



**HAL**  
open science

**Travaux présentés pour l'obtention du diplôme  
Habilitation à Diriger les Recherches en Sciences de la  
Terre et de l'Univers, Espace**

Daniel Garcia

► **To cite this version:**

Daniel Garcia. Travaux présentés pour l'obtention du diplôme Habilitation à Diriger les Recherches en Sciences de la Terre et de l'Univers, Espace. Génie des procédés. Université Jean Monnet; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2004. tel-01351571

**HAL Id: tel-01351571**

**<https://hal.science/tel-01351571>**

Submitted on 4 Aug 2016

**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.

# Exploitation de la variabilité géochimique dans les systèmes hydrothermaux, granitiques et silicoclastiques

Travaux présentés à l'Université Jean Monnet – Saint Etienne  
pour l'obtention du diplôme

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES  
en Sciences de la Terre et de l'Univers, Espace

par

**Daniel GARCIA**

HDR soutenue publiquement le 28 janvier 2004  
devant un jury composé de MM

Christian RAVENNE	Directeur de Recherche	rapporteur
Jean-Luc POTDEVIN	Maître de Conférence Habilité	rapporteur
Jean Marc MONTEL	Professeur	rapporteur
Daniel VIELZEUF	Directeur de Recherche	examineur
Bernard GUY	Docteur habilité	président du jury
René Pierre MENOT	Professeur	directeur



# REMERCIEMENTS

Comme tout un chacun, je dois beaucoup à beaucoup de monde...

Au regretté H. Pélissonnier, à M. Besson et à l'équipe de géologues (miniers) de l'Ecole des Mines de Paris, je dois mon apprentissage tardif de la minéralogie et de la géologie des socles cristallins. A mes confrères, ingénieurs atypiques mais passionnés et embarqués dans l'aventure de la recherche, P. Soler, M.L. Pascal parmi bien d'autres, une certaine confiance dans l'avenir du métier et quelques bonnes tranches de vie sur les toits de Paris...

A M. Fonteilles, puis M. Perrin, je dois d'avoir compris assez vite que seul le travail systématique était utile, et matériellement, d'avoir donné au labo naissant de St-Etienne une orientation et des moyens analytiques dont j'userai largement par la suite. A M. Fonteilles, particulièrement, je dois la réponse à pas mal de questions relevant de la pétrographie, et une saine dose de méfiance vis-à-vis des modèles...

A S. Sheppard et à l'équipe du CRPG, je dois la découverte de diverses facettes de la géochimie, et la conviction que le développement des outils doit aller de pair avec l'acquisition (et la mise en doute) des résultats d'analyse.

A A. Vilela de Matos, G. Dias, J. Coelho, E. Pereira et bien d'autres chercheurs portugais, je dois un accueil plus que chaleureux dans leur beau pays, et des souvenirs de terrain très agréables.

A F. Wall, T. Williams, J. Ulrich et quelques autres, je dois une initiation aux mystères insondables des carbonatites, et à leur minéralogie délirante.

A E. Brosse, P. Joseph et leurs collègues de l'IFP, je dois une découverte du monde des bassins sédimentaires et un retour à la géométrie des objets géologiques, dont la pratique de la géochimie m'avait un peu détourné.

A mes collègues –et néanmoins amis– J.J. Gruffat, J.L. Bouchardon, B. Guy, J. Moutte et E. Bilal, je dois une ambiance de travail solidaire, et beaucoup d'aide matérielle ; à R.P. Menot et toute l'équipe de Jean Monnet, une pression amicale pour boucler ce mémoire...

Et à Madame et MM mes enfants, je dois pas mal d'excuses pour les désagréments occasionnés par la rédaction de ce mémoire...

