55	0.29	0.48	0.06	0.85
K	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.25	0.01	0.96	0.01
Fe	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02
Si	2.64	2.50	2.65	2.52	2.66	2.42	2.49	2.40	2.47	2.95	2.84
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04
Ca	0.33	0.46	0.31	0.44	0.33	0.51	0.43	0.27	0.48	0.00	0.17
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.37	1.51	1.36	1.48	1.30	1.58	1.53	1.75	1.55	1.05	1.10
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	5.00	5.02	5.01	5.00	5.02	5.03	5.02	4.99	5.00	5.03	5.04
Ab	65.37	53.56	67.46	54.17	66.88	47.51	55.50	35.91	49.91	5.66	82.67
Or	0.07	0.77	1.20	0.87	0.91	1.35	0.79	30.57	0.60	94.28	0.94
An	33.07	45.68	31.35	44.96	32.51	51.14	43.71	33.52	49.49	0.06	16.49

Tableau 4.6 : Analyses par microsonde électronique (CAMST-UCL) des feldspaths.

Ab albite, Or K-feldspath, An anorthite.

Feldspaths (suite)

	J17	J18	J19	J20	J23	J24	J25	J26	P12	P25	P27	P34
Na ₂ O	10.10	5.79	6.30	6.99	4.18	3.43	7.79	5.84	11.35	1.40	2.11	11.93
K ₂ O	0.00	7.10	1.22	2.90	0.18	7.38	0.15	1.49	0.13	1.66	0.42	0.38
FeO	0.08	0.07	0.13	0.94	0.20	0.22	0.12	0.05	0.19	0.12	0.04	0.33
SiO ₂	62.41	66.83	56.41	58.08	52.12	52.06	70.98	77.46	68.06	46.46	48.01	67.50
MgO	0.09	0.07	0.00	0.69	0.00	0.01	0.00	0.04	0.11	0.00	0.06	0.06
CaO	0.32	0.06	7.61	2.71	12.70	0.58	0.95	0.80	0.54	16.55	16.45	1.20
MnO	0.07	0.00	0.00	0.07	0.01	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.05
Al ₂ O ₃	20.28	20.12	26.33	25.55	31.85	33.82	14.58	15.64	20.08	30.98	32.27	20.72
TiO ₂	0.05	0.03	0.04	0.05	0.00	0.00	0.03	0.02	0.03	0.00	0.03	0.05
Cr ₂ O ₃	0.00	0.02	0.08	0.01	0.00	0.05	0.01	0.07	0.03	0.00	0.03	0.13
tot.	93.40	100.08	98.14	97.99	101.24	97.58	94.61	101.43	100.52	97.17	99.42	102.35
Na	0.91	0.50	0.56	0.62	0.36	0.31	0.68	0.48	0.96	0.13	0.19	1.00
K	0.00	0.40	0.07	0.17	0.01	0.44	0.01	0.08	0.01	0.10	0.02	0.02
Fe	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01
Si	2.92	2.98	2.58	2.66	2.34	2.41	3.22	3.26	2.96	2.21	2.22	2.91
Mg	0.01	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ca	0.02	0.00	0.37	0.13	0.61	0.03	0.05	0.04	0.03	0.84	0.81	0.06
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.12	1.06	1.42	1.38	1.68	1.85	0.78	0.77	1.03	1.74	1.76	1.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	4.98	4.95	5.02	5.05	5.01	5.04	4.74	4.63	5.00	5.03	5.01	5.07
Ab	98.24	55.15	55.71	67.21	36.92	39.83	92.61	80.41	96.69	12.03	18.42	92.90
Or	0.02	44.52	7.10	18.38	1.04	56.44	1.16	13.51	0.75	9.38	2.40	1.95
An	1.74	0.33	37.19	14.40	62.04	3.73	6.23	6.08	2.56	78.59	79.18	5.15
	P38	P42	P51	P53	P72	Q6	Q7	Q10	Q12	Q17	Q18	Q19
Na ₂ O	7.42	6.59	10.93	10.48	6.64	4.30	4.49	2.90	2.42	8.38	4.90	11.08
K ₂ O	0.16	0.24	0.07	0.12	0.33	0.14	0.15	0.06	0.12	4.14	0.15	0.18
FeO	0.33	0.26	0.04	0.07	0.25	0.05	0.21	0.14	0.15	0.55	0.43	0.16
SiO ₂	59.29	58.53	67.30	67.90	57.14	52.19	53.10	48.42	47.70	64.67	86.14	66.03
MgO	0.12	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.03	0.16
CaO	7.12	7.61	0.88	0.82	8.96	12.47	11.92	15.42	16.00	0.91	0.29	0.79
MnO	0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.07	0.01
Al ₂ O ₃	25.35	25.71	20.09	20.32	27.20	29.98	29.67	32.79	32.88	19.94	8.59	19.91
TiO ₂	0.06	0.06	0.04	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.05	0.05	0.06
Cr ₂ O ₃	0.00	0.05	0.00	0.04	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.06
tot.	99.88	99.04	99.35	100.21	100.62	99.16	99.57	99.75	99.33	98.74	100.71	98.45
Na	0.64	0.58	0.93	0.88	0.58	0.38	0.40	0.26	0.22	0.73	0.39	0.96
K	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.24	0.01	0.01
Fe	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Si	2.65	2.64	2.96	2.96	2.55	2.38	2.41	2.22	2.20	2.92	3.57	2.94
Mg	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Ca	0.34	0.37	0.04	0.04	0.43	0.61	0.58	0.76	0.79	0.04	0.01	0.04
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.34	1.36	1.04	1.06	1.43	1.61	1.59	1.77	1.79	1.06	0.42	1.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	5.00	4.97	4.98	4.95	5.02	5.00	4.99	5.02	5.01	5.03	4.42	5.01
Ab	64.73	60.16	95.34	95.16	56.22	38.10	40.17	25.30	21.36	72.20	94.94	95.19
Or	0.94	1.43	0.43	0.74	1.86	0.82	0.90	0.35	0.71	23.45	1.97	1.04
An	34.33	38.41	4.23	4.10	41.92	61.08	58.93	74.35	77.93	4.35	3.09	3.77

Feldspaths (suite)

	Q20	Q21	Q22	Q23	Q24	Q25	Q26	Q27	Q28	Q29	Q30
Na ₂ O	8.24	10.66	9.44	6.98	7.22	10.02	11.01	11.00	11.57	11.03	11.22
K ₂ O	0.55	0.27	0.20	0.23	0.13	0.19	0.06	0.25	0.05	0.10	0.10
FeO	0.16	0.16	0.26	0.38	0.19	0.82	0.10	0.07	0.05	0.06	0.07
SiO ₂	68.13	65.88	65.51	58.04	58.26	65.25	66.63	66.55	67.21	66.90	65.80
MgO	0.00	0.04	0.21	0.00	0.06	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.73	1.37	1.73	7.09	7.44	2.09	0.98	0.52	0.39	0.43	0.47
MnO	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.01	0.04	0.04	0.02
Al ₂ O ₃	21.47	20.55	20.86	25.00	25.97	18.96	20.07	20.09	20.08	19.62	19.77
TiO ₂	0.03	0.09	0.07	0.04	0.02	0.10	0.03	0.01	0.03	0.06	0.01
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.01	0.06	0.04	0.00	0.00	0.05	0.00	0.02
tot.	99.32	99.02	98.29	97.77	99.40	98.50	98.88	98.51	99.46	98.24	97.47
Na	0.70	0.92	0.82	0.62	0.63	0.87	0.95	0.95	0.99	0.95	0.98
K	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01
Fe	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Si	2.97	2.92	2.92	2.65	2.62	2.92	2.95	2.96	2.96	2.98	2.96
Mg	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.03	0.07	0.08	0.35	0.36	0.10	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02
Mn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al	1.10	1.07	1.09	1.35	1.38	1.00	1.05	1.05	1.04	1.03	1.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
tot.	4.84	5.00	4.95	4.99	5.01	5.01	5.00	5.00	5.01	4.99	5.01
Ab	91.47	91.95	89.68	63.18	63.24	88.69	94.99	96.02	97.90	97.32	97.17
Or	4.05	1.52	1.24	1.35	0.74	1.10	0.32	1.45	0.29	0.59	0.58
An	4.48	6.53	9.09	35.48	36.02	10.21	4.69	2.52	1.81	2.09	2.25

+ calcage:
↓

on C811?
↓

	CB41	FJ03	FJ04	CB14	CB03	CB81	CB35	CB37	CB84	SB11	CB83	CB38	CB49	CB35	on C811? CB81	Z1	8036
	CB81	FJ81	FJ81	CB81	CB81	CB81	CB81	CB81	CB81	SB79	CB81	CB81	CB79	CB8185	CB8181	Z1	8036
	41	03	04	14	03	81	35	37	84	11	83	36	49				
SiO ₂	57.61	62.83	60.49	57.59	62.99	56.58	57.18	56.62	55.73	62.51	56.46	56.76	55.59	53.71	56.58	64.66	63.74
Al ₂ O ₃	18.09	15.11	15.69	18.05	15.18	18.10	18.46	18.81	18.73	13.19	19.25	19.37	19.40	19.05	18.10	14.53	15.12
Fe ₂ O ₃	7.81	6.13	6.06	7.98	6.28	7.64	7.93	7.64	7.92	5.73	8.77	7.93	4.75	8.34	7.64	5.34	6.19
MnO	0.08	0.04	0.05	0.06	0.07	0.06	0.06	0.05	0.05	0.10	0.04	0.04	0.11	0.07	0.06	0.06	0.07
PigO	3.42	3.52	3.41	3.43	3.10	2.91	2.80	2.90	3.08	3.29	3.31	2.98	4.19	2.94	3.21	3.37	3.68
CaO	1.28	2.25	2.22	0.64	2.70	1.23	0.75	1.14	0.90	<u>5.57</u>	1.80	1.82	3.32	2.28	1.23	2.93	3.64
Na ₂ O	0.91	2.32	1.59	0.85	1.22	2.68	0.86	0.84	1.39	0.00	2.18	1.99	2.27	3.85	3.14	2.79	2.86
K ₂ O	5.94	4.59	5.40	7.47	5.30	7.03	6.40	6.46	6.02	5.94	4.98	5.25	7.92	4.28	7.03	4.23	2.56
TiO ₂	0.92	0.87	0.84	0.82	0.85	0.84	0.84	0.90	0.87	0.67	0.88	0.88	0.98	0.87	0.84	0.83	0.85
P ₂ O ₅	0.19	0.21	0.20	0.18	0.20	0.18	0.18	0.18	0.17	0.12	0.20	0.19	0.25	0.20	0.18	0.23	0.18
P.F.	2.44	1.23	3.49	2.90	2.21	1.56	3.20	3.01	1.19	1.71	1.99	3.58	1.68	2.99	1.56	1.36	1.60
tot.	98.50	98.89	99.10	99.42	100.10	98.81	98.66	101.56	97.24	98.71	99.86	100.79	100.45	98.38	99.39	100.33	100.49

Zone sans muscovite

Tableau 5.1 : Analyses par fluorescence X (J.J.Gruffat, ENSMSE) d'échantillons de la zone sans muscovite (Z1).

	<u>Zone à Amphibole</u>				<u>Zone à Pyroxène</u>		<u>Pyroxeno-grenatite</u>		
	C879 20*	C879 18*	Z 2*	C879 97*	C879 81*	Z 3*	C879 45*	C879 46*	Z 4*
SiO ₂	56.54	56.55	57.09	60.05	58.94	57.80	39.52	43.63	41.29
Al ₂ O ₃	15.65	15.51	13.72	14.10	12.85	14.50	11.36	9.72	10.11
Fe ₂ O ₃	3.47	4.40	5.06	3.42	4.42	5.87	13.39	10.39	14.30
MnO	0.10	0.11	0.16	0.10	0.11	0.73	4.00	4.03	3.19
MgO	7.08	8.28	5.31	4.50	5.96	4.96	2.27	6.93	2.73
CaO	5.51	6.19	6.39	7.55	7.60	6.71	26.27	23.49	25.74
Na ₂ O	0.63	0.77	1.43	1.08	1.70	3.02	0.00	0.08	0.06
K ₂ O	7.56	5.92	7.34	6.62	6.18	1.37	0.00	0.02	0.18
TiO ₂	0.77	0.84	0.88	0.85	0.77	1.00	0.13	0.31	0.53
P ₂ O ₅	0.20	0.22	0.30	0.22	0.24	0.28	0.05	0.11	0.14
P.F.	1.87	1.13	1.44	1.43	1.35	2.99	0.63	1.05	0.57
tot.	99.38	99.92	99.12	99.92	100.12	99.23	97.62	99.76	98.84

* Analyses C.R.P.G. Nancy.

Tableau 5.2 : Analyses par fluorescence X (ENSMSE) d'échantillons des zones à amphibole (Z2), à pyroxène (Z3) et à grenat (Z4).

	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
SiO ₂	64.66	57.09	57.80	41.29	2895	2606	2598	2612	0	- 10	- 10	- 10
Al ₂ O ₃	14.53	13.72	14.50	10.11	383	369	384	377	0	- 4	0	- 2
Fe ₂ O ₃	0.71	1.30	1.30	11.22	12	22	22	267	0	+ 83	+ 83	+2125
FeO	4.17	3.40	4.14	2.77	156	130	156	146	0	- 17	0	- 6
MnO	0.06	0.16	0.73	3.19	2.3	6	28	171	0	+ 160	+1117	+7435
MgO	3.37	5.31	4.96	2.73	225	361	332	257	0	+ 60	+ 48	+ 14
CaO	2.93	6.39	6.71	25.74	141	312	323	1744	0	+ 121	+ 129	+1137
Na ₂ O	2.79	1.43	3.02	0.06	121	63	132	4	0	- 48	+ 9	- 97
K ₂ O	4.23	7.34	1.37	0.18	210	213	39	7	0	+ 1	- 81	- 97
TiO ₂	0.83	0.88	1.00	0.53	28	30	34	25	0	+ 7	+ 21	- 11
P ₂ O ₅	0.23	0.30	0.28	0.14	5.6	6	7	5	0	0	+ 25	- 11
P.F.	1.36	1.44	2.99	0.57								
tot.	100.33	99.12	99.23	98.84								
FM					0.41	0.27	0.36	0.36				
	pourcentage poids				millimoles / cm ³				% de gain ou de perte			

Tableau 5.3 : Bilan chimique à volume constant. Le pourcentage de gain ou de perte est exprimé par rapport à la zone sans muscovite (Z1). Analyses CRPG Nancy.

	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4	Z 1	Z 2	Z 3	Z 4
Si/Al	4.45	4.16	4.00	4.10	0	-7	-10	-8
Na/Al	0.20	0.10	0.21	0.006	0	-50	+5	-97
K/Al	0.29	0.50	0.09	0.018	0	+72	-69	-94
Mg/Al	0.23	0.40	0.34	0.27	0	+74	+48	+17
Fe ⁺⁺⁺ /Al	0.37	0.37	0.40	1.40	0	0	+8	+278
Mn/Al	0.004	0.01	0.05	0.22	0	+150	+1150	+5400
Ti/P	3.60	2.90	3.60	3.80	0	-19	0	+6
Al/Ti	17.50	15.60	14.50	19.00	0	-11	-17	+9
Ca/Al	0.20	0.47	0.46	2.55	0	+135	+130	+1175
Na/K	0.66	0.20	2.20	(0.33)	0	-68	+233	(-50)
Ca/Si	0.045	0.11	0.12	0.62	0	+144	+167	+1278
Mn/Fe	0.01	0.03	0.12	0.22	0	+200	+1100	+2100
FeO/Al	3.50	4.00	3.50	3.70	0	+14	0	+6
FeO/MgO	1.20	0.60	0.80	1.00	0	-50	-33	-0.17
Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0.05	0.10	0.09	1.11	0	+100	+80	+2120
Fe ₂ O ₃ /FeO	0.17	0.38	0.31	4.05	0	+124	+82	+2282

rapport des pourcentages en oxydes % de gain ou de perte

Tableau 5.4 : Bilan chimique par comparaison des éléments entre eux.

	C87923	31	42	43		23	31	42	43	
SiO ₂	39.54	37.46	39.78	46.58	Ti/P	3.4	3.6	3.3	2.6	3.8
Al ₂ O ₃	11.87	13.47	15.14	8.66	Si/Al	3.3	2.8	2.6	5.4	4.1
Fe ₂ O ₃	9.99	9.30	9.72	8.44	Ca/Si	0.54	0.58	0.59	0.53	0.62
MnO	1.37	1.47	1.05	2.95	Al/Ti	10.8	12.4	22.9	16.04	19.0
MgO	5.29	5.05	5.38	4.56	Ca/Ti	19.3	20.1	35.8	45.7	48.6
CaO	21.26	21.87	23.60	24.69	Si/Ti	35.9	34.4	60.3	86.25	78.0
Na ₂ O	0.59	0.00	0.13	0.00	Fe/Ti	9.1	8.5	14.7	15.63	27.0
K ₂ O	0.01	0.09	0.00	0.00	Mg/Ti	4.8	4.6	8.2	8.4	5.2
TiO ₂	1.10	1.09	0.66	0.54						
P ₂ O ₅	0.29	0.30	0.20	0.21						
P.F.	9.14	11.19	3.49	4.37						
tot.	100.45	101.29	99.17	101.00						

Tableau 5.5 : Analyses totales de grenato-pyroxénites altérées.

	GG40 +	GG42 +	C880 38	C880 52	C879 10-2	C879 17*	C879 12*	C879 16*	C879 10*
SiO ₂	44.20	36.25	41.25	43.44	39.30	42.55	46.86	47.90	46.43
Al ₂ O ₃	15.00	18.80	16.88	29.61	15.15	15.99	6.23	5.52	11.94
FeO						5.81	5.19	4.82	1.82
Fe ₂ O ₃	14.40	9.54	12.82	2.10	5.60	0.74	6.55	5.16	0.42
MnO	0.40	0.20	0.39	0.06	0.05	0.51	3.02	2.20	0.18
MgO	13.40	21.60	13.62	5.56	19.46	20.07	6.30	8.43	21.81
CaO	1.70	5.35	1.37	1.27	1.18	0.44	21.93	20.41	7.30
Na ₂ O	0.20	0.85	0.82	0.81	0.62	0.22	0.15	0.17	0.16
K ₂ O	0.80	0.20	1.48	9.50	9.42	9.47	0.66	1.57	6.00
TiO ₂	0.90	0.70	0.79	1.41	1.60	0.83	0.24	0.25	0.99
P ₂ O ₅	0.30	0.15	0.13**	0.32**	0.11**	0.22	0.05	0.06	0.25
P.F.	8.00	7.70	9.33	4.41	4.11	1.94	0.86	1.02	1.99
tot.	99.60	99.40	98.74	98.17	97.60	99.43	98.63	98.05	99.49

Analyses ENSMSE J.J. Gruffat.

* analyses C.R.P.G Nancy.

** analyses Labo Géochimie U.C.L. A.Navarre.

+ G. Guitard (1970).

Tableau 7.1 : Analyses totales des phlogopitites et chloritites.
Les analyses GG40 et GG42 proviennent de G.Guitard (1970).

Roches à magnétite-apatite

	8082	8078	80114	8189	80106	8190	8088	8129	8188	8173	8175	8176	8130
SiO ₂	9.42	3.20	7.72	5.16	3.02	11.44	4.59	17.12	30.13	19.14	30.57	49.62	37.82
Al ₂ O ₃	1.53	3.03	2.21	2.33	2.74	5.34	1.83	5.44	3.37	5.30	14.29	1.65	9.14
Fe ₂ O ₃	84.21	81.09	75.96	75.83	74.50	69.47	67.47	59.38	54.38	42.48	38.43	38.12	32.54
MnO	0.26	0.74	0.58	0.66	0.65	0.51	0.42	0.34	0.45	0.47	0.33	0.38	0.29
MgO	0.12	1.46	0.52	0.84	0.94	0.25	2.03	0.42	0.50	0.85	3.22	0.72	0.32
CaO	1.17	0.38	2.07	2.94	4.42	2.11	2.44	5.05	2.77	13.94	2.89	3.84	7.95
Na ₂ O	0.38	0.39	0.79	1.07	0.79	1.46	3.86	1.68	0.69	0.81	1.84	0.00	2.37
K ₂ O	0.03	0.59	0.11	0.17	0.50	0.68	0.41	0.57	0.70	0.16	3.00	0.03	0.76
TiO ₂	2.22	2.43	1.98	2.20	1.78	1.52	0.55	0.59	1.49	0.82	0.96	1.08	0.52
P ₂ O ₅	0.89	0.23	1.32	1.97	2.84	0.85	1.40	3.50	1.66	10.41	n.d.	2.31	4.31
P.F.	1.44	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.36	0.00	0.00	0.96	0.98	0.18	0.20
V ₂ O ₅	0.34	0.54	n.d.	0.56	0.46	0.47	n.d.	n.d.	0.38	0.21	n.d.	0.23	n.d.
tot.	102.00	94.08	93.26	93.73	92.64	94.10	87.36	94.09	96.52	95.55	96.51	97.69	91.91

Tableau 8.1 : Analyses (fluorescence X, J.J.Gruffat, ENSMSE) des roches à magnétite et apatite.

Roches à biotite-apatite transformées

	811098	811090	8090	8113	8127	8128	80102	80103	8013	8080
SiO ₂	27.50	28.46	30.96	37.38	17.23	23.03	27.91	31.81	35.60	32.18
Al ₂ O ₃	15.07	4.55	10.97	10.30	0.63	2.47	1.63	0.52	1.02	0.33
Fe ₂ O ₃	22.99	4.16	12.12	11.49	0.78	0.88	1.78	2.34	1.73	2.42
MnO	1.57	0.74	0.79	2.46	0.39	0.39	0.51	0.59	0.39	0.64
MgO	8.72	2.51	5.63	0.49	0.00	0.28	1.13	1.70	0.65	1.14
CaO	7.66	34.02	19.28	30.18	45.21	39.72	37.13	36.12	32.90	35.20
Na ₂ O	0.18	1.03	0.54	0.00	0.38	0.35	0.00	0.34	0.42	1.65
K ₂ O	1.19	0.64	3.76	0.00	0.00	0.46	0.23	0.00	0.00	0.01
TiO ₂	3.27	0.32	1.55	0.47	0.00	0.00	0.86	0.19	0.10	0.23
P ₂ O ₅ **	3.48	21.15	10.36	5.01	33.75	28.81	27.14	24.80	24.70	23.02
P.F.	8.12	1.21	1.75	0.76	0.58	0.66	0.03	0.54	0.65	2.75
tot.	99.75	98.79	97.71	98.54	98.95	97.05	98.35	98.95	98.16	102.32

analyses ENSMSE J.J.Gruffat
 ** analyses Labo. Géochimie U.C.L. A.Navarre.

Tableau 8.2 : Analyses (fluorescence X) des roches à biotite et apatite transformées en skarnoïde. L'échantillon 811098 est le plus proche de la roche saine.

Magnétite

	S1	S2	S3	S4	S21	S22	S23	S28	S29	S30	S35
MgO	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01
FeO	31.33	31.19	31.28	31.10	31.01	30.52	31.39	31.46	31.55	31.27	31.20
Fe ₂ O ₃	69.22	68.81	68.86	68.95	68.69	68.39	69.28	68.76	69.82	69.70	69.38
TiO ₂	0.14	0.16	0.14	0.10	0.12	0.12	0.16	0.29	0.00	0.01	0.00
CaO	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01	0.13	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03
Al ₂ O ₃	0.14	0.20	0.21	0.14	0.13	0.18	0.20	0.18	0.14	0.14	0.08
MnO	0.12	0.18	0.12	0.20	0.20	0.18	0.14	0.13	0.10	0.18	0.07
V ₂ O ₅	0.54	0.62	0.63	0.62	0.57	0.62	0.58	0.13	0.19	0.15	0.14
SiO ₂	0.03	0.09	0.16	0.01	0.04	0.29	0.13	0.08	0.00	0.08	0.11
ZnO	0.06	0.00	0.15	0.00	0.06	0.00	0.05	0.00	0.17	0.07	0.02
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00	0.05	0.00	0.00	0.02	0.03	0.00	0.01	0.07	0.00
tot.	101.60	101.24	101.66	101.13	100.84	100.44	102.05	101.09	102.32	101.74	101.05
Mg ⁺⁺	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Fe ⁺⁺	7.92	7.90	7.89	7.89	7.89	7.74	7.88	8.00	7.93	7.90	7.94
Fe ⁺⁺⁺	15.74	15.68	15.62	15.74	15.73	15.61	15.65	15.73	15.79	15.85	15.88
Ti	0.03	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.07	0.04	0.00	0.00
Ca	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.04	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01
Al	0.05	0.07	0.08	0.05	0.05	0.07	0.07	0.07	0.05	0.05	0.03
Mn	0.03	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.05	0.02
V	0.11	0.12	0.13	0.12	0.11	0.12	0.11	0.03	0.04	0.03	0.03
Si	0.01	0.03	0.05	0.00	0.01	0.09	0.04	0.02	0.00	0.02	0.03
Zn	0.01	0.00	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.04	0.01	0.00
Cr	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00

Tableau 8.3 : Analyses par microsonde électronique (CAMST) des magnétites
Echantillons C880113-1 et C88175.

Ilménite

	S5	S6	S7	S8	S24	S25	S31	S32	S33	S36
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.10	0.03	0.00	0.11	0.07
FeO	32.18	31.17	31.23	31.80	30.21	28.65	33.90	35.14	35.07	33.43
Fe ₂ O ₃	1.73	3.86	3.27	1.96	3.99	4.28	6.07	3.33	4.35	5.71
TiO ₂	50.85	49.88	49.64	50.76	49.64	48.65	47.52	50.44	49.21	48.48
CaO	0.04	0.01	0.12	0.00	0.05	0.12	0.02	0.00	0.07	0.04
Al ₂ O ₃	0.16	0.00	0.14	0.03	0.09	0.19	0.05	0.00	0.03	0.04
MnO	13.41	13.50	13.28	13.69	14.17	14.87	8.73	10.10	8.92	10.00
V ₂ O ₅	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SiO ₂	0.08	0.00	0.00	0.19	0.15	0.28	0.07	0.00	0.10	0.08
ZnO	0.23	0.15	0.13	0.08	0.04	0.15	0.74	0.75	0.92	0.48
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05	0.05	0.10
tot.	98.83	98.57	97.84	98.51	98.42	97.34	97.20	99.81	98.82	98.43
Ti ⁺⁺⁺	1.95	1.92	1.93	1.95	1.91	1.89	1.86	1.93	1.90	1.88
Fe ⁺⁺⁺	0.07	0.15	0.13	0.08	0.15	0.17	0.24	0.13	0.17	0.22
Al	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr ⁺⁺⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Mg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01
Mn	0.58	0.59	0.58	0.59	0.61	0.65	0.37	0.43	0.39	0.44
Fe ⁺⁺	1.37	1.34	1.35	1.36	1.29	1.24	1.48	1.49	1.50	1.44
Ca	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Zn	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.03	0.03	0.04	0.02

Tableau 8.4 : Analyses par microsonde électronique (CAMST) des ilménites.

Inclusions dans la magnétite C880113-1

	M1	M18	S18	S12	S11	S19	S10	S13	S20	S9	S14	
MgO	0.60	0.64	0.38	2.06	1.35	1.88	1.80	0.05	0.00	0.49	0.43	
FeO	18.61	23.62	29.03	40.06	45.68	36.37	42.78	3.30		14.74	13.99	
Fe ₂ O ₃	6.46	2.67	1.06						3.20	2.75	3.11	
TiO ₂	0.37	0.07	0.25	0.07	0.31	0.06	0.38	0.14	0.07	0.28	0.20	
CaO			0.03	0.04	0.46	0.00	0.05	13.44	0.00	21.32	21.90	
Al ₂ O ₃	50.32	55.03	59.06	22.04	26.40	30.57	23.90	50.40	83.95	19.74	19.43	
MnO	1.46	1.78	2.51	2.30	1.49	2.96	1.73	0.05	0.08	4.73	4.51	
V ₂ O ₅	0.00	0.00	0.13	0.09	0.26	0.15	0.24	0.09	0.60	0.14	0.22	
SiO ₂			0.03	17.83	10.31	17.46	14.88	28.30	0.01	36.74	36.39	
ZnO	22.18*	16.19*	11.31	0.39	0.70	0.00	0.51	0.12	0.07	0.00	0.04	
Cr ₂ O ₃			0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.00	
H ₂ O				9.74	9.47	10.70	9.69	4.45	15.19			
tot.	100.00	100.00	103.80	94.62	96.45	100.17	95.88	100.35	102.92	100.97	100.23	
Al	1.84	1.94	1.97	Si	3.91		1.90		Si	2.90	2.89	
Fe ⁺⁺⁺	0.15	0.06	0.02	Al	4.09		2.10		Al	0.10	0.11	
Si			0.00									
Cr			0.00	Al	3.98		1.90		Al	1.74	1.71	
Ti	0.01	0.002	0.01	Ti	0.01		0.01		Fe	0.16	0.19	
				Fe	6.81		0.19					
Mg ⁺⁺	0.03	0.03	0.02	Mn	0.56		0.00		Ca	1.00	1.87	
Fe ⁺⁺	0.48	0.59	0.69	Mg	0.63		0.00		Fe	0.98	0.93	
Zn	0.52	0.36	0.24	Ca	0.00		0.97		Mn	0.32	0.30	
Mn	0.04	0.05	0.06	Na	0.00				Mg	0.06	0.05	
Ca			0.00	K	0.00							
" Par différence				FM	0.92					Alm	30.99	29.60
										Sp	10.07	9.66
sur base de 4 0										Gr	48.70	49.90
										Ad	8.26	9.23
										(Pyr	1.85	1.61)

sur base de 12 0

Tableau 8.5 : Analyses par microsonde électronique (CAMST) des inclusions de la magnétite (éch. C880113-1).

Magnétite et ilménite associées des divers types de roches

	<u>Magnétite</u>										
	Granite			Granodiorite		Pegmatite			Tholéiite		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	0.10	0.00	<0.05	1.85	0.03	0.09	0.30	0.40	0.90	0.50	1.14
FeO	29.55	30.60	36.20	29.89	30.70	30.29	28.93	29.62	46.00	56.10	49.40
Fe ₂ O ₃	61.33	68.00	63.10	64.59	68.40	65.50	66.44	64.58	31.40	10.70	25.50
TiO ₂	5.92	0.17	7.10	2.13	0.37	2.29	1.52	2.51	17.50	28.80	21.60
CaO	0.74	0.01	0.02	0.17	0.01	0.01	0.04	0.03	0.11	0.14	
Al ₂ O ₃	0.59	0.00		0.40	0.10	0.67	0.98	0.84	2.90	1.18	2.39
MnO	0.50	0.44	0.50	0.17	0.29	0.20	0.44	0.61	0.34	0.82	0.55
V ₂ O ₅	0.05	0.05		0.24	0.06	0.23	0.18	0.09	0.73	1.18	
SiO ₂	1.14	0.34	0.10	0.95	0.32	0.42	0.51	0.69	0.10	0.09	
ZnO									0.10		
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00		0.03	0.00				0.02	0.02	
tot.	99.91	99.60	97.07	100.35	100.27	99.66	99.31	99.35	99.97	99.40	100.58

	<u>Ilménite</u>										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MgO	0.41	0.00	<0.05		0.03	0.48	0.43	0.19	1.30	0.49	0.55
FeO	36.62	18.20	41.20	40.01	34.00	36.76	31.22	32.25	40.00	43.80	40.90
Fe ₂ O ₃	10.17		5.70	7.74		9.76	15.72	15.65	9.30	4.40	8.40
TiO ₂	46.05	49.10	48.90	47.31	49.00	46.38	44.18	43.25	45.40	50.30	47.10
CaO	1.15	0.14	0.02		0.01	0.31	0.10	0.10	0.12	0.07	0.51
Al ₂ O ₃	0.68	0.06			0.11	0.94	0.55	1.25	0.15	0.02	1.21
MnO	2.48	29.60	2.70	3.16	15.20	3.60	5.63	5.60	0.44	0.50	0.50
V ₂ O ₅	0.00	0.13		0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.36	0.13	
SiO ₂	1.49	0.26	0.10		0.24	1.07	1.08	0.65	0.05	0.06	0.54
ZnO									0.04		
Cr ₂ O ₃	0.00	0.01		0.00	0.01				0.00		
tot.	99.05	97.48	100.00	98.22	98.69	99.30	98.91	98.74	99.10	99.80	99.71

(1,4) Puffer (1972); (2,5) Czamanske et al (1972); (3) Whitney et al (1976); (6-8) Puffer (1975); (9) Evans et al (1968); (10) Carmichael (1967) et (11) Prinz et al (1976).

Tableau 8.6 : Analyses de couples magnétite-ilménite de divers types de roches magmatiques.

Biotite

	I9'	I8'	I10'	Q1'	Q2'	Q3'
Na ₂ O	0.16	0.15	0.20	0.14	0.27	0.00
K ₂ O	9.96	9.70	9.81	10.05	9.85	9.44
FeO	18.13	18.00	18.07	15.47	15.88	18.51
SiO ₂	35.70	35.99	35.52	34.89	34.86	35.53
MgO	11.54	11.63	11.70	11.42	11.73	8.20
CaO	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.00
MnO	0.95	0.78	0.83	0.24	0.26	0.18
Al ₂ O ₃	16.00	16.58	15.92	20.41	19.96	20.18
TiO ₂	2.91	2.87	2.98	2.18	2.33	3.15
H ₂ O	3.93	3.95	3.91	3.97	3.98	3.96
F	0.54	2.47	0.78	0.25	0.28	0.25
Cl	0.06	0.05	0.06	0.03	0.05	0.03
tot.	99.57	102.17	99.92	99.16	99.62	99.50
O≡F,Cl	-0.22	-1.01	-0.33	-0.11	-0.12	-0.11
F/F+OH	0.07	0.30	0.09	0.03	0.03	0.03
FM	0.45	0.45	0.45	0.42	0.42	0.54
log($\frac{FH_2O}{FHF}$)	4.37	3.60	4.25	4.80	4.80	4.60

Amphiboles

	I1'	I2'	I5'	I6'	H1'	H3'	O13'	O14'	Q15'	Q16'	R38'	R39'
Na ₂ O	1.70	1.41	1.13	1.30	1.41	1.41	0.07	0.00	0.02	0.03	0.50	0.91
K ₂ O	1.00	0.98	0.82	1.14	1.06	0.83	0.05	0.08	0.09	0.05	0.42	0.95
FeO	17.67	17.26	15.28	14.27	16.83	17.32	9.88	5.40	11.68	10.43	15.85	17.22
SiO ₂	43.13	43.96	46.90	46.97	44.62	43.79	55.51	56.43	54.65	53.61	50.51	46.77
MgO	10.10	10.33	11.93	12.53	10.64	10.33	17.44	20.22	15.40	15.84	12.41	10.67
CaO	11.82	12.03	12.39	12.16	11.91	11.90	12.61	13.00	12.64	12.42	12.50	12.03
MnO	0.89	0.84	1.20	1.09	0.57	0.73	0.44	0.35	0.37	0.30	0.29	0.23
Al ₂ O ₃	10.16	9.44	7.21	6.73	8.96	9.49	0.31	0.31	0.70	2.86	3.73	6.90
TiO ₂	0.74	0.63	0.42	0.27	0.42	0.57	0.05	0.03	0.06	0.06	0.19	0.78
ZnO	0.06	0.13	0.12	0.02	0.13	0.07	0.00	0.08	0.015	0.00	0.03	0.08
H ₂ O	1.965	1.966	2.00	1.99	1.97	1.96	2.08	2.12	2.05	2.06	2.01	1.98
F	0.44	0.37	0.47	0.40	1.32	0.44	0.48	0.26	0.15	0.14	0.13	0.16
Cl	0.03	0.06	0.04	0.00	0.02	0.06	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.02
tot.	99.68	99.39	99.88	98.85	99.84	98.88	98.93	98.29	97.96	97.84	98.57	98.67
O≡F,Cl	-0.18	-0.16	-0.20	-0.17	-0.56	-0.19	-0.20	-0.01	-0.01	-0.06	-0.06	-0.07
F/F+OH	0.11	0.09	0.11	0.10	0.32	0.11	0.11	0.06	0.04	0.03	0.03	0.04
FM	0.51	0.50	0.44	0.41	0.48	0.50	0.25	0.14	0.31	0.28	0.42	0.48

Tableau 9.1 : Analyses par microsonde électronique (CAMST) des teneurs en fluor et en chlore de biotites et d'amphiboles.

Tableau 9.2

DONNEES THERMOMETRIQUES DES INCLUSIONS FLUIDES

N° lame	TH	TF	PYROXENE
CB8055	200-210		
	216		
	221		
	230		
N97	270-280		
	310-320		
	318		
	320-330		
	325		
N100	198		
	200-210		
	220		

N° lame	TH	TF	GRENATS
CB8026	195		
	204		
	208		
	215		
	350-360		

N° lame	TH	TF	QUARTZ
CB8086	183,5		
	185,9	-16	
	186,5		
	189		
	190		
	190	-14	
	190	-15	
	191		
	195		
	196		
	199		
	199		
	200		
	201		
	202		
	203		
	205		
	215		

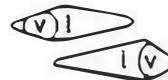
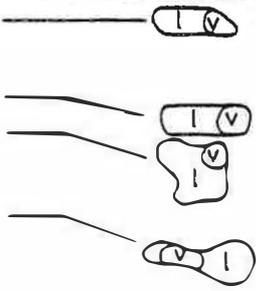


Tableau 9.2 (suite)

N° lame	TH	TF	APATITE
CB8027	187		
CB8086	160		
	160		
	182		
	185	-16	
	185	-16	
	186		
	191		
	200		
	211		
	212		
	215		
	226,4		
N109 E1	185		
	215		
	216		
N110 A1	182		
	187		
	190		
	204		
	214		
N110 A3	190		
	196		
	197		
	198	-15,3	
	195-200	-13	
	200	-13	
	200		
	213	-13,5	
	214		
	216		
	219,4	-16	
	225		
N110 C1	195		
	205		
N110 C3	195		
N106 B1	187		
N106 B2	199		
	231		

Tableau 9.2 (suite)

N° Lame	TH	TF	APATITE
CB8086 N106 B N110 A1 N109 E1 N106 B1 CB8027	250-265 260 260-280 272 285 273 250 253 258 260 283 250 275		
CB8086 N110 A1 N110 E2 N106 B2 N106 B3 CB8027	320 350 350-360 357 370 385 400 410-415 415 425 490 349 350 465-470 305 345 357 365 370 410-415 498 420 450-460 330 340 381 322 360-370 360-375 460-470		 <p>Salinité 8%</p>

	EPS*	NAS**	méta chondrite		CF5 ⁺	CF6 ⁺	G7	G4	G5	G9	R ⁺
			NAS*	AN							20
La	41.10	32.00	34.00	0.320	44.00	44.00	46.00	29.50	41.00	14.00	19.50
Cr	85.90	73.00	73.80	0.787	74.00	74.00	82.00	53.50	73.50	39.00	34.00
Pr	10.40	7.90	8.20	0.120							
Sm	7.30	5.70	6.05	0.185	6.60	6.10	6.90	6.85	6.60	4.80	4.25
Eu	1.52	1.24	1.51	0.071	1.72	1.75	1.45	1.45	1.90	1.10	0.65
Gd	6.03	5.20	5.70	0.256							
Tb	1.05	0.85	0.88	0.050	0.97	0.96	0.83	0.85	0.94	0.65	0.86
Yb	3.29	3.10	2.71	0.188	3.75	2.92	3.15	2.18	4.80	1.75	3.02
Lu	0.58	0.48	0.41	0.034	0.40	0.35	0.32	0.36	0.41	0.21	0.48

* Haskin et al, 1968.

** Haskin et Haskin, 1966.

+ fournis par R. Le Guyader.

analyses réalisées par R. Le Guyader
au labo. P. Süe, CENS. par
activation neutronique.

Tableau 9.3 : Analyses des terres rares (REE) dans les skarnoïdes.
Valeurs de normalisation suivant les chondrites, NAS
et EPS.

	CF5	CF6	G7	G4	G5	G8	R20	G9	G6	G2	G1	G3	G10
U	2.5	2.6	2.7	3.3	2.4	2.6	3.2	2.6	2.0	78.0	87.0	32.0	16.0
Th	17.0	17.5	14.0	11.0	13.0	0.95	4.8	12.0	1.65	3.64	12.0	0.43	1.20
Zr	314.0	235.0	217.0	238.0	215.0	100.0	160.0	248.0	54.0	454.0	331.0	<70.0	<90.0
Hf	8.2	5.9	6.5	6.7	5.7	2.2	4.9	6.6	1.64	<0.3	<0.1	<0.3	<0.5
Ta	1.6	1.82	1.52	1.4	1.5	0.33	1.1	1.30	0.33	0.77	0.35	7.3	4.25
Ba	218.0	872.0	797.0	461.0	579.0	<31.0	<9.0	262.0	77.0	150.0	181.0	99.0	71.0
Sr	356.0	150.0	133.0	190.0	185.0	<19.0		<20.0	<9.0	50.0	95.0	40.0	0.0
Cs	10.9	9.5	5.8	6.1	15.0	0.19	0.16	70.0	0.76	1.1	0.3	3.6	16.0
Rb	135.0	227.0	594.0	257.0	370.0	0.0	1.8	862.0	57.0	5.25	<1.0	25.0	168.0
Na ₂ O%*	2.11	3.30	1.7	0.7	1.0	0.21	0.0	0.62	0.35	0.11	0.14	0.04	<0.03
Sb	0.02	0.05	0.3	0.55	0.2	0.22	0.12	0.05	0.22	0.06	0.05	0.12	<0.03
Cr	68.0	105.0	91.0	82.0	91.0	100.0	120.0	68.0	46.0	26.0	17.0	334.0	382.0
Co	15.0	16.0	7.0	11.5	14.0	11.5	9.6	12.5	15.0	3.0	2.45	25.6	29.0
Ni	27.0	48.0	44.0	18.0	41.0	19.5	27.0	17.0	24.0	<3.5	2.6	9.5	7.0
Zn	111.0	152.0	975.0	130.0	200.0		690.0	120.0		570.0	285.0	1100.0	1300.0
Sc	13.0	18.0	17.5	14.0	17.0	7.1	21.0	15.0	3.46	7.0	5.1	23.0	18.0
Fe ₂ O ₃ %*	0.92		2.77	3.95	4.7	14.63	9.67	2.71	6.96	2.40	1.78	77.7	91.8
W	11.0	11.0	2.0	2.0	2.0	<1.2	1.4	<1.2	1.0	2.7	2.1	9.6	<2.0
As			0.5	5.0	2.0	3.0		<0.6	0.75	3.5	3.4	5.5	<1.0
V				110.0	133.0	136.0		117.0	83.0				

* par fluo. x en % Pds

En ppm

Analyses majeurs

	CF5	CF6	G4	G5	G8	R20	G9	G6
SiO ₂	67.48	53.81	60.05	57.80	41.29	43.33	42.55	47.90
Al ₂ O ₃	14.66	19.63	14.10	14.50	10.11	10.13	15.99	5.52
Fe ₂ O ₃	5.80*	8.23*	0.95	1.27	11.22	9.67*	0.74	
FeO			2.22	4.14	2.77		5.81	
MnO	0.08	0.31	0.10	0.73	3.19	3.32	0.51	2.20
MgO	2.27	3.71	4.50	4.96	2.73	3.53	20.07	8.43
CaO	2.75	2.00	7.55	6.71	25.74	27.23	0.44	20.41
Na ₂ O	2.11	3.30	1.08	3.02	0.06	0.00	0.22	0.17
K ₂ O	1.93	3.20	6.62	1.37	0.18	0.00	9.47	1.57
TiO ₂	0.81	0.96	0.85	1.00	0.53	0.51	0.83	0.25
P ₂ O ₅	0.15	0.14	0.22	0.28	0.14	0.14	0.22	0.06
P.F.	1.26	2.90	1.43	2.99	0.57	2.51	1.94	1.02
tot.	100.52	98.14	99.92	99.23	98.84	100.27	99.43	98.05

* Fer total

Tableau 9.4 : Analyses des éléments en trace dans les échantillons de skarnoïde et les magnétites et apatites. Voir description des échantillons dans le texte.

Elt	G1	G'1	G'2	G'3	M1	M2	M3	M4	G2	G3	G10
La	512	70.2	68.8	61.1	173	200	180	184	183	11	10
Ce	785	117	112	87.4	452	561	474	478	460	23.5	86
Nd	-	72	69	73	365	431	338	348	-	-	-
Sm	46	12.2	9.2	11.7	82.0	92.4	86.9	89.7	81	3.25	11
Eu	8.4	5.6	5.3	4.9	11.5	13.4	12.0	11.8	11.4	0.4	1.03
Tb	4.9	2.14	1.93	1.81	15.4	16.4	15.4	16.2	18.25	0.52	1.6
Ho	-	4.49	4.28	3.89	22.6	22.5	24.5	25.2	-	-	-
Yb	24.5	12.3	11.0	9.5	60.9	64.6	64.6	64.5	88	1.82	4.3
Lu	2.6	1.94	1.80	1.52	10.6	11.2	10.8	10.9	7.4	0.19	0.26
La/Lu	21	3.8	4.1	4.2	1.7	1.9	1.8	1.8	2.6	6.2	4.1
La/Sm	6.4	3.3	4.3	3.0	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3	2.0	(0.5)
Eu/Eu*	0.66	1.41	1.60	1.38	0.42	0.47	0.42	0.42	0.40	0.32	0.31
Tot _{REE}	(1383)	298	283	255	1191	1413	1206	1228	(849)	(41)	(114)

Analyses réalisées au laboratoire P.Sûe CENSEA par activation neutronique: G1, G2, G3 et G10 par R. Le Guyader, G'1, G'2, G'3, M1, M2, M3, M4 par L. Raimbault.

Tableau 9.5 : Analyses des terres rares (REE) dans les apatites et magnétites.

Tableau 9.6.

ISOTOPES DE L'OXYGENE ET DE L'HYDROGENE

n°	Désignation	Paragénèse	Localisation	$\delta^{18}O$	δD
8052	muscovitite	Mun, Phl, Qtz, Pb Sph, Ap	Galerie 2033 x : 601065/y : 12520 carte n°5 1/200	+ 4.9 ± 0.3	- 32 ± 1
7910/2	phlogopitite	Phl, Qtz, Pl, Sph Ap	Chemin de fer x : 601065/y : 12695 carte n°3 1/1000	+ 5.1 ± 0.1	- 51 ± 1
8038	chlorite	Ch, Phl, Ep, Pl Qtz, Sph, Ap	alt 2375m x : 700800/y : 12795 carte n°3 1/1000	+ 4.1 ± 0.1	- 41 ± 2
8058	zone sans muscovite	Biot, Qtz, Ab, Ksp, Sp, Ap	cf. carte n°3	+ 6.2 ± 0.2	- 56 ± 2
Z2 79 87	zone à amphibole	Am, Qtz, Ab, Ksp Sp, Ap	id	+ 7.9 ± 0.1	← ?
7997	zone à amphibole	Am, Qtz, Ab, Ksp Sp, Ap	id	+ 8.0 ± 0.1	- 60 ± 1
7908	roche à amphibole	Cpx, Biot, Am, Qtz Pl, Sp, Ap	La Preste cf. carte n°1 1/25000	+ 7.3 ± 0.3 + 6.5 ± 0.2	- 43 ± 3
7981	zone à pyroxène	Cpx, Qtz, Ksp, Pl Sp, Ap	cf. carte n°1 1/1000	+ 8.1 ± 0.2	
7920	id	id	id	+ 7.2 ± 0.2	
7962	zone à grenat	Cpx, grenat, +scheelite	niveau 2220m	+ 6.7 ± 0.1	
Z4 8001	zone à grenat	Gre, Cpx, Qtz	cf. carte n°3 1/1000	+ 6.2 ± 0.1	
8080/A	magnétite	magnétite (Ilm)	carte n°4 1/200	+ 2.7 ± 0.1	
80114	magnétite	id	id	+ 3.5 ± 0.2	
80113	roche à apatite	Ap, Qtz	id	+ 8.1 ± 0.3	
8088	id	id	id	+ 8.1 ± 0.1	

* Analyses réalisées au BRGM (section isotope M. BOSCH) par A.M. FOUILLAC.

voir aussi la figure 9.17

Meilleurs valeurs (non reportées dans la liste car arrivées après) :

			$\delta^{18}O$ SMOW
2	SB 1	micaschiste	8.43
3	LP 14	micaschiste	9.94
5	8185	grosopélite	6.80
6	8136	grosopélite	6.73

F I G U R E S

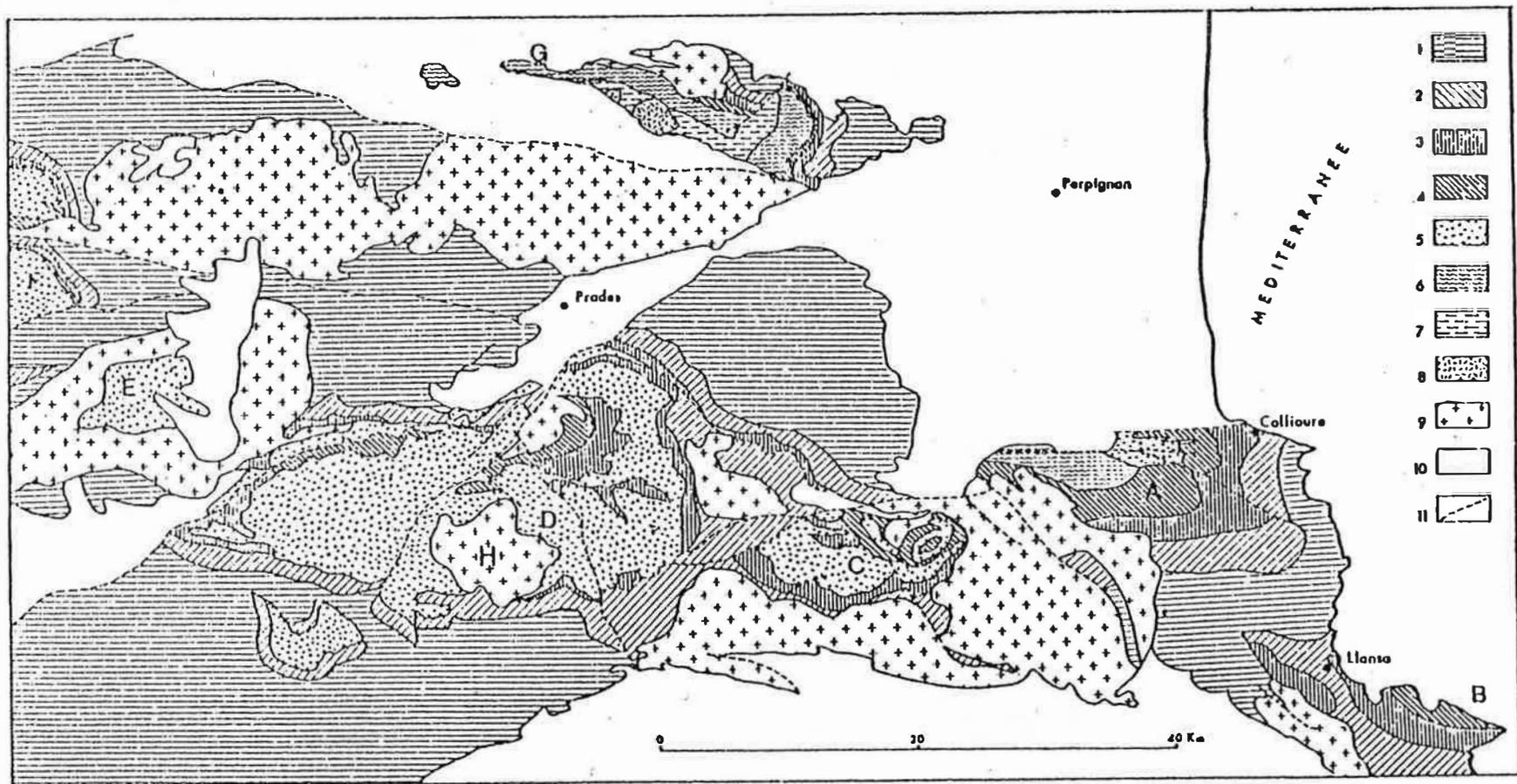


Figure 1.1 : Carte de situation des massifs du Canigou et de la Carança dans le domaine du métamorphisme hercynien des Pyrénées orientales (d'après les levés d'Autran, Fonteilles et Guitard).
In. Guitard 1970.

A : Terrains de l'enveloppe paléozoïque. 1, zone de la chlorite; 2, zone de la biotite; 3, zone de la cordiérite et de l'andalousite; 4, zone de la sillimanite associée à la muscovite passant à la zone de la sillimanite associée au feldspath potassique dans les massifs des Albères et de l'Agly.

B : Terrains dérivant du socle précambrien sensu lato. 5, gneiss généralement ocellés (le plus souvent orthogneiss) dérivant des granites calco-alcalins précambriens (granites rapakiwi du Canigou); 6, paragneiss à silicates alumineux de la zone silicate-feldspath potassique; 7, paragneiss appartenant au faciès des granulites à orthopyroxène et grenat; 8, massifs charnockitiques.

C : 9, granitoïdes hercyniens.

D : 10, terrains post-hercyniens; 11, failles.

N.B.-Sur le cartouche 2 (zone à biotite) l'orientation des traits est à l'envers.

A, massif des Albères; B, zone de Llansa; C, massif du Roc de France; D, massif du Canigou et de la Carança; E, massif de Mont-Louis; F, massif de l'Aston et de l'Hospitalet; G, massif de l'Agly; H, granite de Costabonne; I, granite profond du Canigou.

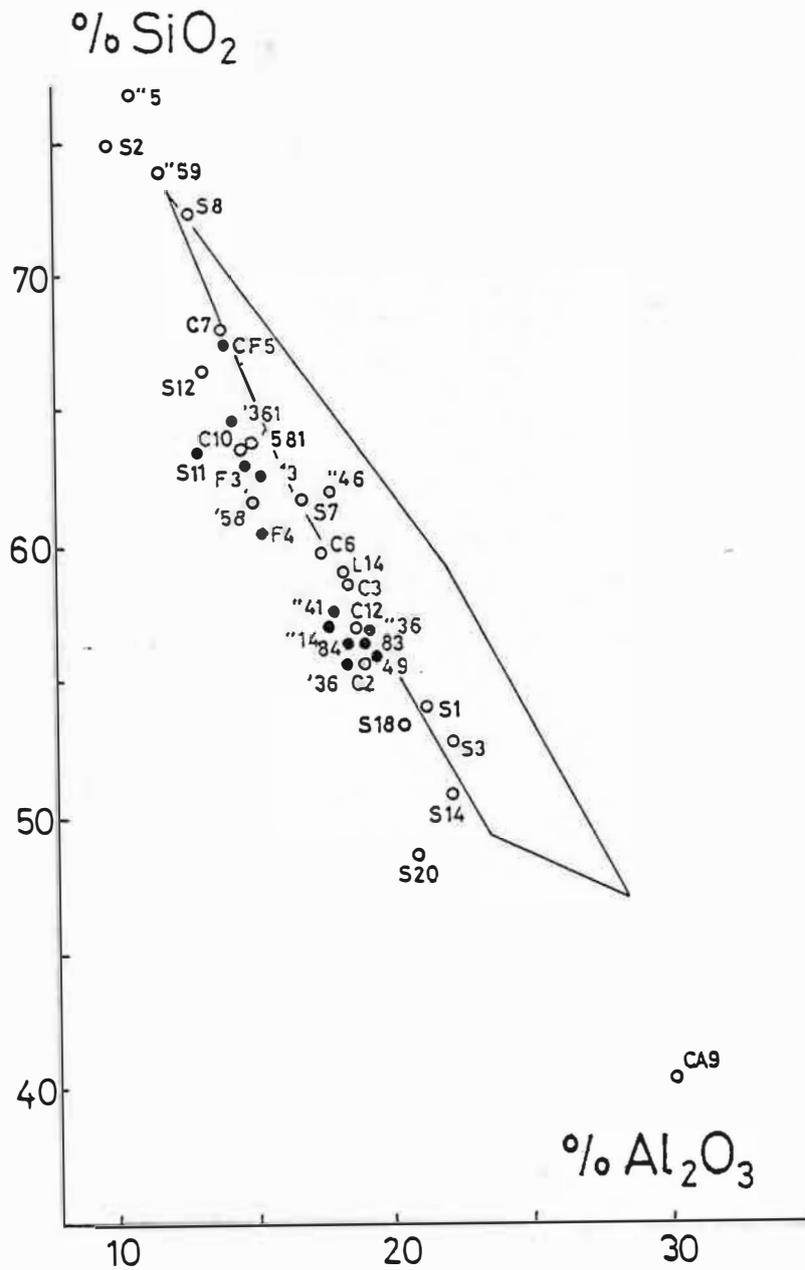


Figure 2.1 : Diagramme SiO₂-Al₂O₃. o micaschistes et cornéennes pélitiques; ● 1^o zone (sans muscovite) des skarnoïdes. S..=SB79...,C..=CBA79... F..=FS81...,...=CB79..., "...=CB81.. ; en encadré : domaine des micaschistes de la série de Canaveilles (G. Guitard, 1970).

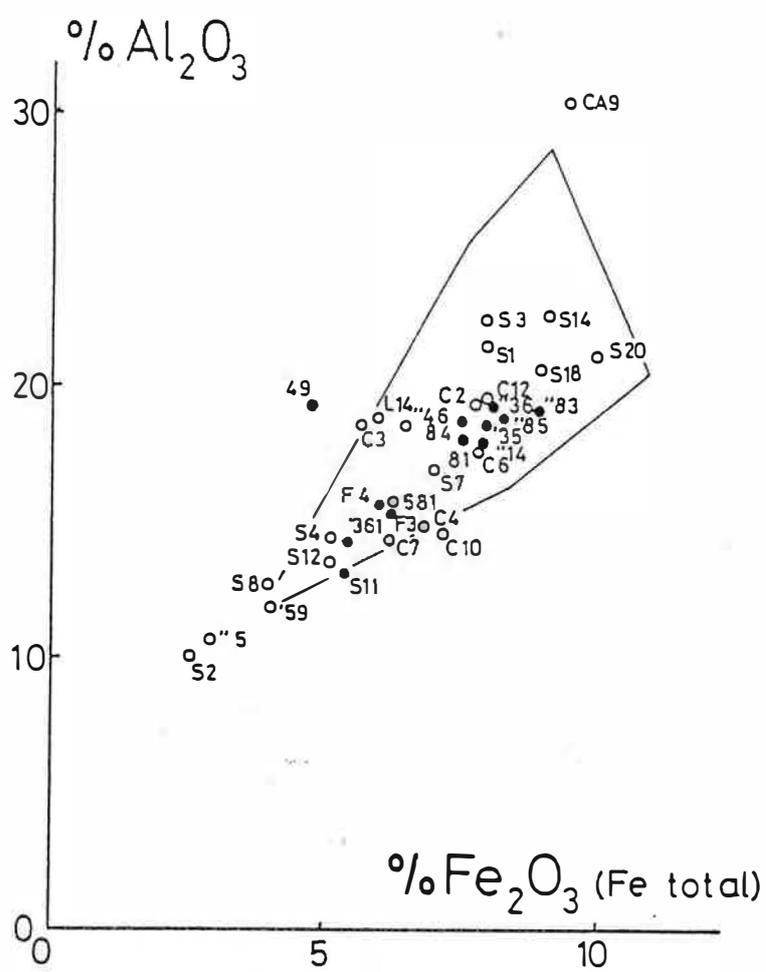


Figure 2.2 : Diagramme $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fer total). Voir légende Figure 2.1.

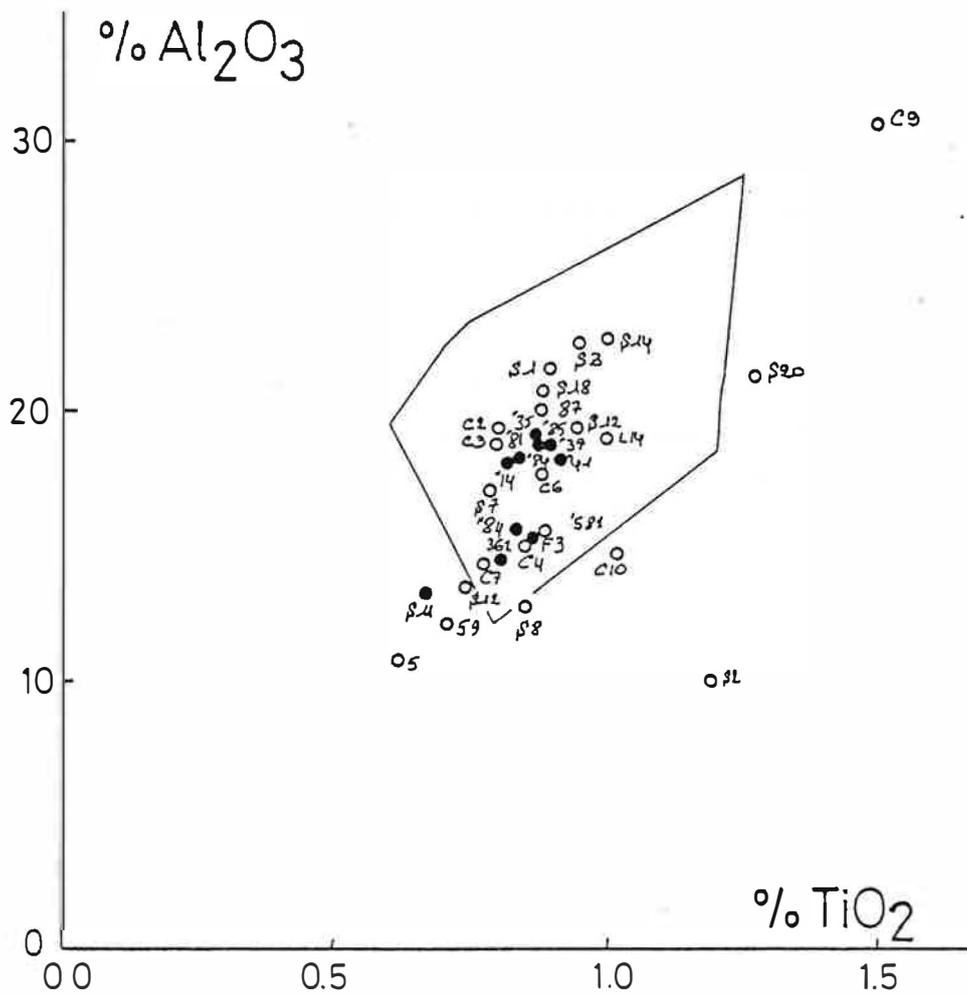


Figure 2.3 : Diagramme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Voir légende Figure 2.1.

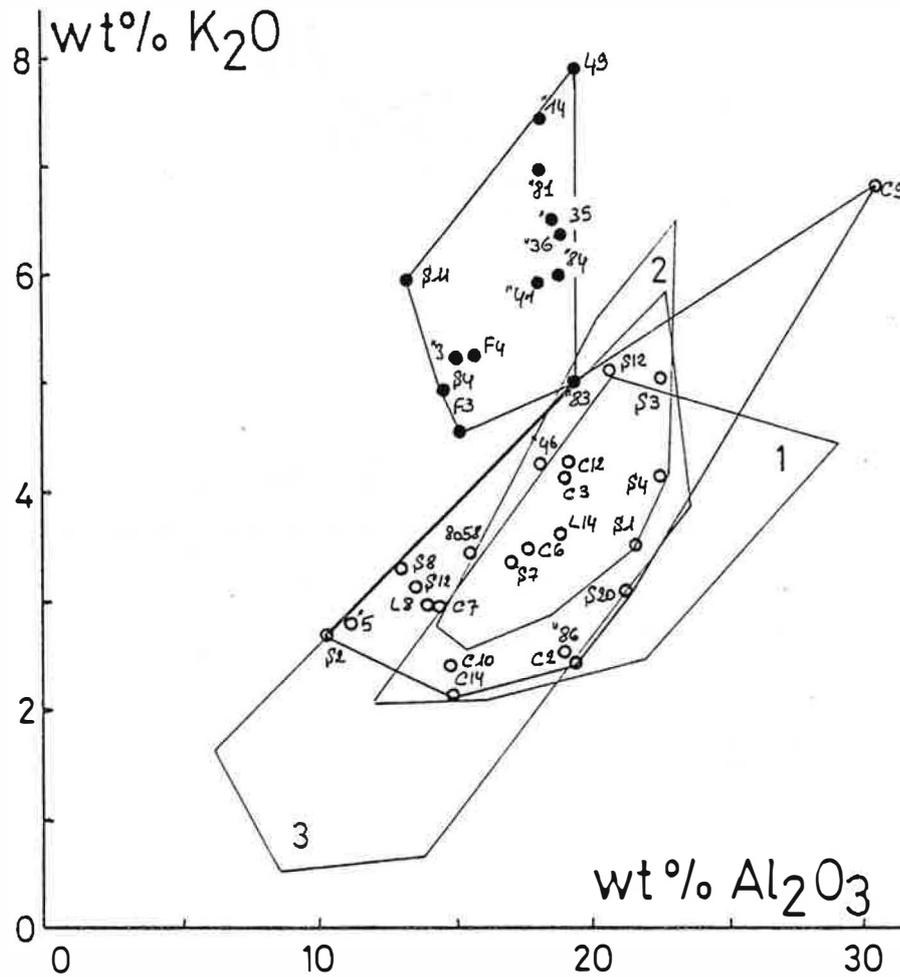


Figure 2.4 : Diagramme $K_2O-Al_2O_3$. Encadré 1: micaschistes de la série de Canaveilles (G. Guitard, 1970); encadré 2: micaschistes de Balatg (G. Guitard, 1970); encadré 3: micaschistes de l'Agly (M. Fonteilles, 1976). Voir légende Figure 1.1.

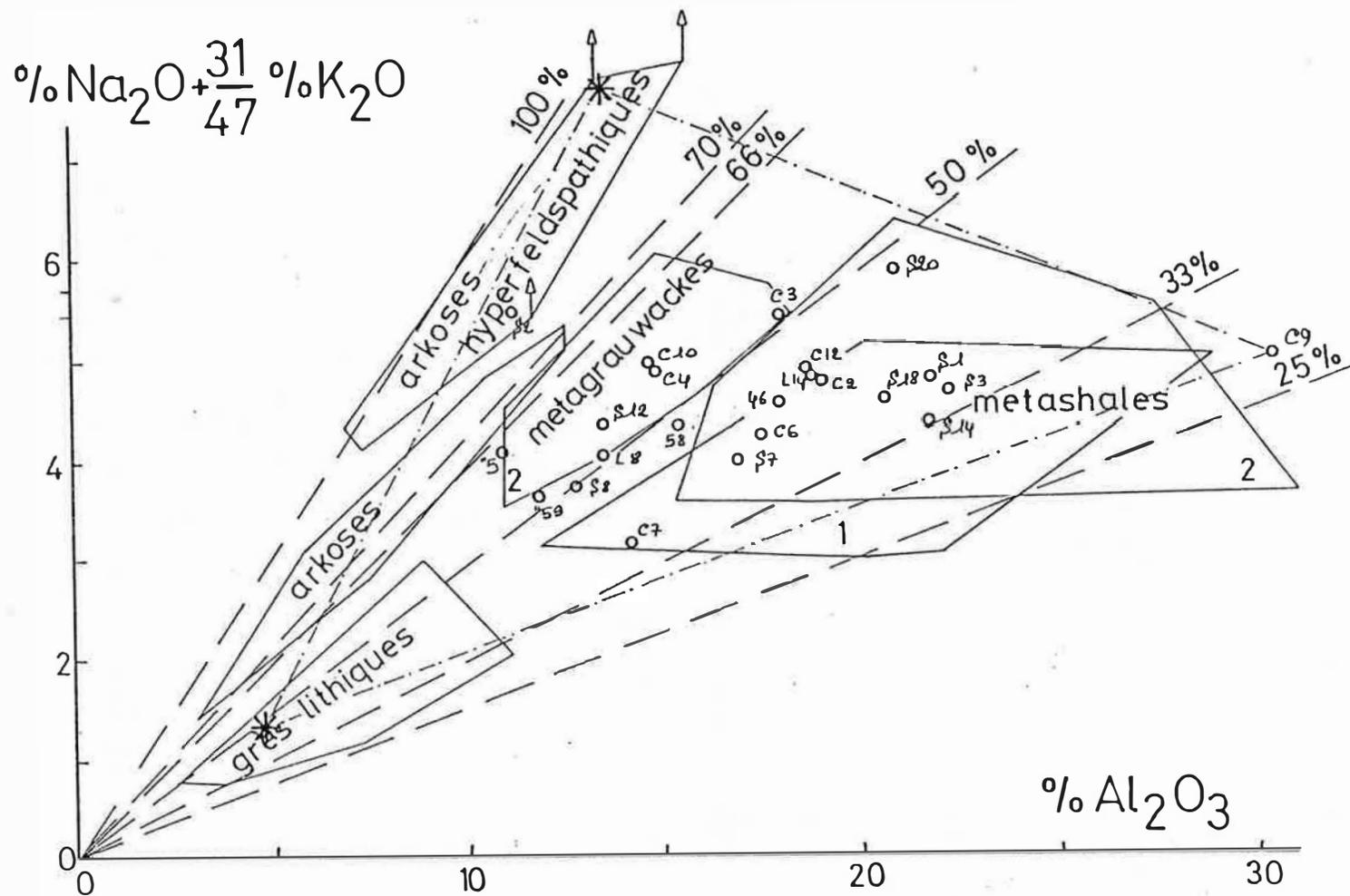


Figure 2.5 : Diagramme de saturation en alumine (Fonteilles, 1976) $\text{Na}_2\text{O} + \frac{31}{47} \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Encadré 1: micaschistes de la série de Canaveilles (G. Guittard, 1970); encadré 2: micaschistes de la série du Col de Bataille (Agly) (M. Fonteilles, 1976).

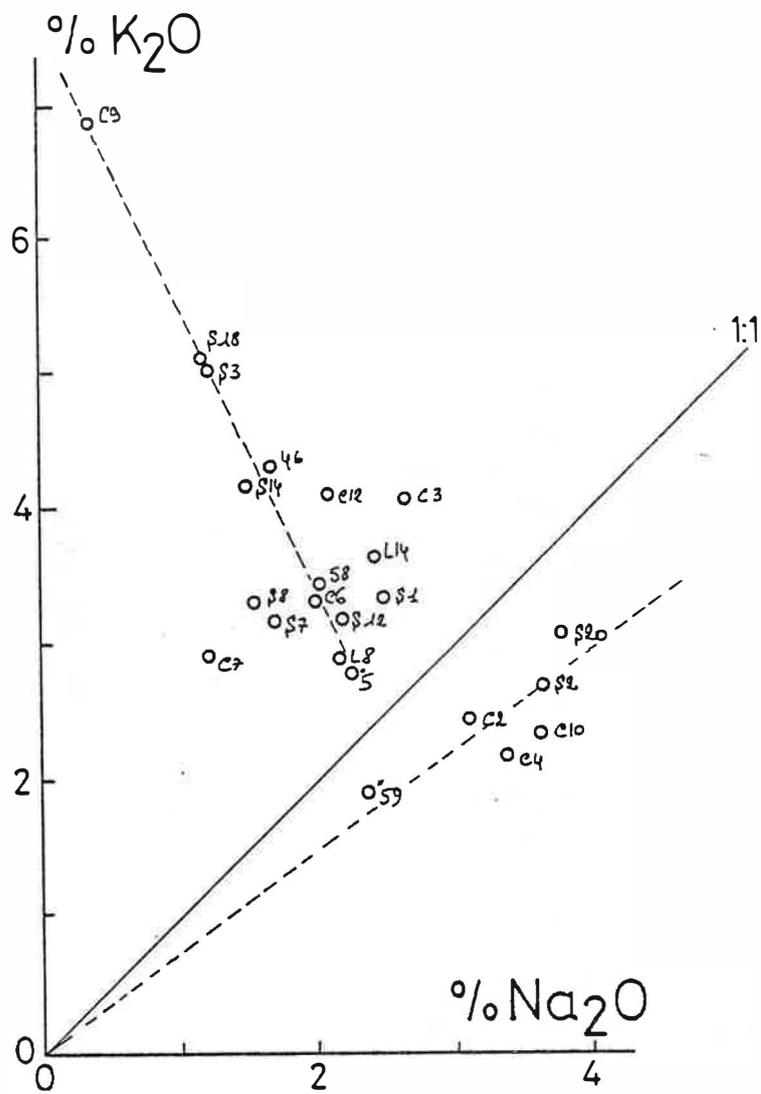


Figure 2.6 : Diagramme K₂O-Na₂O. Voir légende Figure 2.1.

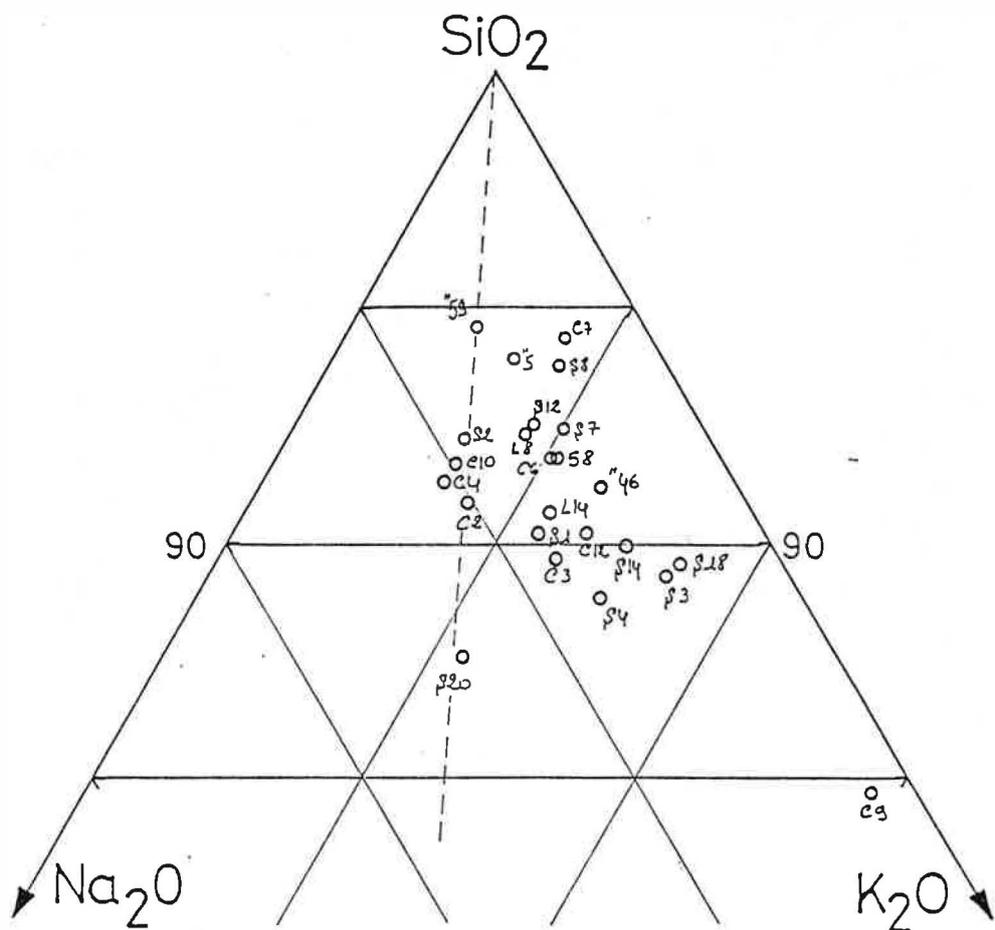


Figure 2.7 : Diagramme Na₂O-SiO₂-K₂O. Voir légende Figure 2.1.
Estimation de la proportion de carbonate(CaCO₃).

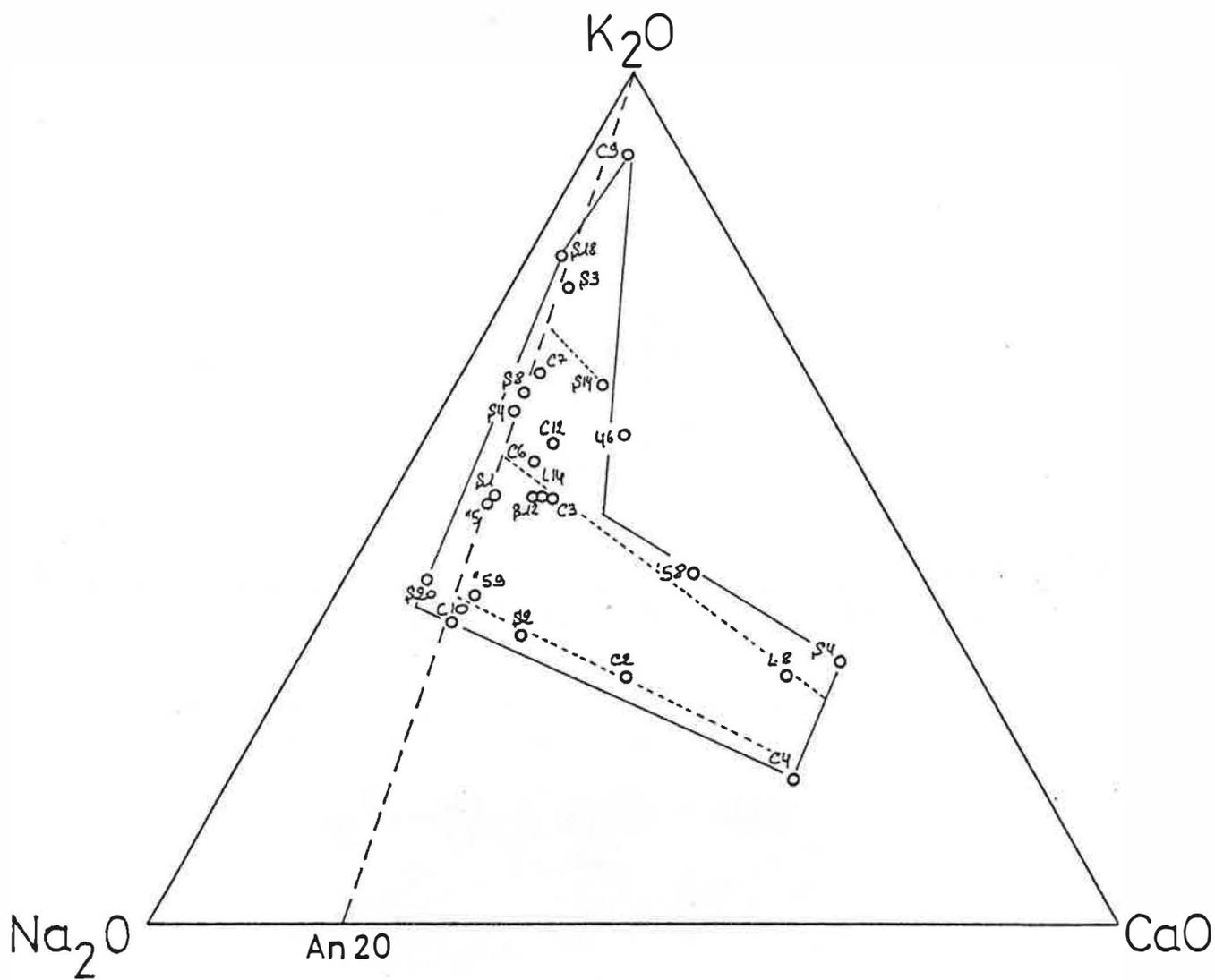


Figure 2.8 : Diagramme Na₂O-K₂O-CaO. Voir légende Figure 2.1.

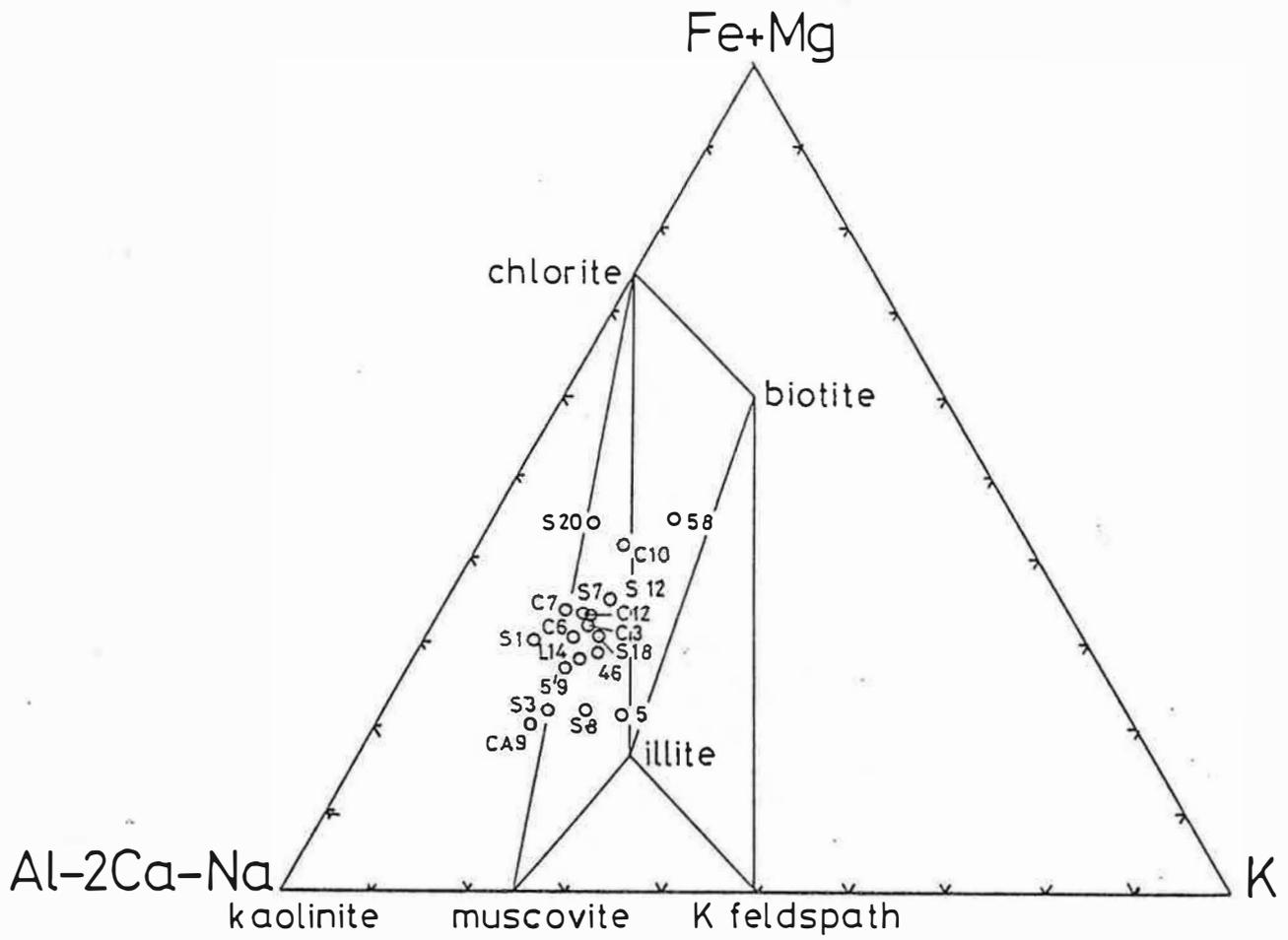


Figure 2.9 : Diagramme Al-2Ca-Na - Fe+Mg - K. Estimation de la composition de la fraction phylliteuse. Voir légende Figure 2.1.

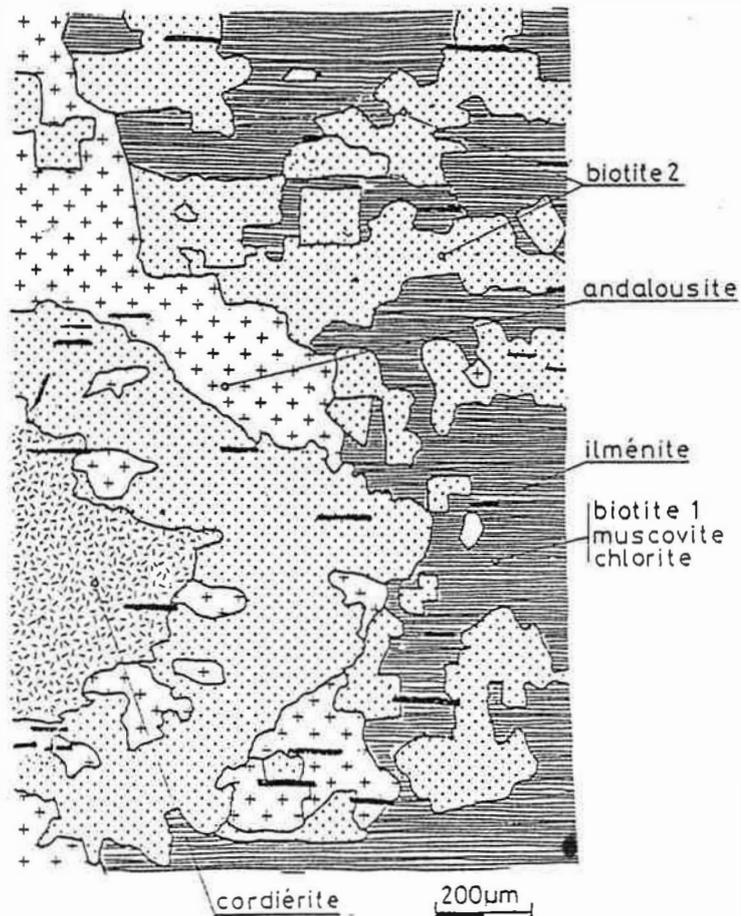


Figure 2.10. : Echantillon CA7909. Croissance de l'association andalousite-biotite aux dépens de la cordiérite. Voir photo 3.

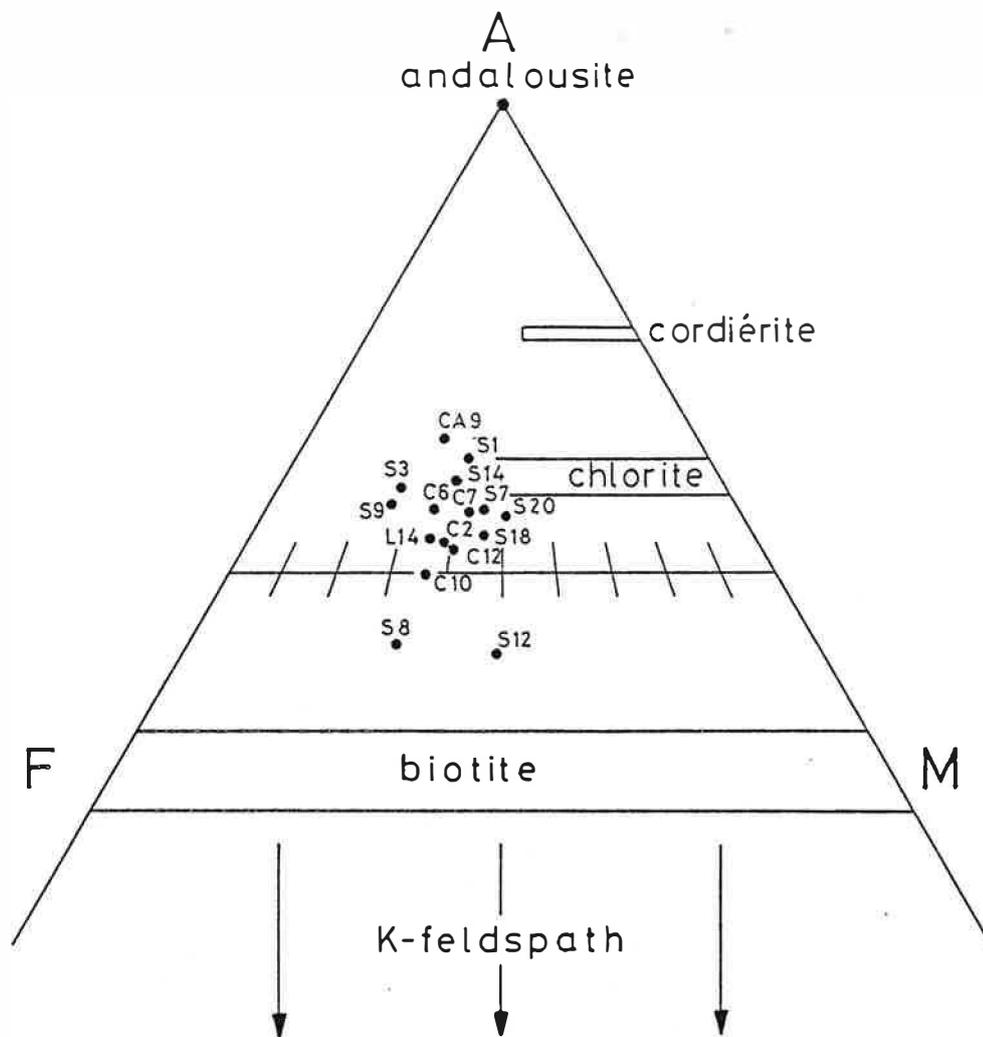


Figure 2.11 : Triangle AFM pour les micaschistes de l'auréole de contact de Costabonne. S.=SB79..., C.=CBA79..., L.=LP7914. Voir tableau 2.1 pour la description des échantillons.

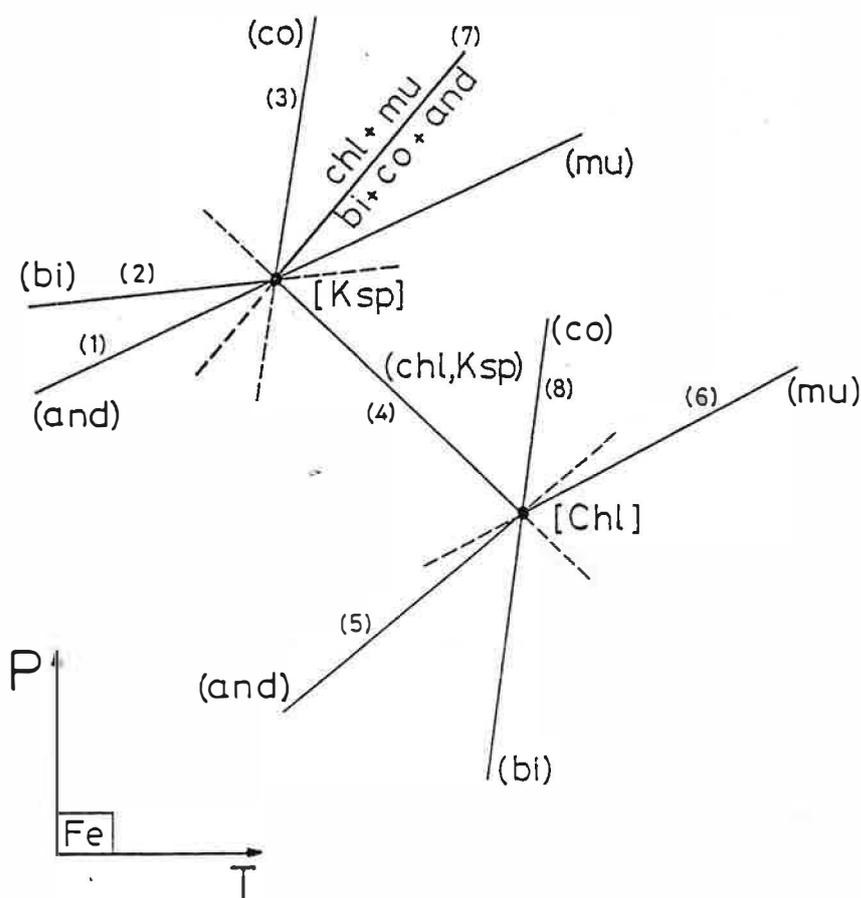


Figure 2.12 : Diagramme Pression-Température. Représentation partiel dans le système KFA_{CH} pour les phases : muscovite-biotite-chlorite-andalousite-Kfeldspath-cordierite. Topologie autour des deux points invariants [chlorite] et [Kfeldspath].

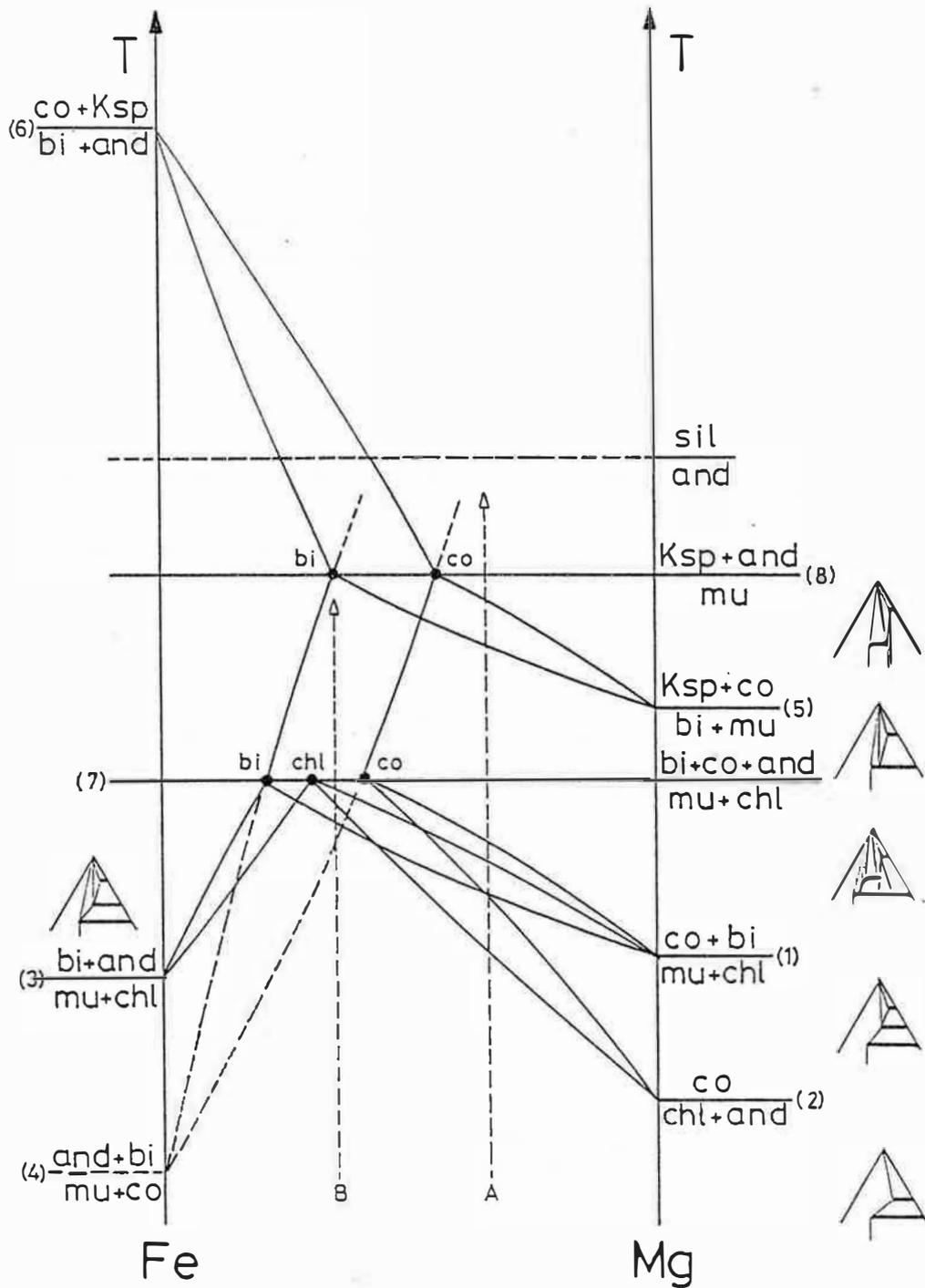


Figure 2.13 : Diagramme T- X_{Fe} dans le système KFMASH. Construit à partir d'une coupe isobarique dans le plan P-T de la figure 2.12. La pression vaut approximativement 2Kb. A et B représentent deux évolutions de paragénèses minérales observables dans les roches métamorphiques à Costabonne.

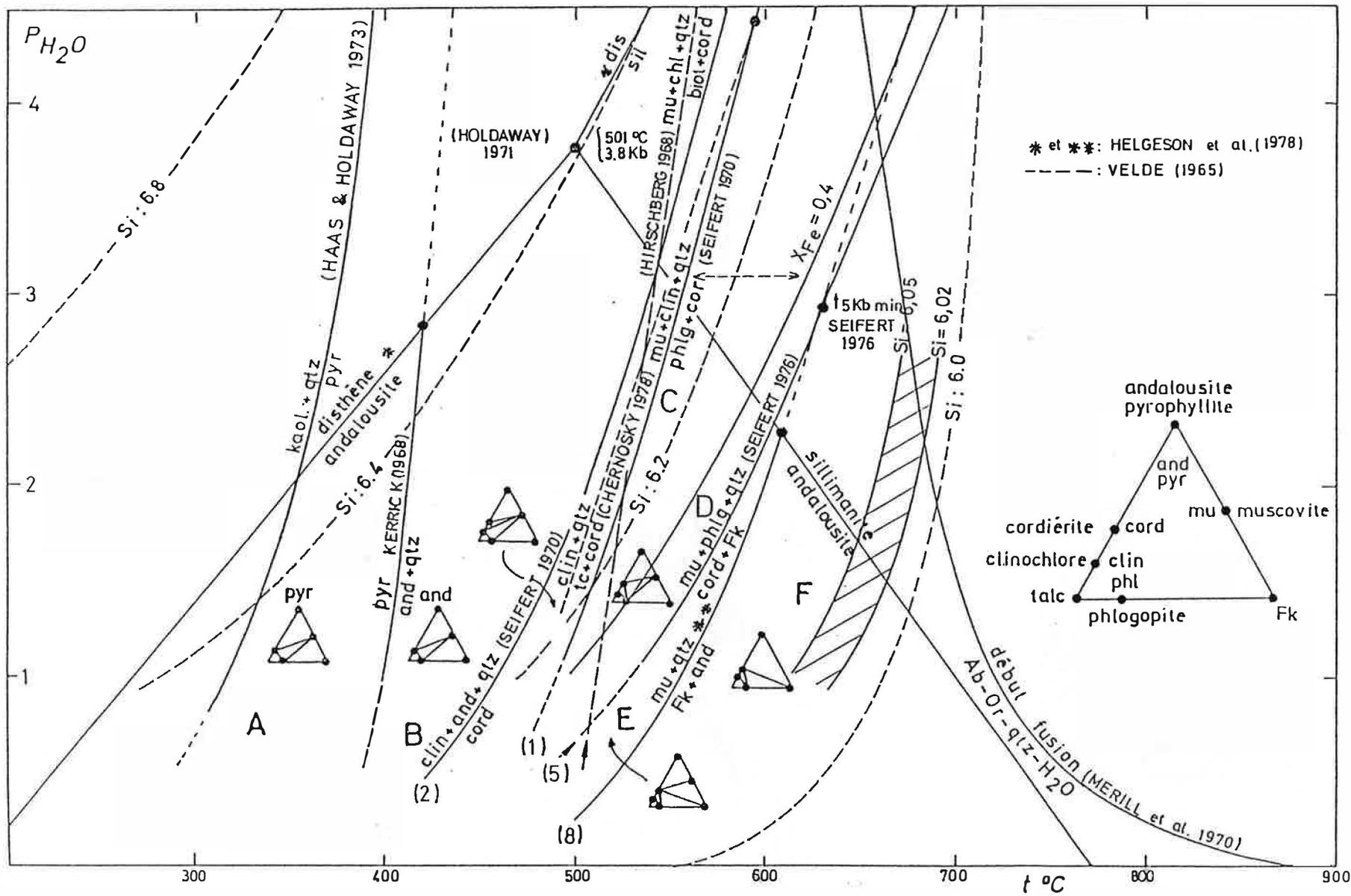


Figure 2.14 : Diagramme Pression-Température dans le système KFMASH (d'après Sonnet, 1982).

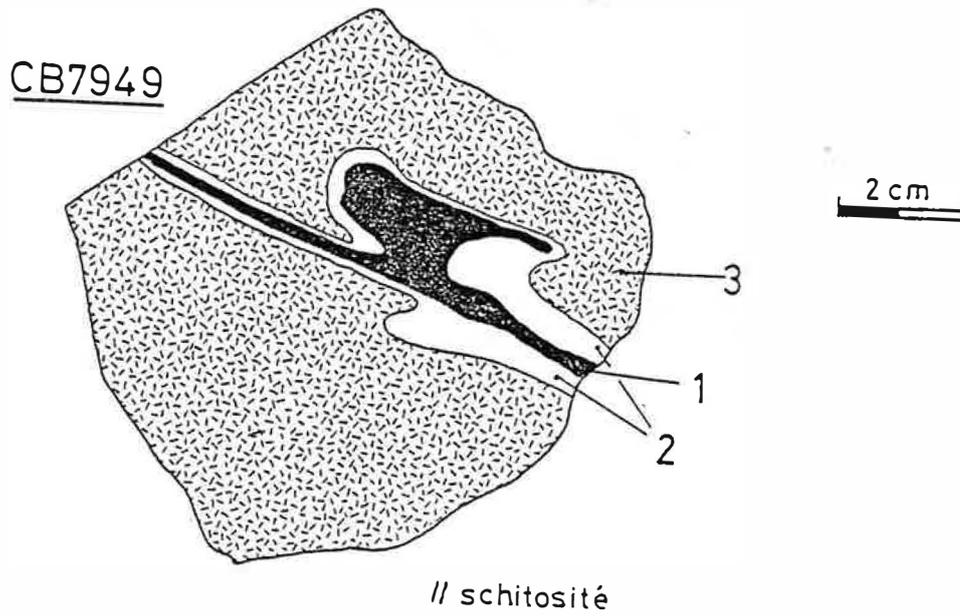
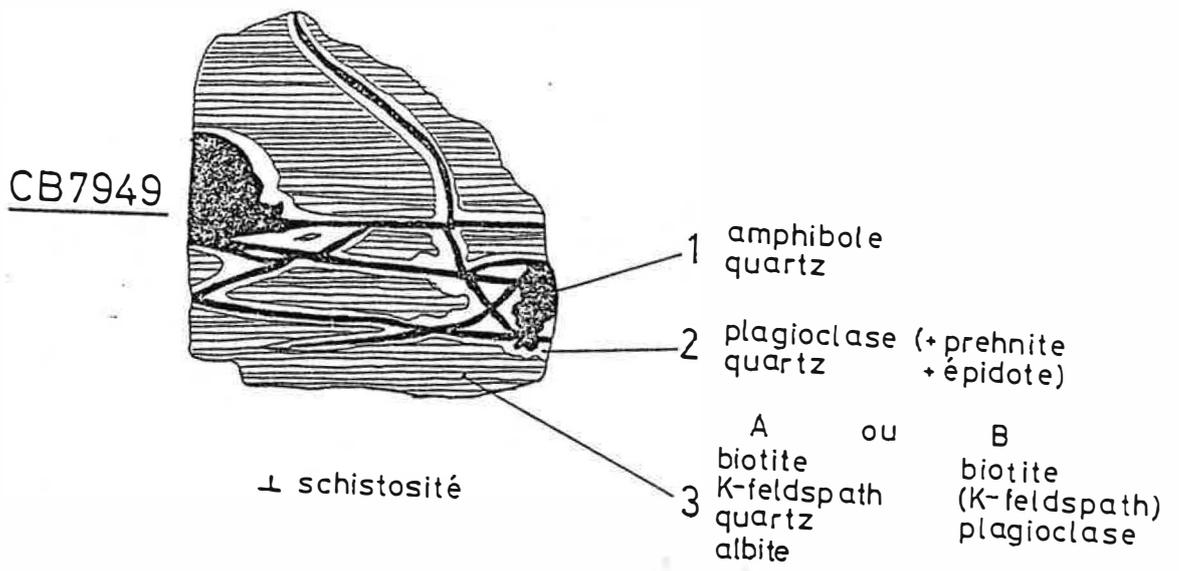


Figure 3.1 : Echantillon CB7949, veine à amphibole dans la zone sans muscovite.

FJ8112

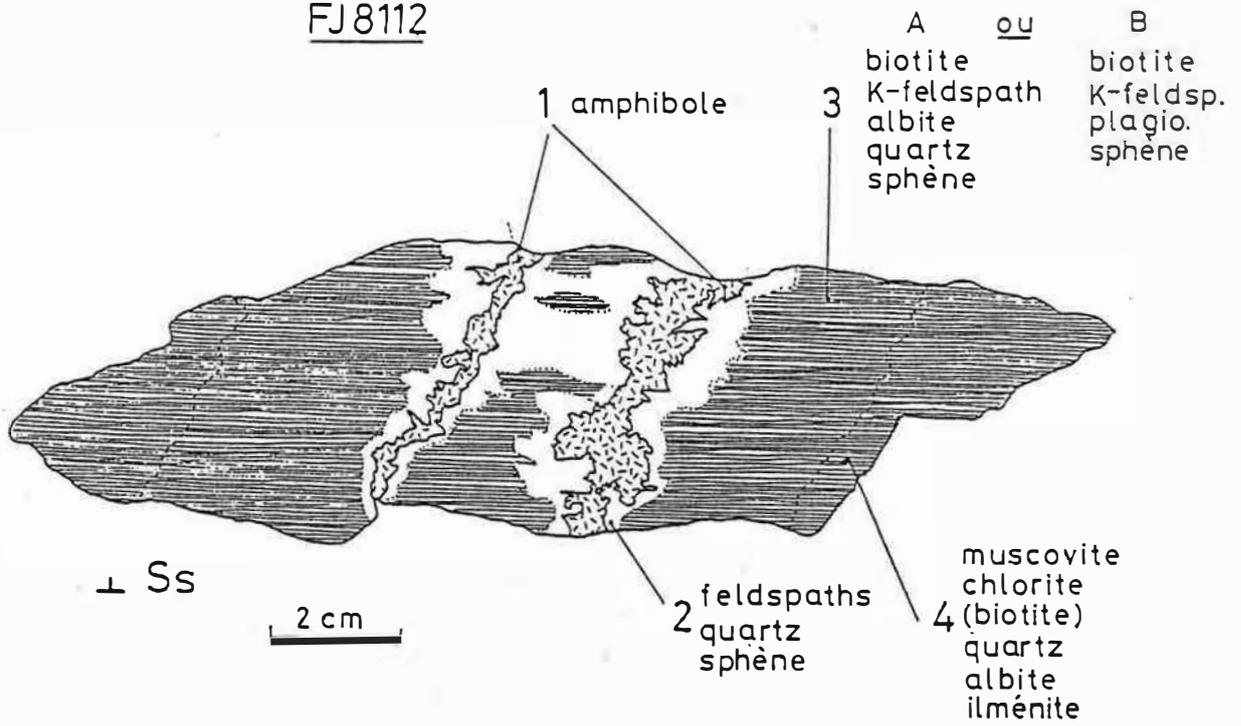


Figure 3.2 : Echantillon FJ8112 , veine à amphibole dans micaschiste à muscovite-chlorite(-biotite).

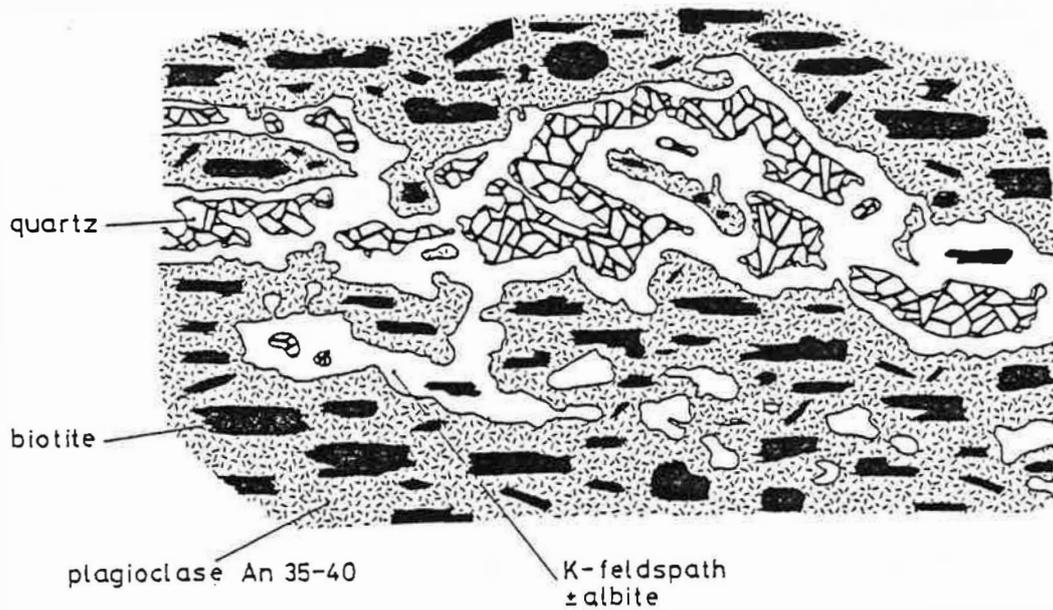


Figure 3.3 : Zone sans muscovite. La muscovite est transformée, en absence de quartz, en un plagioclase An 35-40. En présence de quartz, celui-ci est remplacé par l'association K-feldspath-albite. Voir photo 4.

CB8027

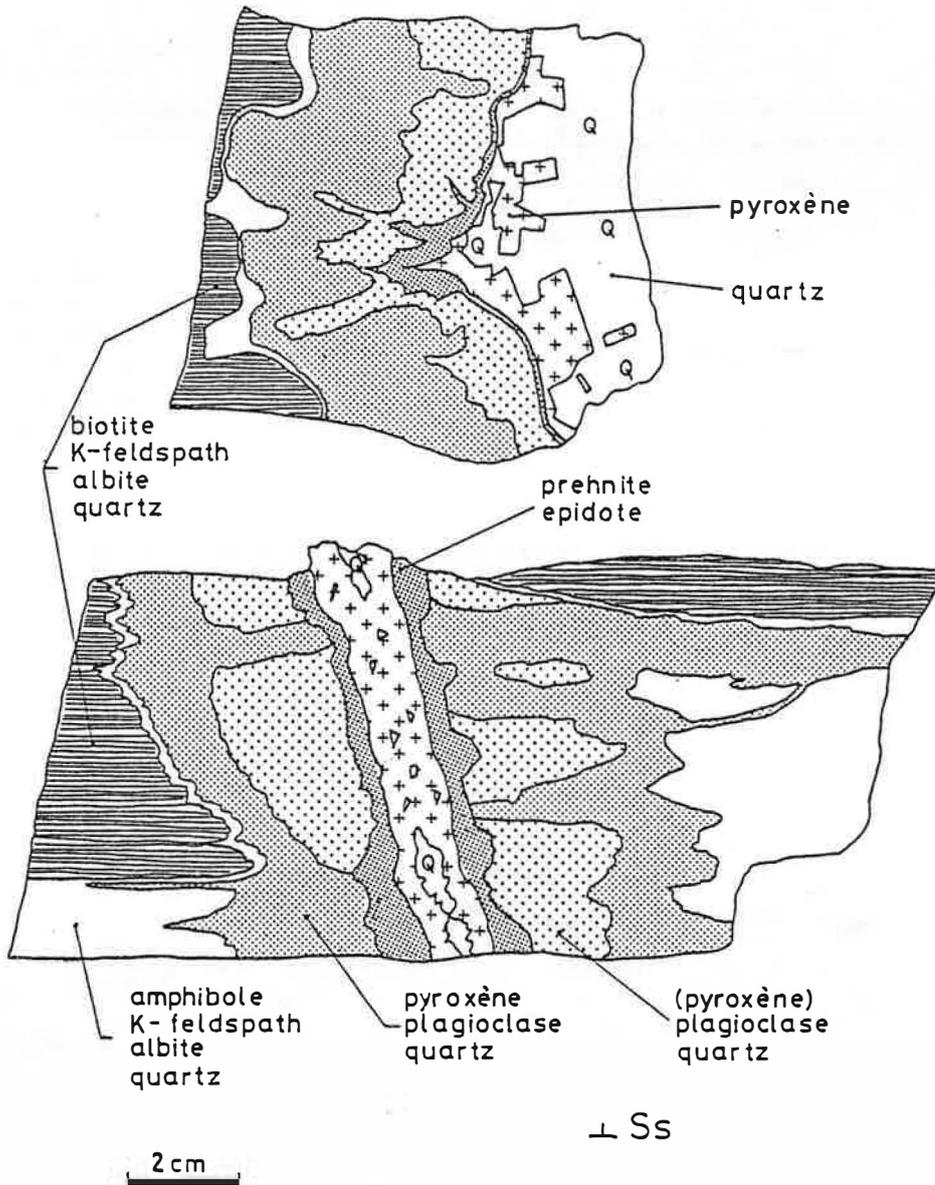


Figure 3.4 : Echantillon C88027, veine à pyroxène-quartz.

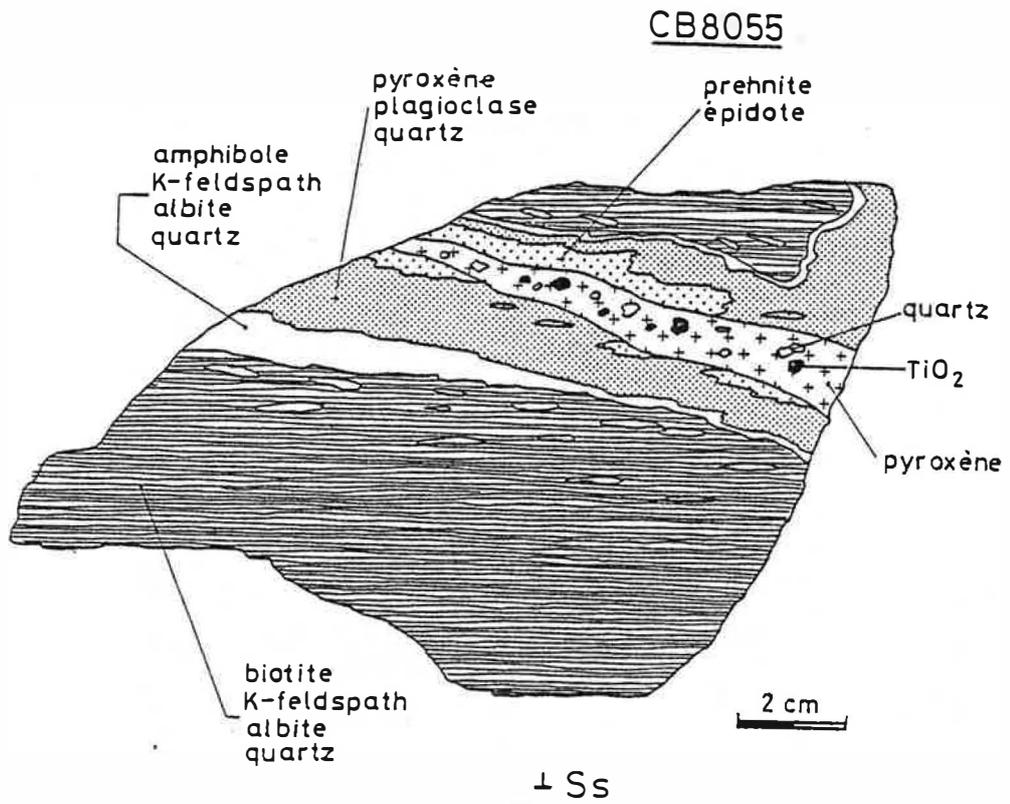


Figure 3.5 : Echantillon CB8055, veine à pyroxène-quartz + TiO₂.

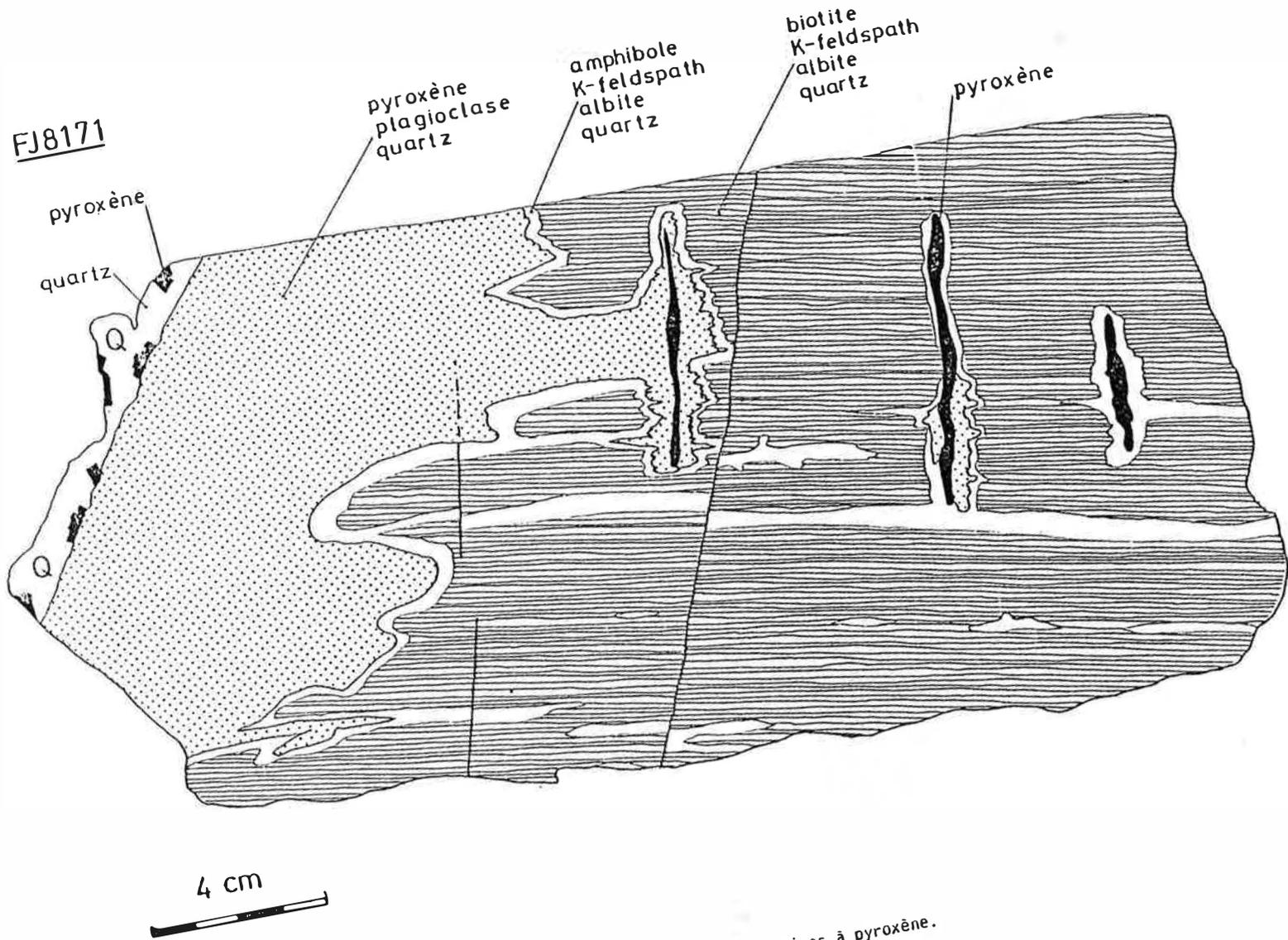


Figure 3.6 : Echantillon FJ8171, réseau de veines à pyroxène.

CB8206

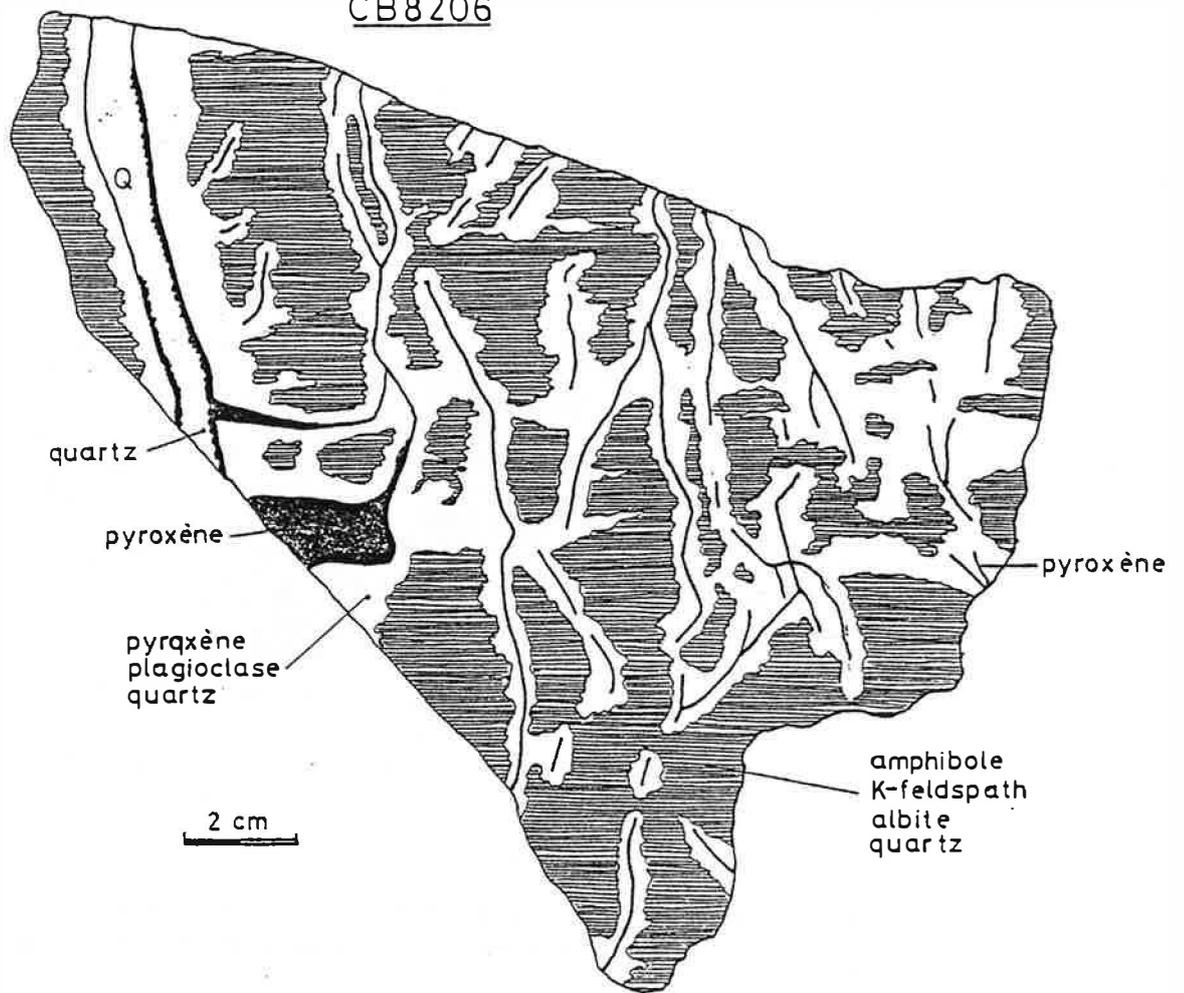


Figure 3.7 : Echantillon CB8206, réseau de veines à pyroxène dans zone à amphibole.

quartz

CB 8055

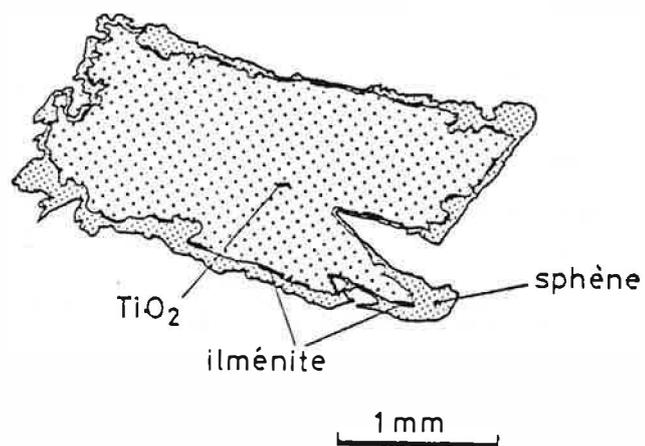


Figure 3.8 : Echantillon CB8055, cristal de TiO₂ (Anatase-brookite?) dans du quartz, entouré d'une couronne de sphène et d'ilménite.

CB 8110

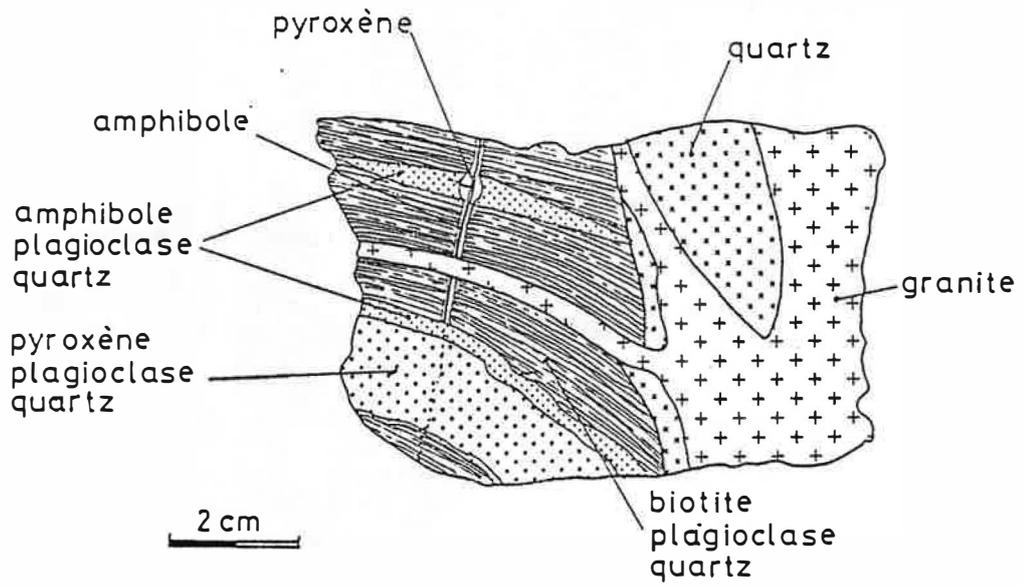


Figure 3.9 : Echantillon CB8110, montrant le passage amphibole-pyroxène, à l'intérieur d'une veine; celle-ci est recoupée par une veine granitique.

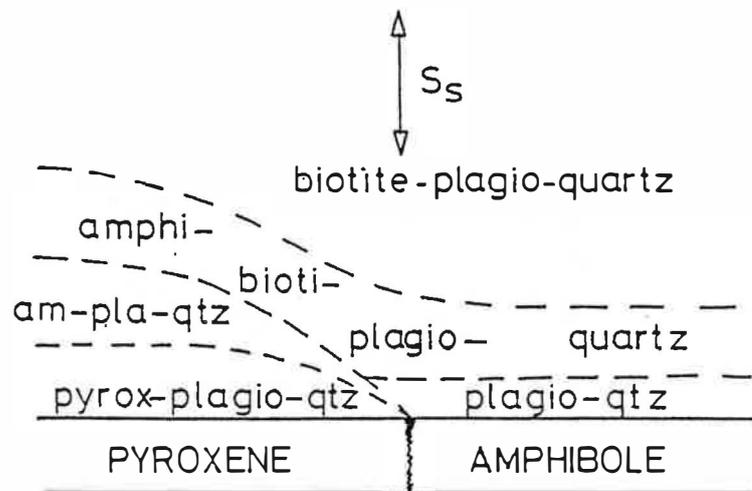


Figure 3.10 : Echantillon CB8110, schéma de la variation dans la succession des zones autour de la veine au passage amphibole-pyroxène.

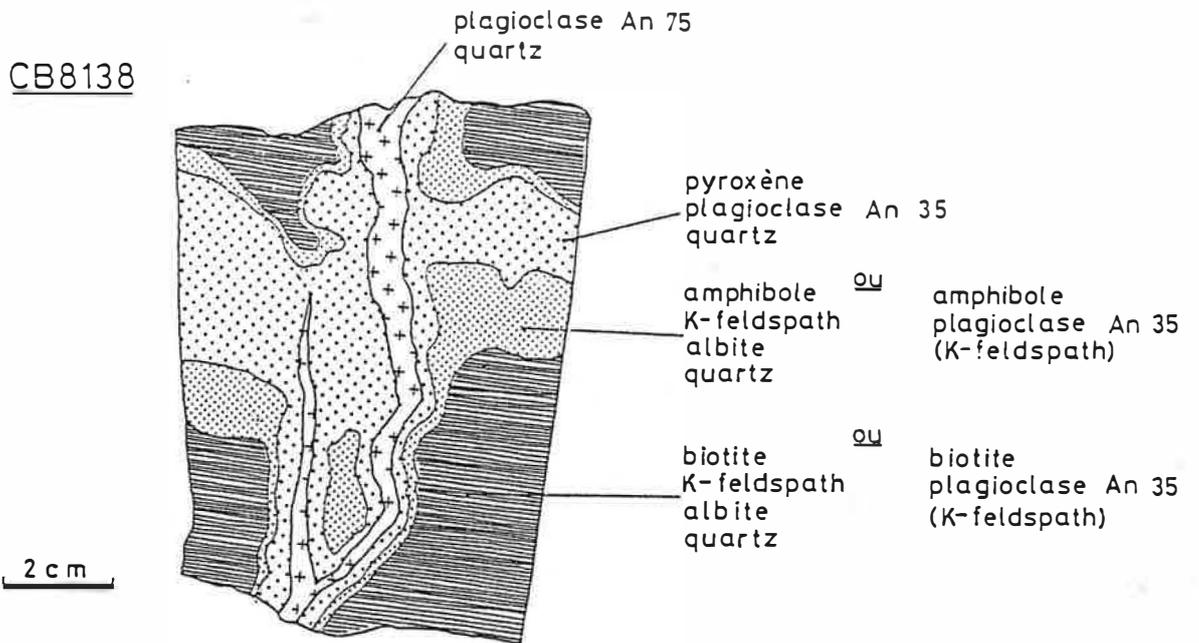


Figure 3.11 : Echantillon CB8138, zonation développée autour d'une veine à plagioclase-quartz.

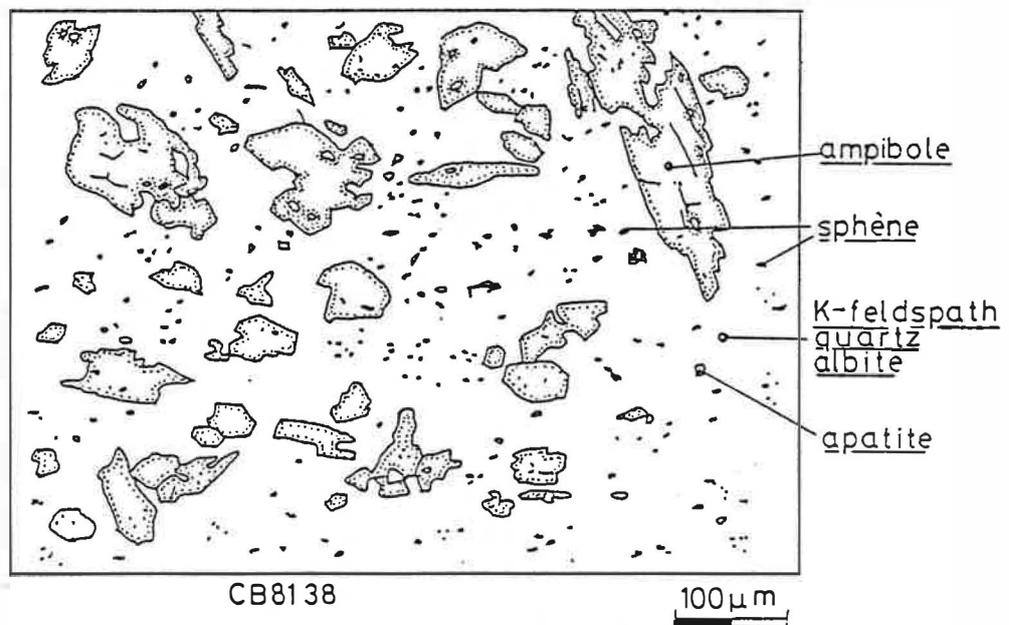


Figure 3.12 : Echantillon CB8138, texture de la zone à amphibole vue en lame mince. Le fond de la lame est occupé par l'association : K-feldspath-quartz-albite.

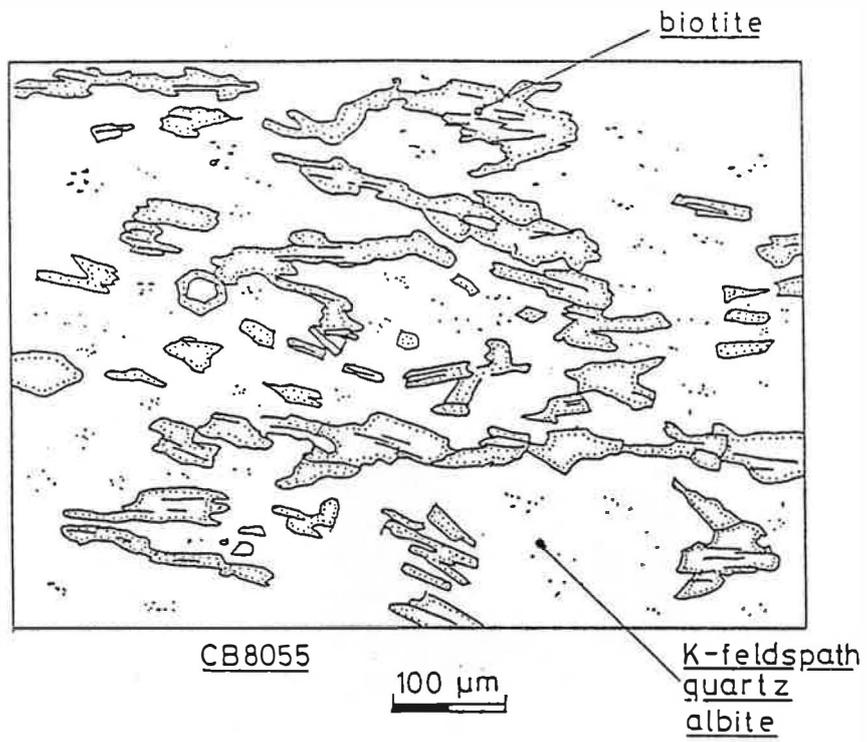


Figure 3.13 : Echantillon CB8055, texture de la zone sans muscovite vue en lame mince.

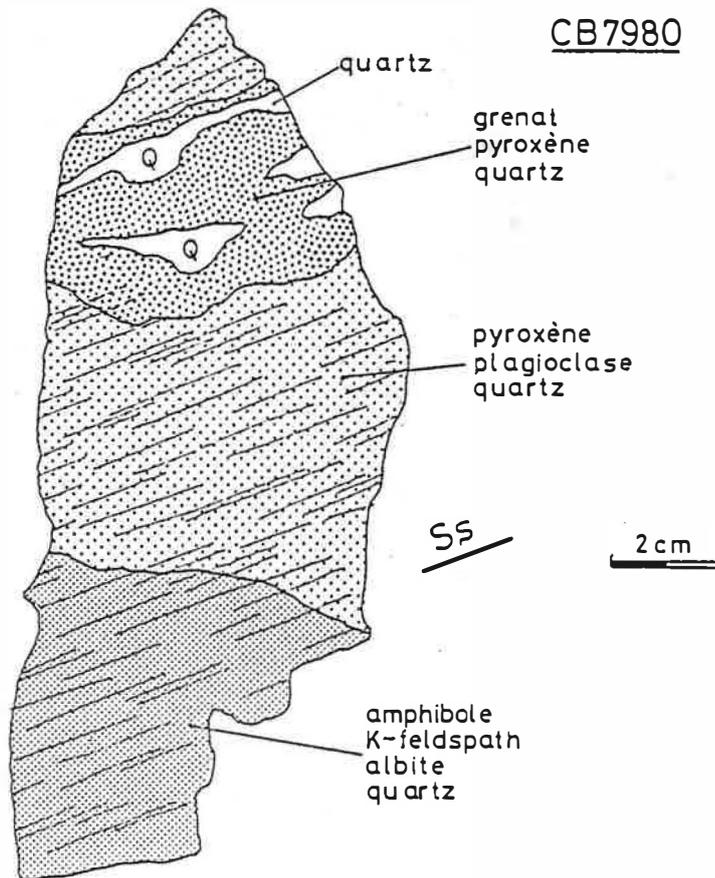


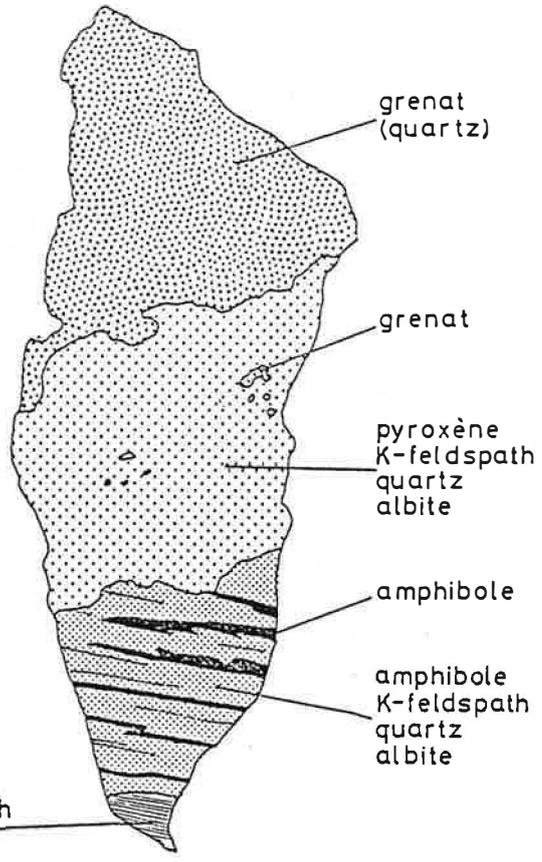
Figure 3.14 : Echantillon CB7980, développement de la zonation autour d'une veine à grenat-quartz.

CB8170

2 cm

Ss

biotite
K-feldspath
quartz
albite



grenat
(quartz)

grenat

pyroxène
K-feldspath
quartz
albite

amphibole

amphibole
K-feldspath
quartz
albite

Figure 3.15 : Echantillon CB8170, veine à grenat.

K-feldspath
quartz
albite

amphibole



CB7987

100 µm

Figure 3.16 : Echantillon CB7987, texture de la zone à amphibole. Le fond de lame = K-feldspath - quartz - albite.

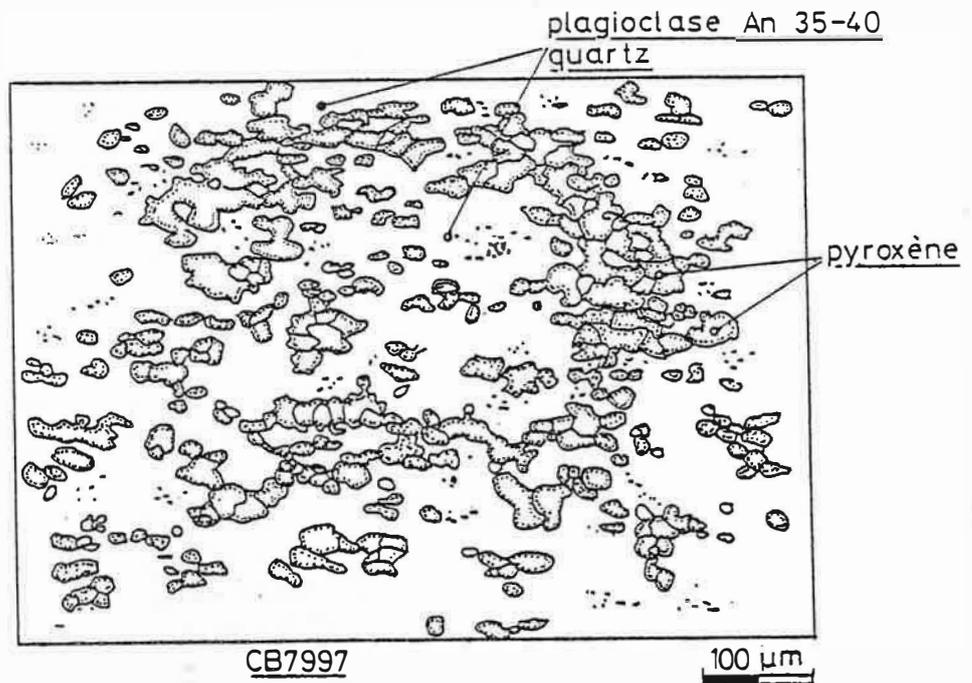


Figure 3.17 : Echantillon CB7997, texture de la zone à pyroxène. Le fond de lame = plagioclase An 35-40-quartz.

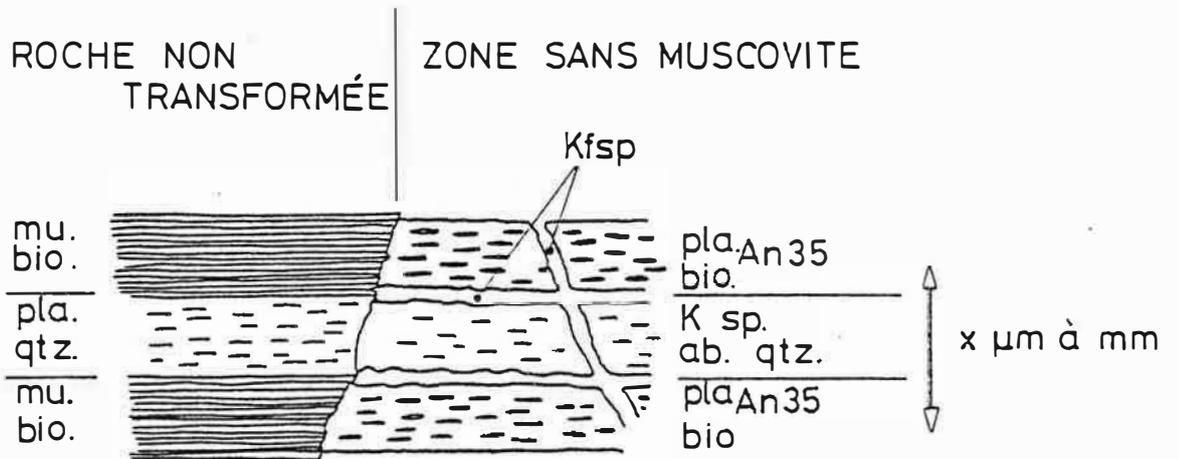


Figure 3.18 : Schéma représentant le passage de la cornéenne pélitique à muscovite-biotite à la zone sans muscovite. pl = plagioclase, qtz = quartz, mu = muscovite, bi = biotite, Ksp = K-feldspath, ab = albite.

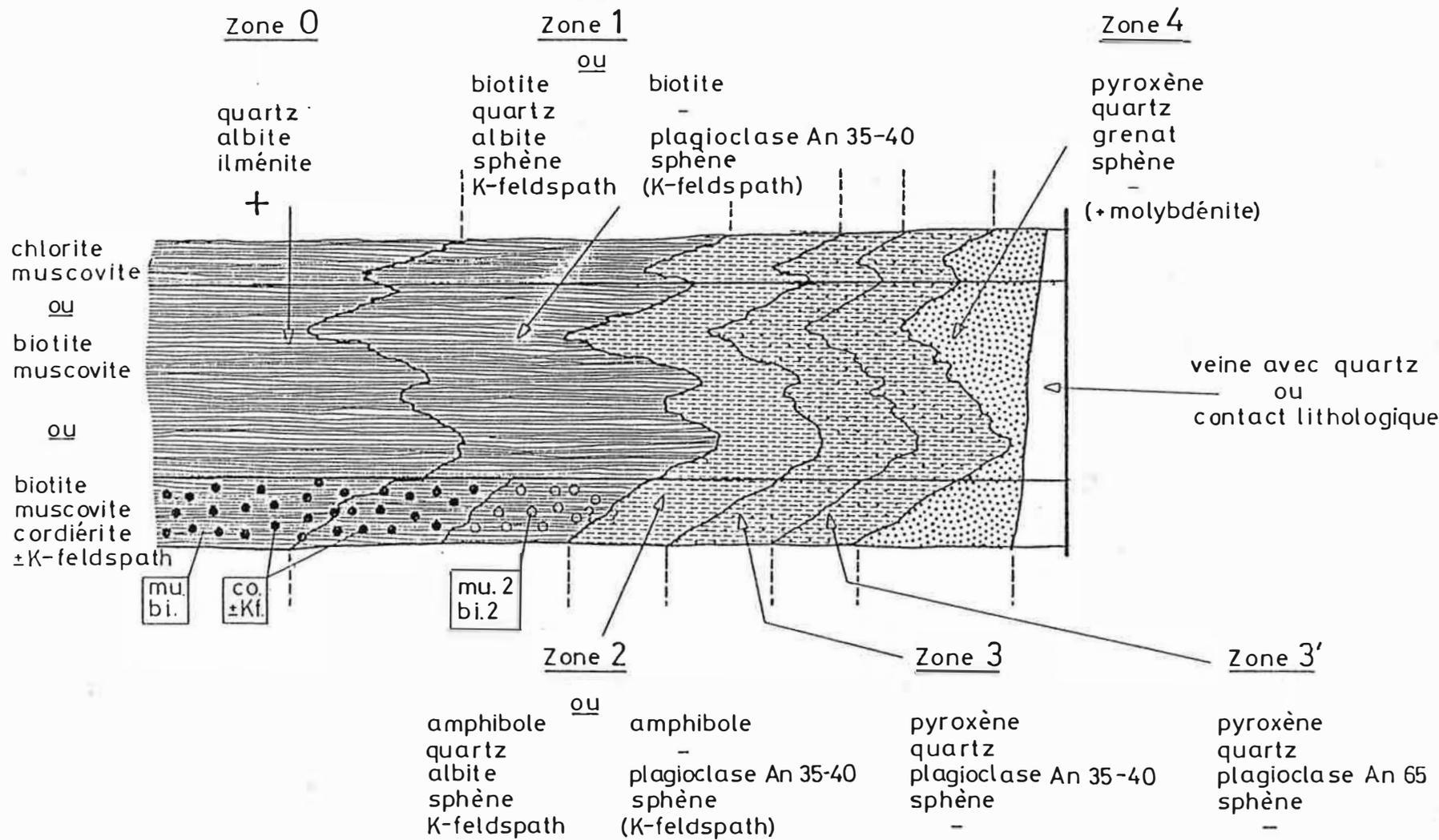


Figure 3.19 : Schéma de la zonation générale des skarnoïdes, pour différents substrats (résumé des observations).

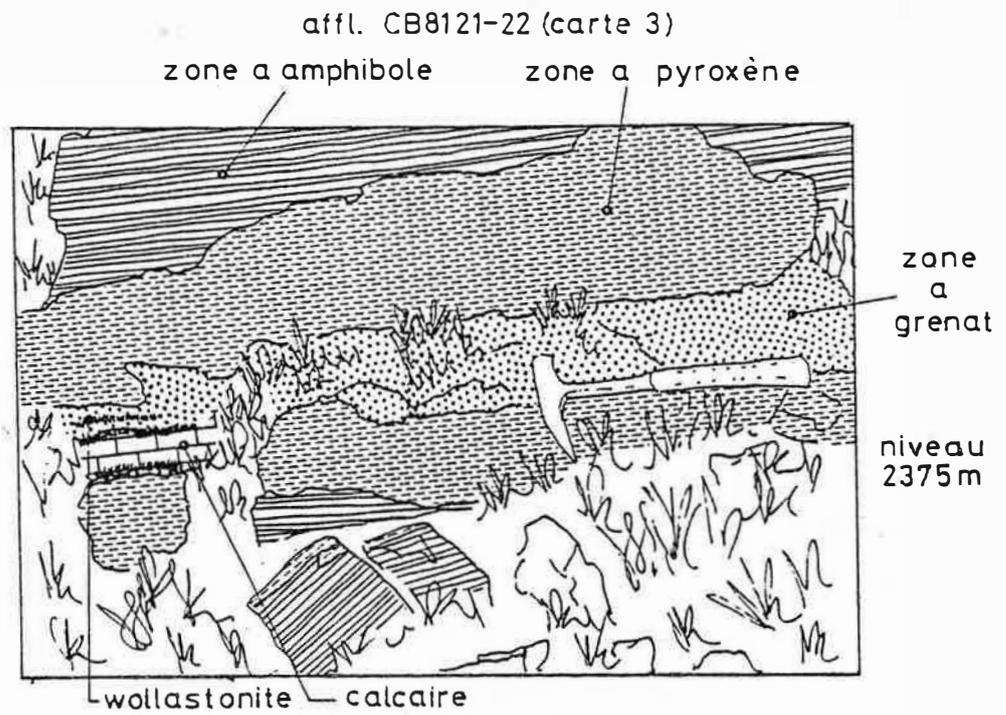


Figure 3.20 : Affleurement d'un skarnoïde développé au contact d'un marbre (le banc de marbre est inclus dans la pélite). L'ancien contact pélite /calcaire est marqué par de la wollastonite en relique dans la grenatite.

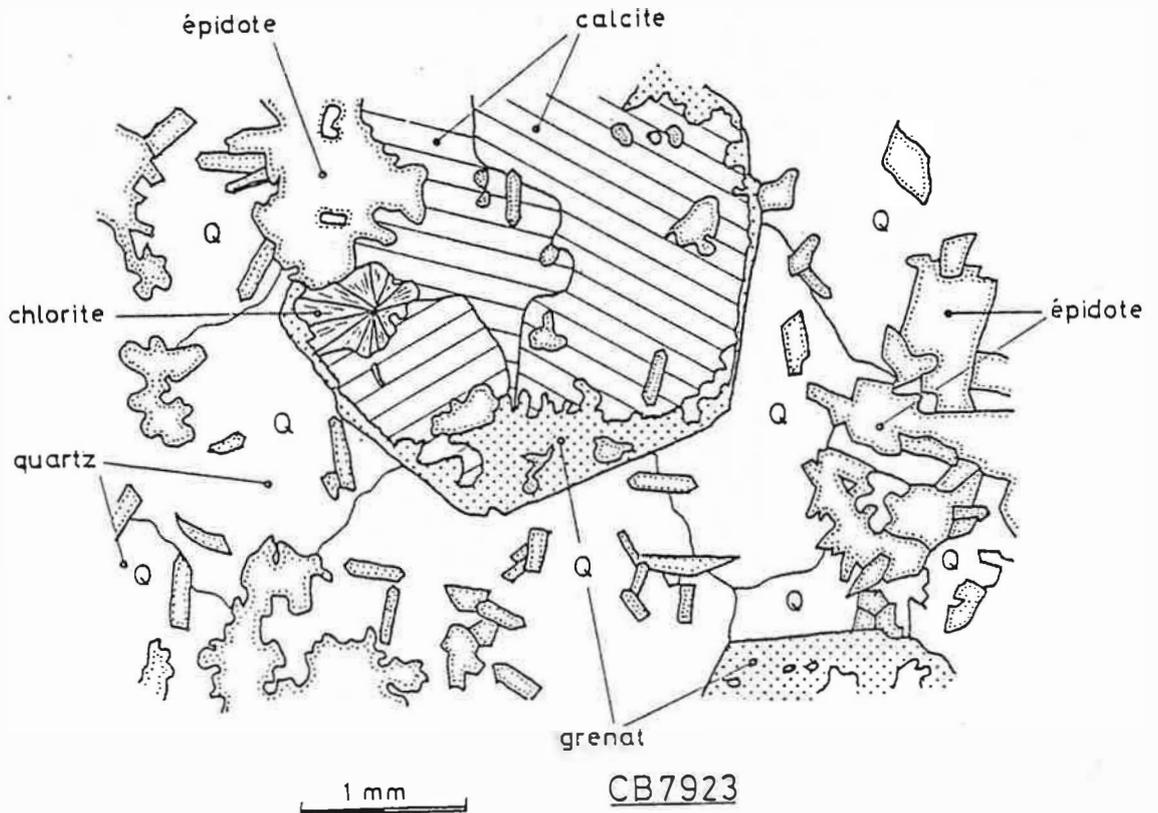


Figure 3.21 : Altération de la grenato-pyroxénite. Le grenat s'altère en épidote-calcite-quartz. Seul subsiste un squelette hexagonal, la calcite s'y trouve à l'intérieur tandis que le quartz englobe le tout.

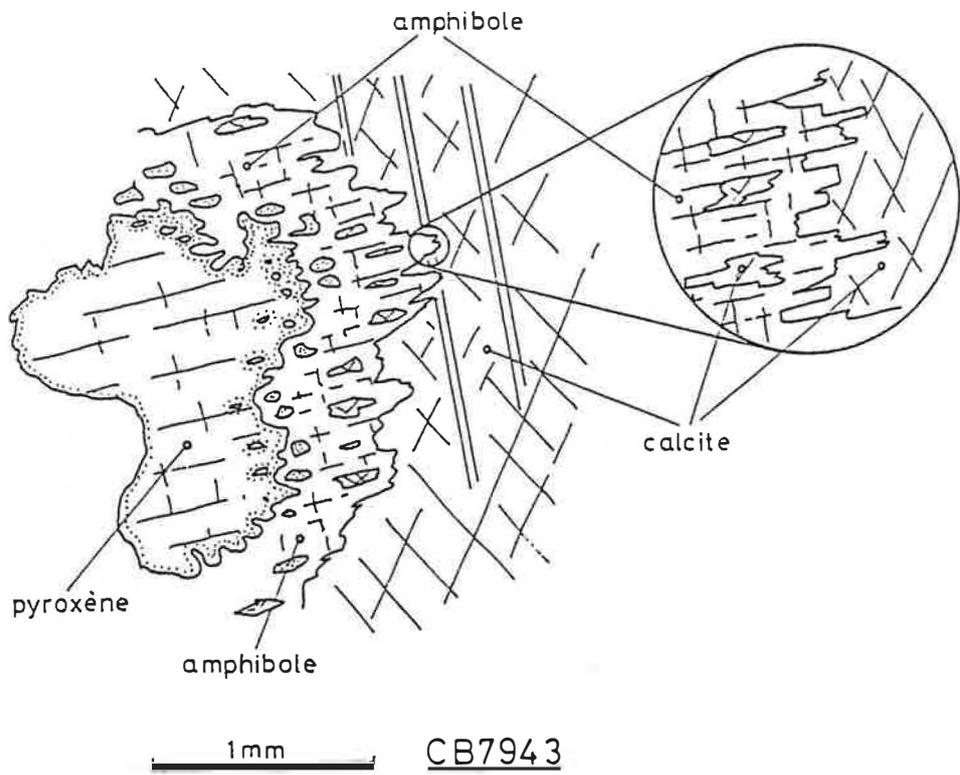


Figure 3.22 : Altération du pyroxène en amphibole + calcite. L'amphibole pseudo-morphose le pyroxène et conserve la trace du clivage. Amphibole et calcite sont intimement associées.

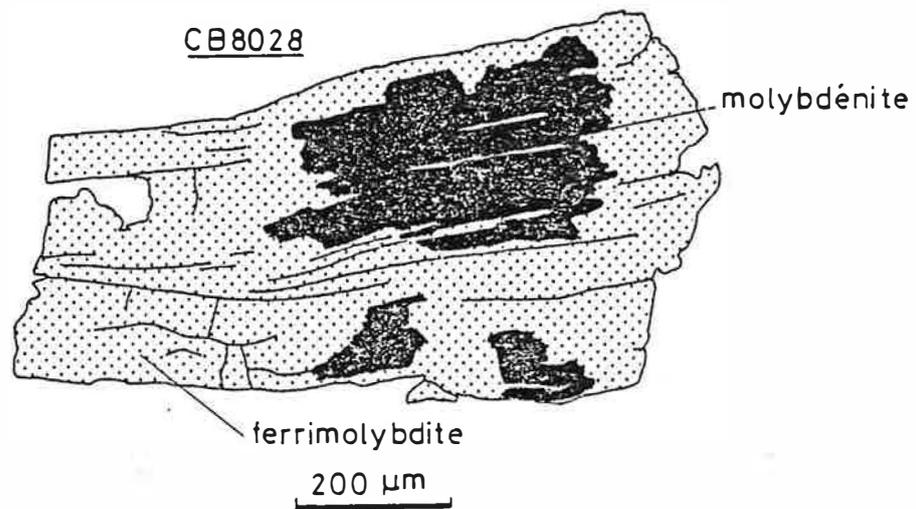
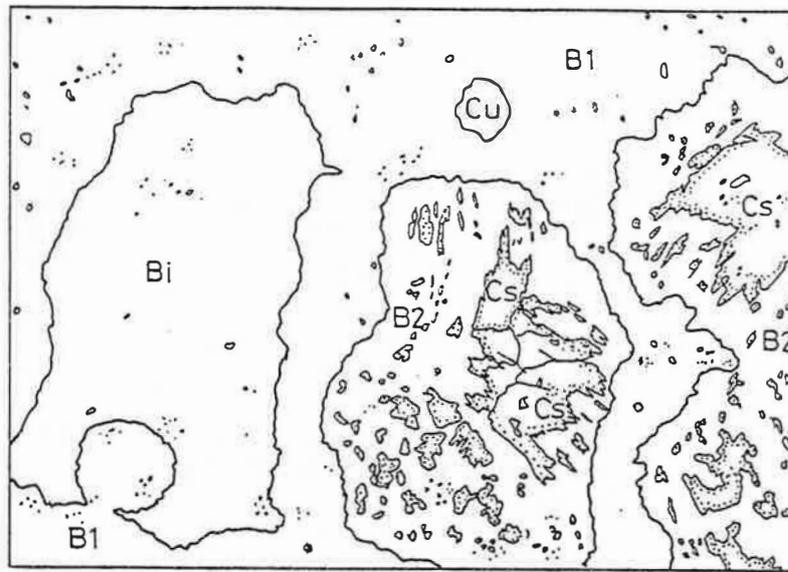


Figure 3.23 : Pseudomorphose de molybdénite (noir) par de la ferrimolybdite ($\text{Fe}_2\text{MoO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).



ET8015

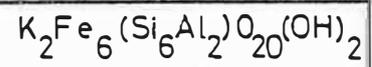
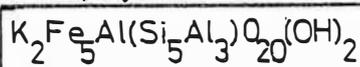
200 μm

Figure 3.24 : Relations entre les minéraux du bismuth dans une grenato-pyroxénite. Echantillon ET8015.

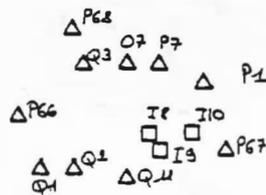
Bi bismuthinite et bismuth natif, Cs cosalite (?),
B1 bismite (?), B2 bismutite (?), Cu chalcopyrite

Siderophyllite

Annite



BIOTITE



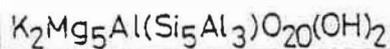
$\circ P_{40}$

\circ_{13}

\circ_{14} \circ_{11}
 \circ_{13} \circ_{15}
 \circ_{14} \circ_{12}

PHLOGOPITE

\circ_{A23}
 \circ_{A21}
 \circ_{A22}



Eastonite

Phlogopite

Figure 4.1 : Diagramme de composition des biotites suivant les substitutions Mg-Fe et $Si^{++} \rightleftharpoons Al^{IV}$, $FM \rightleftharpoons Al^{VI}$: phlogopite-annite, eastonite-siderophyllite. \circ zone sans muscovite; Δ roches métamorphiques; \circ phlogopites; \circ roches à biotite-apatite (chapitre 8).

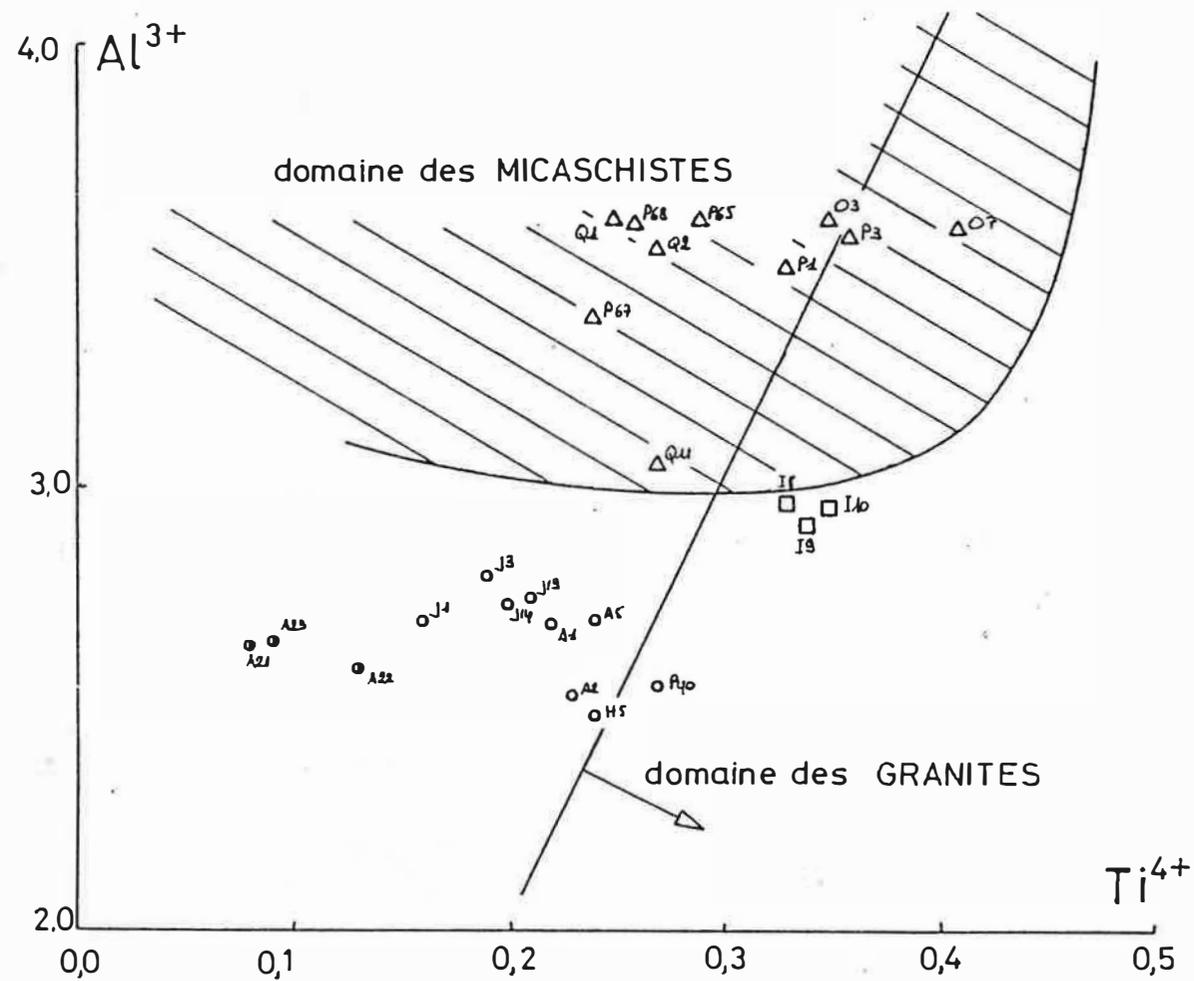


Figure 4.2 : Diagramme $Al^{3+}-Ti^{4+}$ montrant différents domaines de composition des biotites suivant leur origine : granitique ou métamorphique (G. Guittard, 1963).

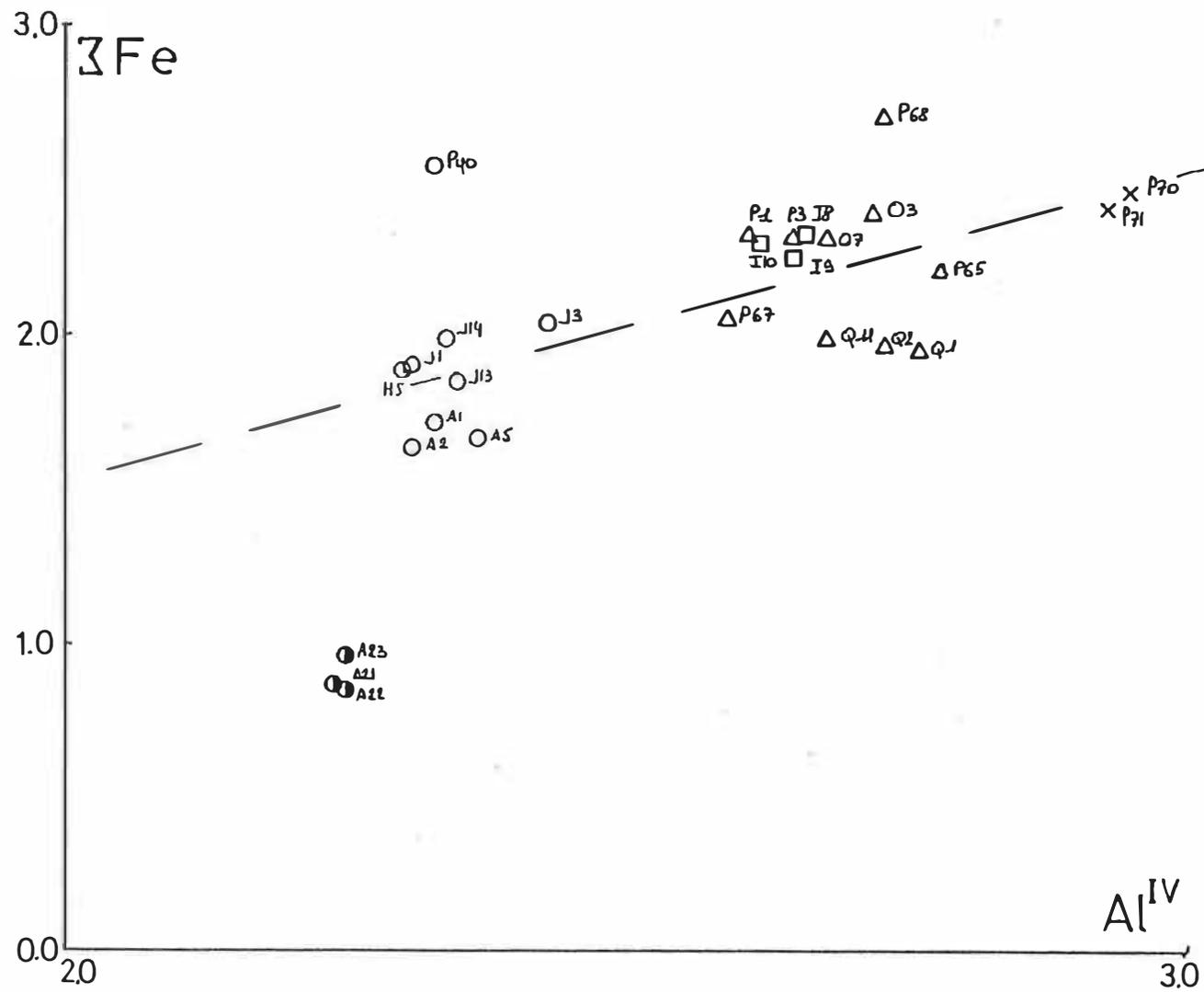


Figure 4.3 : Diagramme $\Sigma\text{Fe}-\text{Al}^{\text{IV}}$: substitution couplée $\text{FM}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$, $\text{Si}^{4+} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$, pour les biotites.

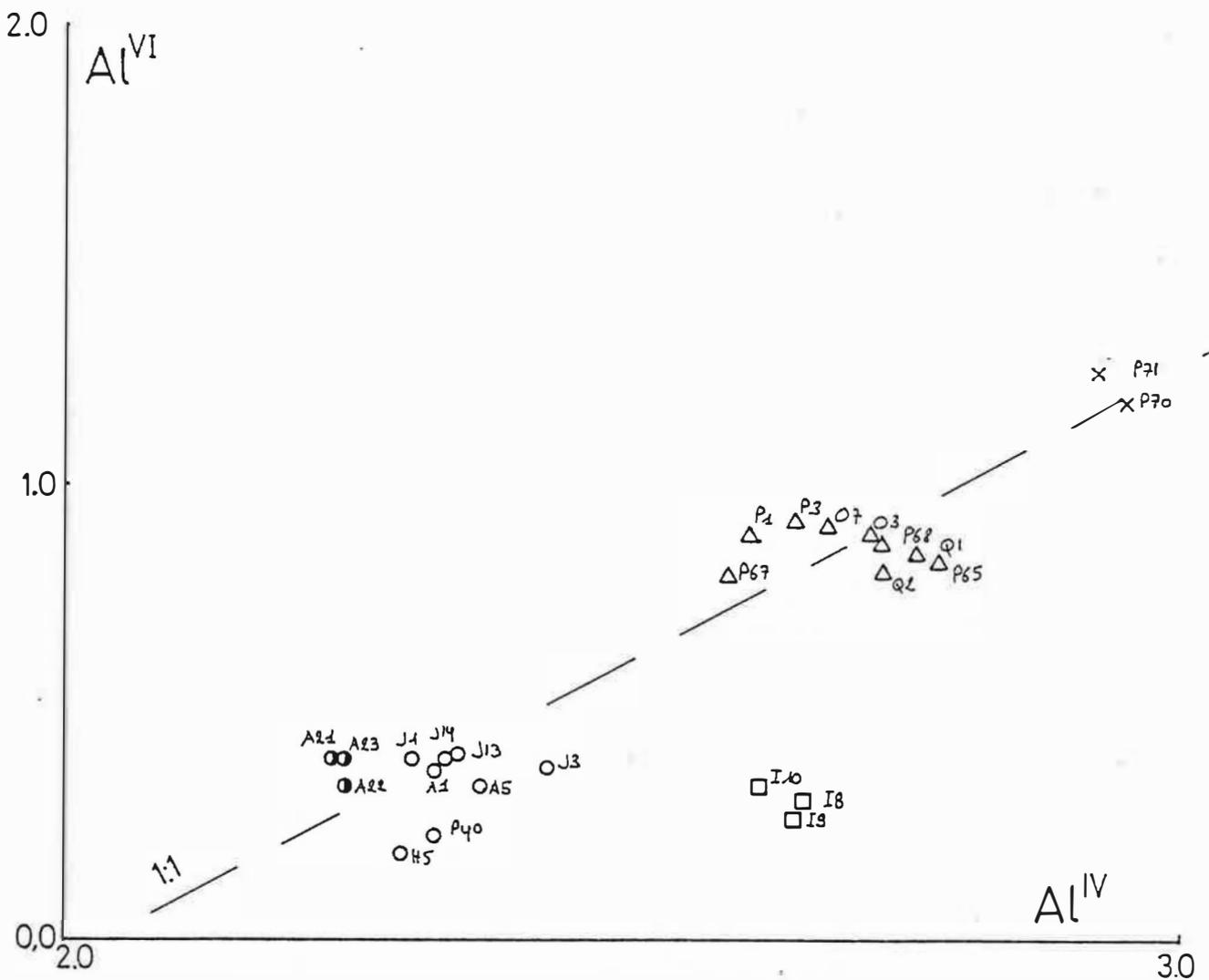


Figure 4.4: Diagramme $Al^{VI} \rightleftharpoons Al^{IV}$, substitution $FM^{2+} \rightleftharpoons Al^{3+}$, $Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}$ pour les biotites.

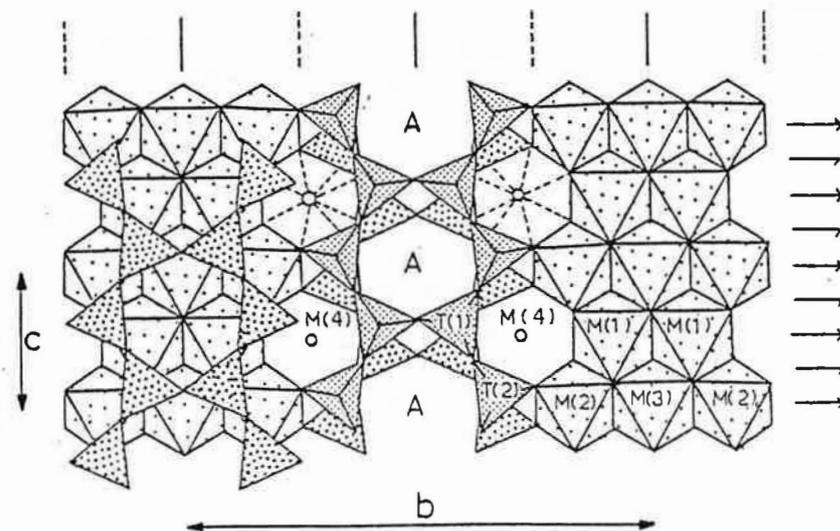


Figure 4.5 : Schéma structural des amphiboles de la série actinote- trémolite. Représentation des divers sites d'occupation des cations. (d'après Hawthorne, 1981).

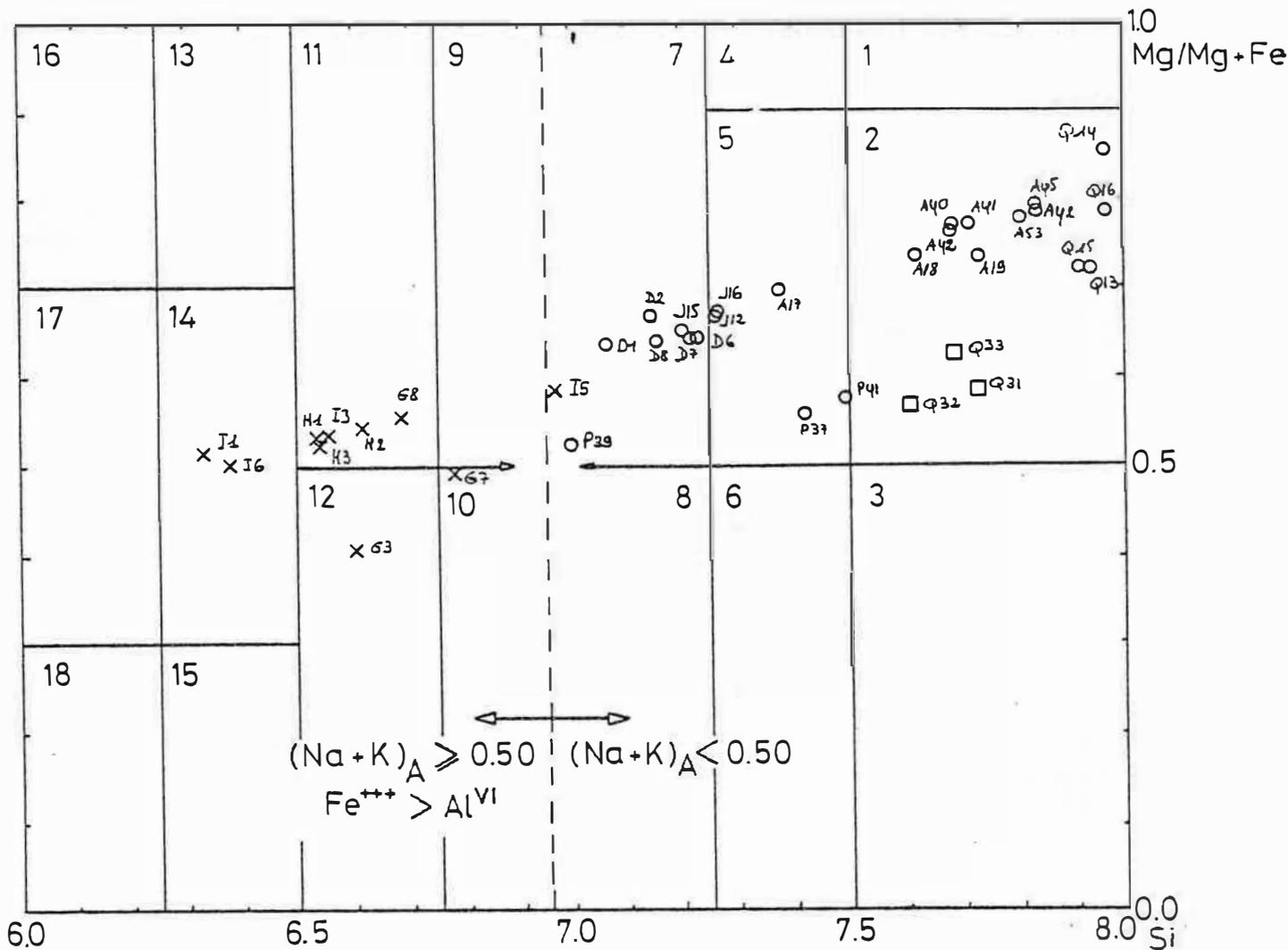


Figure 4.6 : Nomenclature des amphiboles calciques en fonction de leur composition.

1, trémolite; 2, actinolite; 3, ferro-actinolite; 4, hornblende trémolitique; 5, hornblende actinolitique; 6, hornblende ferro-actinolitique; 7, magnésio-hornblende; 8, ferro-hornblende; 9, édénite; 10, ferro-édénite; 11, hornblende édénitique; 12, hornblende ferro-édénitique; 13, hornblende magnésio-hastingsitique; 14, hornblende hastingsitique magnésienne; 15, hornblende hastingsitique; 16, magnésio-hastingsite ; 17, hastingsite magnésienne; 18, hastingsite.

Si $Fe^{+++} < Al^{VI}$, remplacer le terme hastingsite par pargasite. (d'après leake, 1978).

o skarnoïde, amphibole primaire; □ amphibole d'altération; x skarnoïde développé dans les roches à biotite-apatite. (chapitre 8).

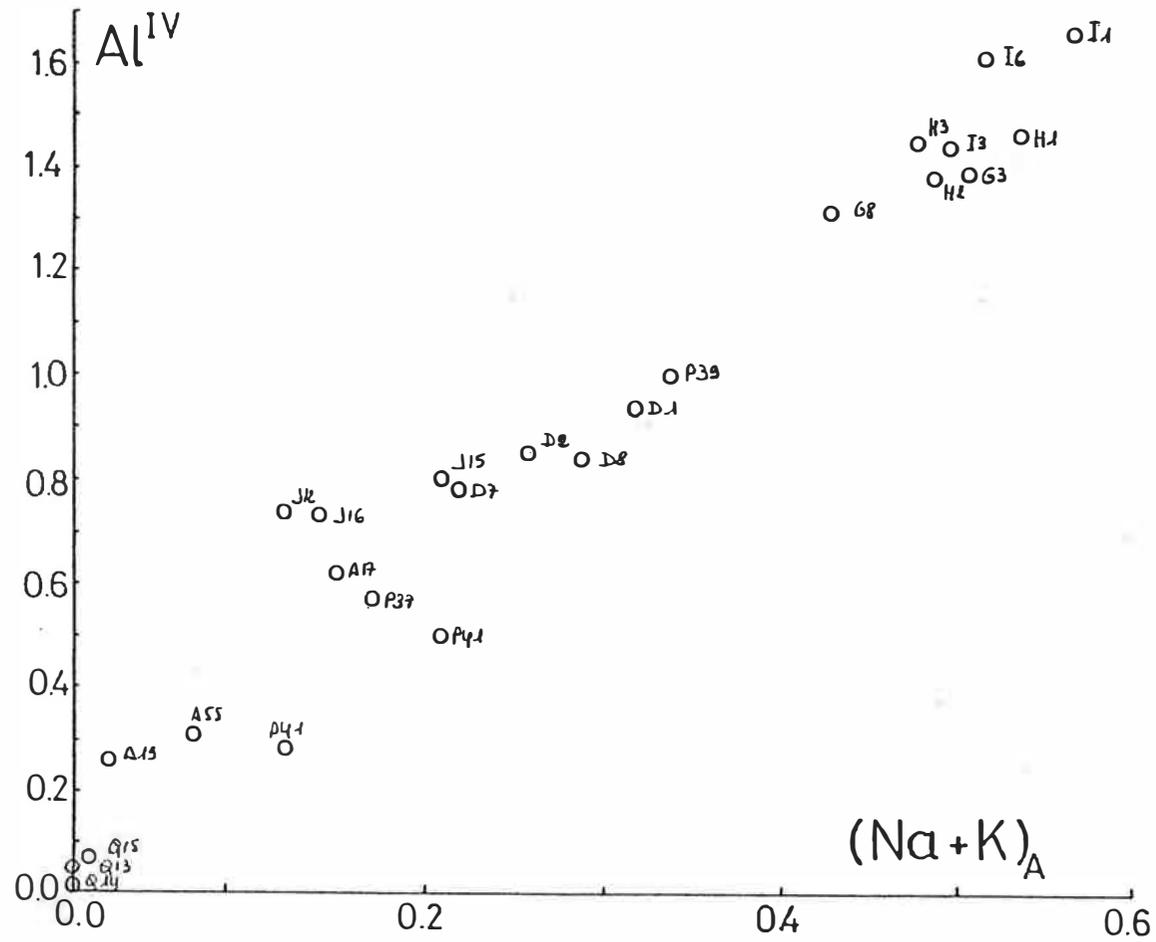


Figure 4.7 : Diagramme Al^{IV}-(Na+K)_A: substitution édénitique pour les amphiboles.

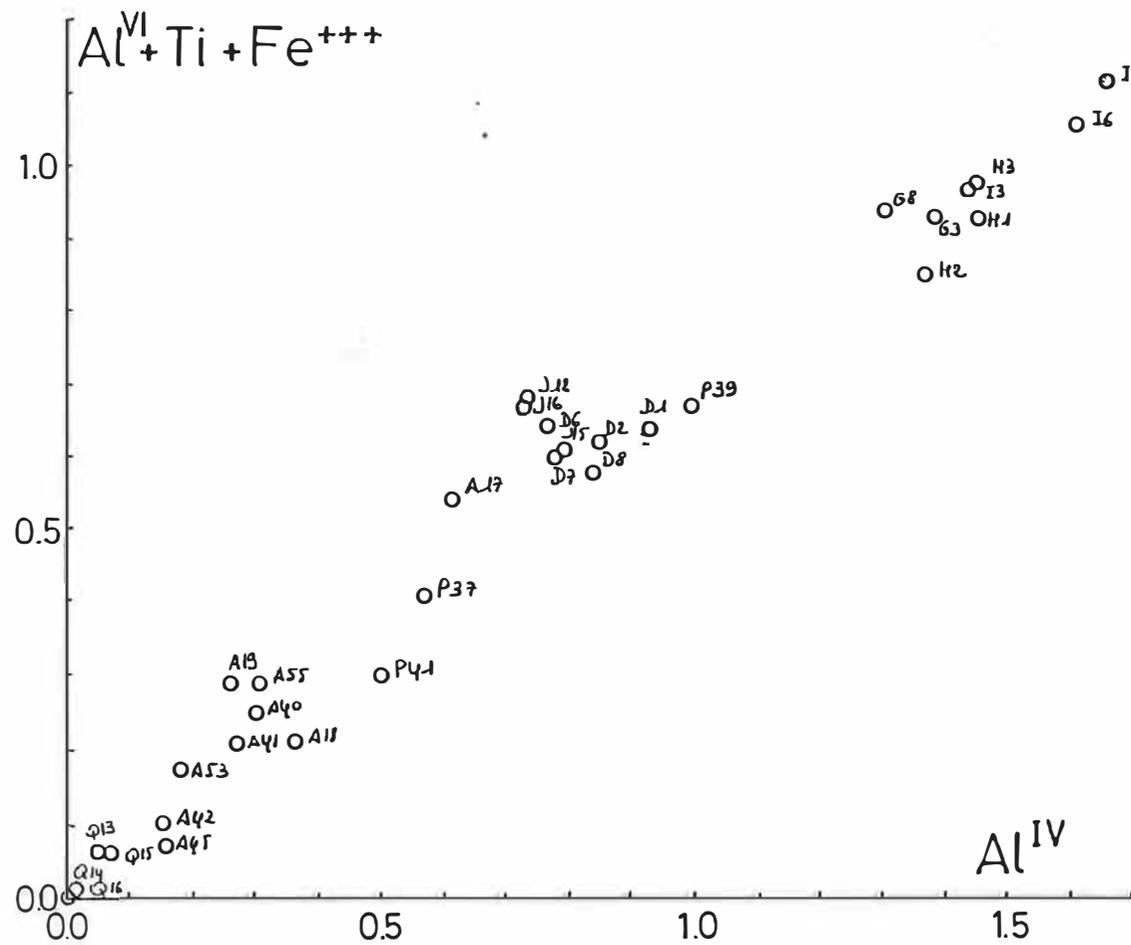


Figure 4.8 : Diagramme Al^{VI}+Ti+Fe⁺⁺⁺ - Al^{IV}: substitution hornblende.

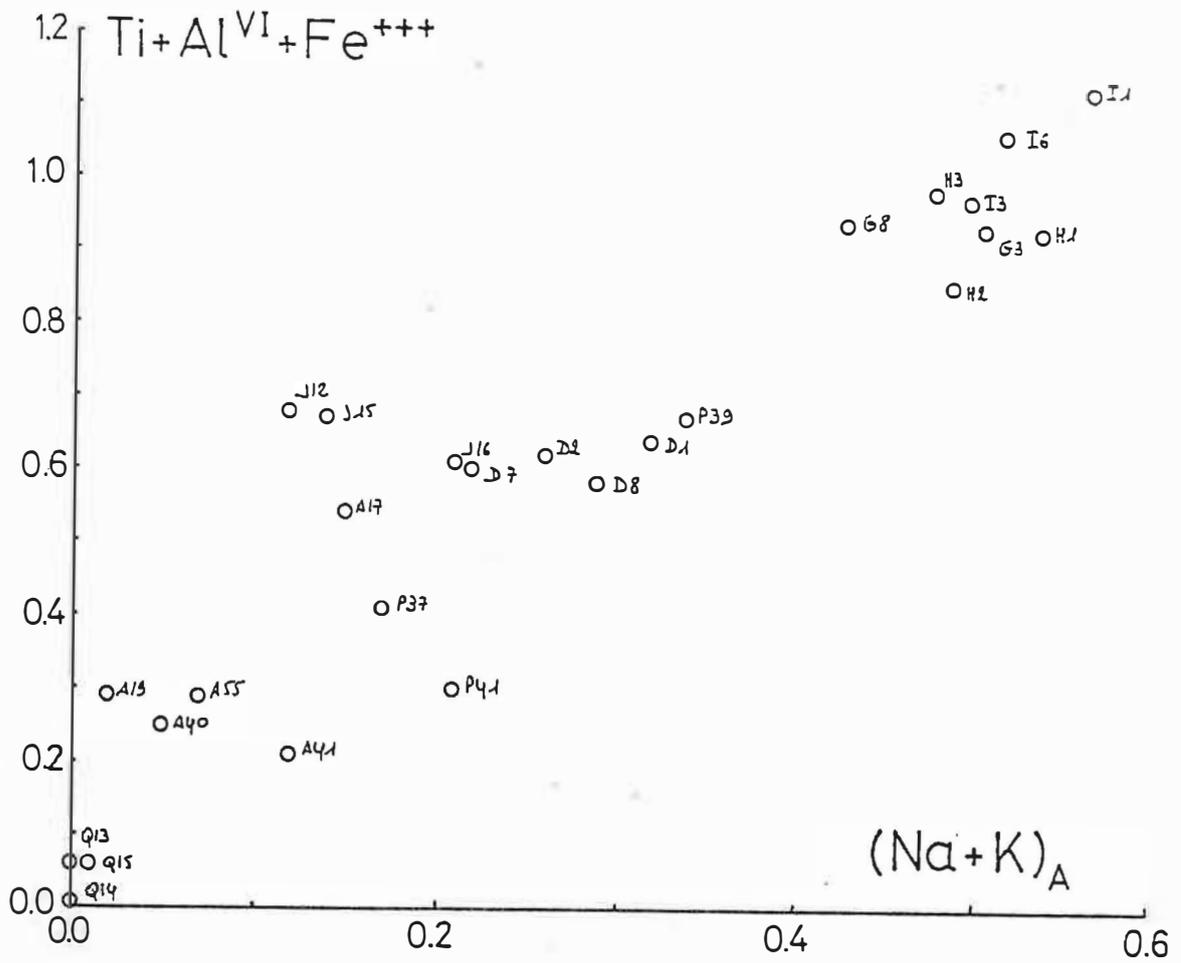


Figure 4.9 : Diagramme $Ti+Al^{VI}+Fe^{+++}$ - $(Na+K)_A$: substitution pargasitique (hastingsitique), superposition des substitutions édénite et hornblende.

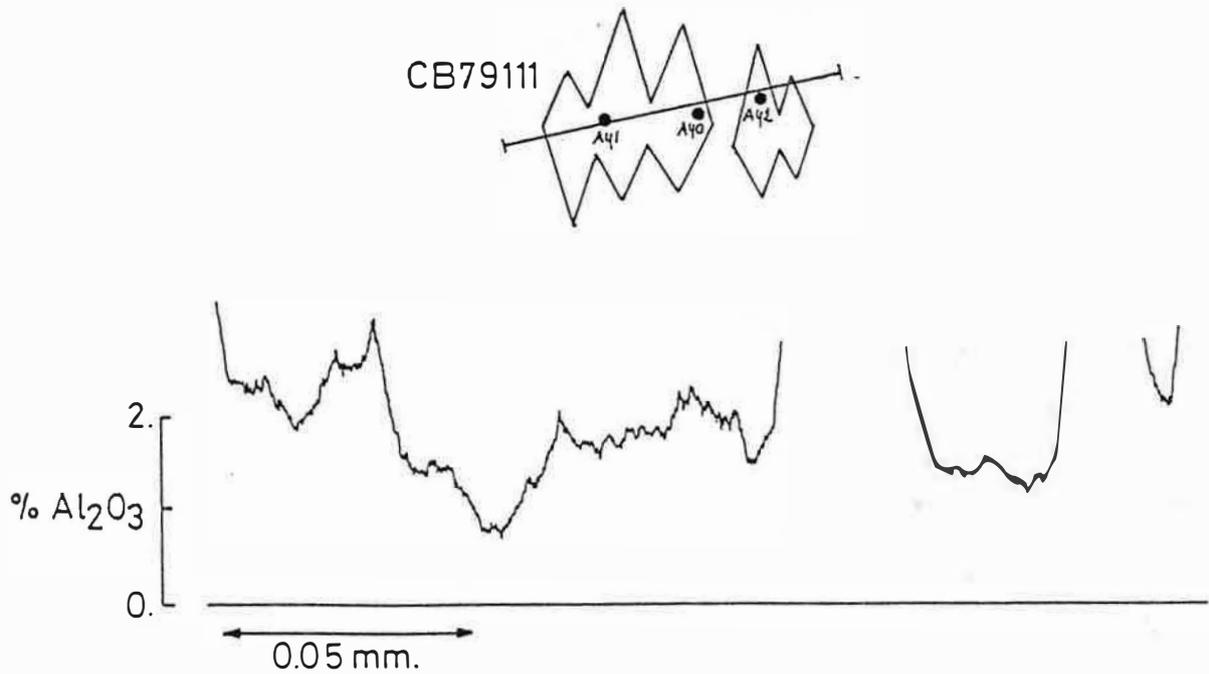


Figure 4.10 : Profil à la microsonde de la teneur en Al_2O_3 dans des amphiboles (skarnoïde massif)(Z2).

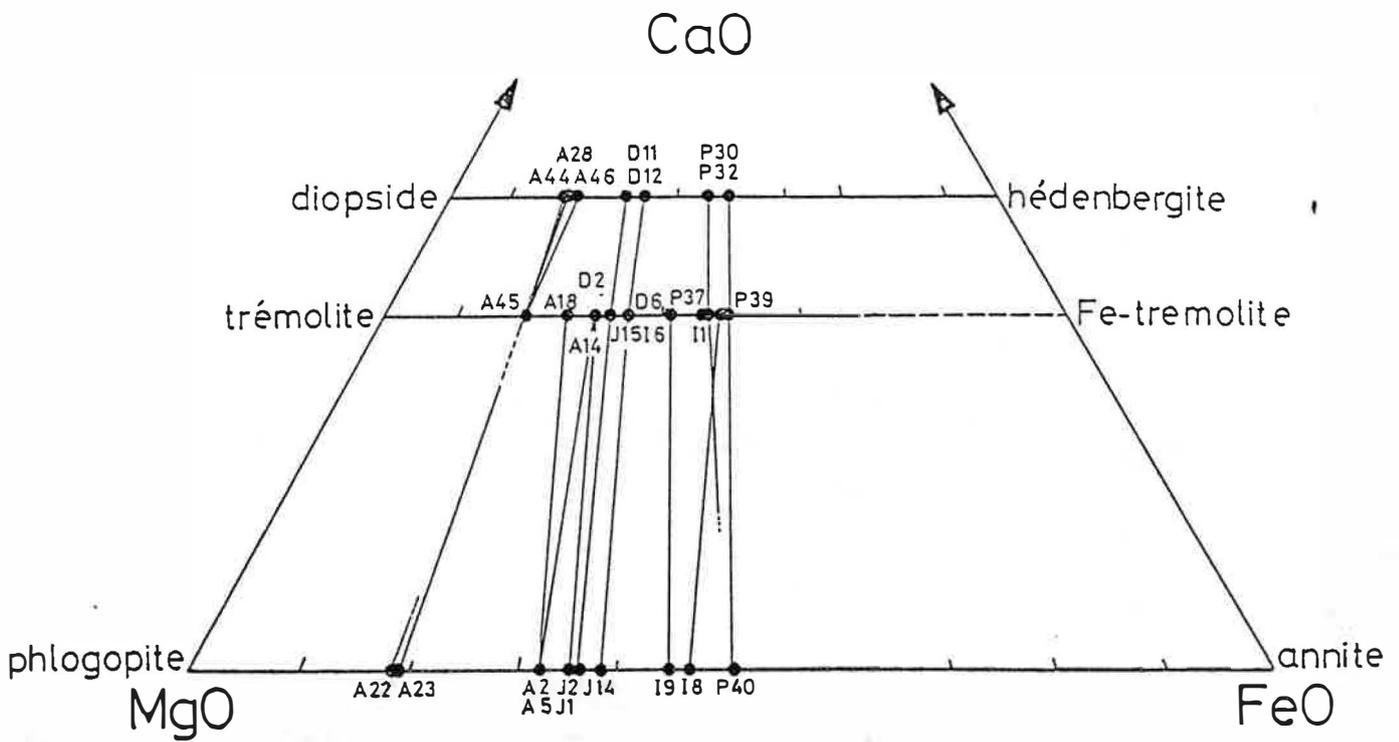


Figure 4.11 : Diagramme CaO - MgO - FeO; dans la succession biotite-amphibole-pyroxène, la composition du minéral remplacé guide celle du remplaçant. Ce rapport $FeO/FeO+MgO$ reste constant d'un minéral à l'autre. (Les traits relient les minéraux d'un même échantillon).

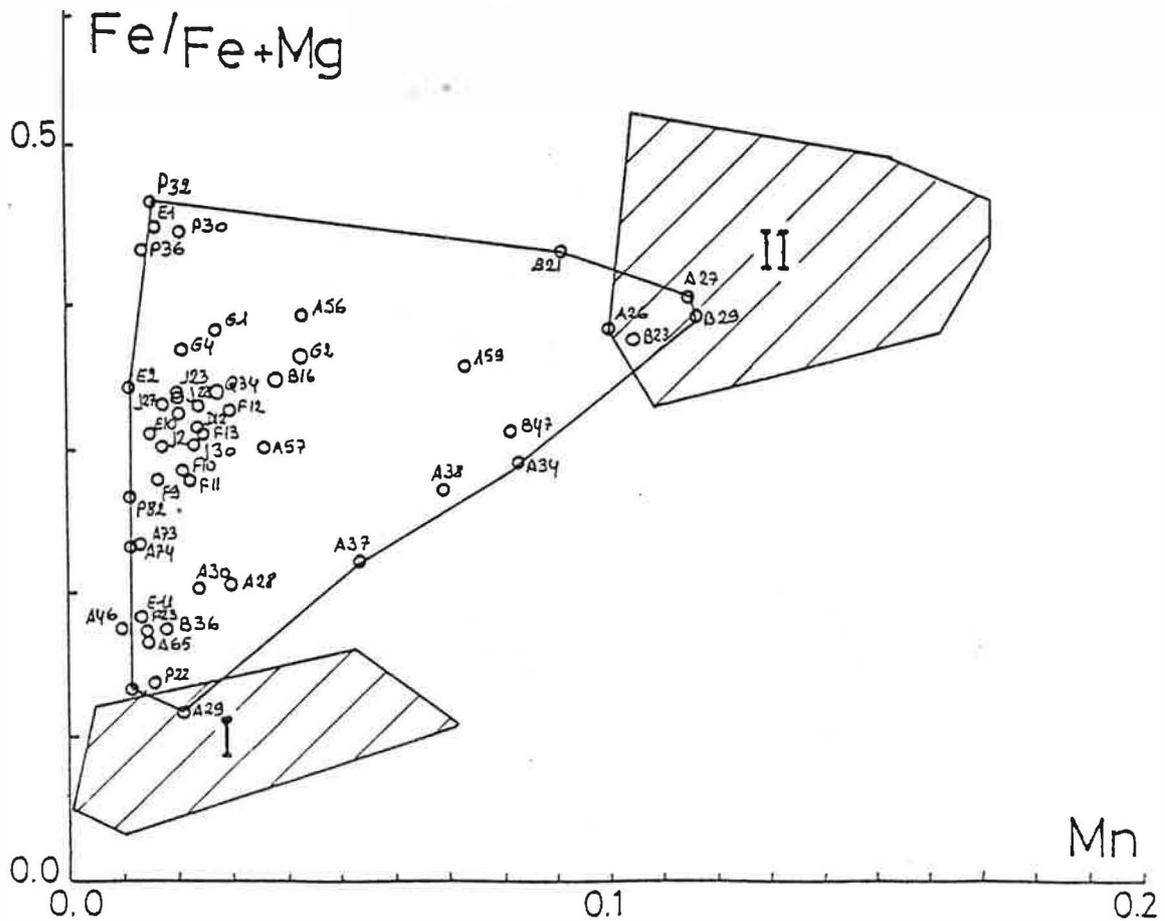


Figure 4.12 : Diagramme $Fe/(Fe+Mg)$ - Mn. Domaine de composition des pyroxènes des skarnoïdes. Zones hachurées : pyroxènes des skarns (B. Guy, 1979) I zone à diopside; II salitite.

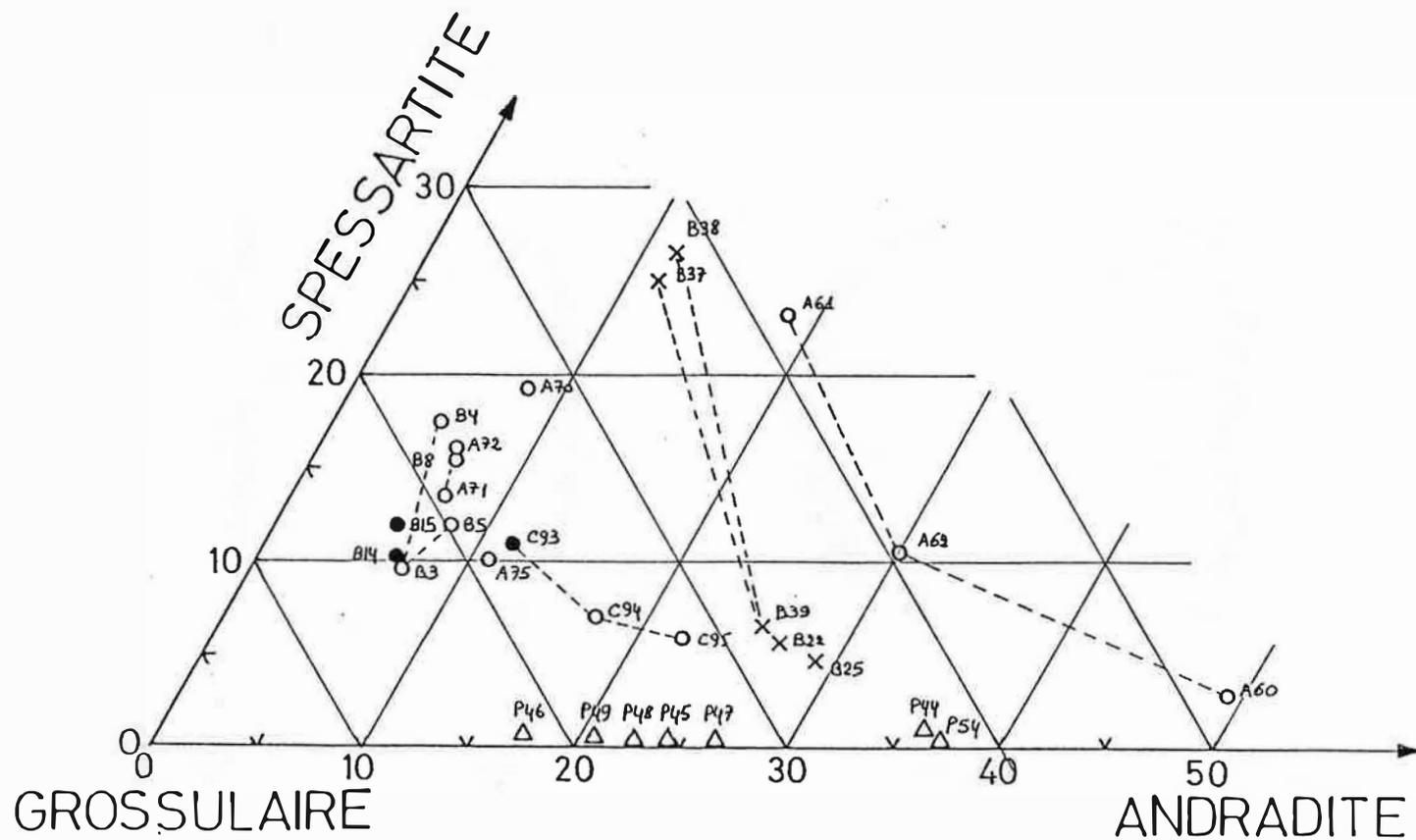


Figure 4.13 : Composition des grenats dans le domaine spessartite-grossulaire-andradite.

o zone à grenat-pyroxène-quartz; • grenat tardif; Δ veine à grenat type B(3.1.7); x grenat associé à de la scheelite;
 Les tiretés indiquent un même grain.

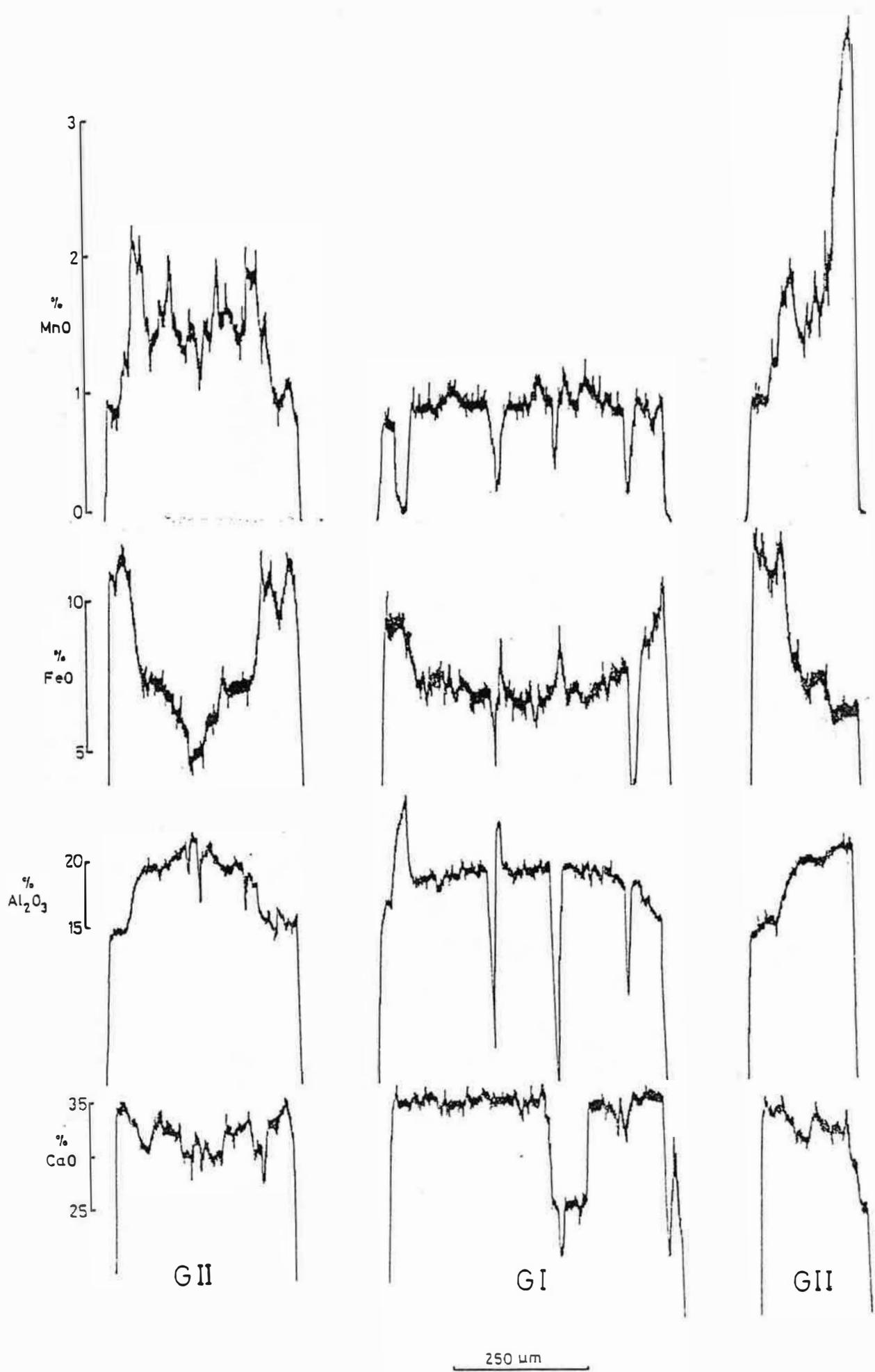


Figure 4.14 : Profils des teneurs en MnO, FeO, Al₂O₃ et CaO d'un grenat primaire (G1) entouré de grenat tardif (G2).

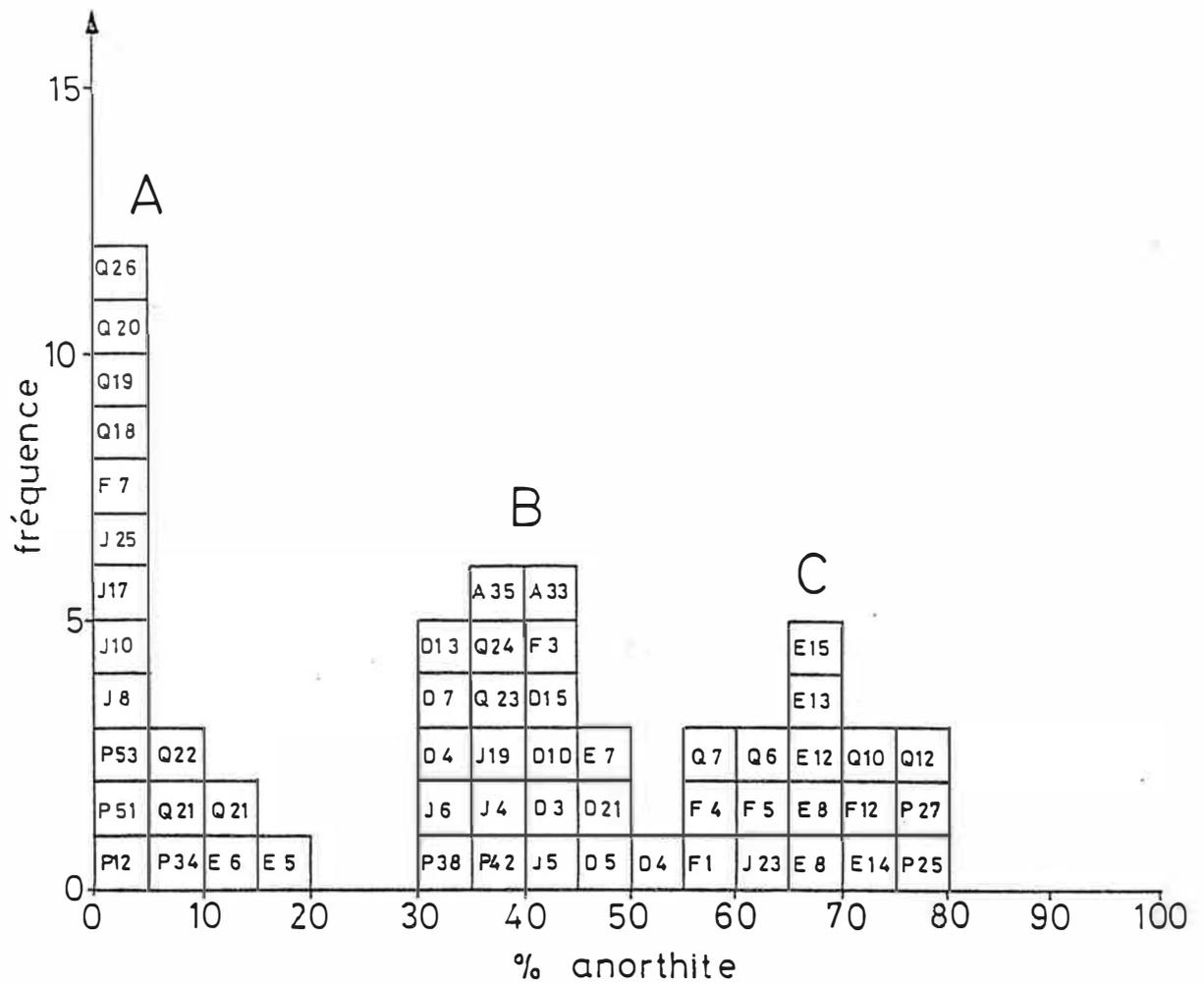


Figure 4.16 : Histogramme des compositions des plagioclases; A, plagioclases des zones sans muscovite et à amphibole associés au quartz et au K feldspath; B, plagioclases des zones sans muscovite et à amphibole en absence de quartz, de la zone à pyroxène (absence de Kfeldspath) ; C, plagioclases de la partie interne de la zone à pyroxène.

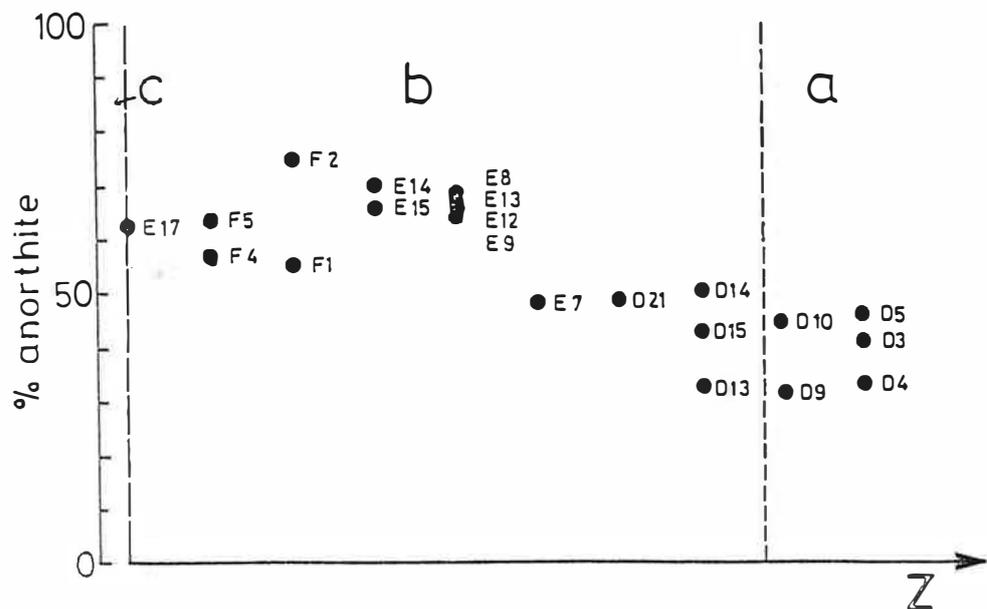


Figure 4.17 : Echantillon C88027; variation de la teneur en anorthite du plagioclase autour d'une veine à pyroxène. a, zone à amphibole; b, zone à pyroxène; c, veine à pyroxène-quartz.

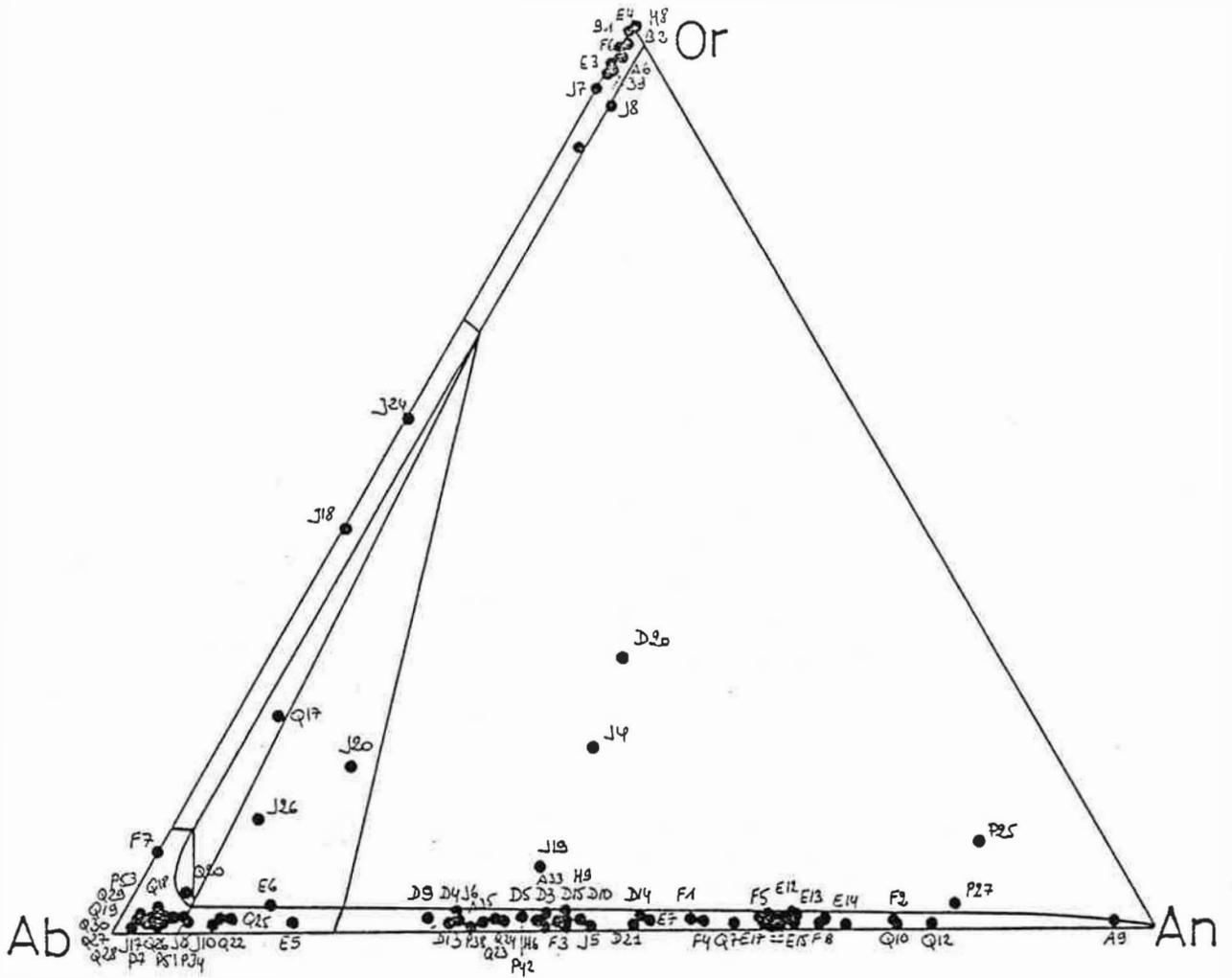


Figure 4.18 : Composition des feldspaths dans le triangle Or K-feldspath, Ab albite, An anorthite. Les séparations à l'intérieur du triangle sont celles de la Figure 4.19.

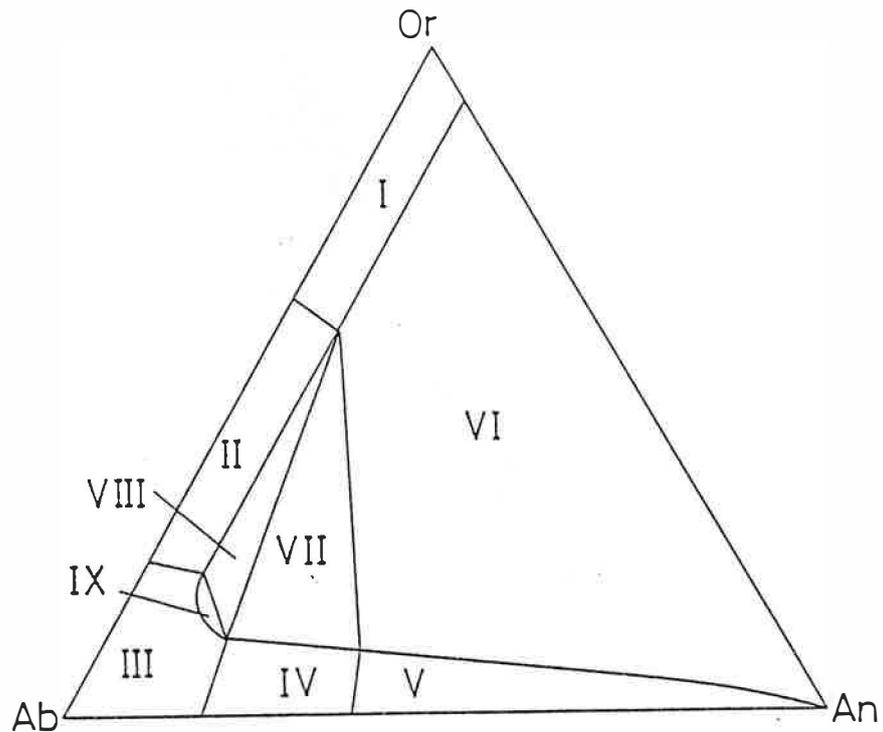


Figure 4.19 : Diagramme de phase pour les feldspaths en équilibre avec un fluide hydrothermal à 600°C et 1Kb. (Hyama, 1966).

I phase unique formée d'orthose avec albite et anorthite en solution;
 II deux feldspaths alcalins coexistant (perthites); III phase unique albite avec orthose et anorthite en solution solide; IV deux plagioclases coexistant; V un plagioclase avec orthose en solution solide; VI association de deux phases : plagioclase + feldspath alcalin; VII trois phases associées : feldspath potassique, une albite et un plagioclase; VIII trois phases associées : deux feldspaths alcalins et une albite; IX association de deux phases albitiques, l'une potassique, l'autre calcique.

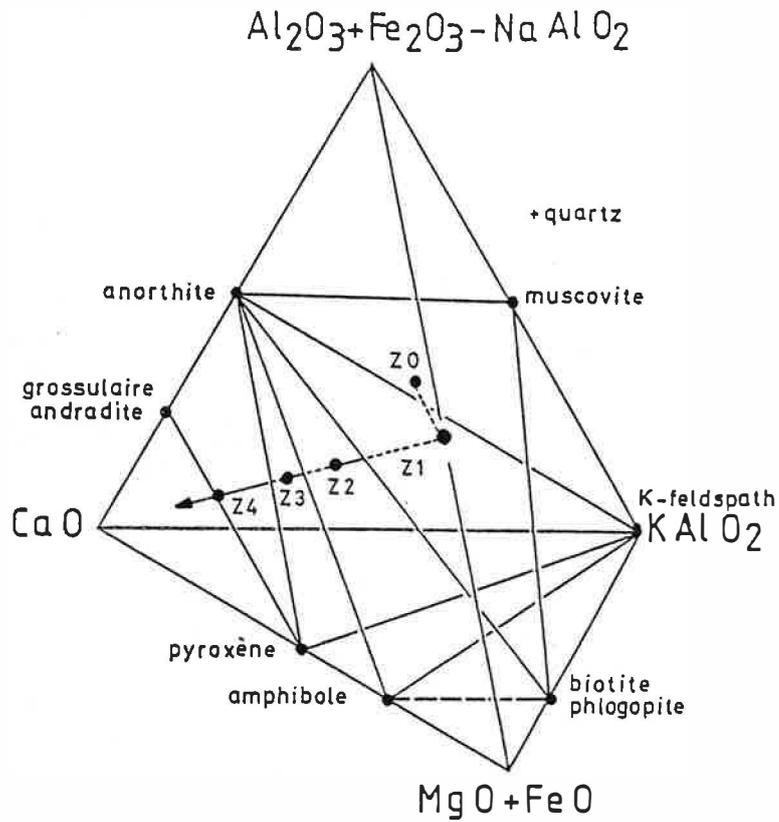


Figure 5.1 : Représentation de l'évolution théorique de la zonation dans les pélites, dans le tétraèdre $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NaAlO}_2-\text{KAlO}_2$. Z_0 est situé dans le plan anorthite-muscovite-biotite; Z_1 dans anorthite-Kfeldspath-biotite; Z_2 dans anorthite-amphibole-Kfeldspath; Z_3 sur l'arête anorthite-pyroxène ou dans le plan anorthite-pyroxène-Kfeldspath lorsque ce dernier est présent; Z_4 sur l'arête grenat-pyroxène.

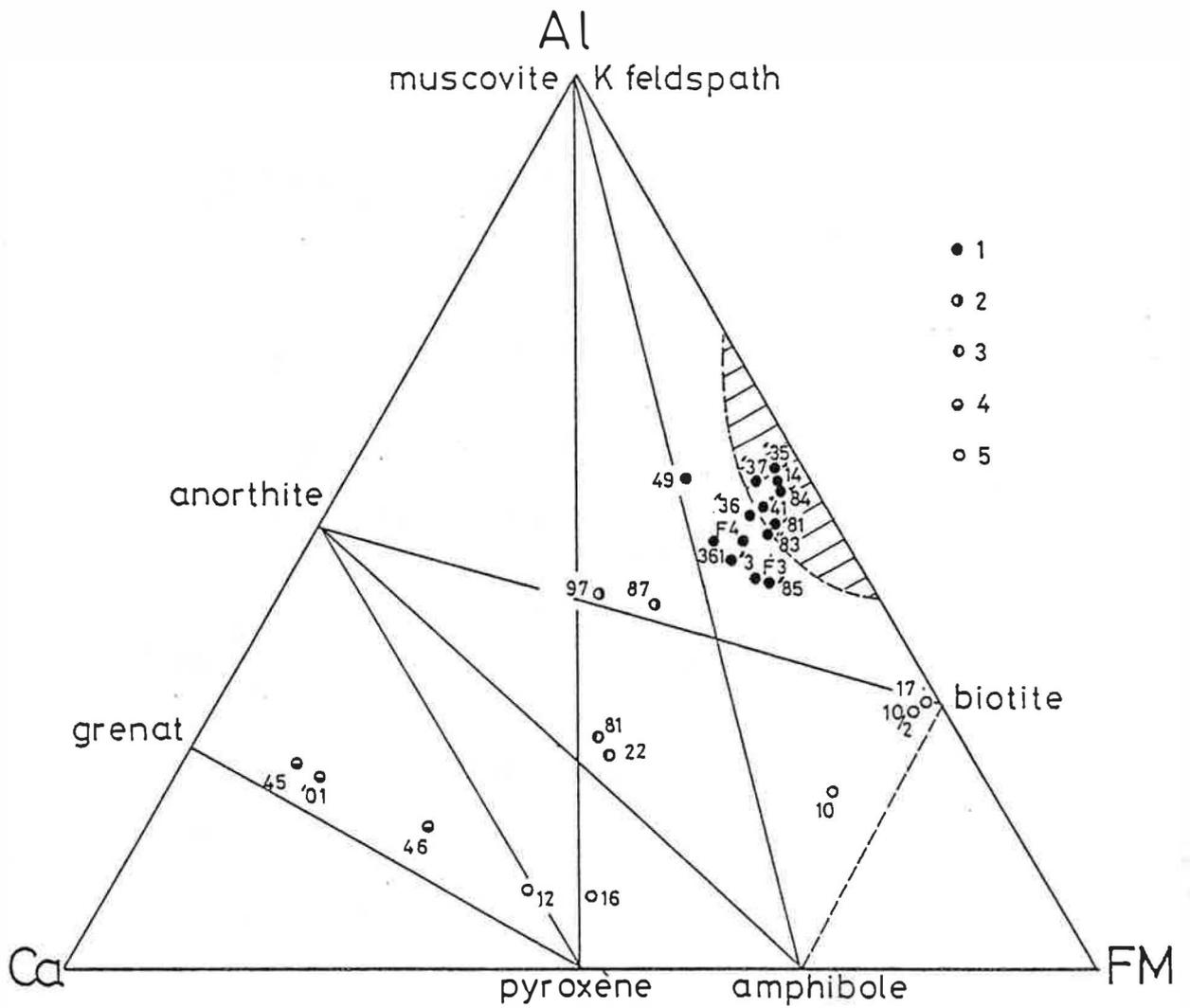


Figure 5.2 : Triangle $\text{CaO}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{KA1O}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{NaAlO}_2)-(\text{FeO}+\text{MgO})$. Composition des skarnoïdes. 1, zone sans muscovite; 2, zone à amphibole; 3, zone à pyroxène; 4, zone à grenat; 5, skarnoïde développé dans une phlogopite (voir chap. 7). Zone hachurée : domaine des micaschistes. (pour les échantillons, même légende que la Figure 2.1).

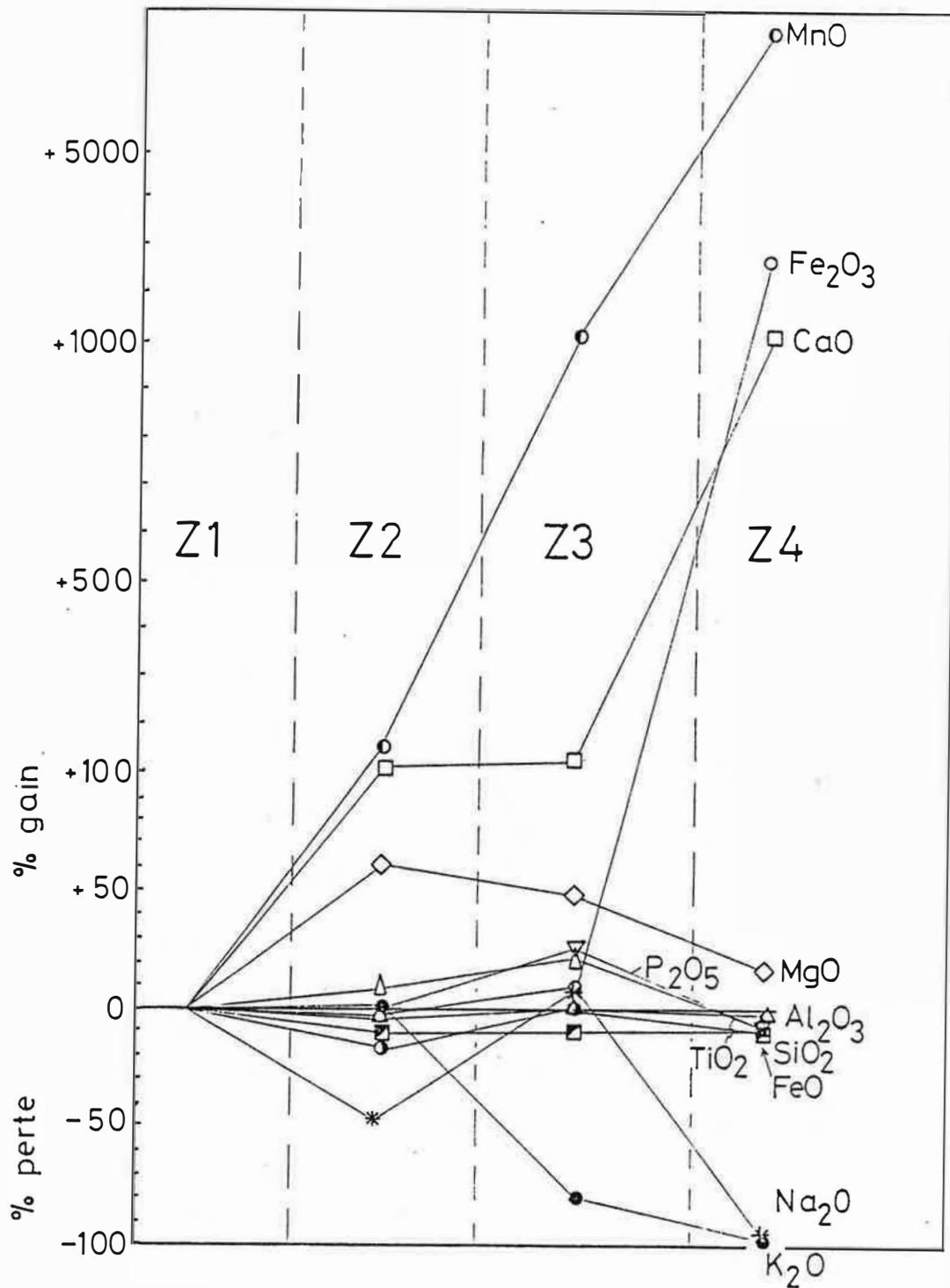


Figure 5.3 : Bilan chimique à volume constant. Evolution, dans la zonation, des teneurs en oxydes, exprimée en pourcentage de gain ou de perte par rapport à la zone sans muscovite. (Z1). A partir de quatre échantillons (provenant du niveau 2200m en x: 601035 / y:12705 carte 3 1/1000.) collectés en travers bancs.

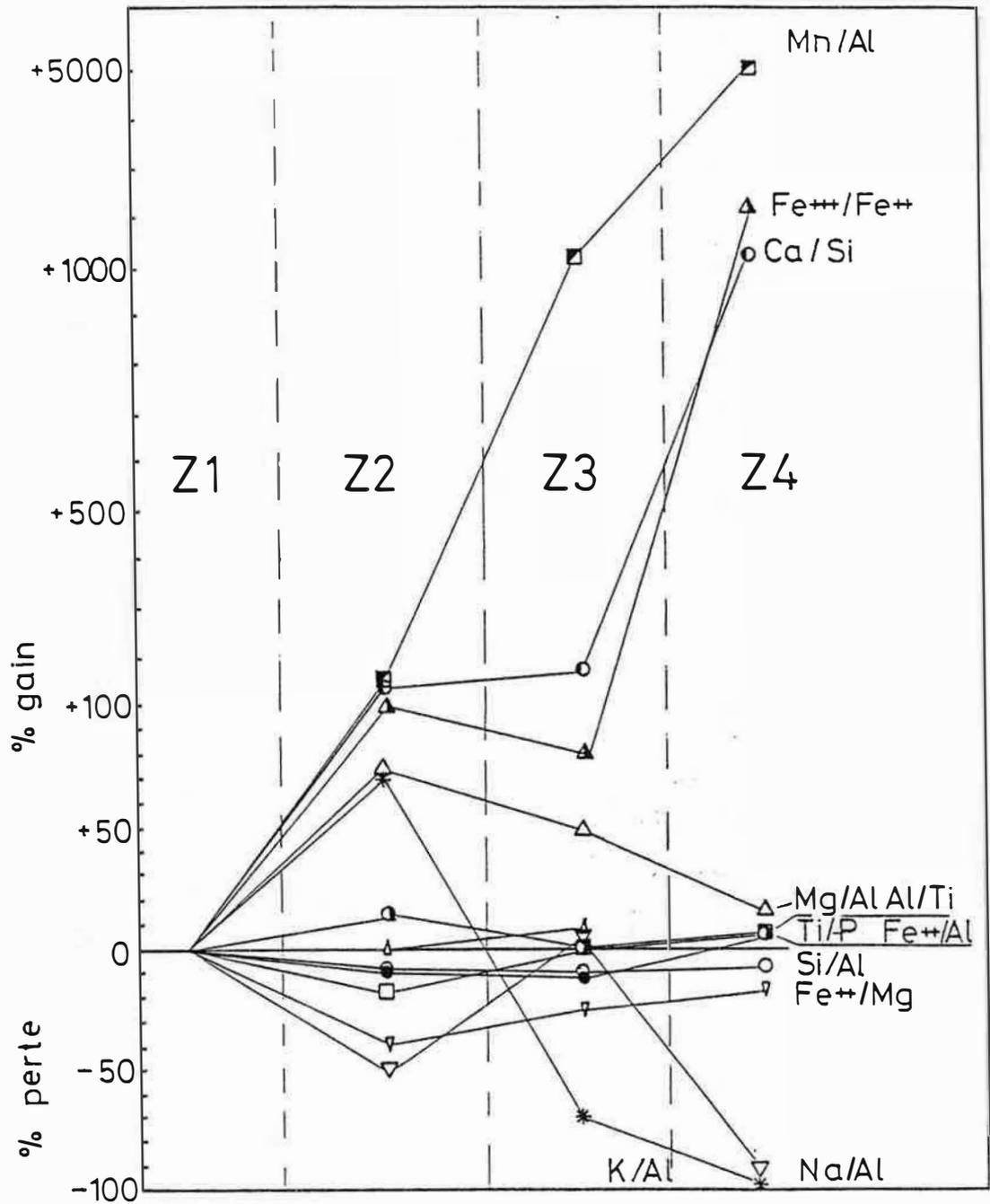


Figure 5.4 : Bilan chimique par rapports d'éléments. Evolution des rapports de divers éléments exprimée en pourcentage de gain ou de perte par rapport à la zone sans muscovite (Z1).

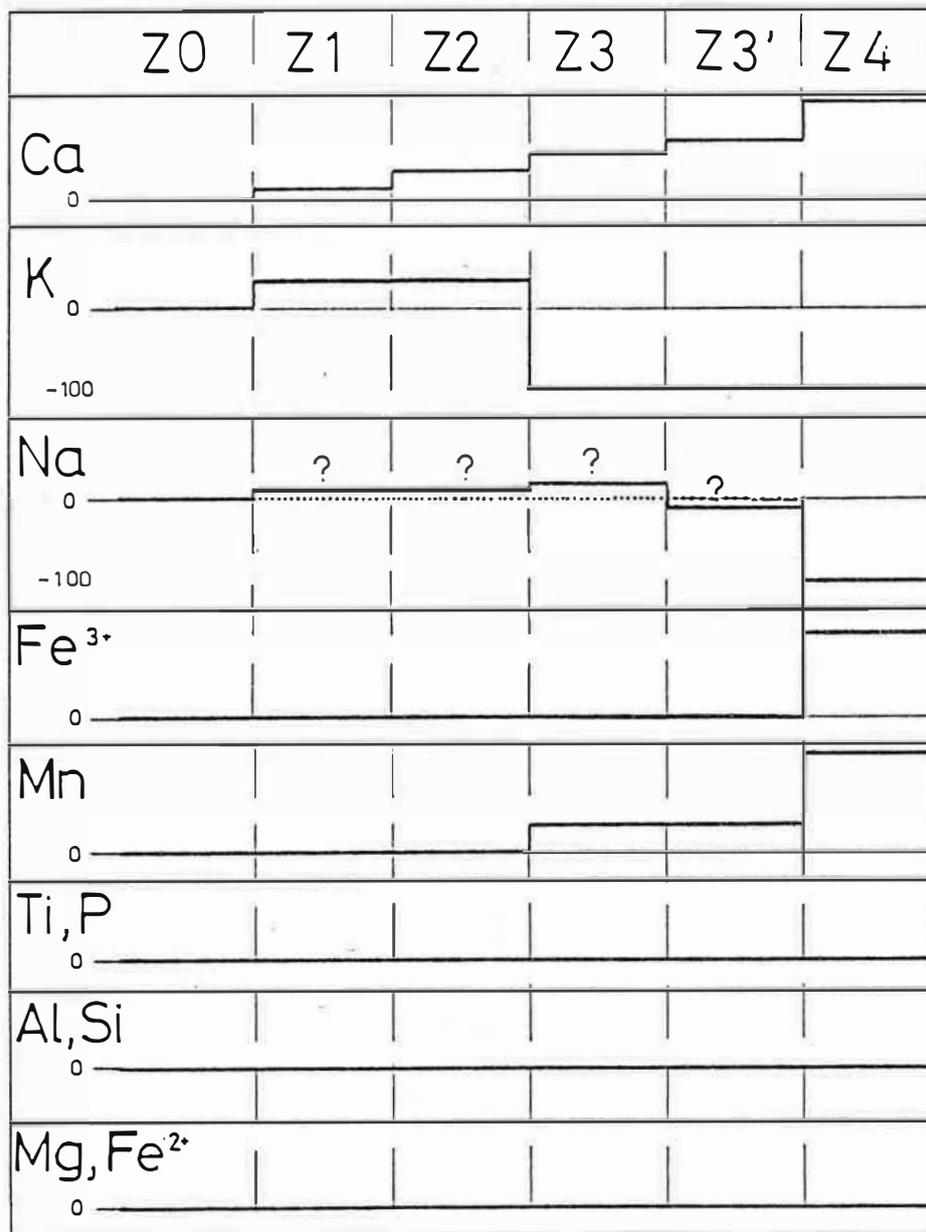
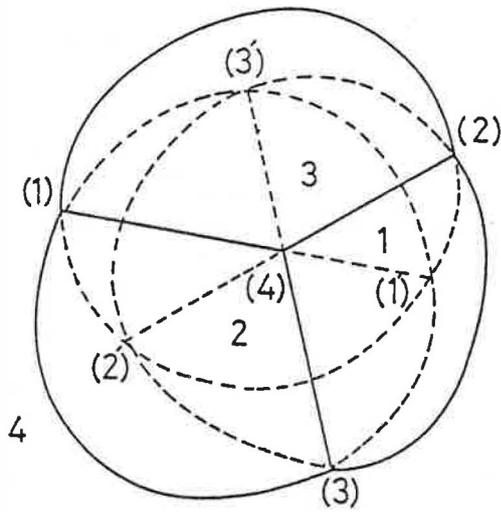
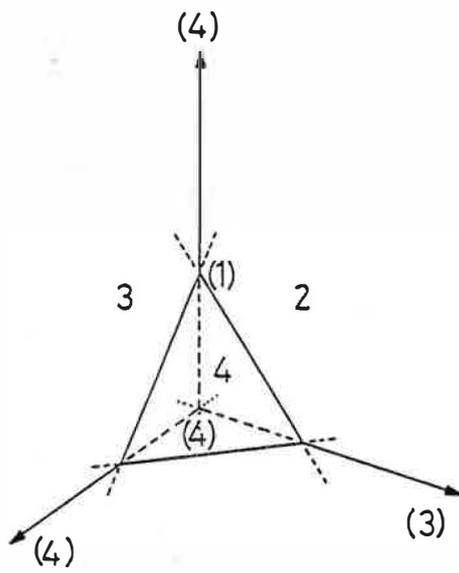


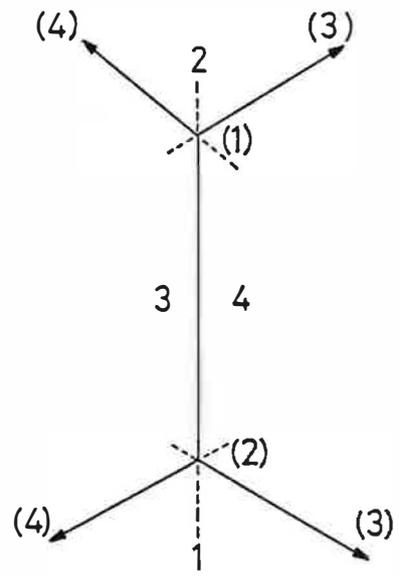
Figure 5.5 : Schéma théorique de l'évolution des éléments majeurs dans la colonne métasomatique des skarnoïdes.



a.



b.



c.

Figure 6.1 : Représentation d'un multisystème à 4 phases avec : a, réseau fermé; b, un réseau semi-ouvert; c, un réseau ouvert (E.An Zen,1966).

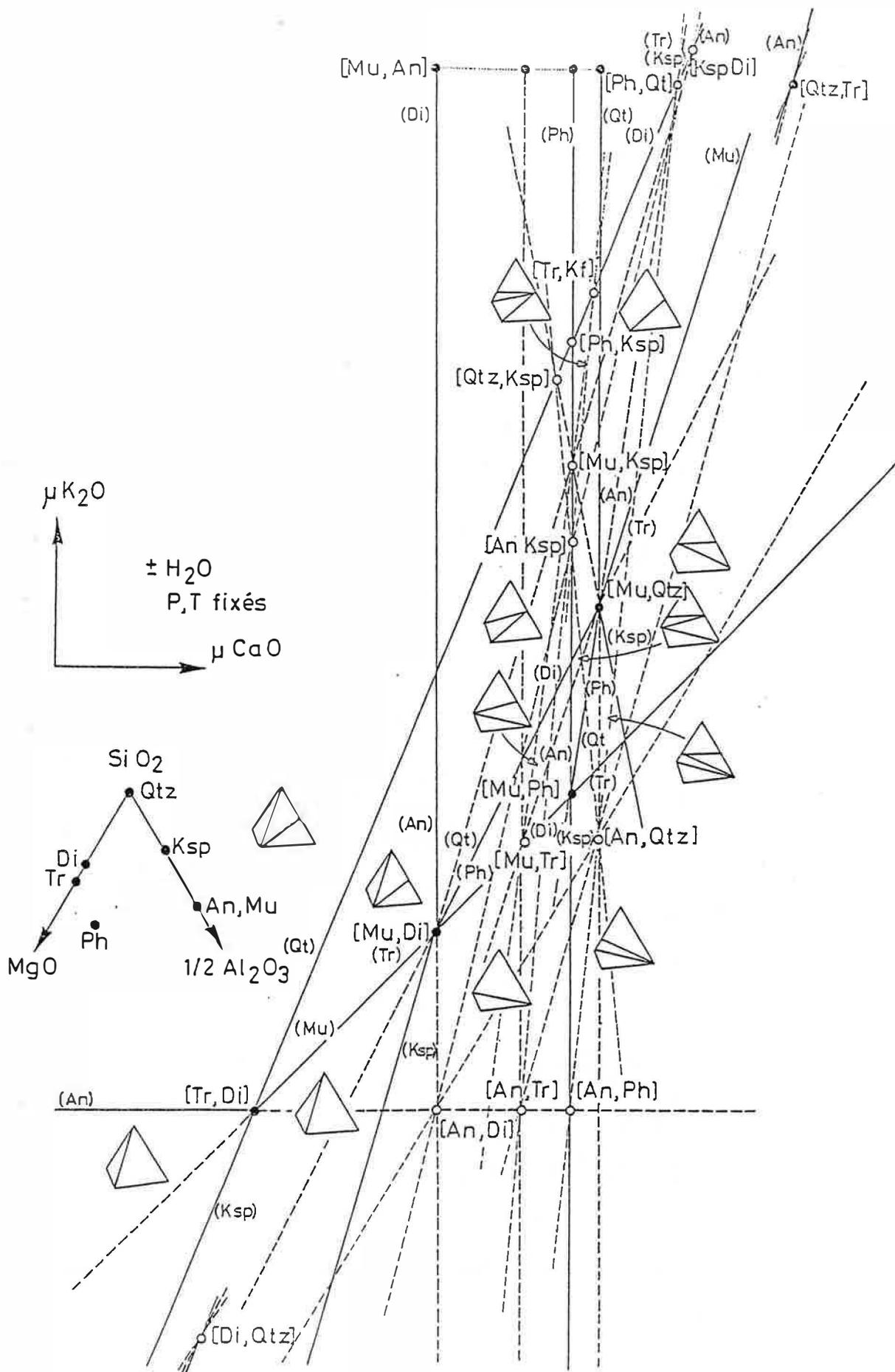


Figure 6.2 : Topologie M_1 représentation à P et T fixés, du multisystème $K_2O-CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ à n+4 phases quartz (qtz)-diopside(di)-trémolite (tr)-phlogopite(ph)-Kfeldspath(Ksp)-anorthite(an)-muscovite(mu).
 ● point invariant stable, ○ point invariant métastable. (voir détails des réactions en annexes II .)

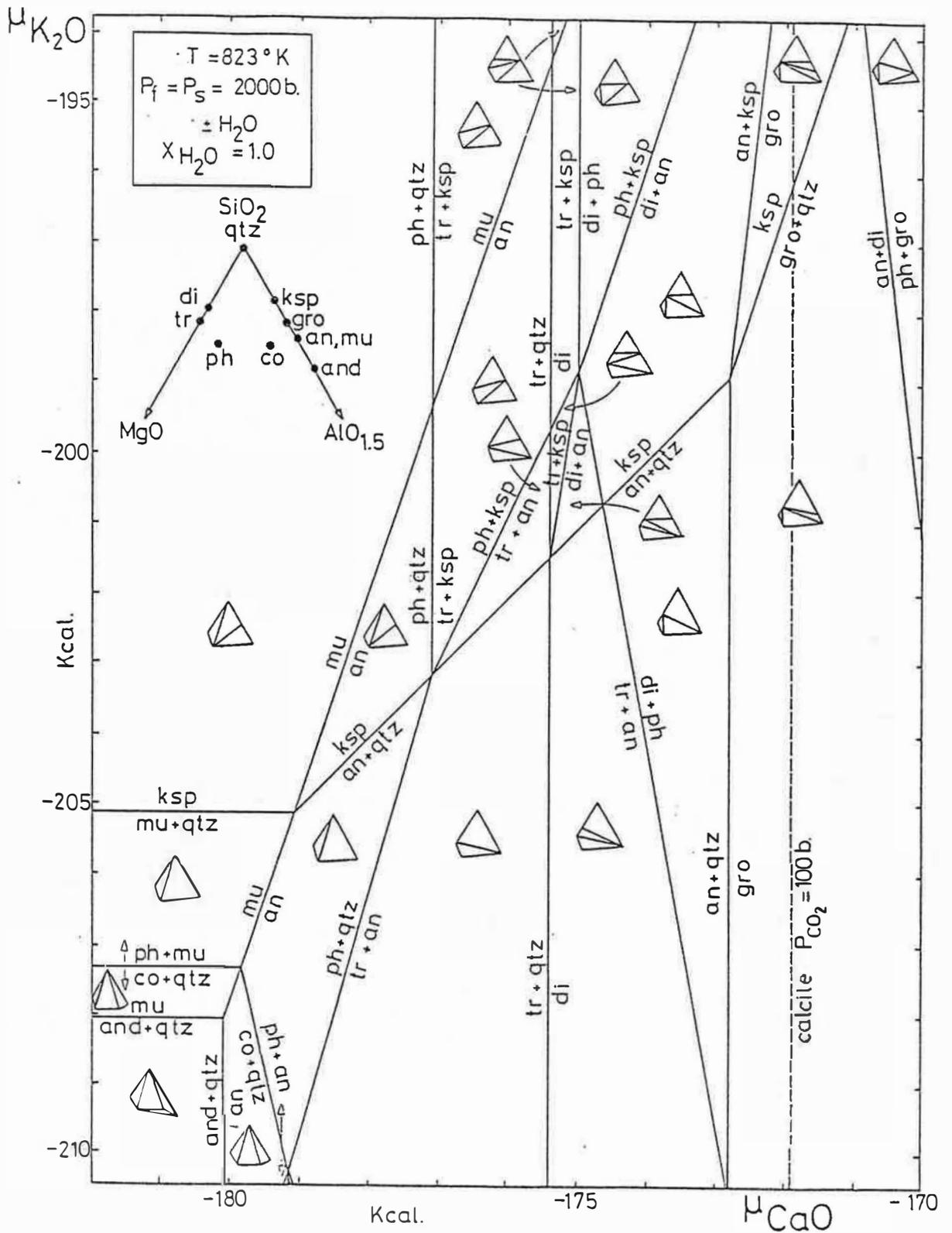


Figure 6.3 : Diagramme $\mu_{K_2O} - \mu_{CaO}$ dans le système $K_2O-CaO-MgO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ pour les phases quartz (qtz)-diopside(di)-trémolite(tr)-phlogopite(ph)-Kfeldspath(Ksp)-anorthite(am)- muscovite(mu)-grossulaire(gro)-cordiérite (co)-andalousite(and). $T=550^\circ\text{C}$ et $P_{fluide}=P_{solide}=2000\text{bars}$. La ligne tiretée représente la limite de saturation en calcite pour $P_{CO_2}=100\text{bars}$.

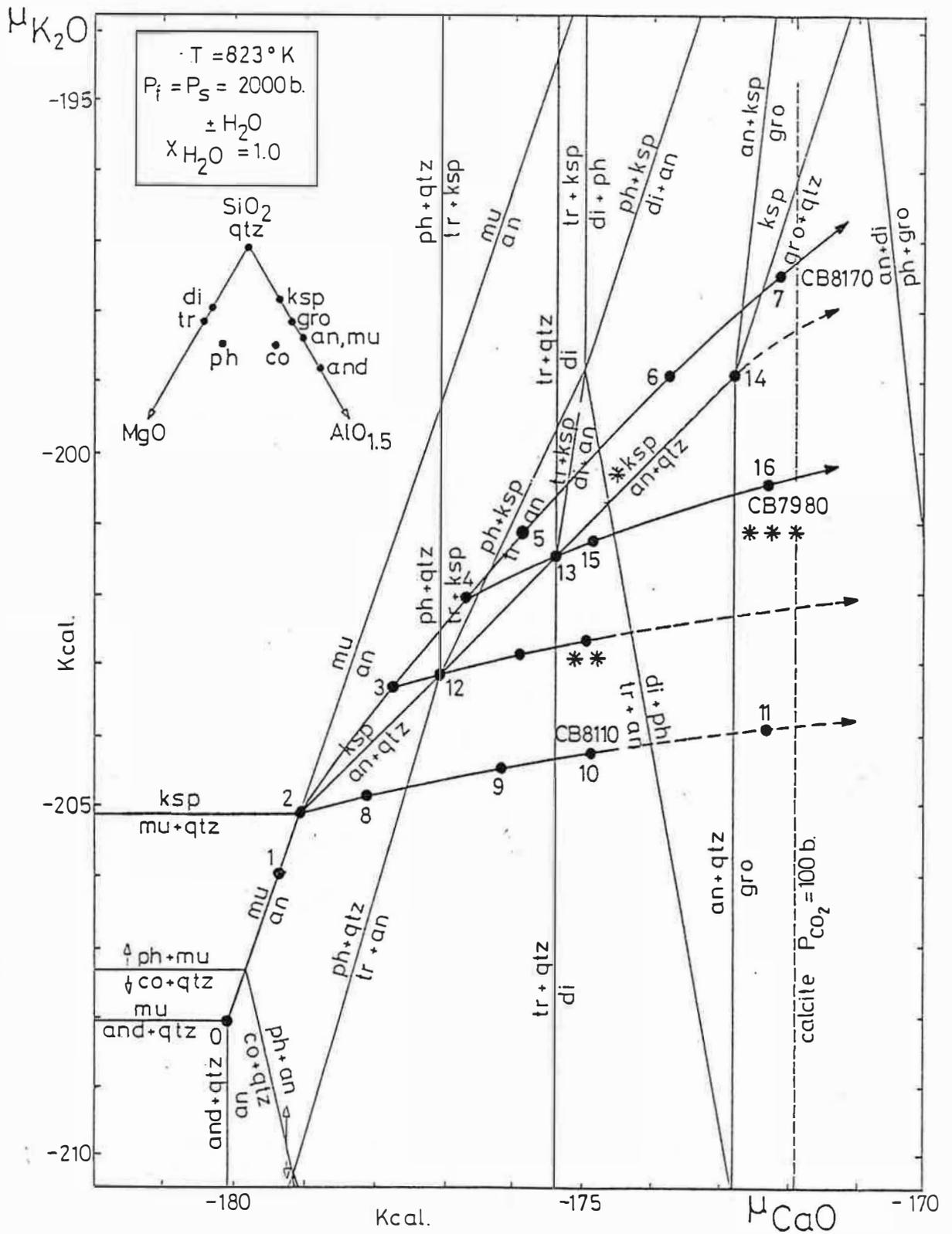


Figure 6.4 : Représentation idéalisée des diverses zonation observées. Les numéros renvoient aux échantillons où les observations ont été faites, voir tableau 3.1. Les skarnoïdes massifs sont caractérisés par la succession 0-1-(2)-3-4-15-16. * zonation expérimentale de Vidale et al.(1969, 1973); ** Zonation observée par Dick et Hodgson (1982); *** zonation de Tirny-Auz (URSS) d'après Nesterenko et al. (1958, 1959, 1960).

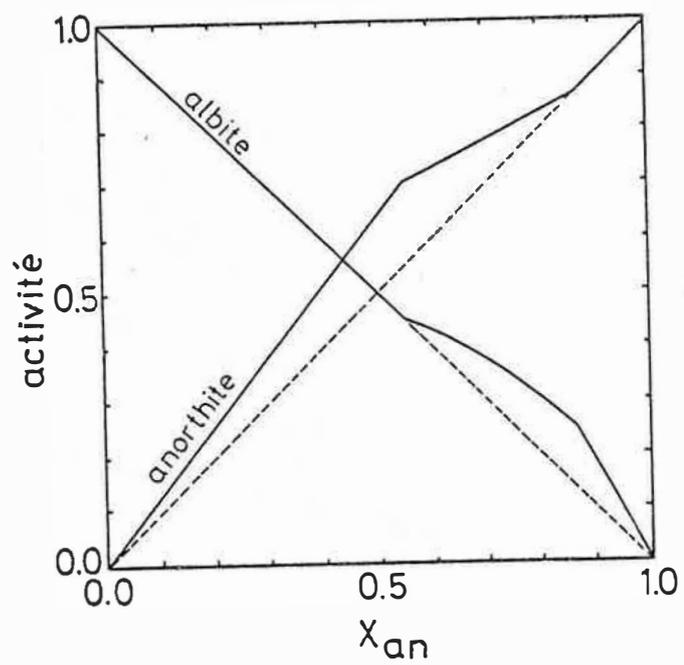


Figure 6.5 : Activité du plagioclase en fonction de la teneur en anorthite dans la solution solide albite-anorthite à 700°C et 2.0 Kb. (d'après Orville, 1972).

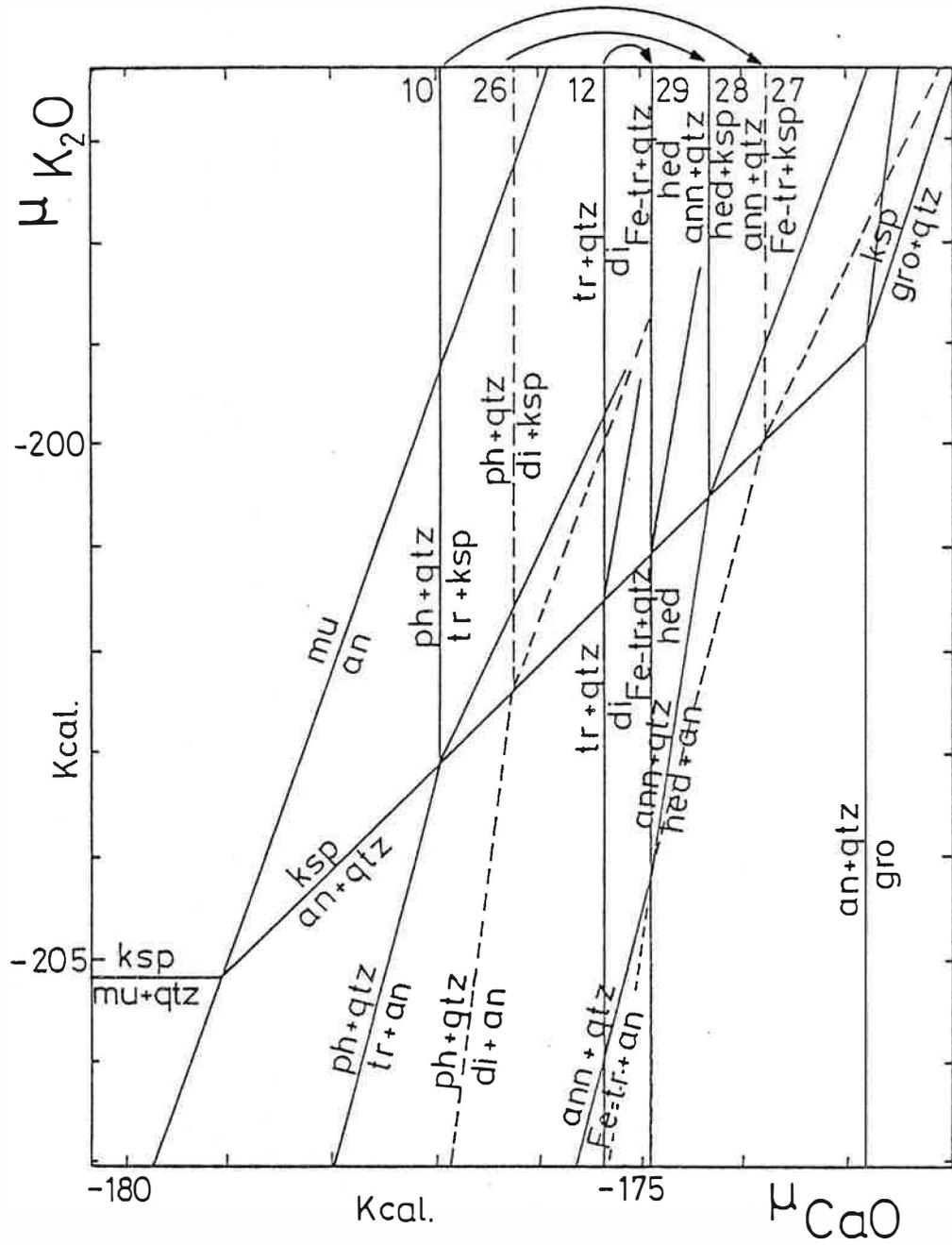


Figure 6.7 : Inversion de la séquence des équilibres 10-26-12 en 29-28-27 avec l'augmentation de la teneur en fer des minéraux.

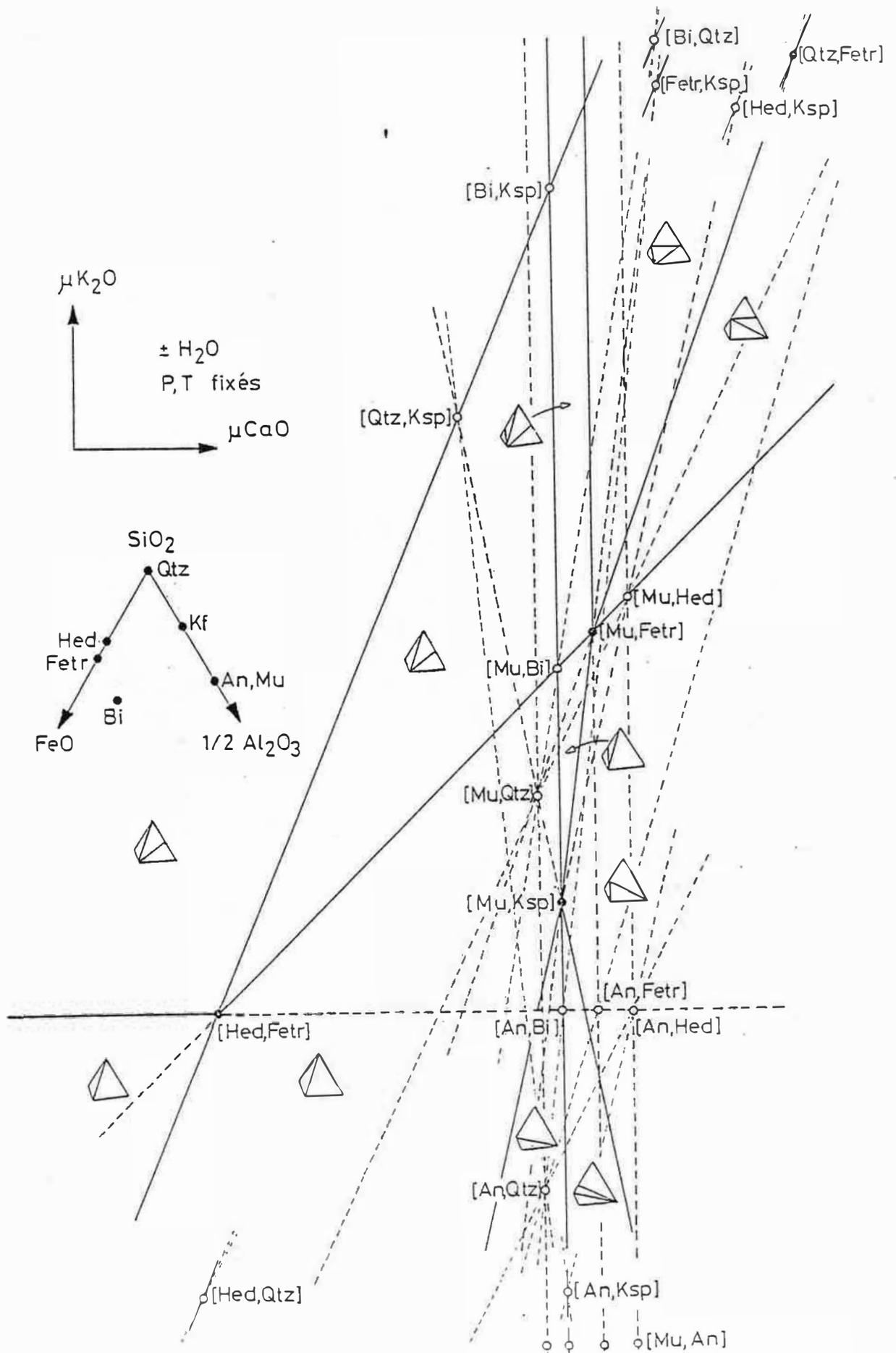


Figure 6.8 : Topologie F. Représentation à P et T fixés du multisystème K_2O - CaO - FeO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O à n+4 phases : quartz(qtz)-hédénbergite(hed)-ferrotremolite(fetr)-kfeldspath(ksp)-anorthite(an)-muscovite(mu)-biotite ferrofère(bi).

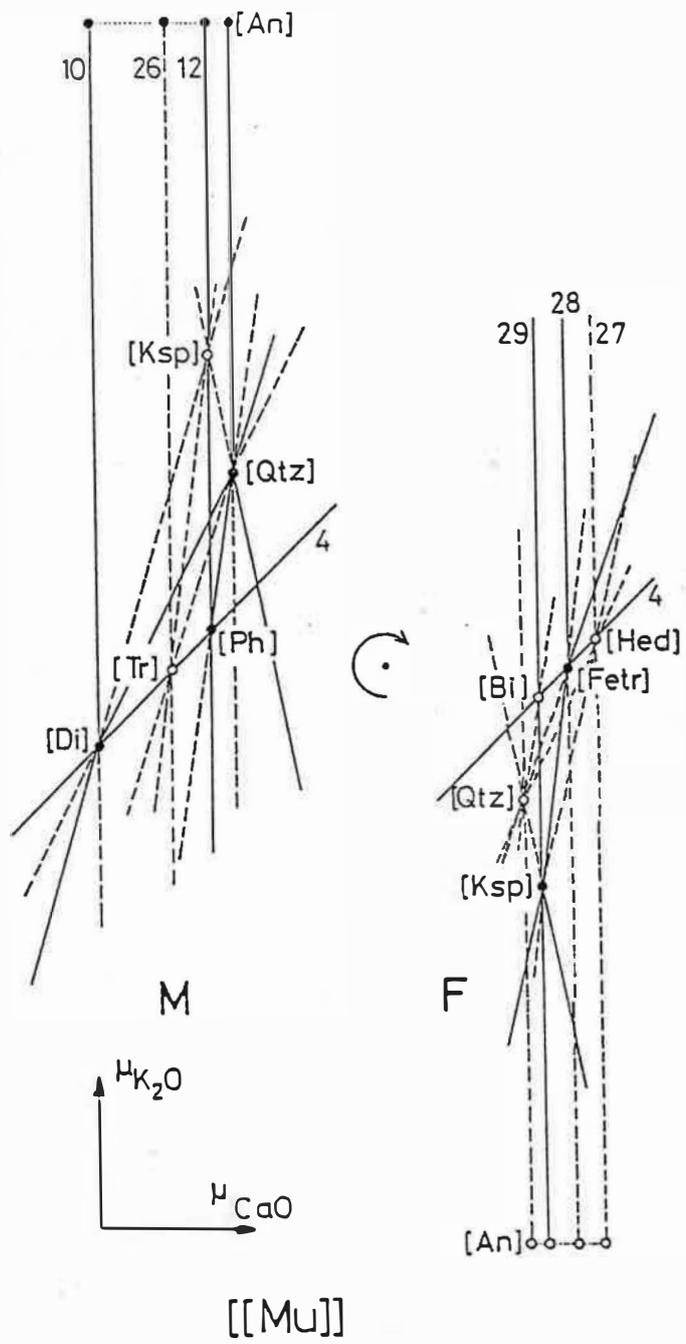


Figure 6.9 : Représentation du multisystème $[[Mu]]$ à $n+3$ phases dans les topologies M et F, deux solutions potentielles du même multisystème obtenues par rotation ou symétrie centrale par le point invariant $[Fetr] = [tr]$.

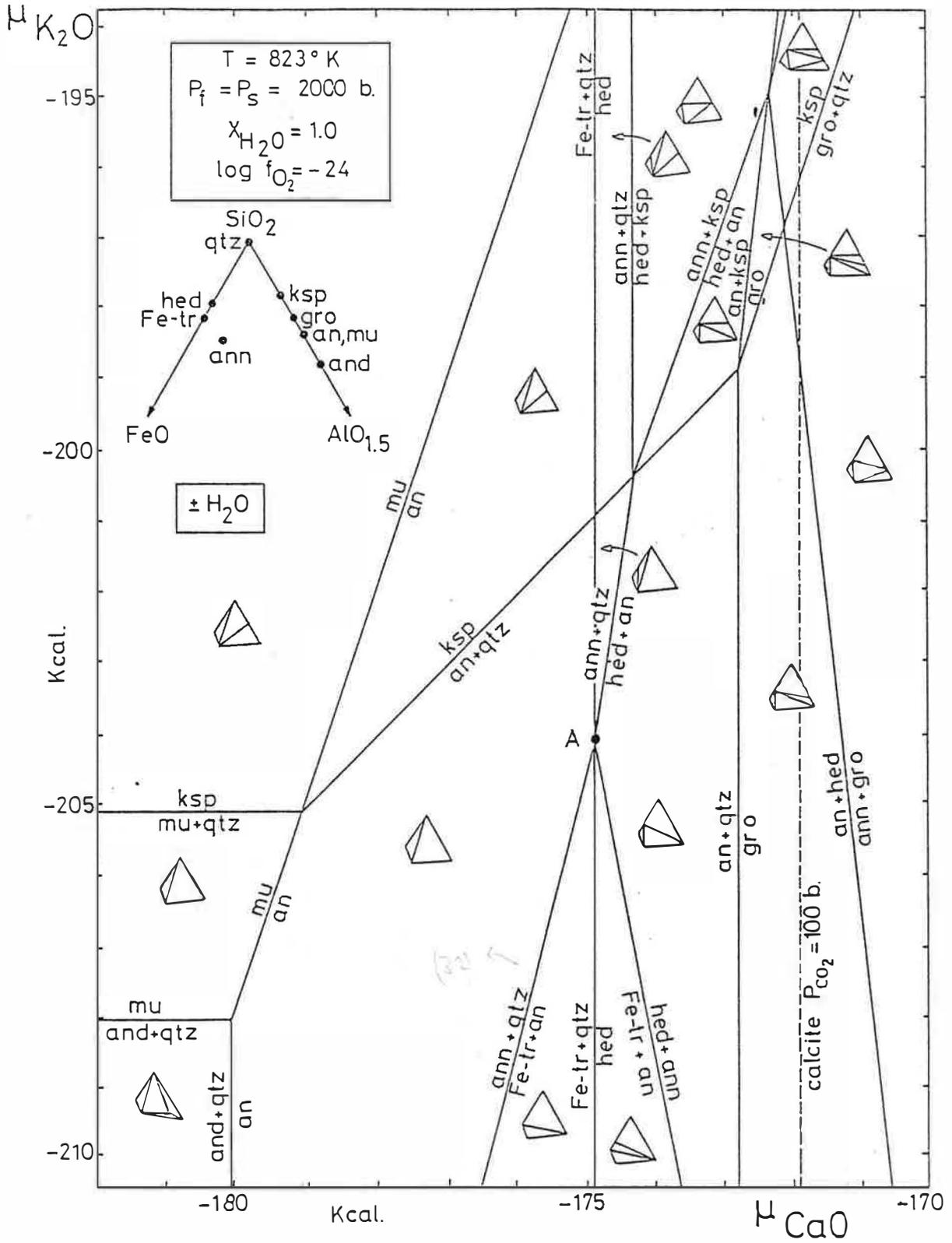


Figure 6.10 : Diagramme $\mu_{K_2O}-\mu_{CaO}$ dans le système $K_2O-CaO-FeO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$ pour les phases : quartz(qtz)-hédénbergite(héd)-ferrotrémolite(Fe-tr)-anorthite(an)-muscovite(mu)-grossulaire(gro)-andalousite(and) à $T=550^\circ C$ et $P_{fluide}=P_{solide}=2000bars$. La ligne tiretée représente la limite de saturation en calcite pour $P_{CO_2}=100bars$.

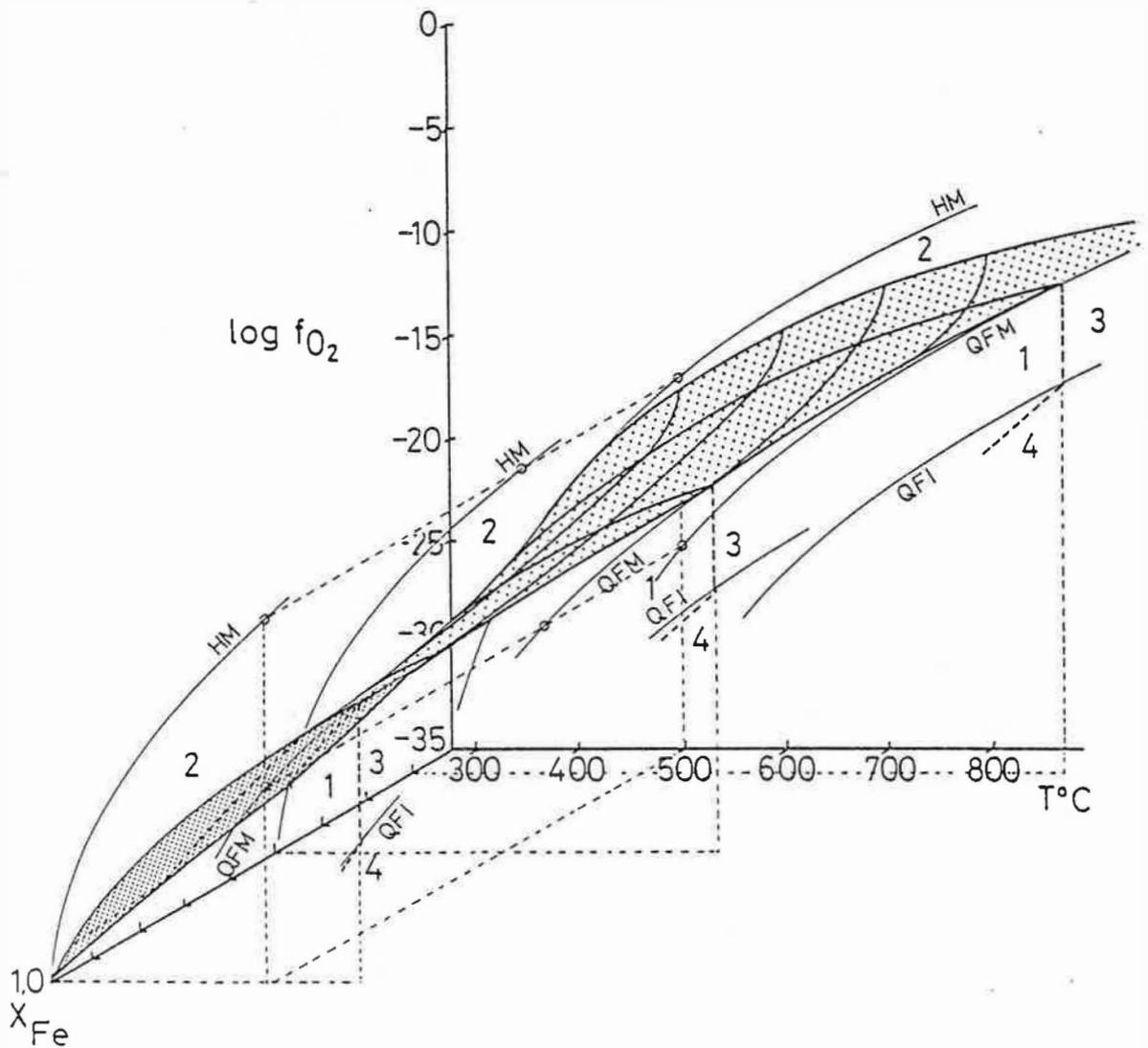
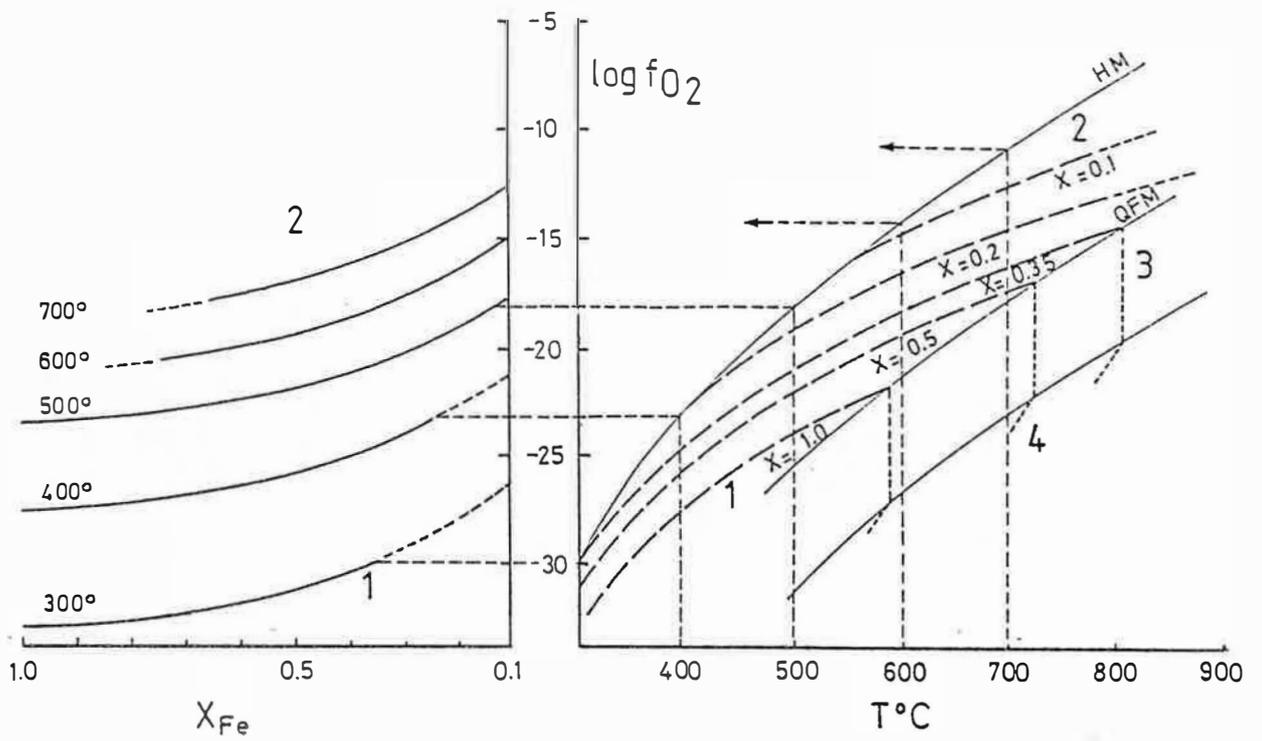


Figure 6.11 : Représentation de l'équilibre ferrotrémolite + $O_2 \rightleftharpoons$ hédénbergite + magnétite + quartz + H_2O dans l'espace T - f_{O_2} - X_{Fe} . 1, amphibole + fluide; 2, pyroxène + magnétite + quartz + fluide; 3, pyroxène + fayalite + quartz + fluide; 4, pyroxène + fer + quartz + fluide.

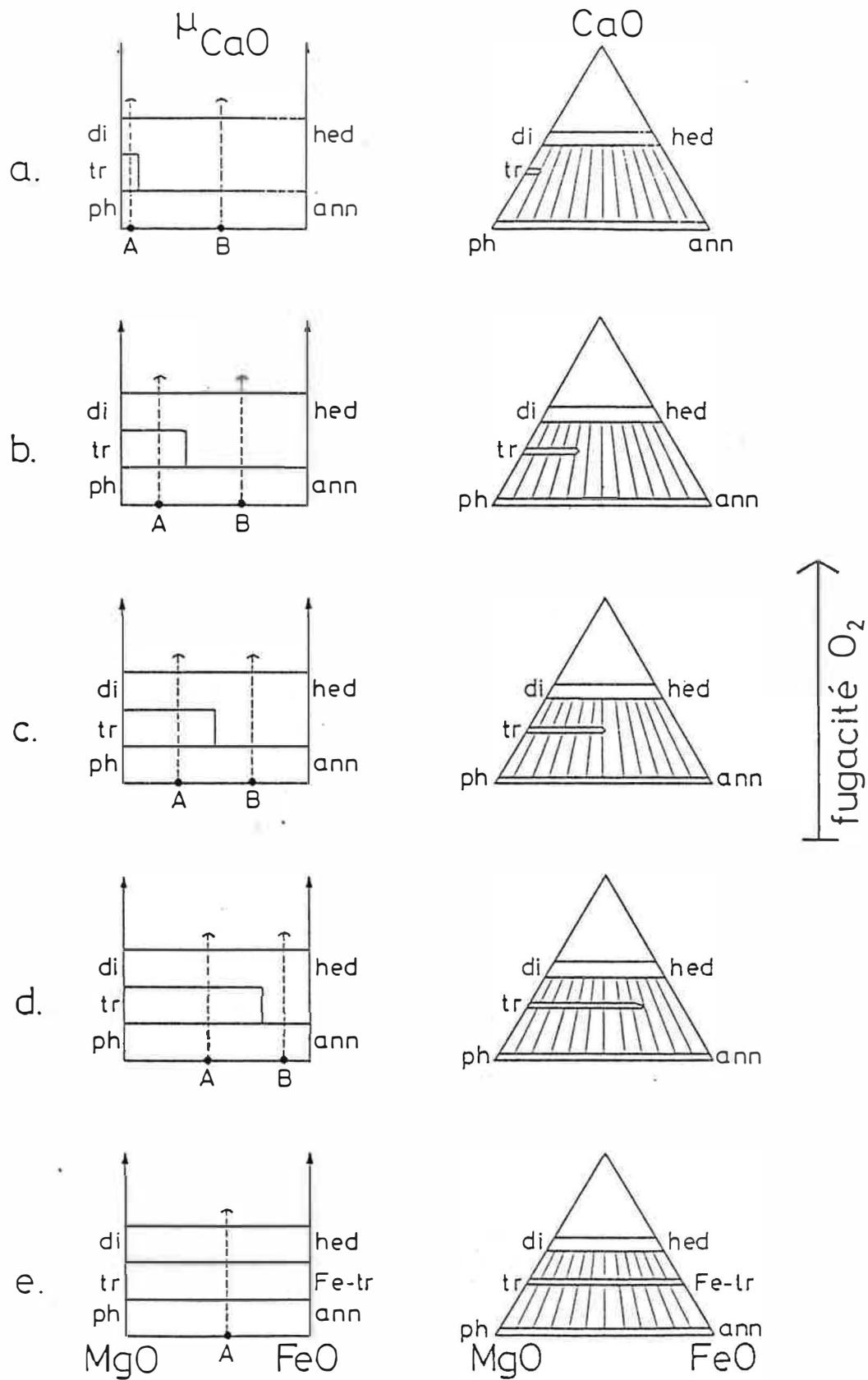


Figure 6.12 : Variation du domaine de stabilité de l'amphibole et son influence sur la zonation en fonction de la fugacité en oxygène (f_{O_2} augmente de e vers a) et de la teneur en fer des minéraux. A, biotite-amphibole-pyroxène; B, biotite-pyroxène.

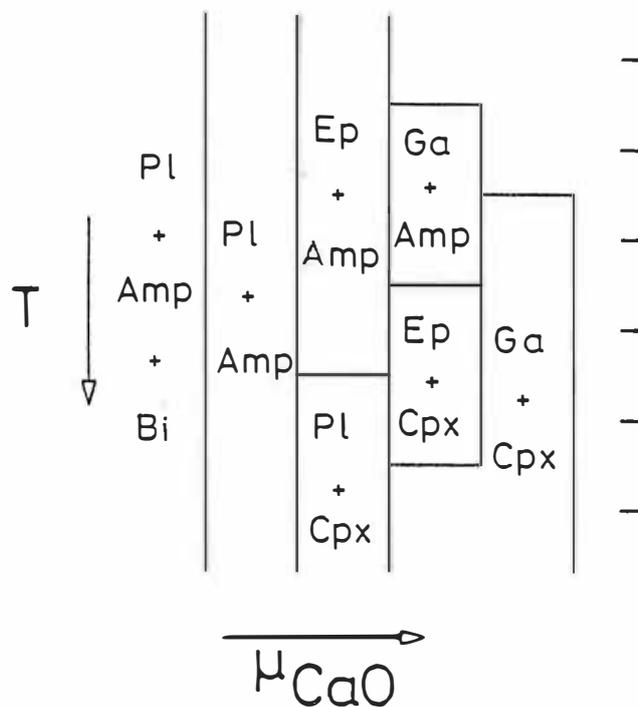


Figure 6.13 : Zonations possibles à $X_{\text{CO}_2} = 0.02$, obtenues théoriquement dans le système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. (d'après Uchida, 1979). A basse température, l'épidote remplace le plagioclase avant le grenat.

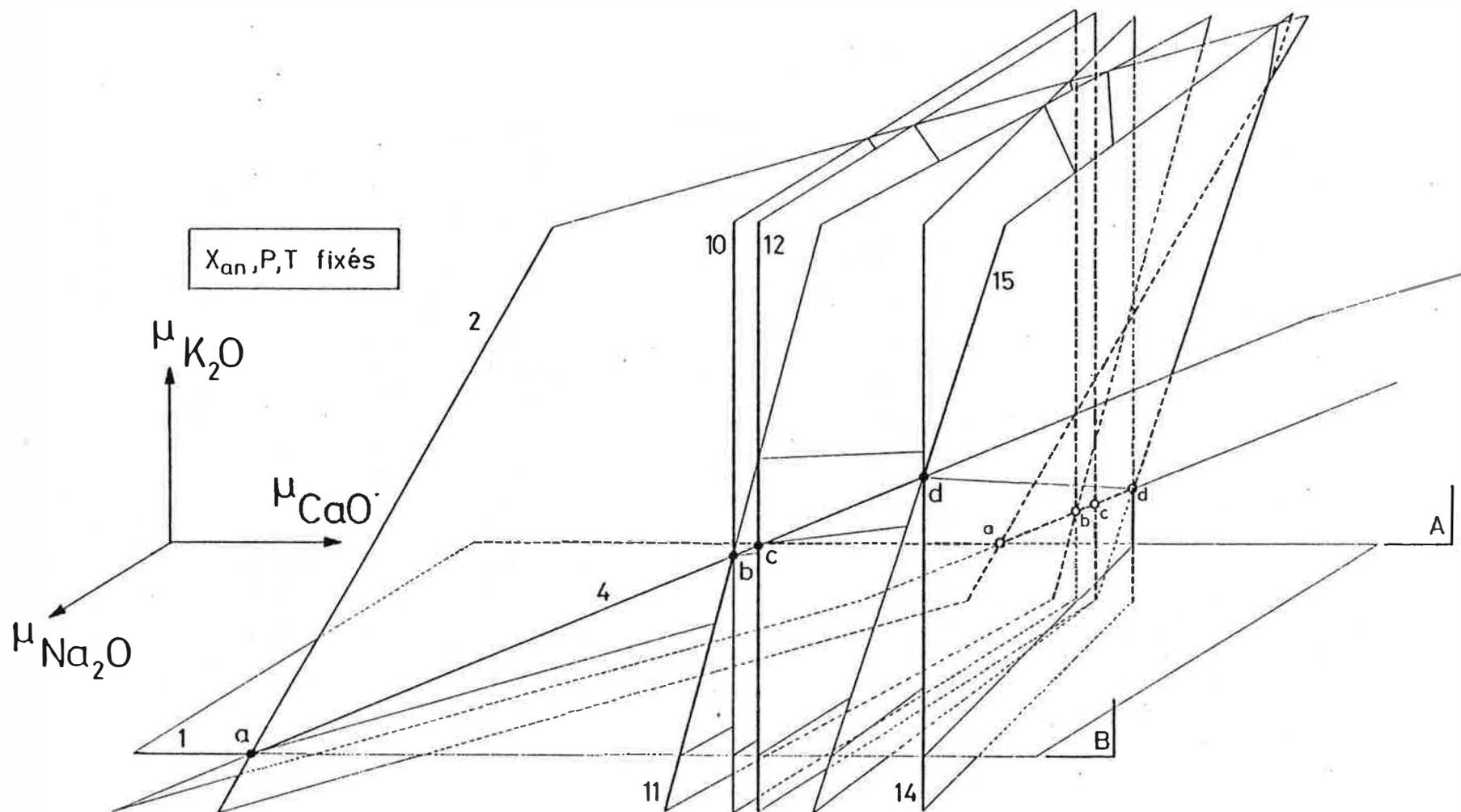


Figure 6.14 : Dilatation de la topologie M en fonction du potentiel chimique de Na_2O .
 a, point invariant [tr,di]; b, [mu,di]; c, [mu,tr]; d, [mu,ph]; voir Figure 6.2. Les numéros font référence aux réactions reprises dans l'annexe II.

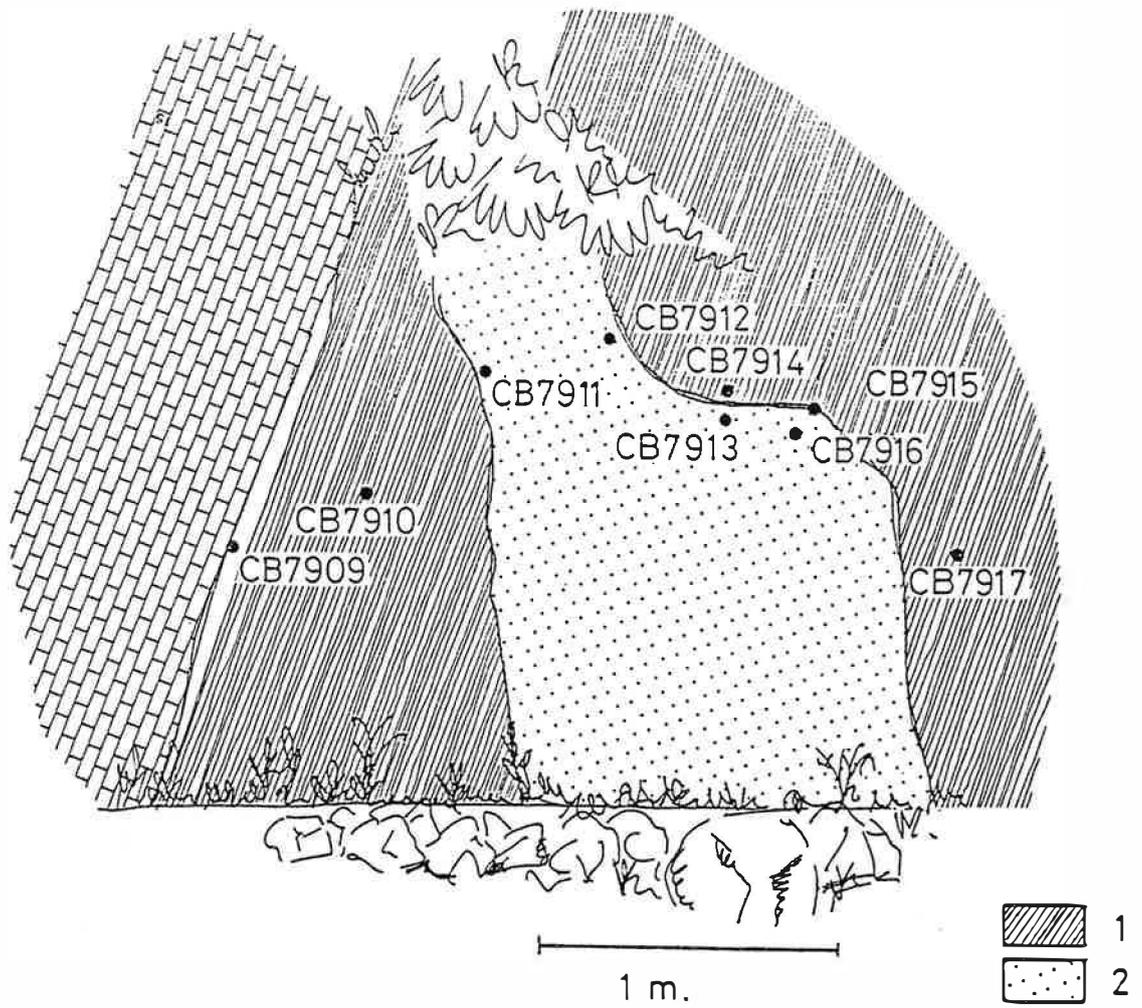


Figure 7.1 : Skarnoïde développé dans la phlogopitite (chemin de fer, niveau 2180m; carte 3 1/1000.) 1, phlogopitite; 2, skarnoïde . L'échantillon CB7909 correspond à un banc de cornéenne calcique.

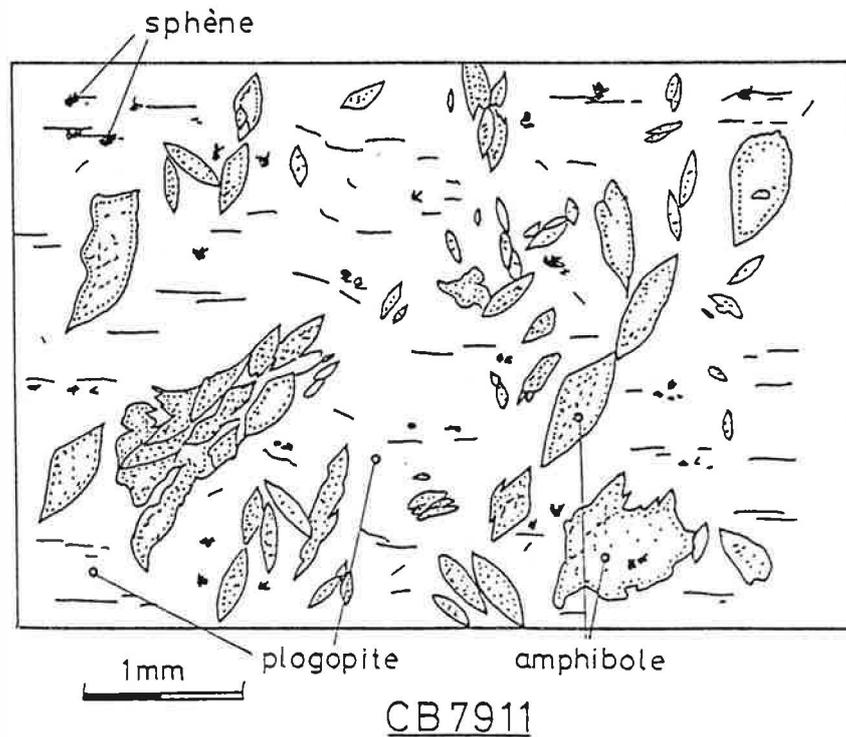


Figure 7.2 : Formation d'amphiboles dans la phlogopitite (vue sous microscope) en avant de la zone à amphibole proprement dite. Echantillon CB7911.

(carte n°3)
niveau 2375 m. affl. CB8037-40

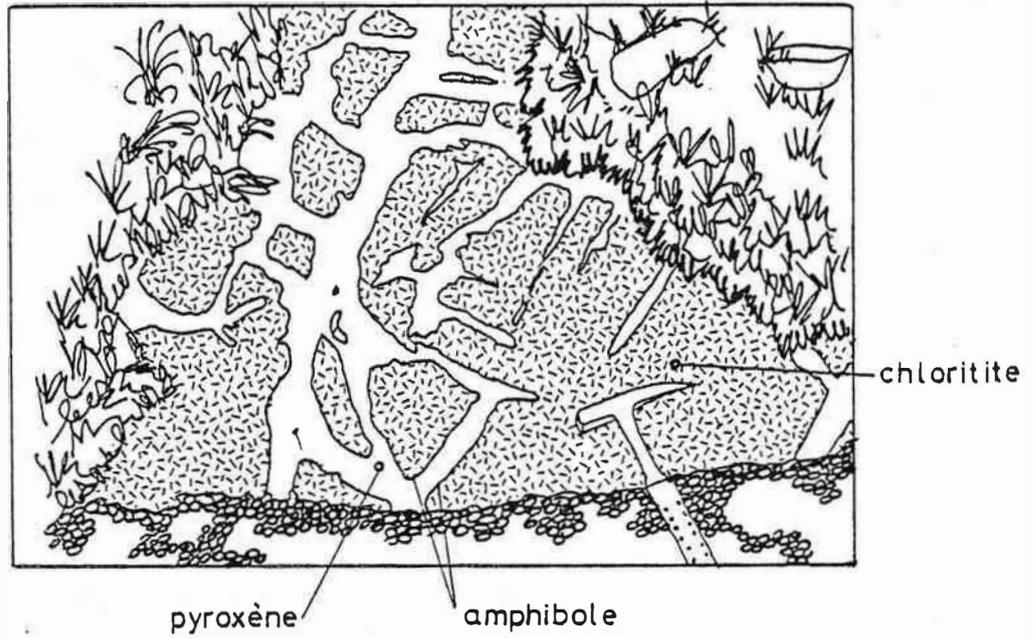


Figure 7.3 : Réseau de veines (en blanc sur la figure) à pyroxène et amphibole dans une chlorite(côté 2375m, carte3 1/1000 x: 700800 / y:12795).

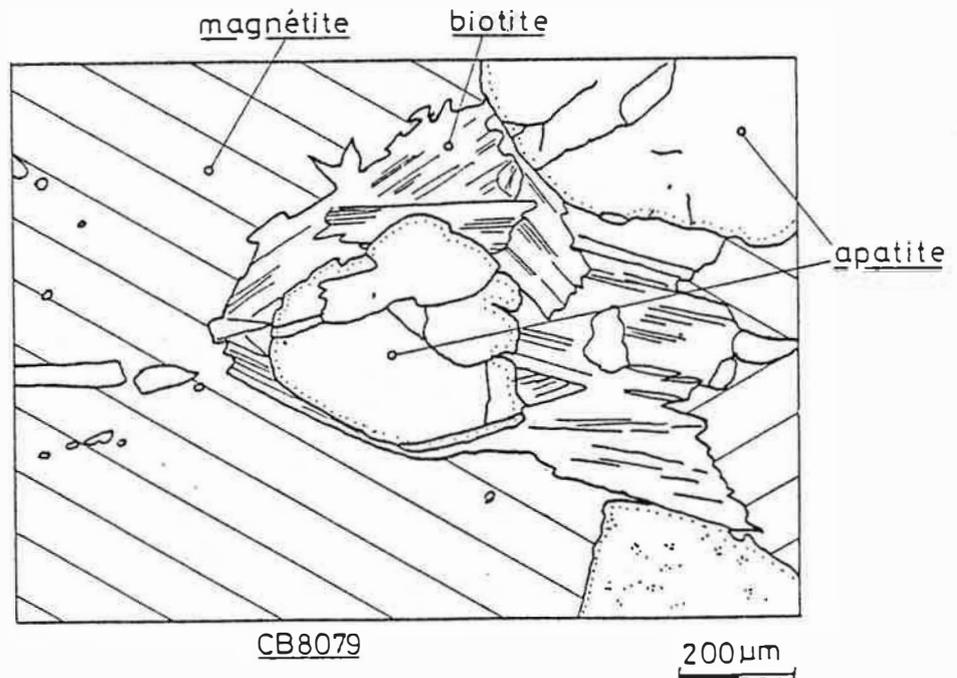


Figure 8.1 : Roche à magnétite-apatite. Vue de microscope.

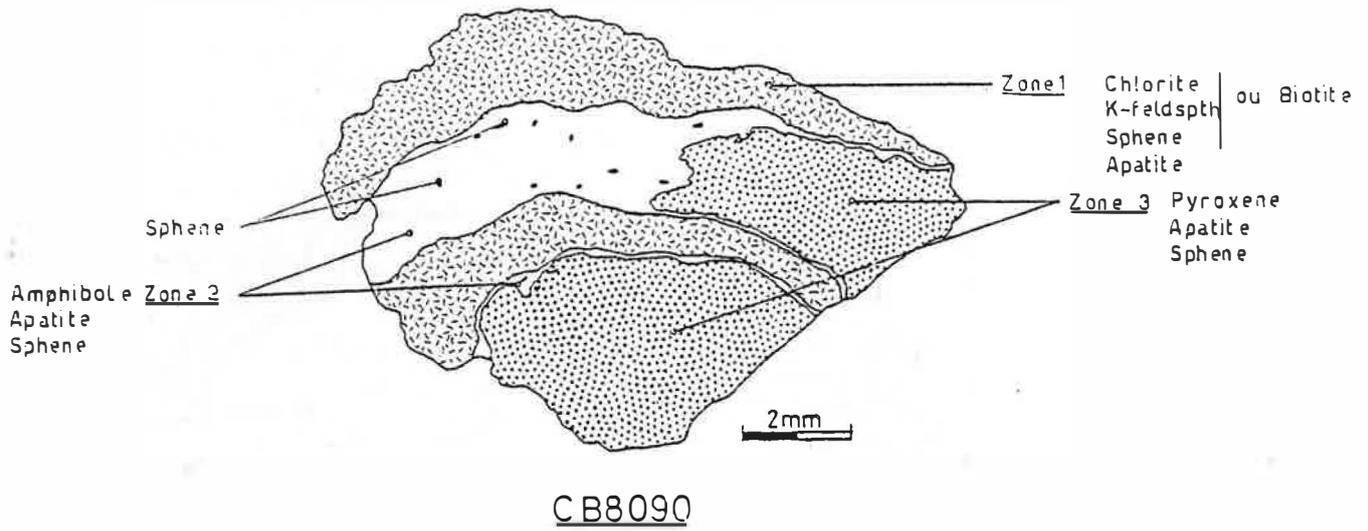


Figure 8.2 : Echantillon CB8090. Développement d'un skarnoïde dans la roche à biotite-apatite. (La zone à grenat est absente de l'échantillon).

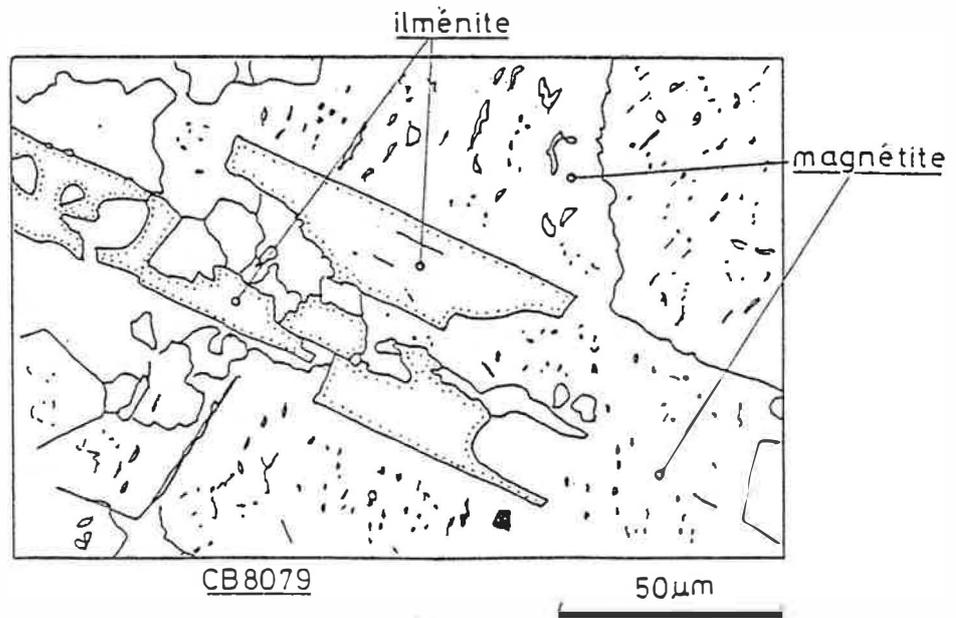


Figure 8.3 : Intercroissance d'ilménite et de magnétite. L'ilménite est en cristaux à tendance automorphe disposés de façon quelconque.

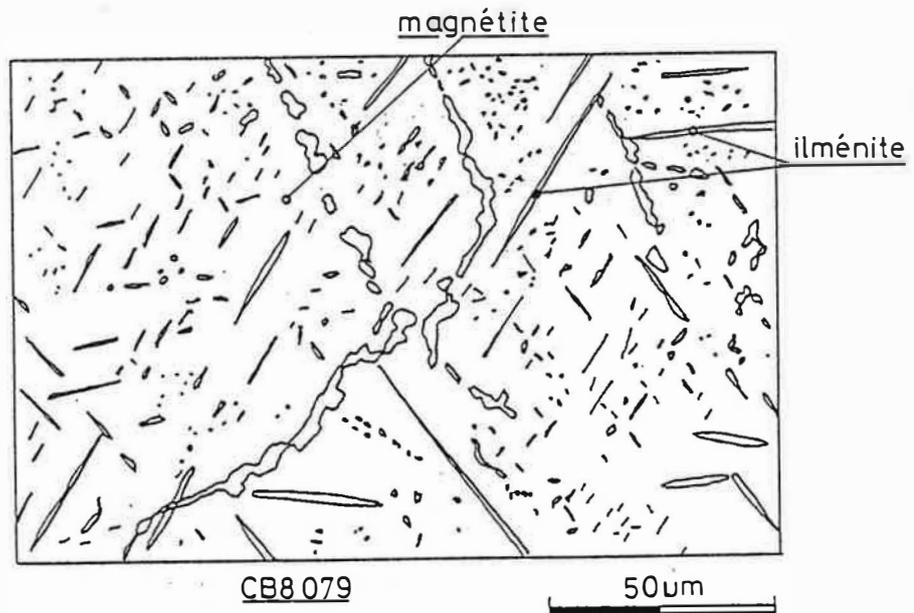
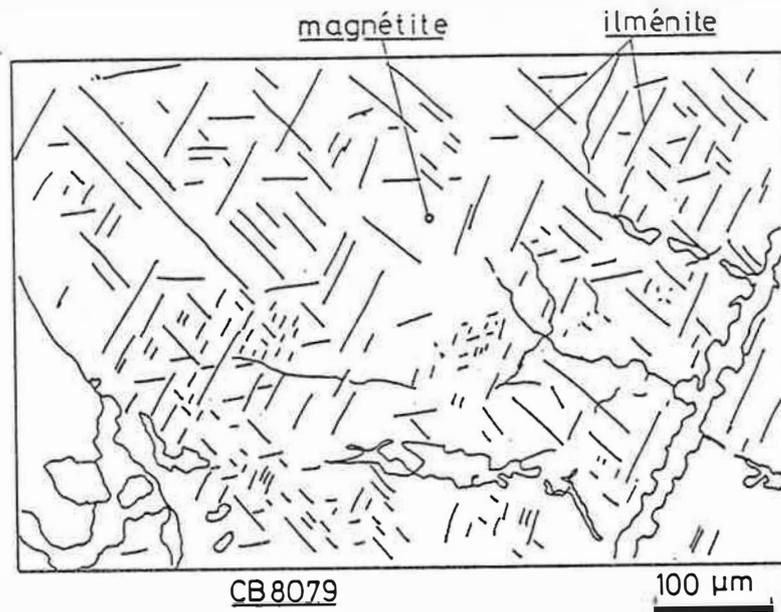


Figure 8.4 : Intercroissance d'ilménite et de magnétite. Les lamelles d'ilménite sont orientées suivant les plans $\{111\}$ de la magnétite.

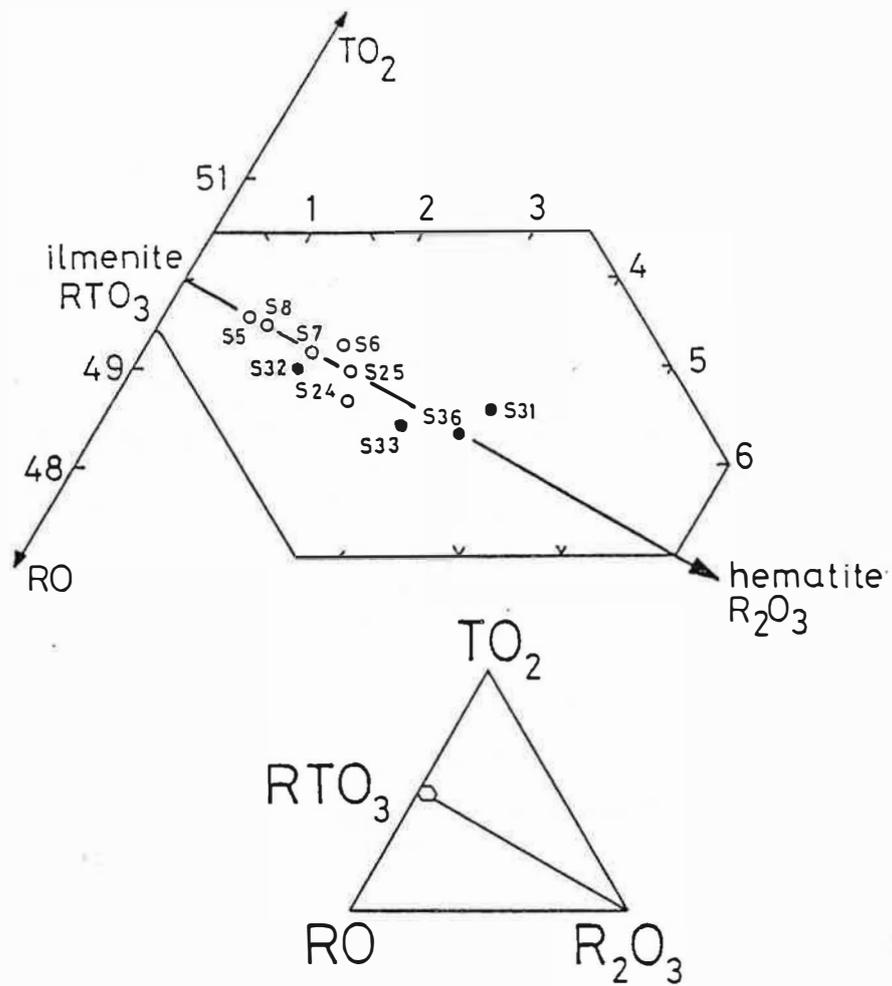


Figure 8.5 : Composition des ilménites. $TO_2 = TiO_2$, $RO = FeO + MnO + ZnO$, $R_2O_3 = Fe_2O_3$. Les ilménites incluses dans la magnétite dispersée dans l'encaissant sont plus riches en Fe^{+++} (●).

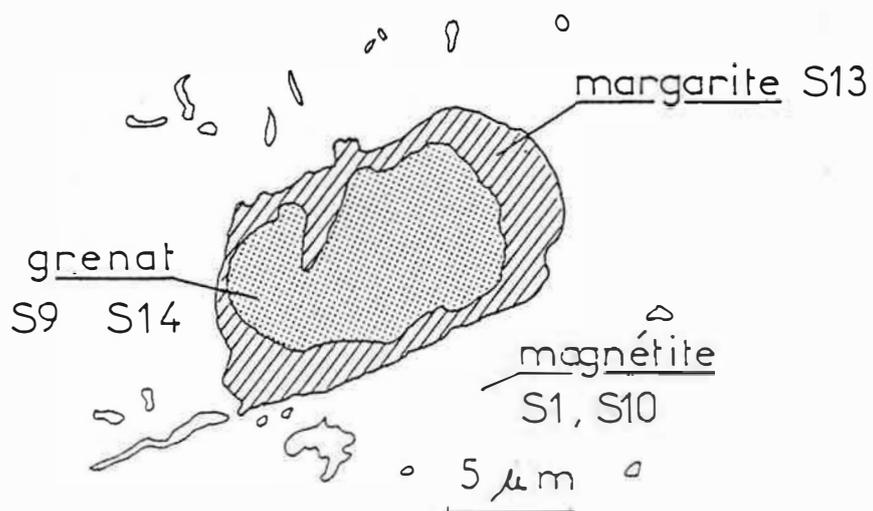
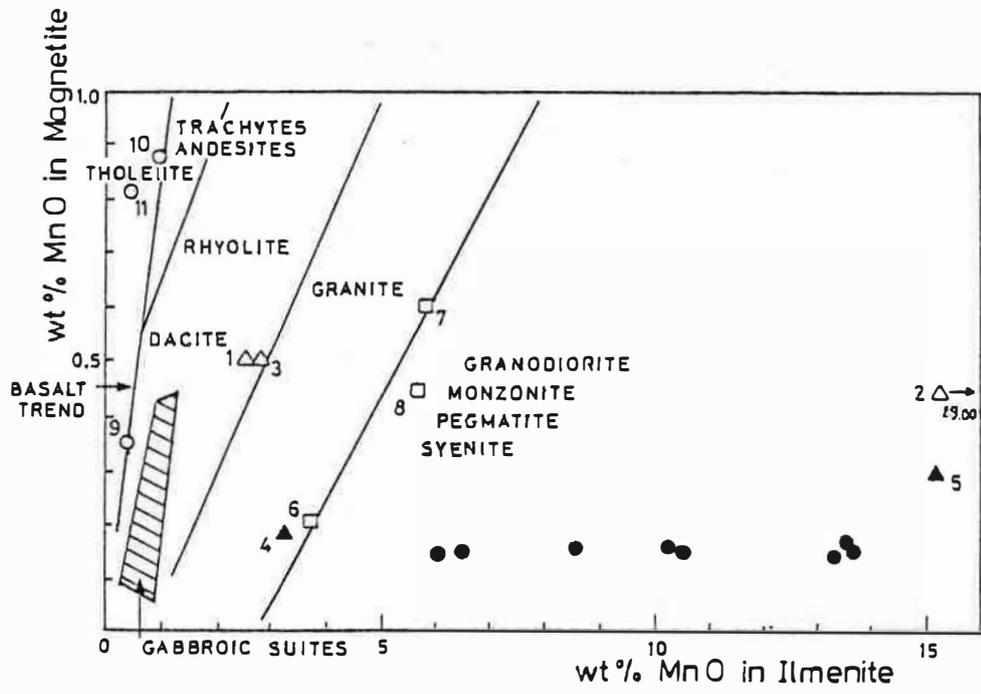


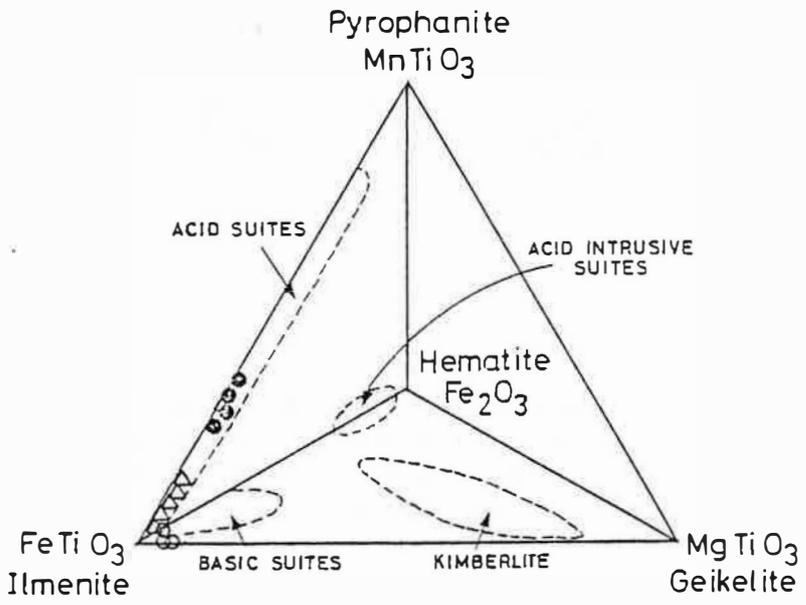
Figure 8.6 : Inclusion de grenat entouré d'une couronne de margarite dans la magnétite. Echantillon CB8079/2. Les numéros font référence aux analyses à la microsonde des tableaux 8.3 et 8.5.



(S.E. HAGGERTY, 1976)

- Costabonne
- Tholeiite
- △ Granite
- ▲ Granodiorite
- Pegmatite

Figure 8.7 : Rapports MnO dans magnétite / MnO dans ilménite pour les roches de Costabonne et des roches tholéïtiques et granitoïdes. Les numéros correspondent aux analyses du tableau 8.6. (d'après S. Haggerty, 1976).



(S.E. HAGGERTY, 1976)

- Costabonne
- △ Granitoïdes
- Tholeiites

Figure 8.8 : Domaines de composition des ilménites de diverses roches magmatiques. (d'après S. Haggerty, 1976). Comparaison des ilménites de Costabonne et de la littérature (analyses tableau 8.5).

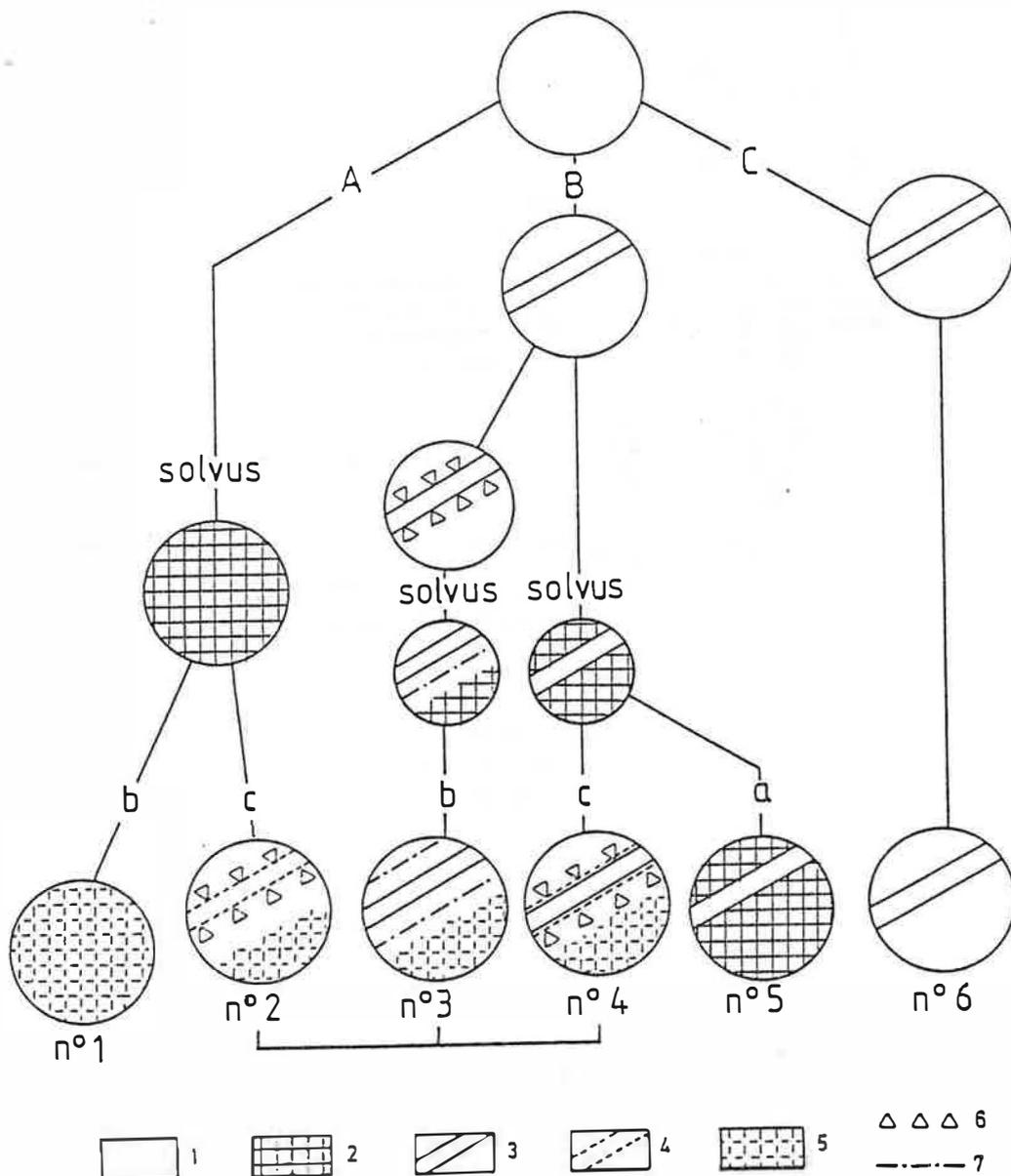


Figure 8.9 : Synthèse des différents modes d'oxydation de la magnétite titani-
fère avec la diminution de la température. En haut, solution so-
lida complète magnétite-ulvöspinel à haute température. En bas,
différents types de microtextures (n°1 à n°6).
A, pas d'oxydation supersolvus; B, oxydation supersolvus partielle;
C, oxydation supersolvus totale.
a, pas d'oxydation subsolvus; b, oxydation subsolvus sans diffu-
sion; c, oxydation subsolvus avec diffusion.
1, magnétite homogène; 2, exsolution d'ulvöspinel type "tissus"
(dans plans {100}); 3, ilménite en "treillis" formée supersolvus;
4, ilménite en treillis subsolvus; 5, ilménite en "tissus"; 6, gra-
dient de concentration; 7, zonage ou zone sans titane. (d'après Ou-
chèsne, 1970)

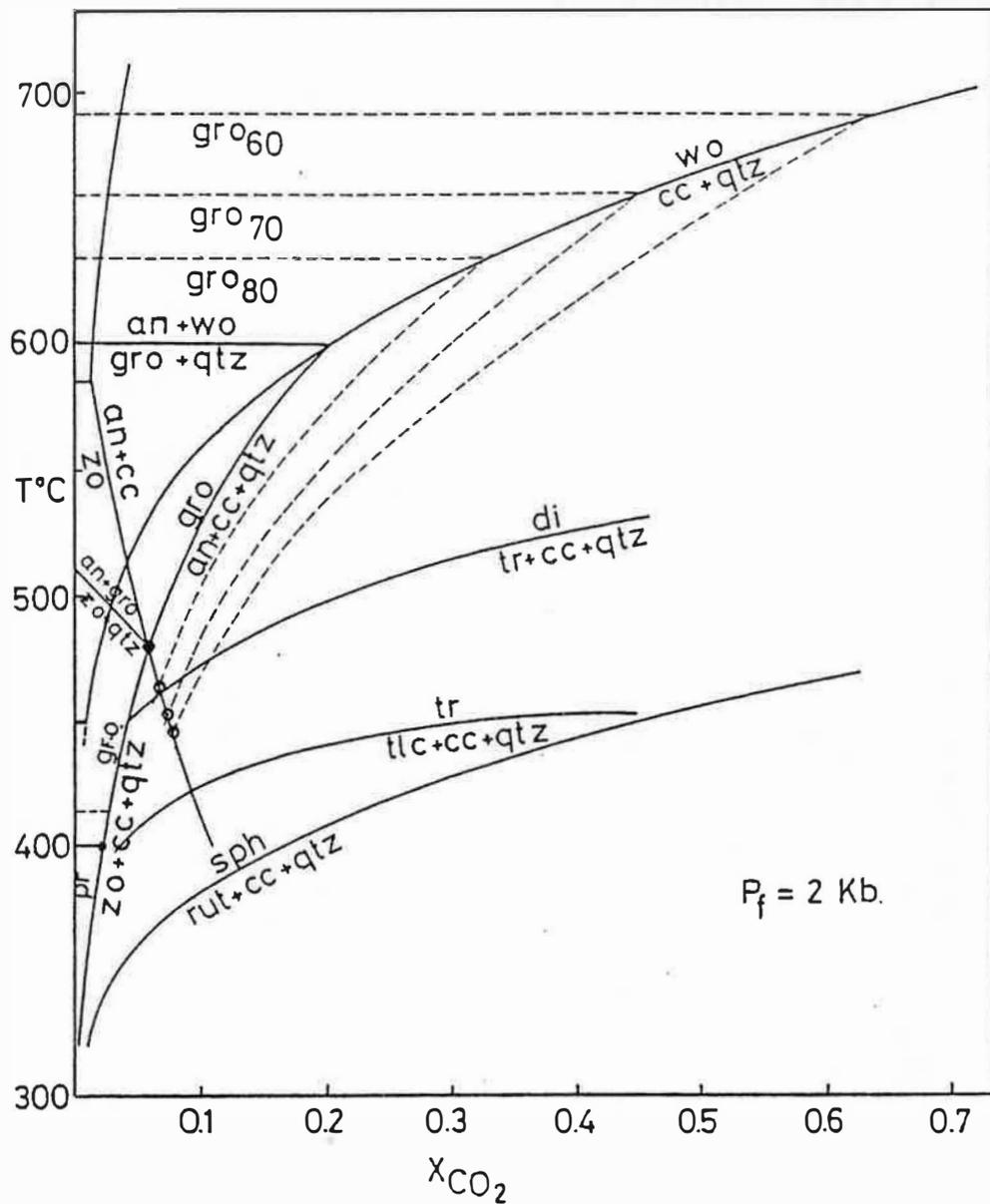


Figure 9.1 : Diagramme T- X_{CO_2} dans le système $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O-CO_2$, $P_{totale} = 2Kb$. Abréviations : grossulaire(gro), anorthite(an), wollastonite(wo), quartz(qtz), calcite(cc), zoïsite(zo), diopside(di), trémolite(tr), talc(tlc), sphène(sph), rutile(rut). Les tirets montrent le déplacement des équilibres $an+wo \rightleftharpoons gro+qtz$ et $gro \rightleftharpoons an+cc+qtz$ avec l'introduction de fer dans le grenat. (topologie d'après Kerrick, 1970, 1974, 1977 et Hunt et Kerrick, 1977).

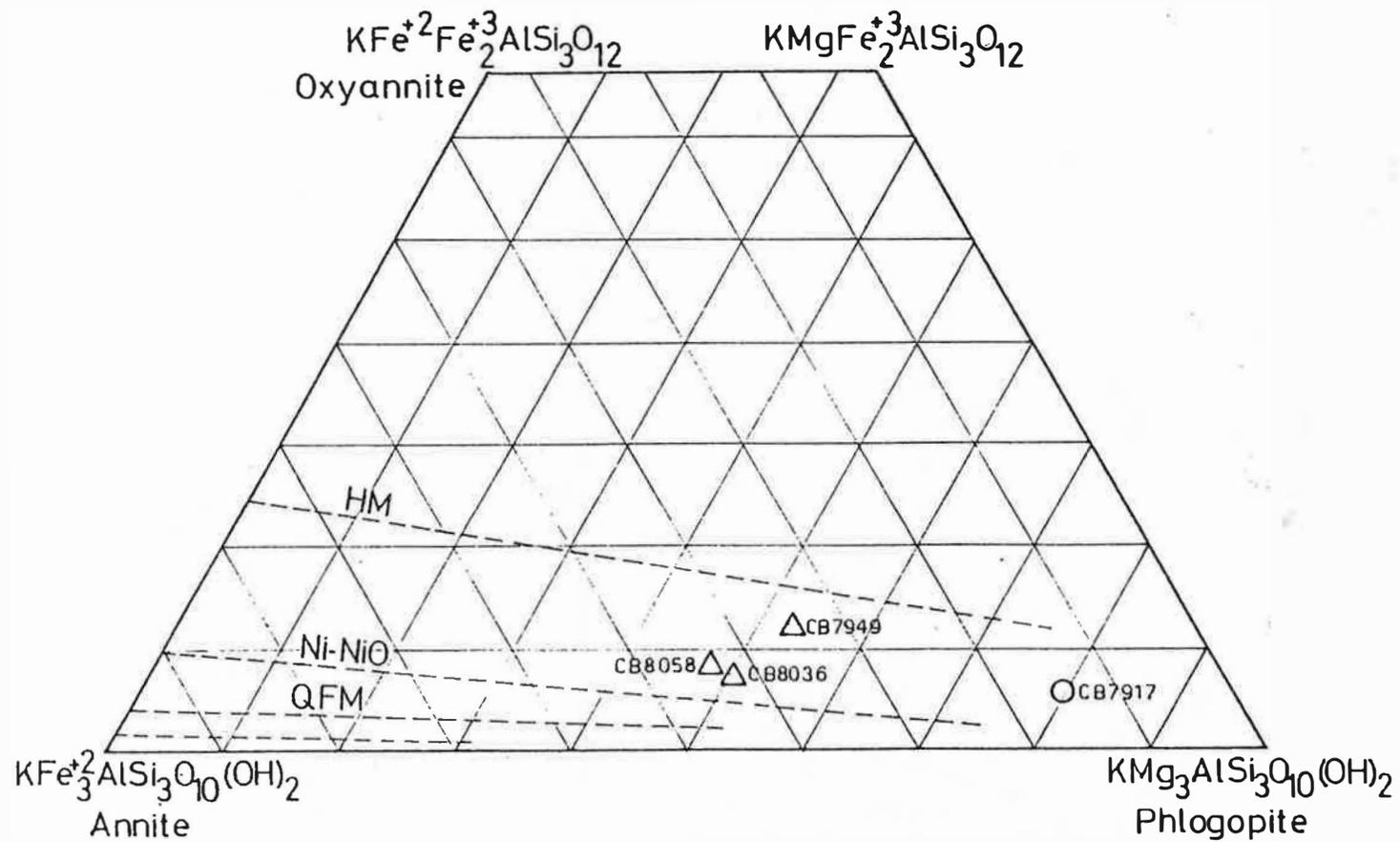


Figure 9.2 : Système ternaire annite-phlogopite-oxyannite. Les lignes tiretées indiquent les compositions des biotites tamponnées par : HM magnétite-hématite, NiNiO nickel-oxyde de nickel, QFM quartz-fayalite-magnétite. (d'après Wones et Eugster, 1965)
 o phlogopitite; zone sans muscovite.

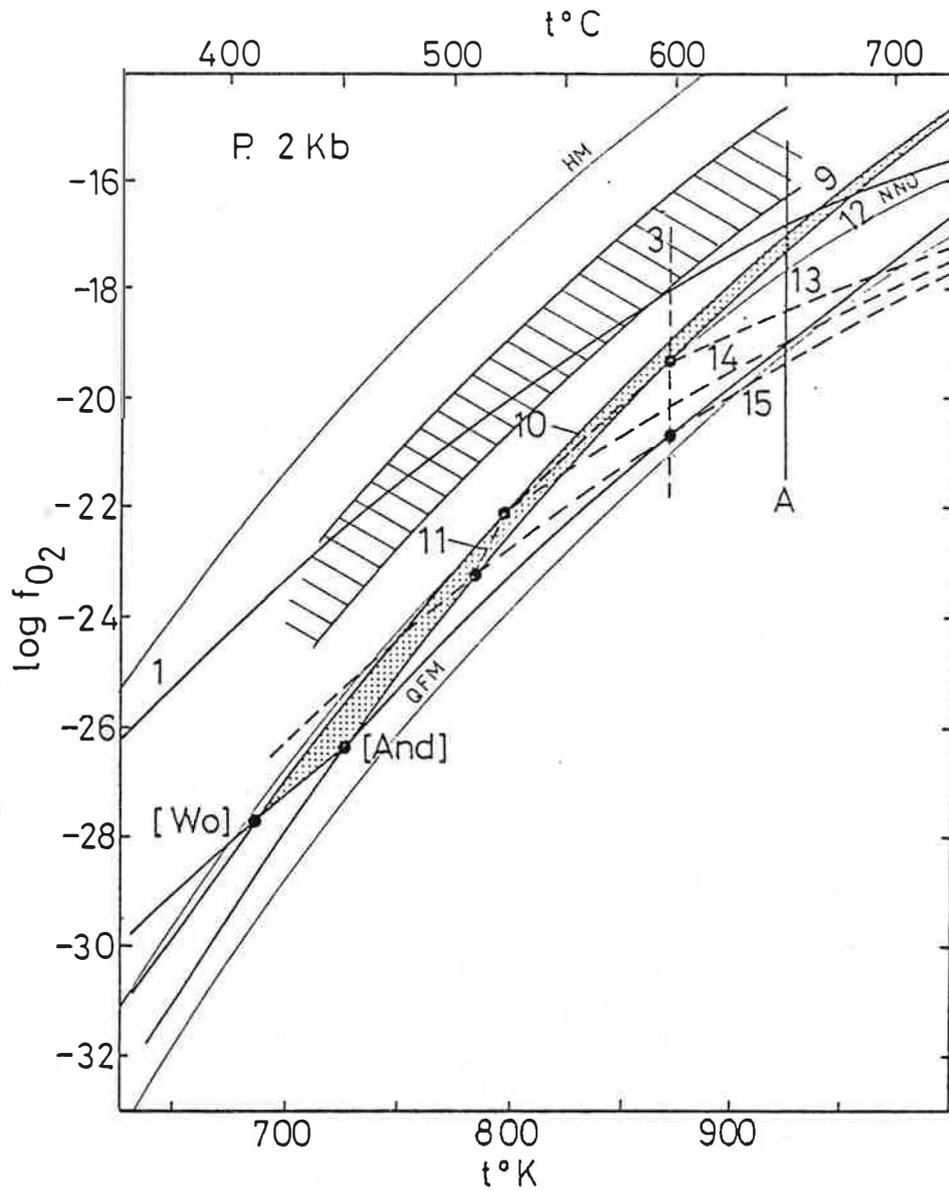
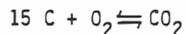
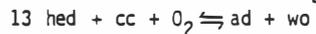
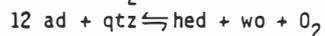
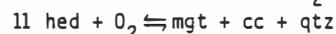
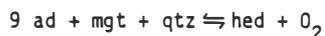


Figure 9.3 : Diagramme T- f_{O_2} . Zone pointillée = domaine de stabilité de l'association quartz-andradite-hedenbergite; zone hachurée = domaine de stabilité des biotites déterminé d'après leur teneur en Fe^{3+} (Figure 9.2). 1, limite approximative maximum de stabilité des amphiboles de la série trémolite-actinote de $X_{Fe}=0.35$. A, température maximum d'après métamorphisme de contact et inclusion fluides.



Les courbes tiretées sont dépendantes de f_{CO_2} (calculées ici pour $f_{CO_2}=1000\text{bars}$). (d'après Soler, 1977)

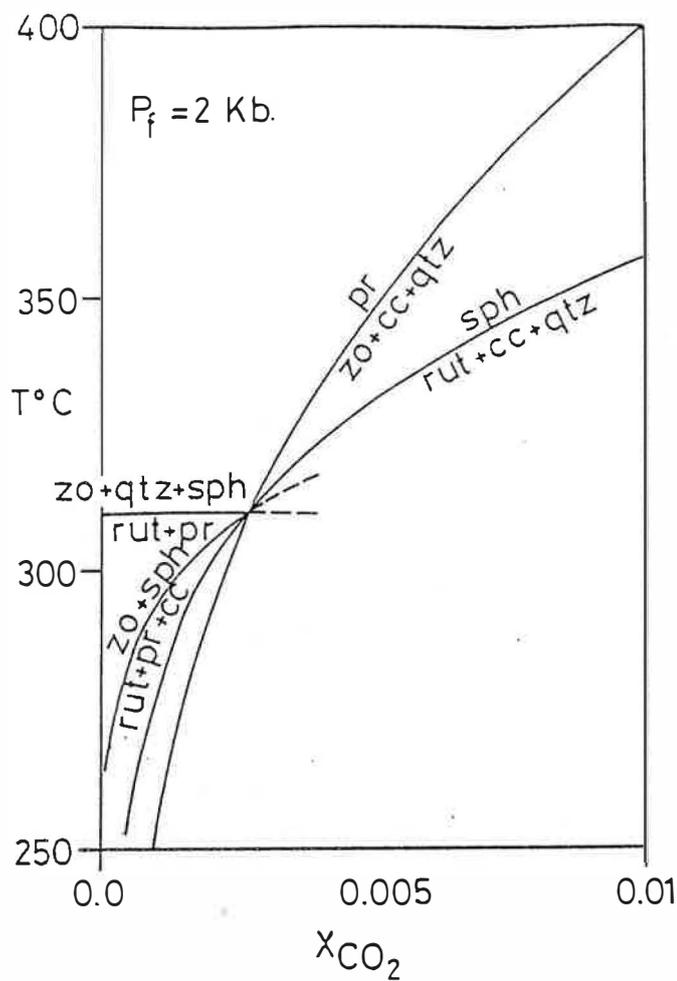


Figure 9.5 : Diagramme T- X_{CO_2} pour les paragénèses de basse température dans le système $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - TiO_2 - H_2O - CO_2$. zoïsite(zo), sphène(sph), prehnite (pr), rutile(rut). (d'après Hunt et Kerrick, 1977, revu par Ph. Sonnet, communication personnelle, 1982).

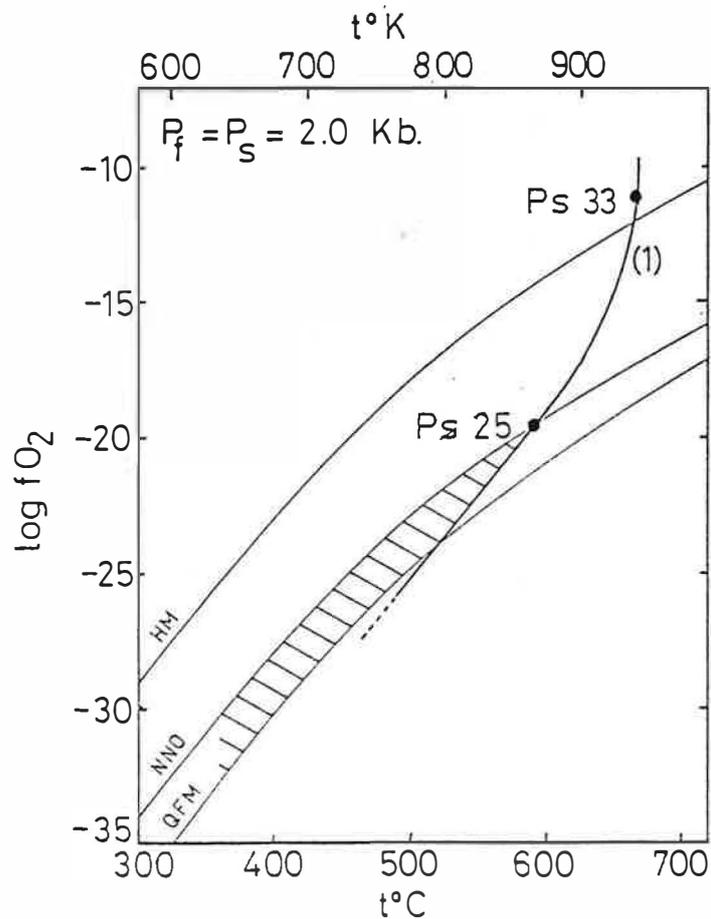


Figure 9.6 : Domaine de stabilité de l'épidote dans le plan f_{O_2} - T en fonction de sa teneur en pistachite(ps) (Liou, 1973). Les épidotes d'altération des skarnoïdes sont stables à l'intérieur de la partie hachurée.

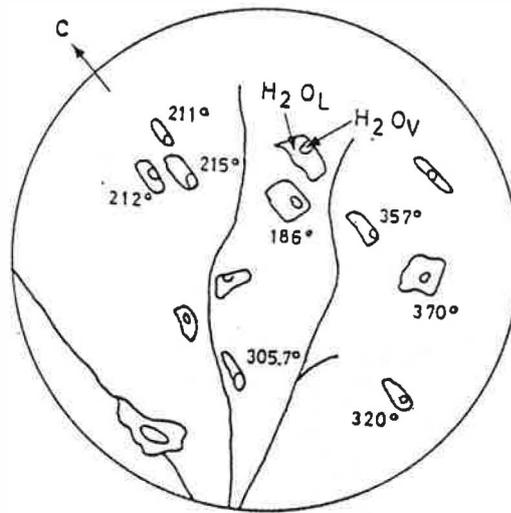


Figure 9.7 : Répartition d'inclusions fluides (H₂O_v-H₂O_l) dans une portion de cristal d'apatite. C indique la direction de l'axe C du cristal; les chiffres indiquent les températures d'homogénéisation.

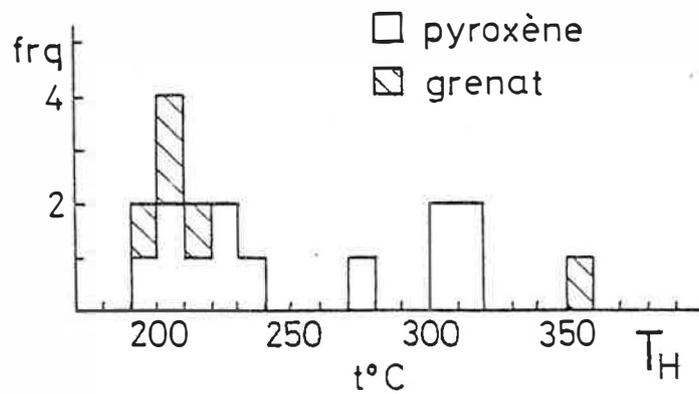


Figure 9.8 : Histogramme des températures d'homogénéisation (T_H) des inclusions fluides des pyroxènes et des grenats.

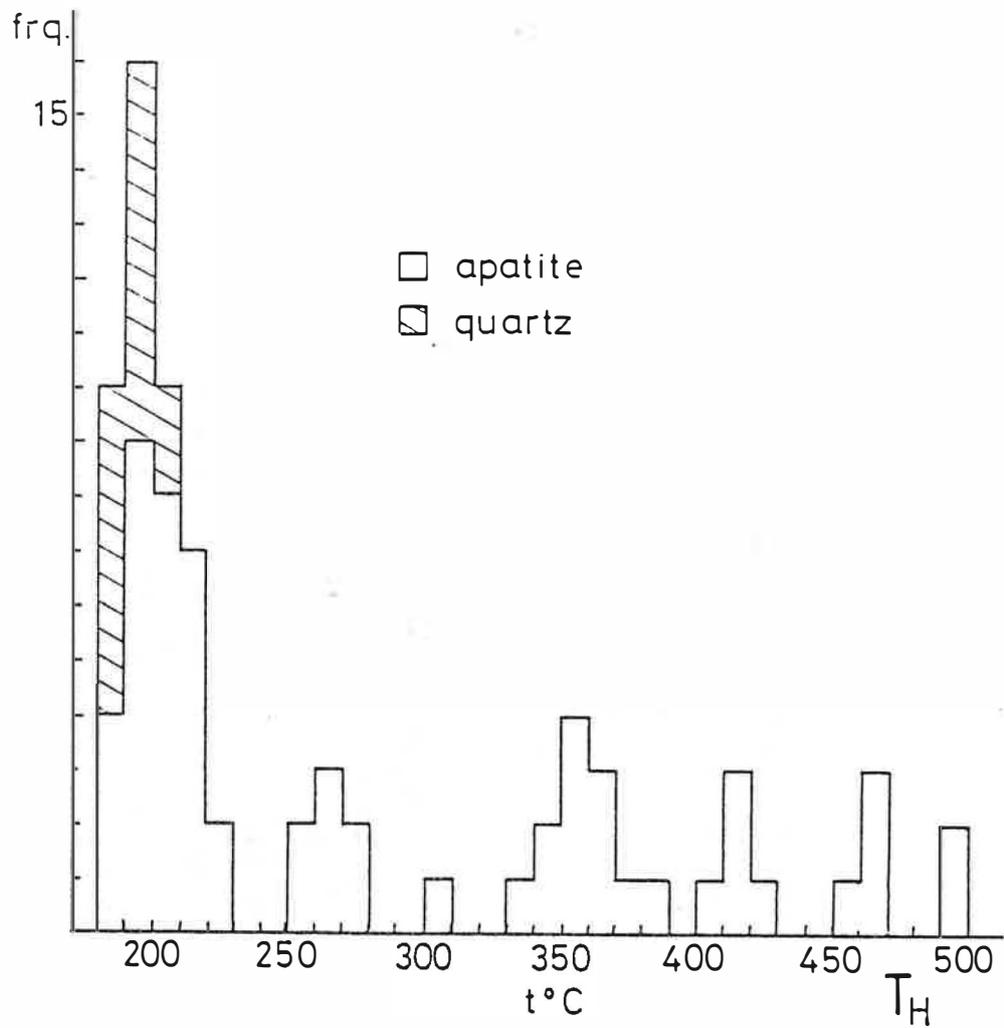


Figure 9.9 : Histogramme des températures d'homogénéisation (TH) des inclusions fluides des apatites métasomatiques du skarnoïde développé dans la roche à biotite-apatite, et du quartz de resilicification de ce skarnoïde.

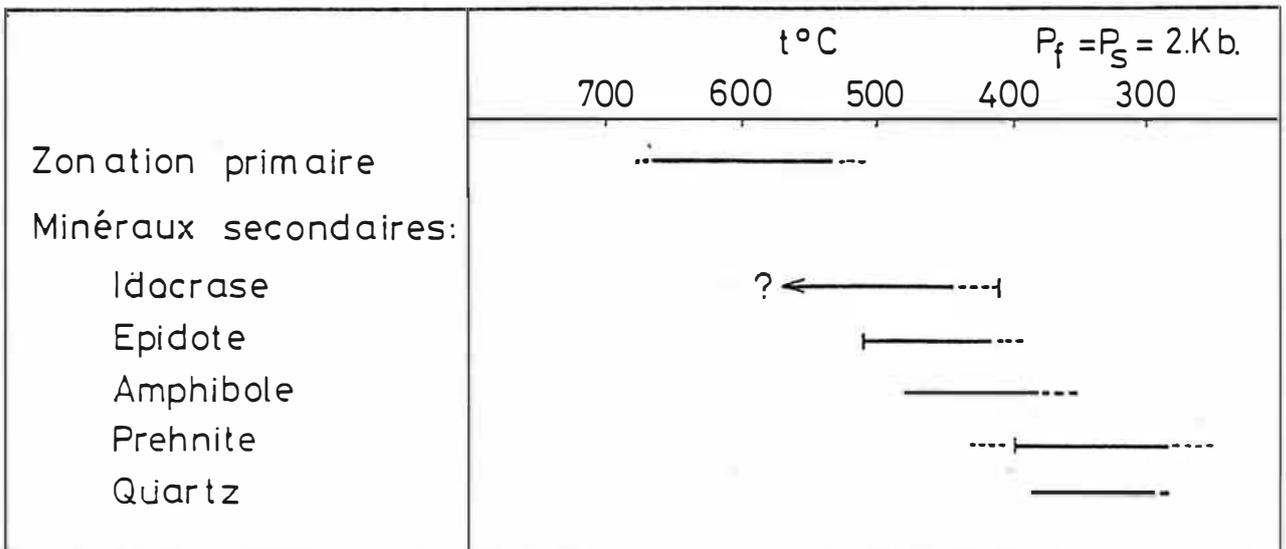


Figure 9.10 : Gammes des températures de stabilité de quelques minéraux de la phase d'altération.

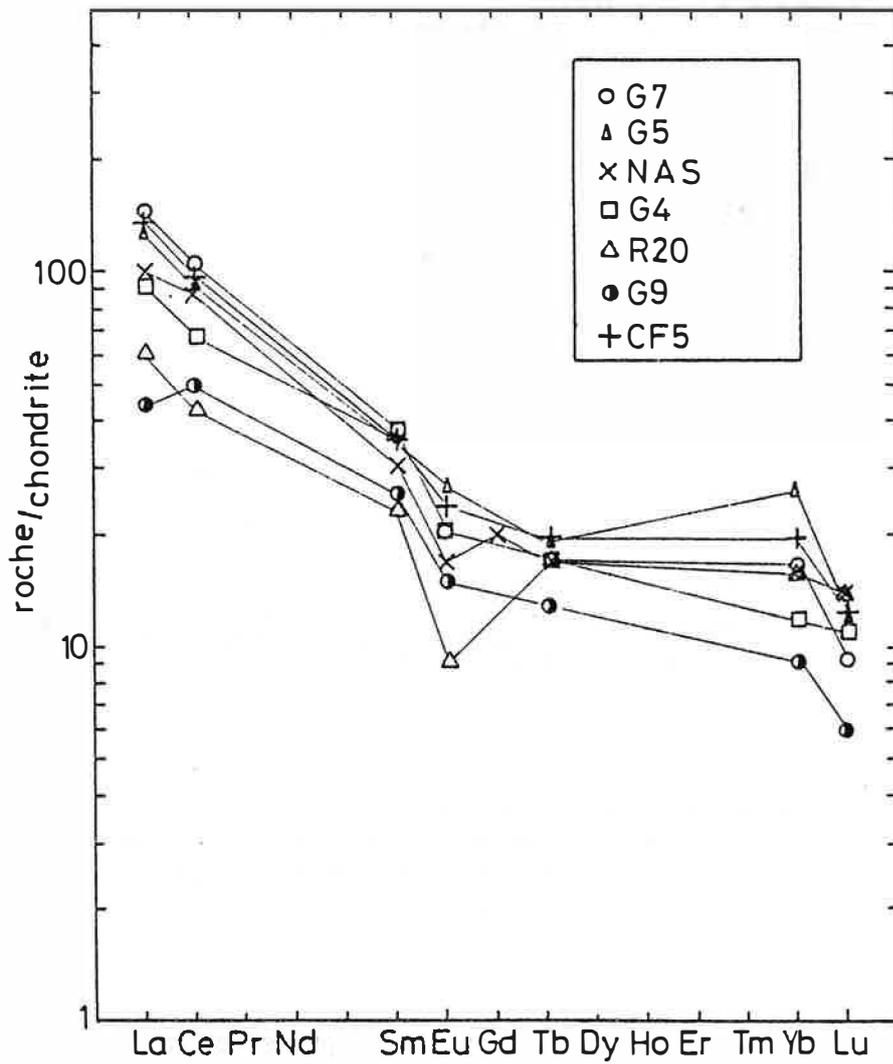


Figure 9.11 : Courbes de fractionnement des terres rares dans les skarnoïdes (roche totale), normalisées par rapport aux chondrites.
 CF5 micaschiste, G7 zone sans muscovite, G4 zone à amphibole,
 G5 zone à pyroxène, R20 zone à grenats, G9 phlogopite, NAS
 North America Shale.

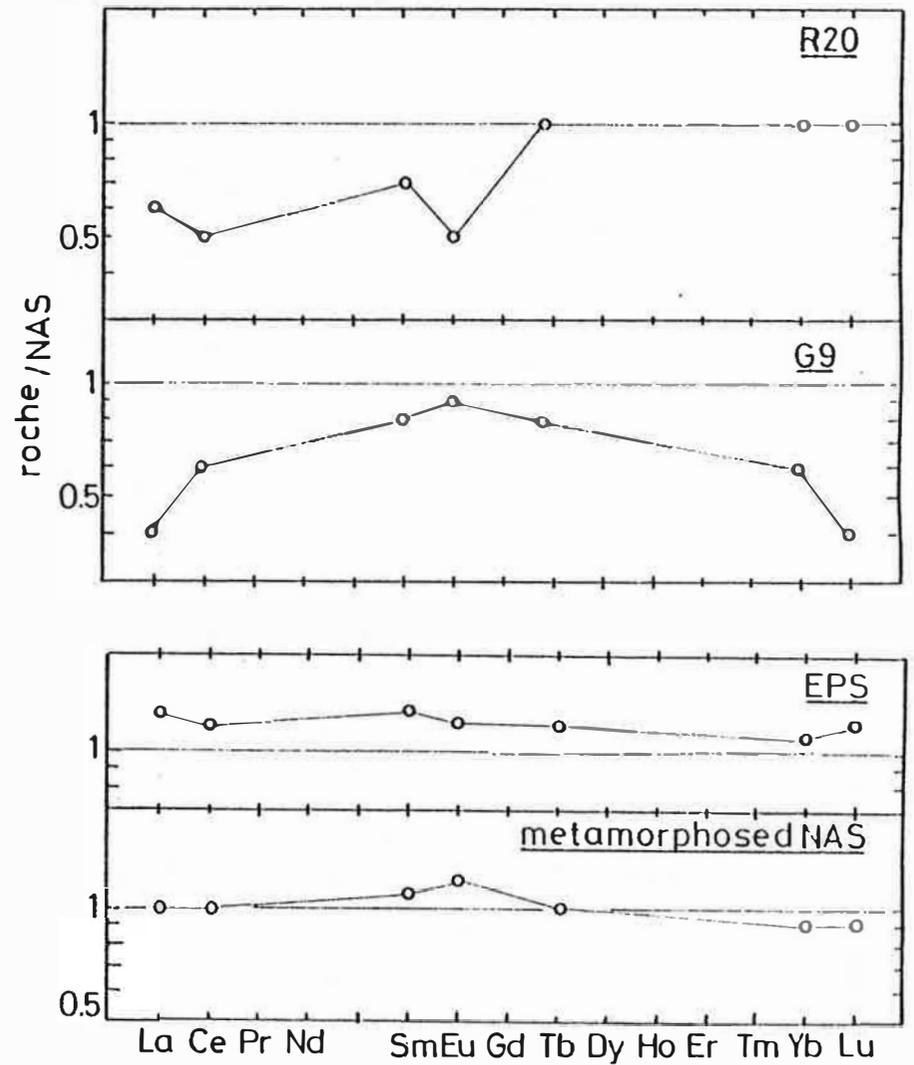
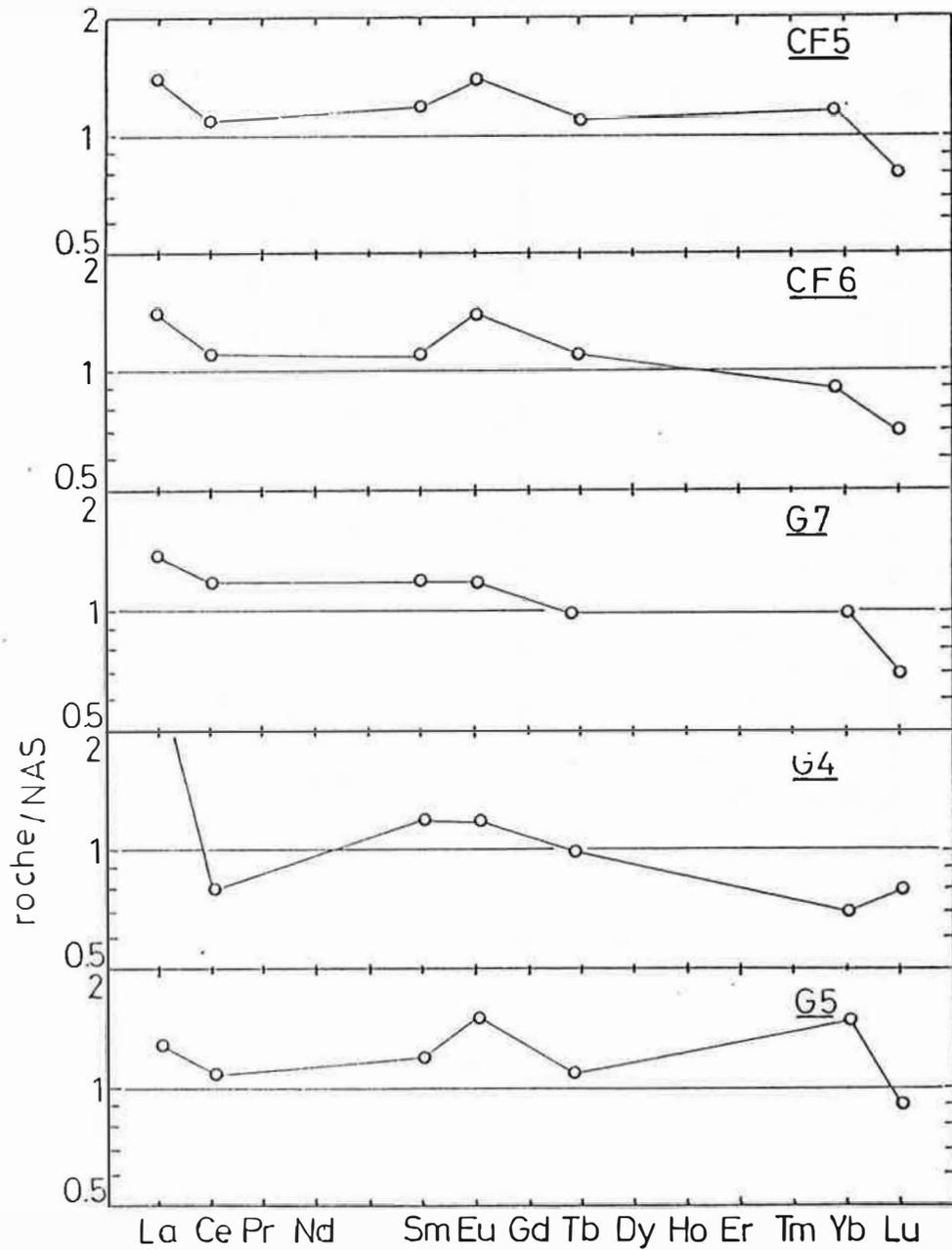


Figure 9.12 : Courbes de fractionnement des terres rares dans les skarnoïdes (roches totales), normalisées par rapport au North America Shale (NAS). EPS European Paleozoic Schist. Pour les numéros, voir Figure 9.11.

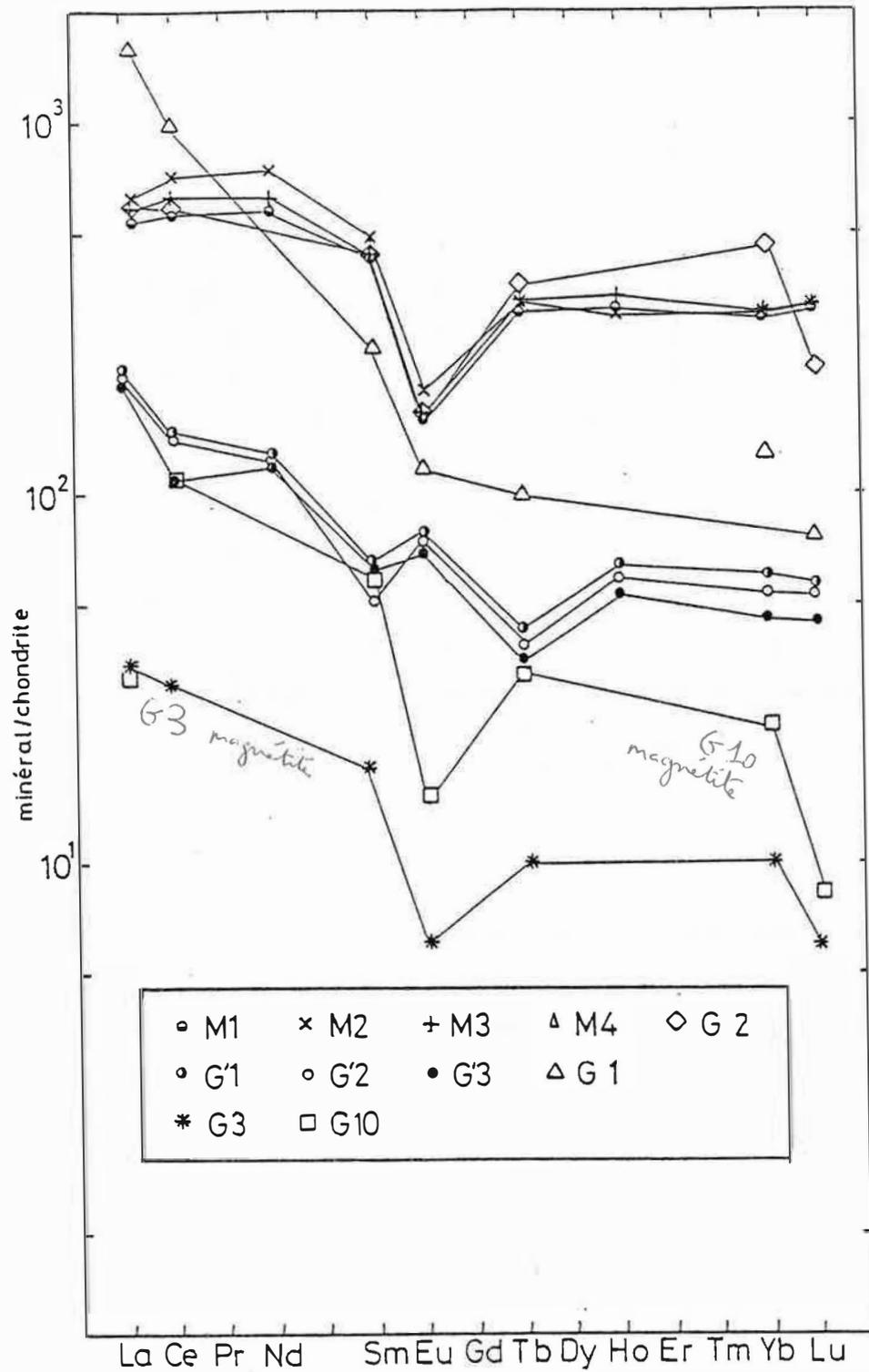


Figure 9.13 : Courbes de fractionnement des terres rares dans les apatites et les magnétites. M1, M2, M3, M4, G2 apatites associées à la magnétite (Apatites M dans le texte); G'1, G'2, G'3, G1 apatites associées au skarnoïde développé dans la roche à biotite (Apatites G'); G10, G3 magnétites.

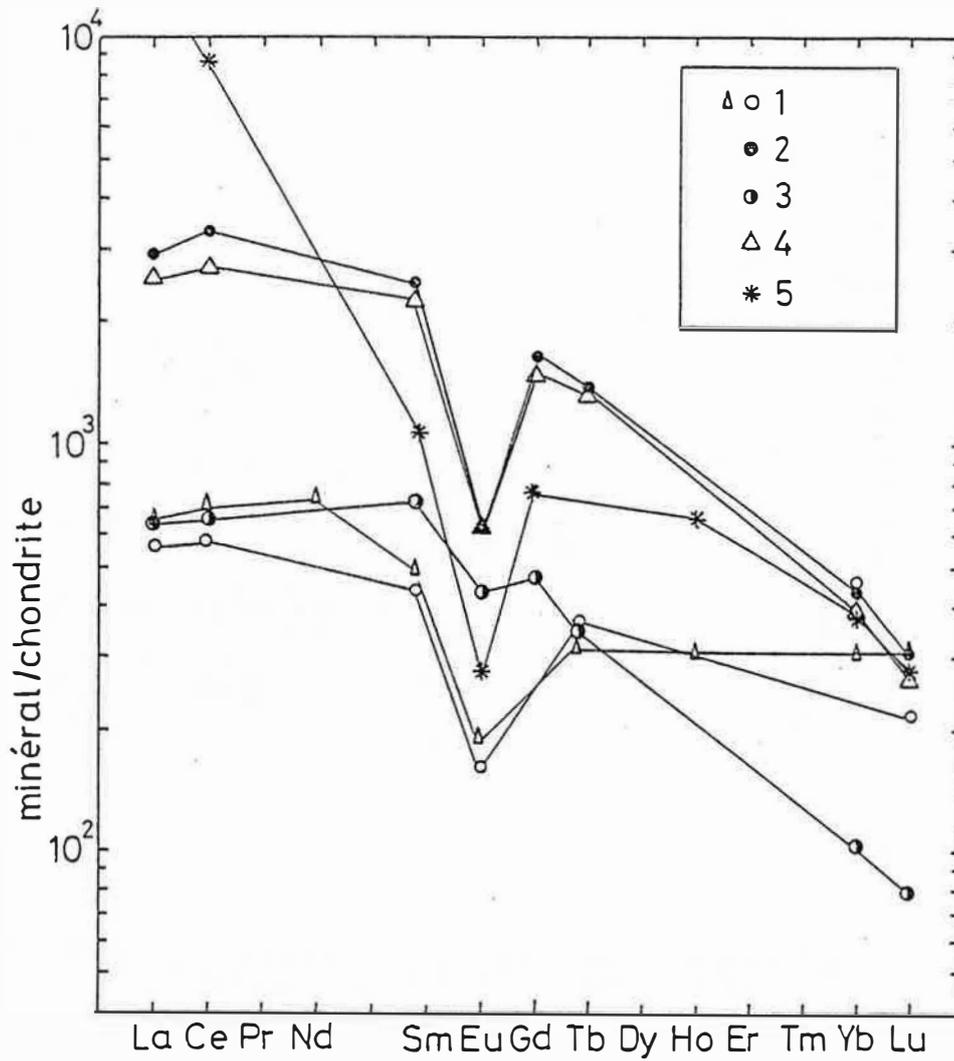


Figure 9.15 : Courbes de fractionnement des terres rares dans des apatites associées à la magnétite de gisements magmatiques (nelsonites).
 1 apatites G1, M2. 2, 3 et 4 d'après Roelands et al. (1977), 5 d'après Yound et al. (1969).

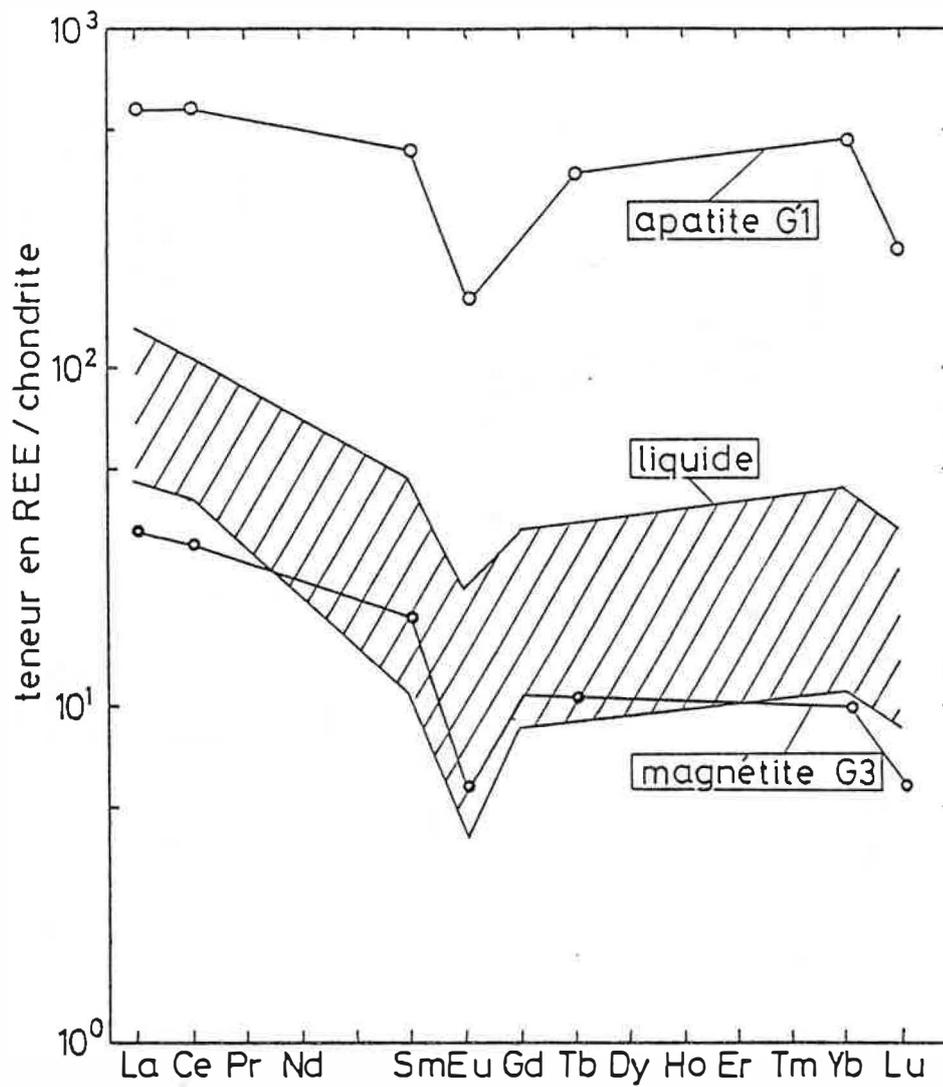


Figure 9.16 : Domaine de composition possible d'un liquide silicaté en équilibre avec l'apatite G1 et la magnétite G3.

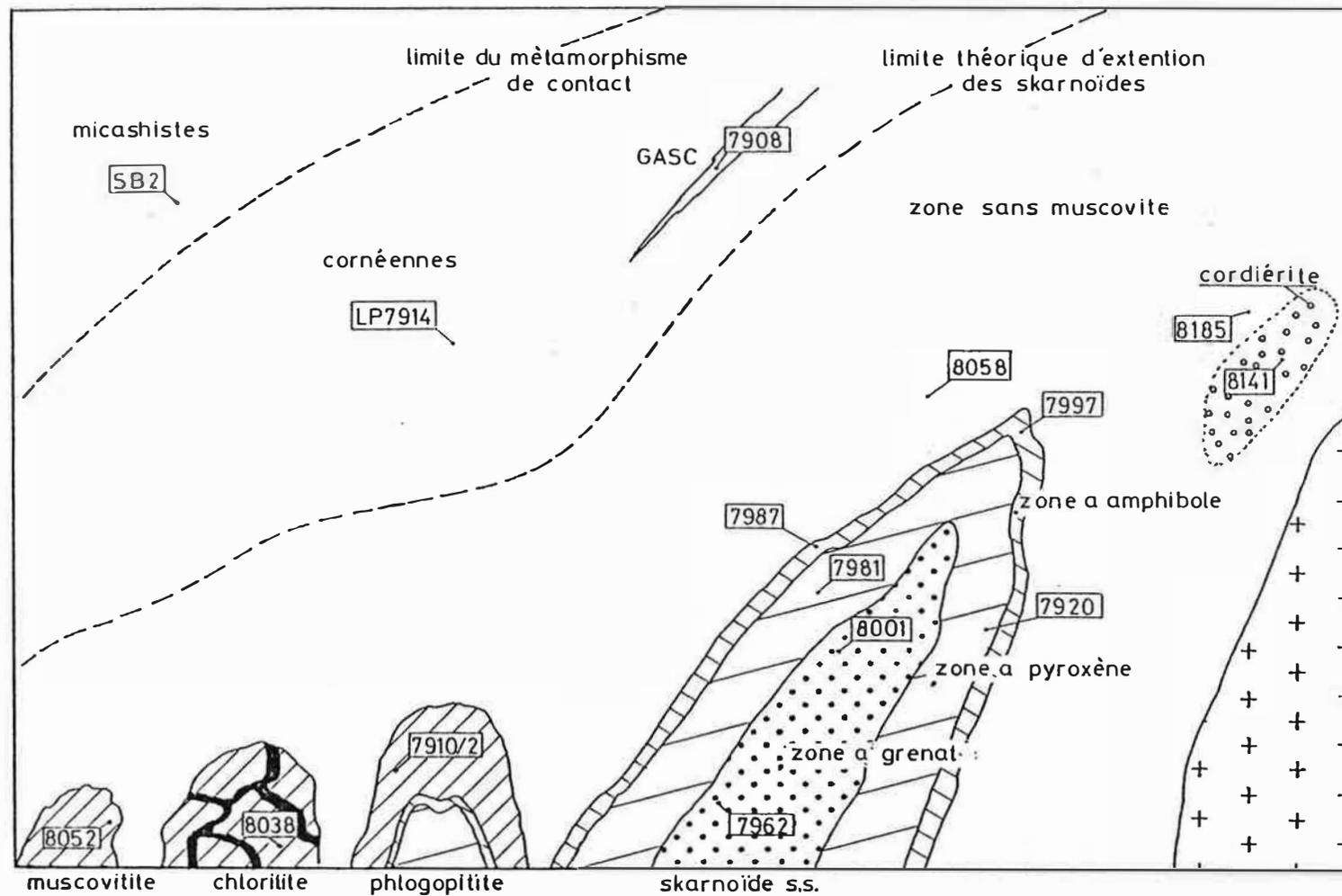


Figure 9.17 : Schéma illustrant la répartition des échantillons dans lesquels' ont été mesuré les rapports isotopiques $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ et H/D. (voir description des échantillons tableau 9.6 et texte.)

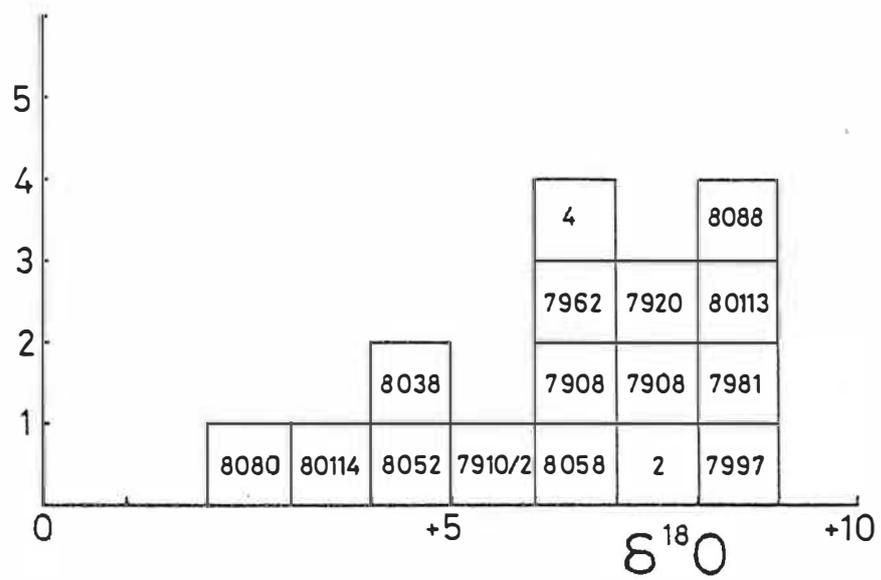


Figure 9.18 : Histogramme des écarts isotopiques des échantillons, calculés par rapport au SMDW (Standard Mean Ocean Water) pour ^{18}O .
Voir tableau 9.6.

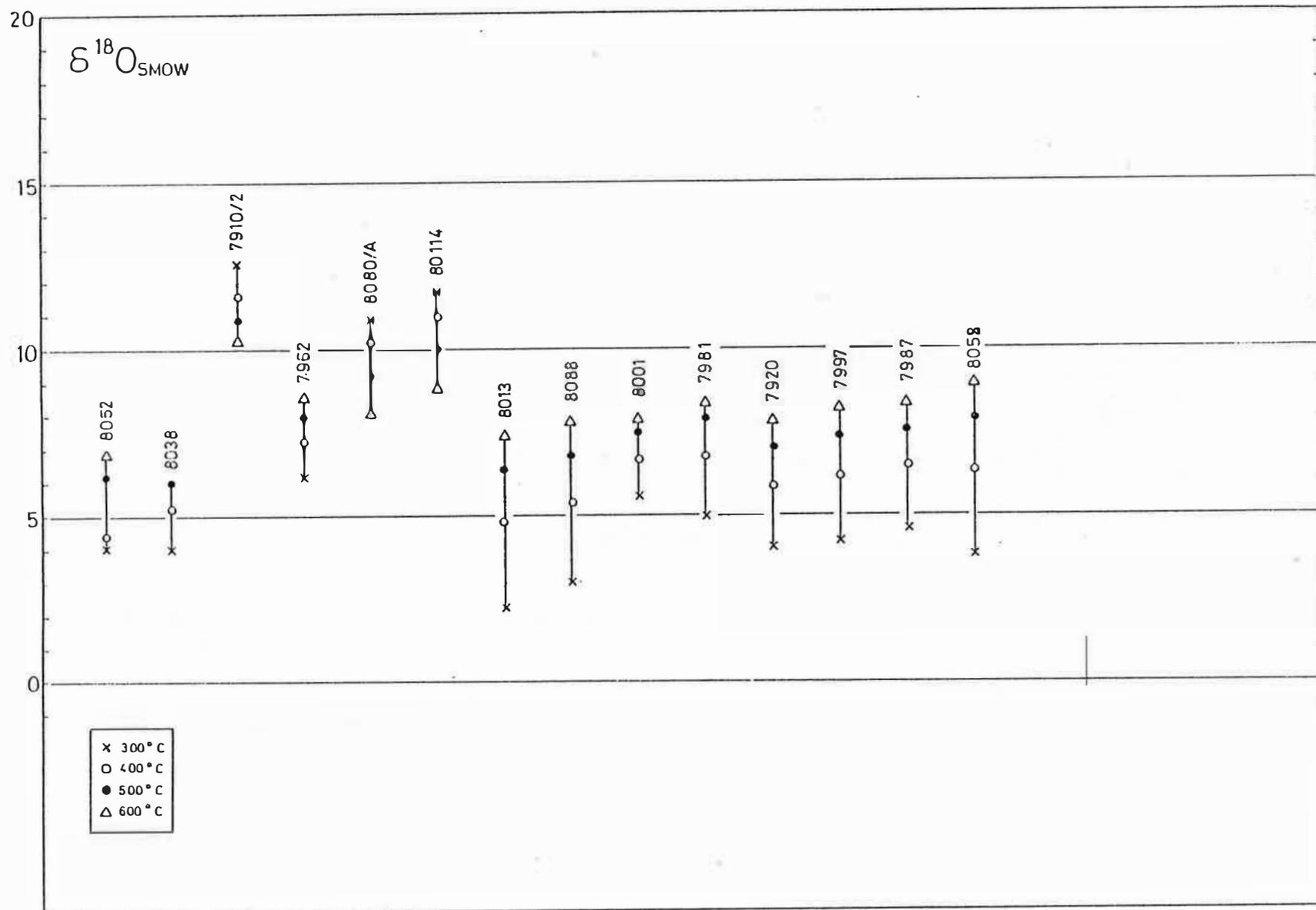


Figure 9.19 : Ecart isotopique $\delta^{18}O$ des fluides en équilibre avec les différents échantillons calculés à 300, 400, 500 et 600°C.
(Voir tableau 9.6 pour la description des échantillons.)

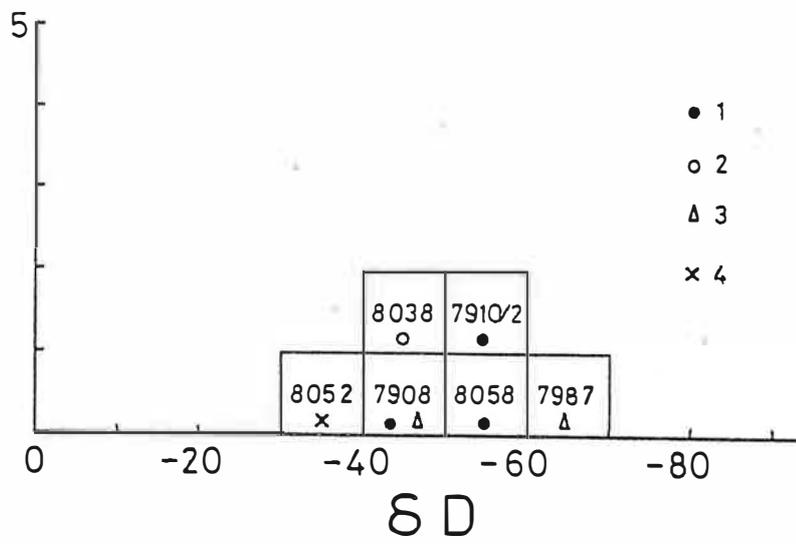


Figure 9.20 : Histogramme des écarts isotopiques de l'hydrogène (δD) calculés par rapport au SMOW pour les roches totales. (voir tableau 9.6)

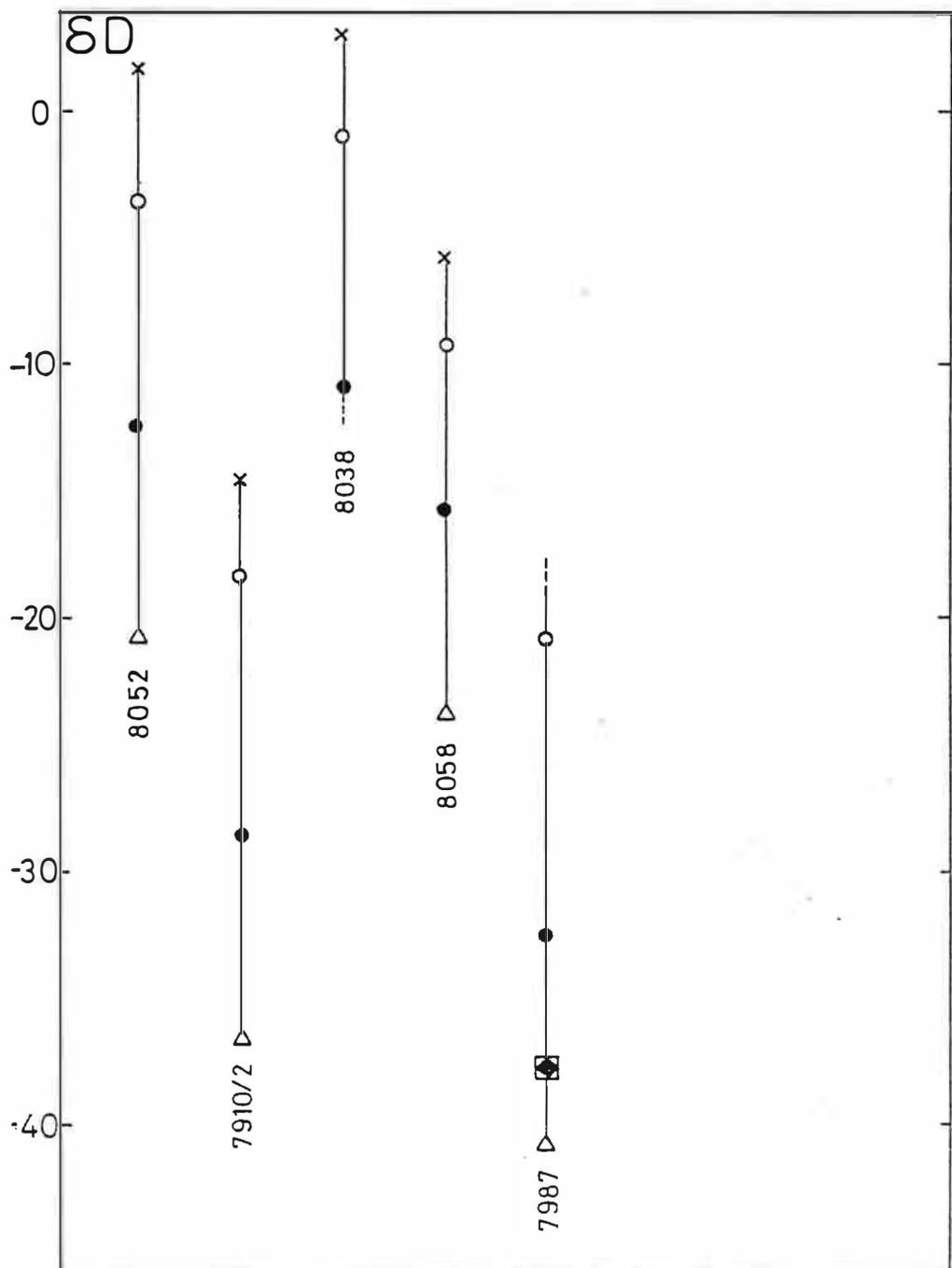


Figure 9.21 : Ecarts isotopiques δD des fluides en équilibre avec les échantillons, calculés à 300, 400, 500 et 600°C. (Voir Figure 9.19.)

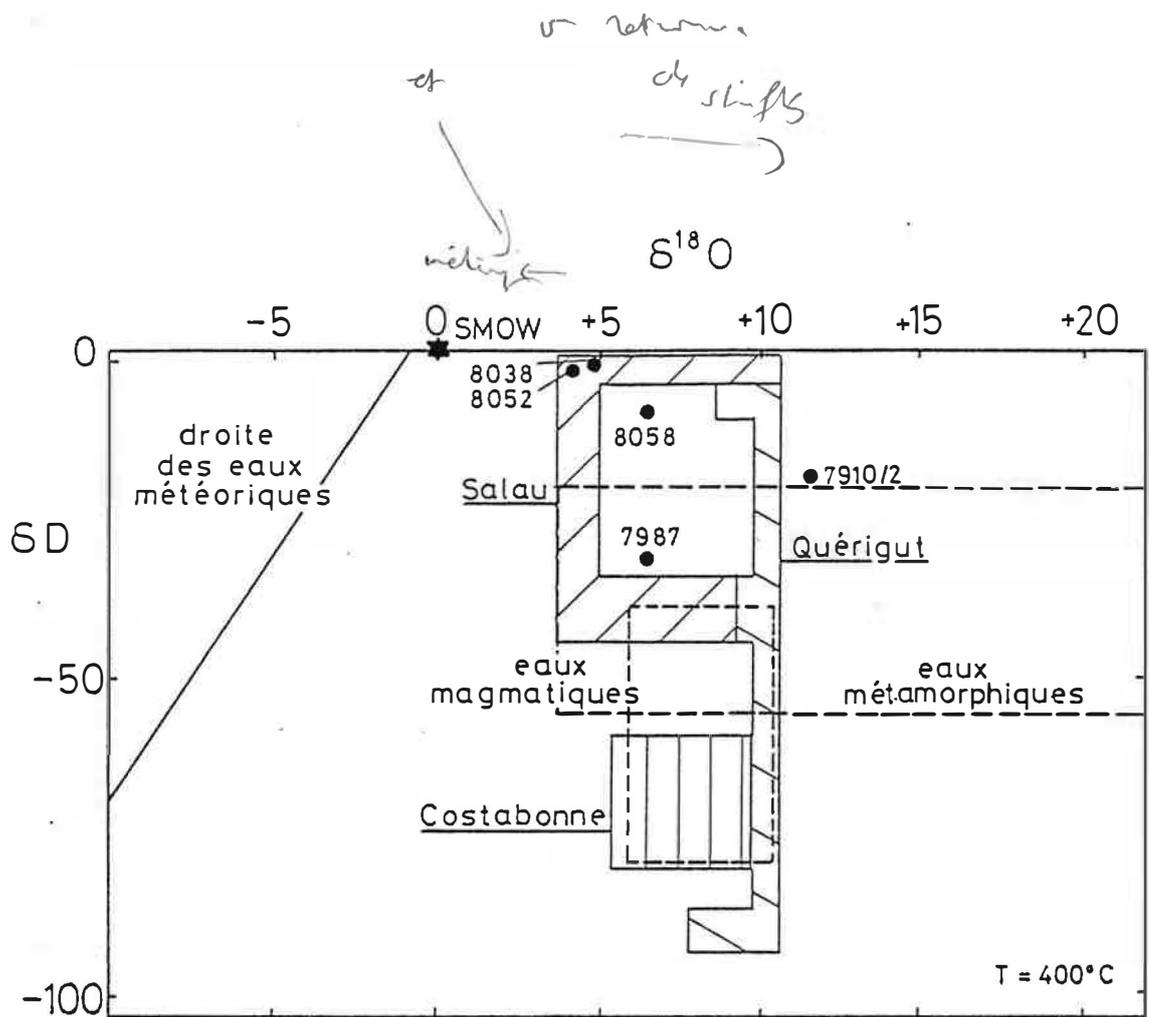


Figure 9.22 : Diagramme $\delta D/\delta^{18}O$. Composition des fluides en équilibre avec les skarnoïdes comparée avec celle de fluides en équilibre avec des skarns à Costabonne, Quérigut et Salau (données de P.Toulhoat, 1982.)

P H O T O G R A P H I E S

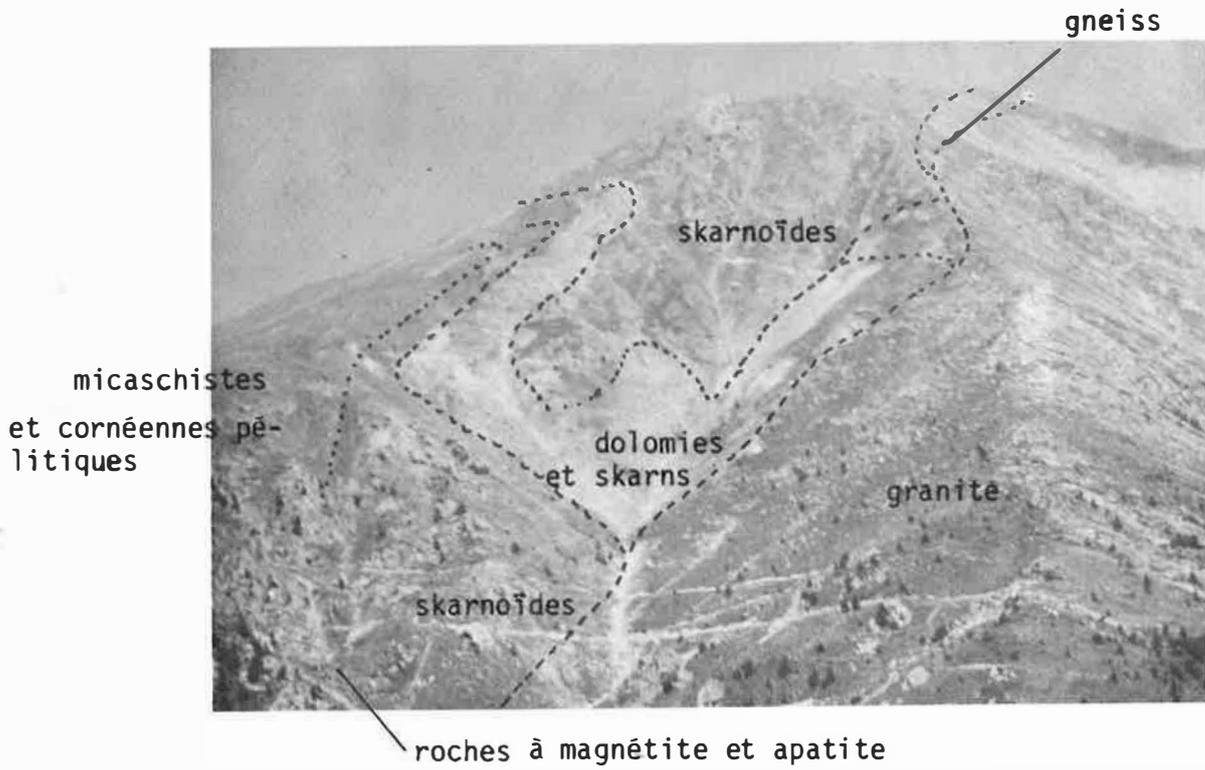


Photo 1. Vue du pic de Costabonne depuis l'Est (France).

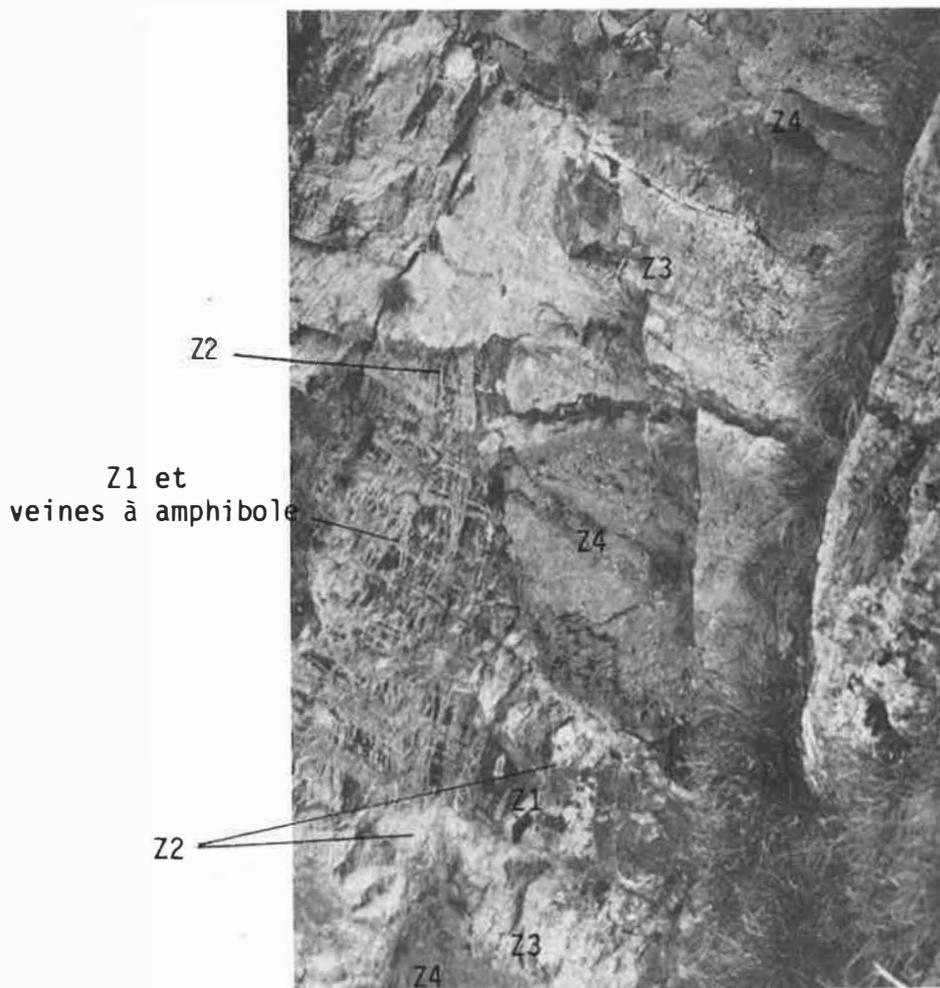


Photo 2. Grand skarnoïde du ch. de fer.

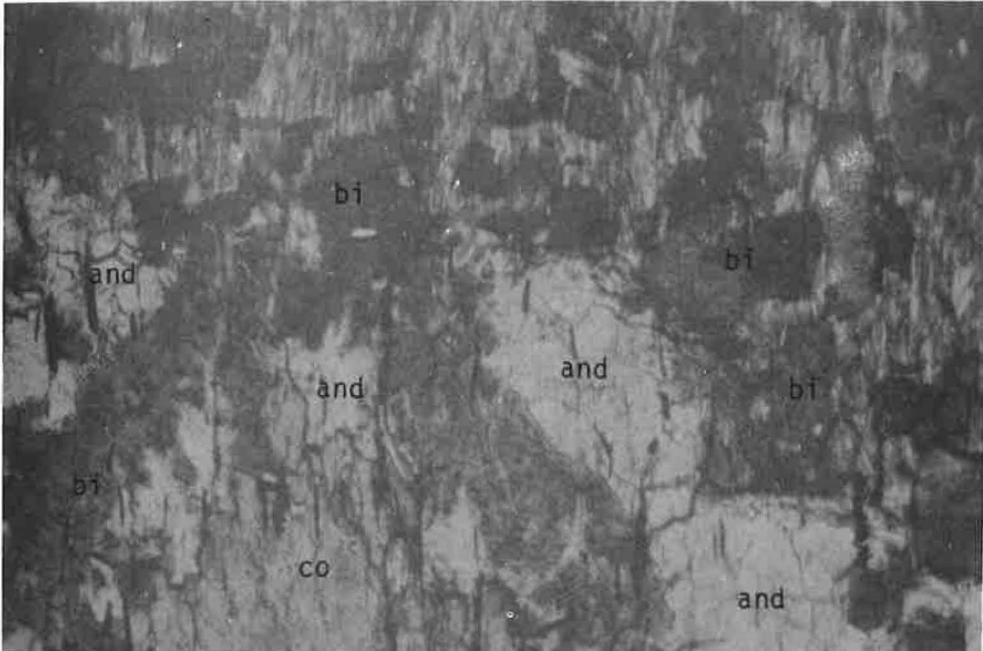


Photo 3. Echant. CA7909. Croissance de la biotite et de l'andalousite aux dépens de la cordièrite. X 90.

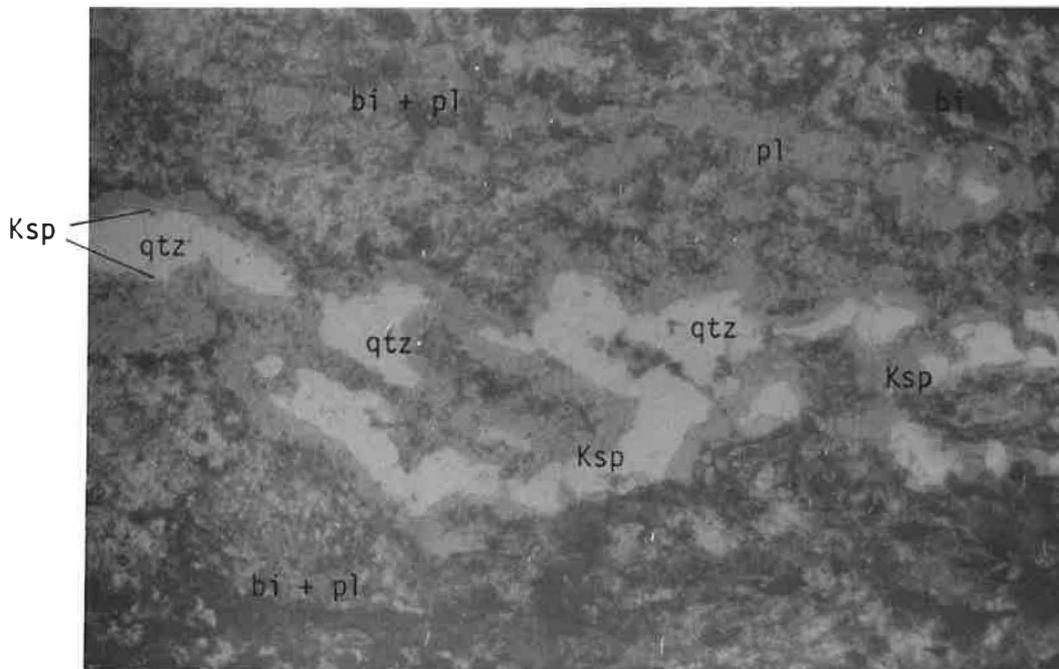


Photo 4. Illustration de la réaction: $an + qtz = Ksp$ dans la zone sans muscovite (Z1). X90.

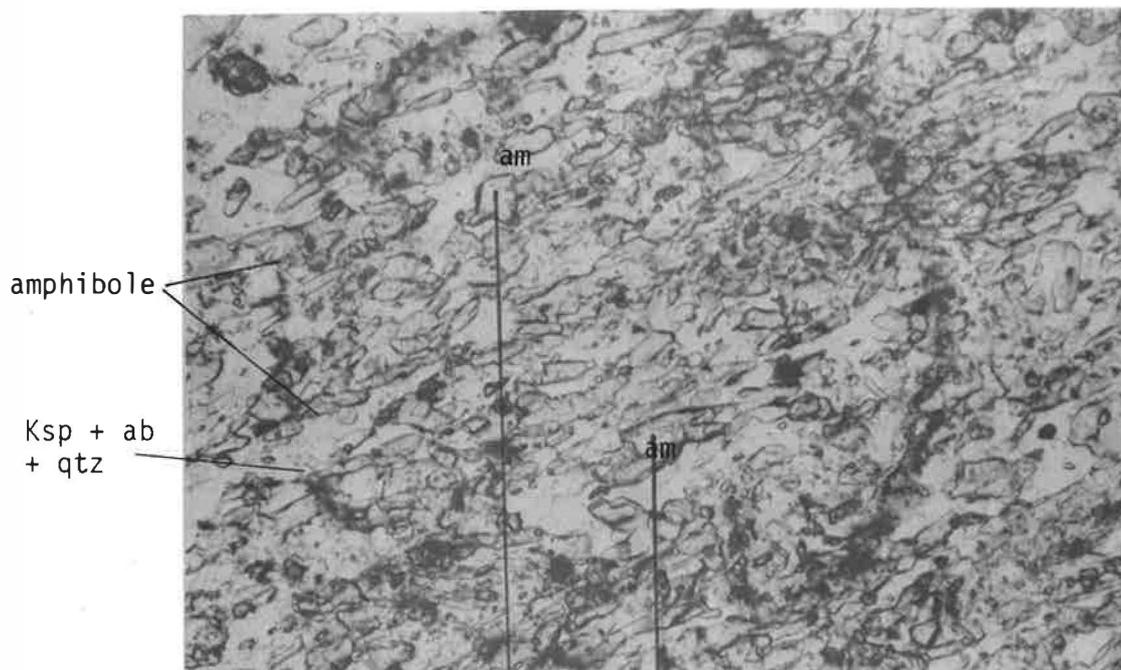


Photo 5. Texture de la zone à amphibole. (Z2) X 180.

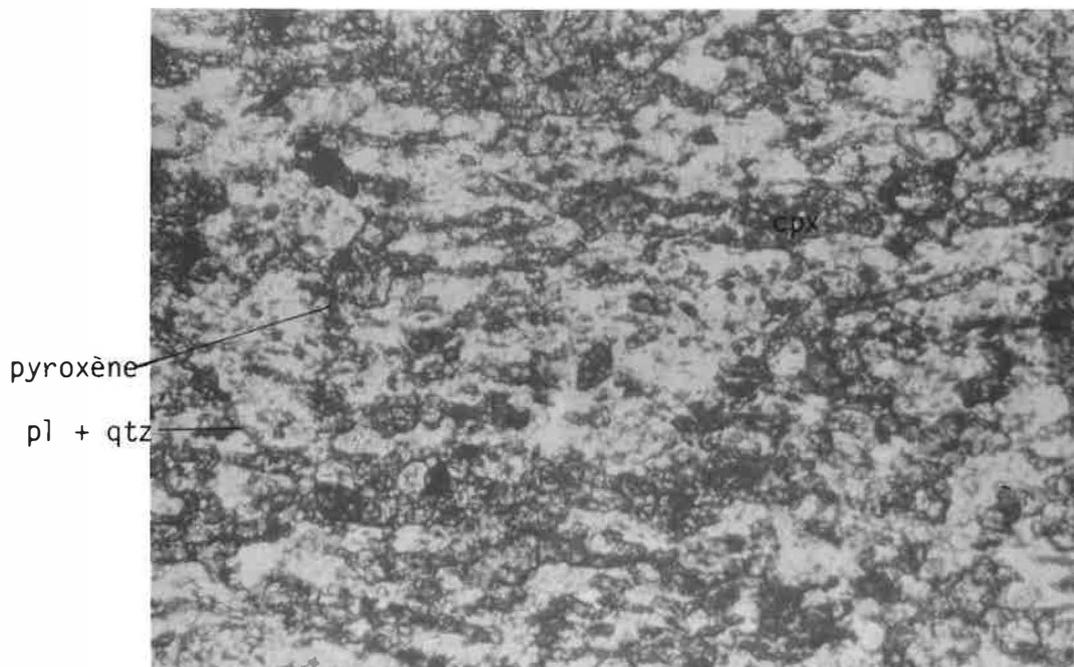


Photo 6. Texture de la zone à pyroxène (Z3). X 180.

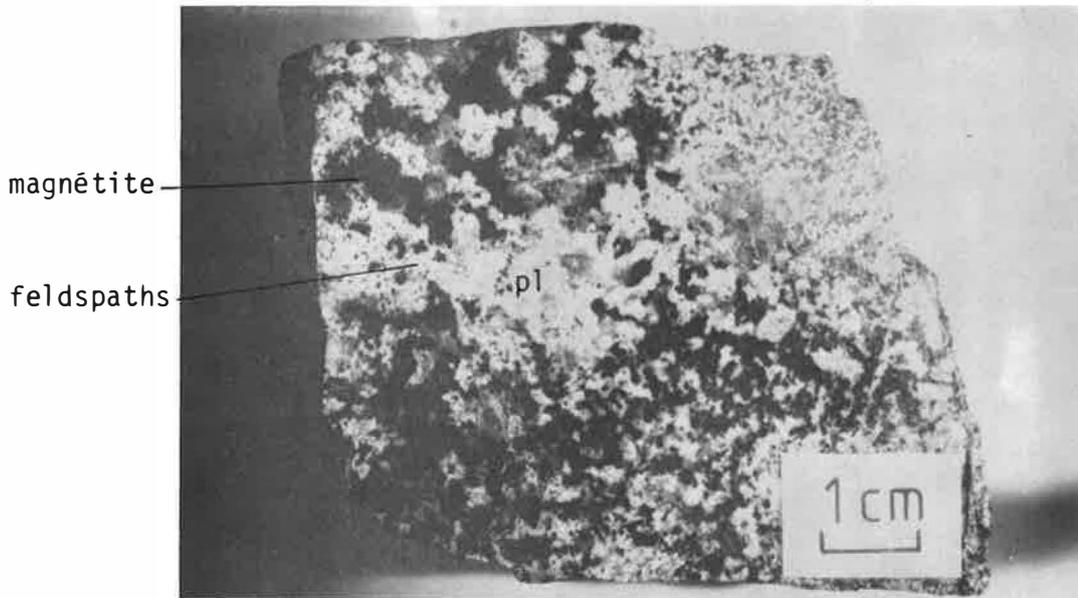


Photo 7. Texture de la roche à magnétite-apatite.

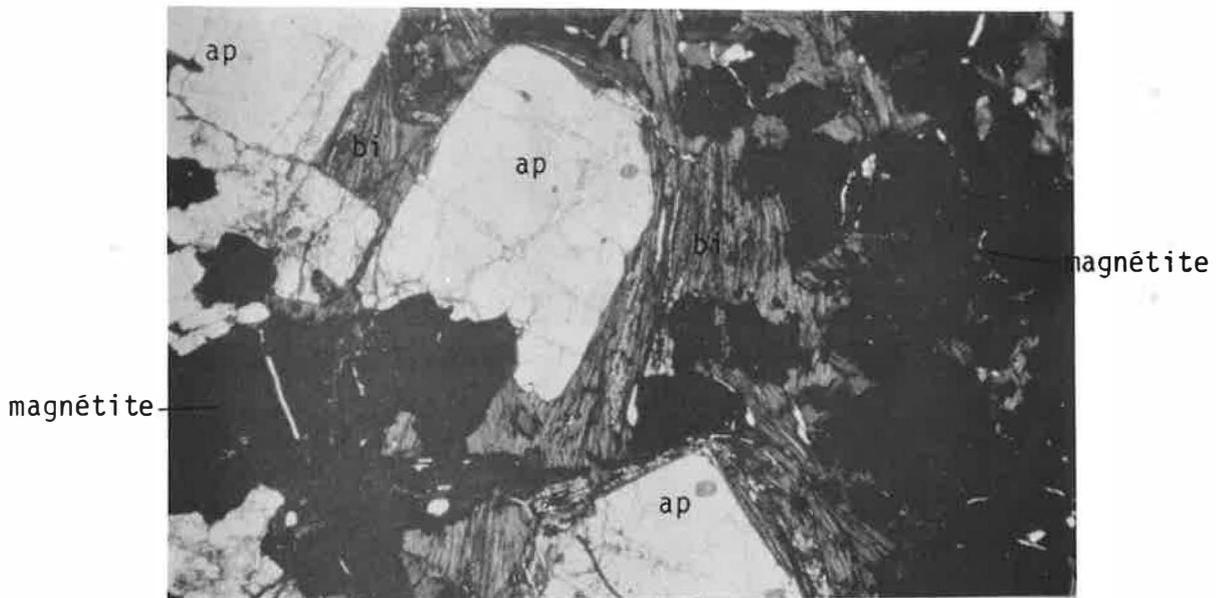


Photo 8. Vue en lame mince de la roche à magnétite-apatite. X90.



Photo 9. Litage dans la roche à magnétite-apatite.

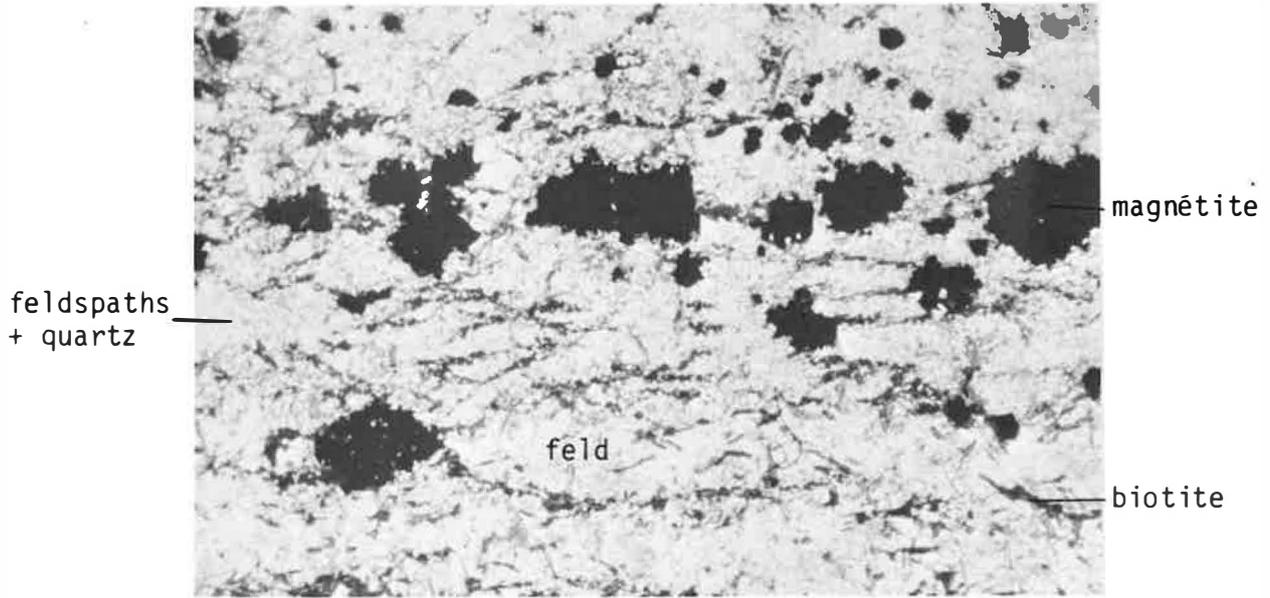


Photo 10. Magnétite disséminée dans l'encaissant de la lentille de magnétite.

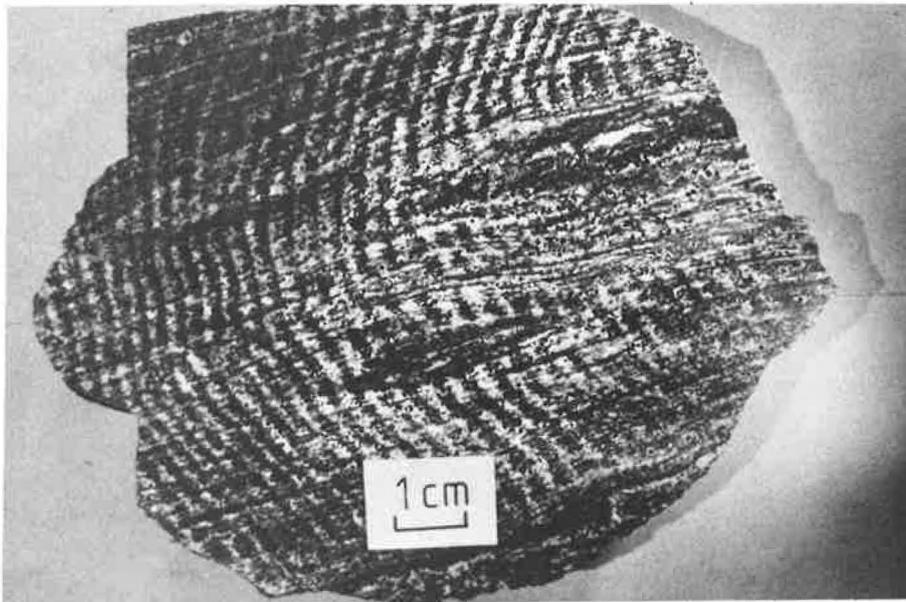
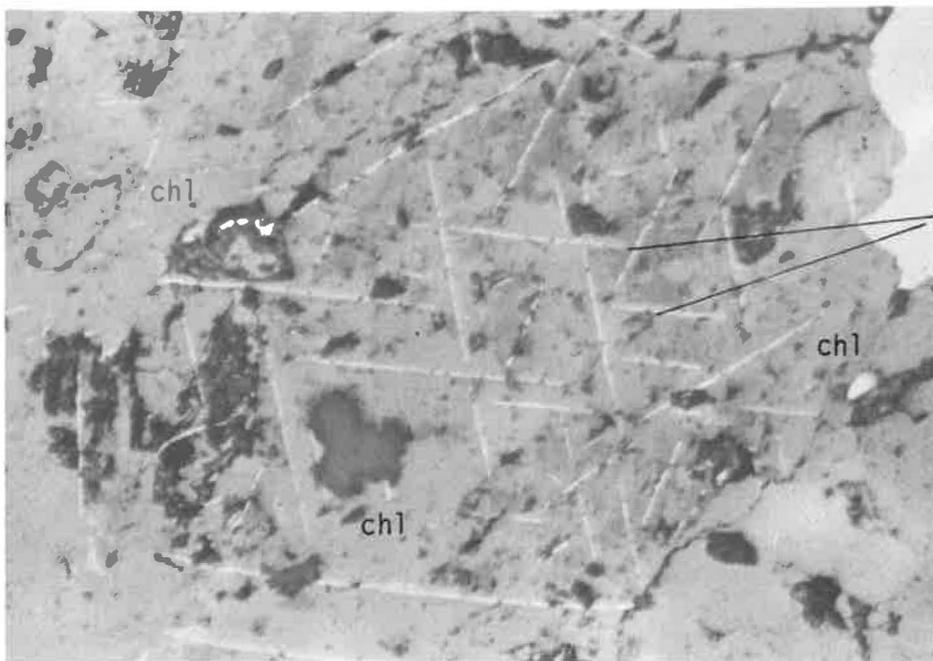


Photo 11. "Structures dissipatives". Zébrures, perpendiculaires au litage, riches et pauvres en biotite-chlorite.



ilménite

chl

chl

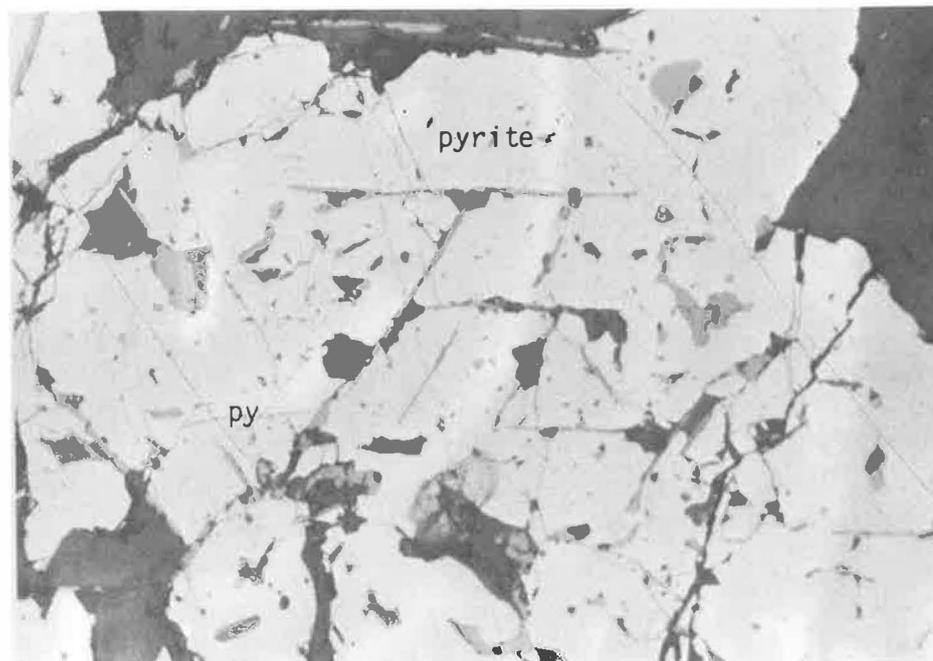
chl

Photo 12. Magnétite chloritisée (lumière réfléchiée).



ilménite
altérée en pseu-
dorutile (?)

Photo 13. Magnétite chloritisée (lumière transmise)



pyrite

py

Photo 14. Magnétite pyritisée. X360.

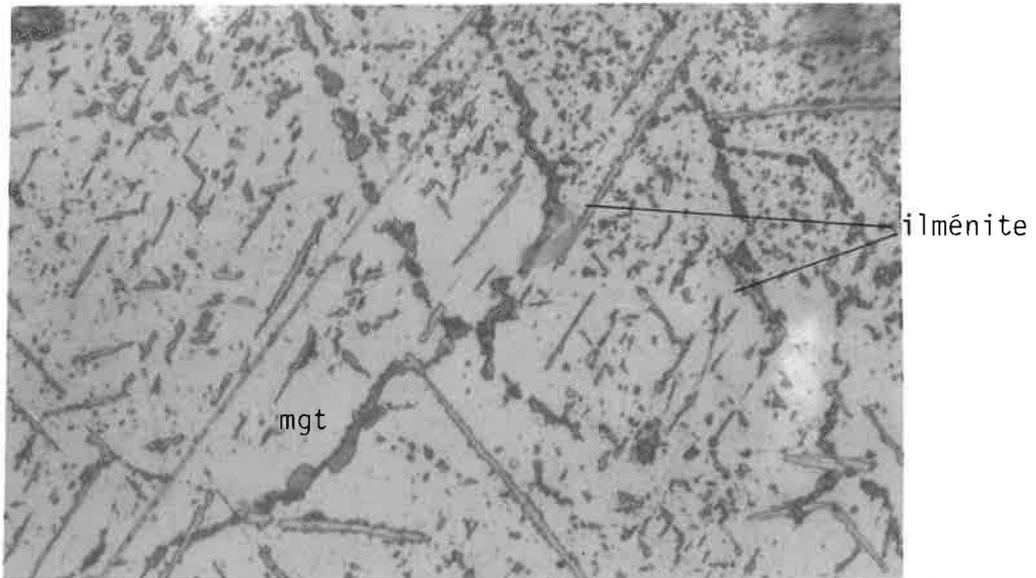


Photo 15. Intercroissances d'ilménite dans les plans $\{111\}$ de la magnétite. X 720.

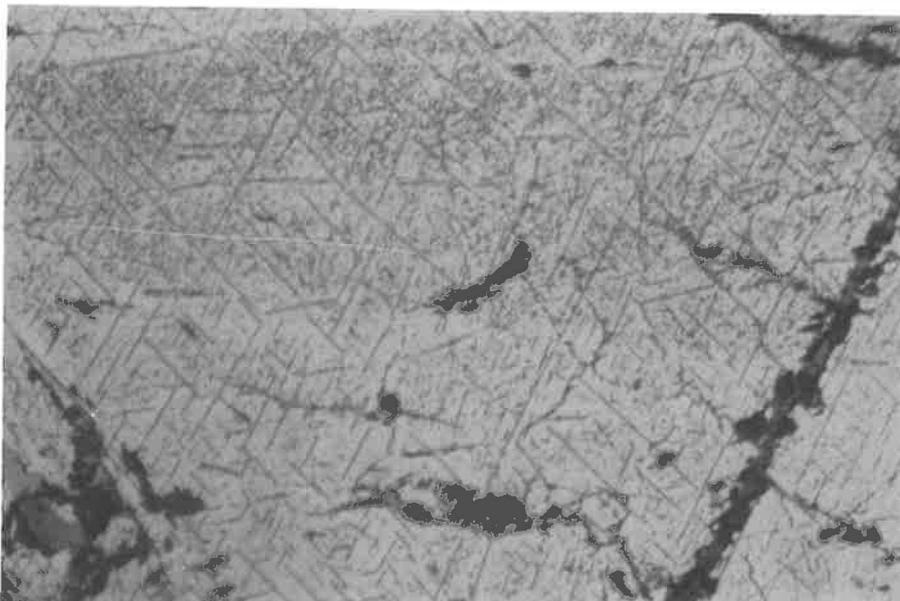


Photo 16. Intercroissances d'ilménite dans les plans $\{111\}$ de la magnétite. X 360.



Photo 17. Inclusions (spinelles) soulignant la forme cristalline de la magnétite. X 180.

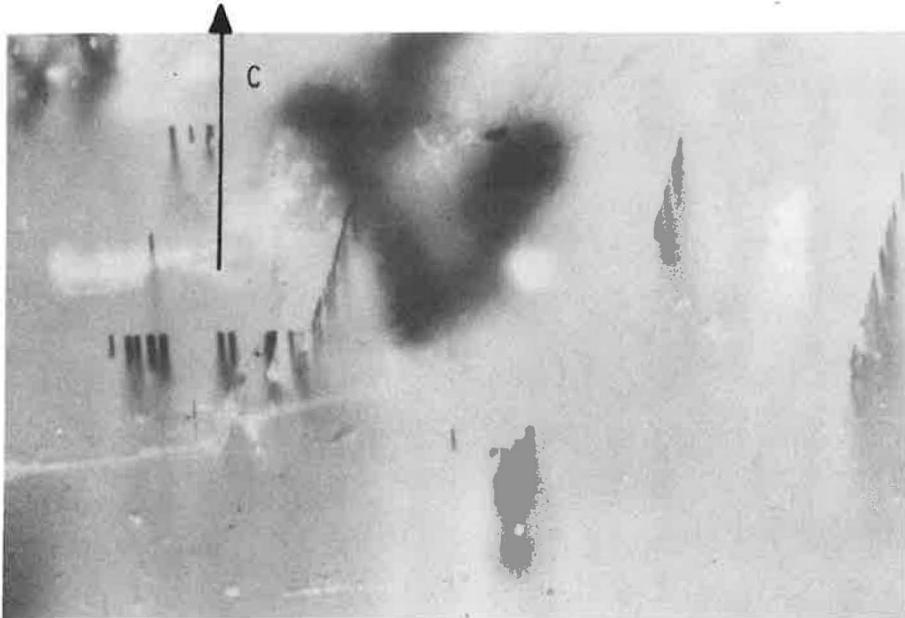


Photo 18. Inclusions de magnétite dans l'apatite, allongées parallèlement à l'axe C du cristal. X 720.

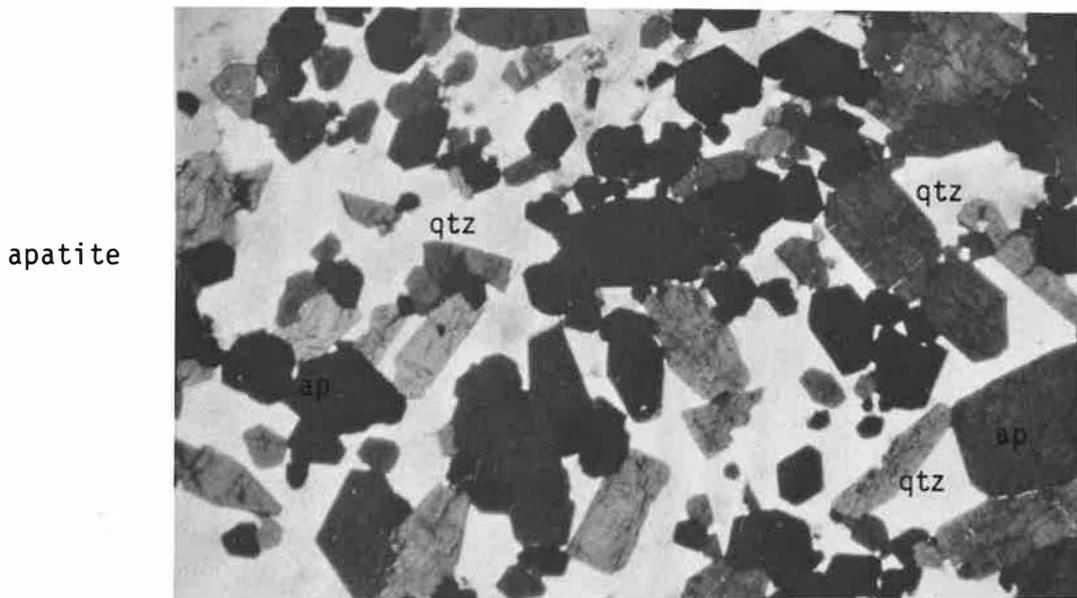


Photo 19. Roche à apatite-quartz. Silicification du skarnoïde développé dans la roche à biotite-apatite. X 90.