# SOMMAIRE

<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>3</b>
<b>SOMMAIRE.....</b>	<b>4</b>
<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>6</b>
<b>PREAMBULE .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1. SYSTEMES HYDROTHERMAUX.....</b>	<b>9</b>
1.1 <i>EVOLUTION DES CONNAISSANCES ET DES OUTILS .....</i>	9
1.2 <i>ENJEUX ET PROGRAMMES.....</i>	10
1.3 <i>METHODES ET TRAVAUX.....</i>	12
1.3.1    Le gisement de Co-Ni de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc) .....	12
1.3.2    Les skarns de Covas (Minho, N.W. Portugal).....	12
1.3.3    Les greisens (W, Sn) et le batholite de Vila Real (Centre N. du Portugal) .....	14
1.3.4    Autres secteurs .....	15
1.4 <i>RESULTATS ET ILLUSTRATIONS.....</i>	16
1.4.1    Sources et trajets des fluides dans les gîtes à Sn-W .....	17
1.4.2    Gîtes de contact, réactions acide-base et pièges chimiques .....	18
1.4.3    Dynamique des systèmes hydrothermaux et zonations métasomatiques .....	19
1.4.4    Exemple : zonations métasomatiques autour des skarns et feldspathisation .....	22
1.4.5    Zonations, mobilité des éléments et bilans de matière.....	25
1.4.6    Interprétation et signification des feldspathisations.....	28
<b>CHAPITRE 2. MAGMAS, GRANITES ALUMINEUX ET METASEDIMENTS.....</b>	<b>31</b>
2.1 <i>ENJEUX ET PROGRAMMES.....</i>	31
2.2 <i>METHODES ET TRAVAUX.....</i>	32
2.2.1    Le secteur de Vila Real (N Portugal, II).....	35
2.2.2    Le secteur de Celorico de Basto (N. Portugal, III).....	36
2.2.3    Le secteur de Fundao (Portugal central, IV) .....	37
2.2.4    Les granites hercyniens des Pyrénées Orientales (France) .....	38
2.3 <i>RESULTATS ET ILLUSTRATIONS.....</i>	39
2.3.1    La différenciation dans les granites fortement peralumineux .....	39
2.3.2    Suites granitiques et transition granite – granite à métaux rares (GMR).....	45
2.3.3    Granites alumineux, métasédiments et le modèle des restites .....	47
2.3.4    Granites alumineux et associations acide-basique .....	48
<b>CHAPITRE 3. MINERAIS DE NB / CARBONATITES.....</b>	<b>49</b>
3.1 <i>CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE.....</i>	49
3.2 <i>METHODES ET TRAVAUX.....</i>	50
3.2.1    Le gisement de Lueshe (Zaïre).....	51
3.2.2    Le gisement de Sokli (Finlande) .....	51

<b>CHAPITRE 4. LES SERIES SILICO-CLASTIQUES : GEOCHIMIE, DIAGENESE ET MODELISATION.....</b>	<b>53</b>
4.1 <i>ETAT DES CONNAISSANCES GEOCHIMIQUES</i> .....	53
4.2 <i>ENJEUX ET PROGRAMMES</i> .....	55
4.3 <i>METHODES ET TRAVAUX</i> .....	56
4.3.1    Le Jurassique Moyen du Yorkshire (U.K.) .....	56
4.3.2    Les grès d'Annot (Alpes) .....	57
4.3.3    Autres exemples .....	58
4.3.4    Simulations numériques / le code DIAPHORE .....	59
4.4 <i>RESULTATS</i> .....	60
4.4.1    La variabilité chimique locale (primaire) dans les grès du Yorkshire .....	60
4.4.2    Styles de variabilité chimique et faciès sédimentaires .....	62
4.4.3    Acquisition et exploitation du signal géochimique.....	64
4.4.4    Fractionnement chimiques dans les séries silico-clastiques .....	66
4.4.5    Effets des circulations et simulation des transformations diagénétiques.....	70
4.5 <i>PROJETS</i> .....	74
4.5.1    La séquestration minérale du C : développements de DIAPHORE.....	74
4.5.2    Connexions sédimentologie-géochimie : le programme ESF Euromargins.....	77
<b>REFERENCES.....</b>	<b>79</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>87</b>
Sélection de 6 publications .....	87
Rapports sur le mémoire .....	87

# LISTE DES FIGURES

- Figure 1.1 Carte simplifiée du secteur de Covas (Minho, N.Portugal).  
Figure 1.2 Le massif de Vila Real : localisation des indices minéralisés.  
Figure 1.3 Le complexe bréchique de Cumieira et son encaissant granitique (Vila Real).  
Figure 1.4 Schéma idéalisé d'un système de zones produit par infiltration.  
Figure 1.5 Schéma idéalisé du système de zones autour des skarns de Covas.  
Figure 1.6 Image en cathodoluminescence de la zone feldspathisée.  
Figure 1.7 Les associations minéralogiques dans et autour des skarns de Covas.  
Figure 1.8 Choix d'un indicateur inerte pour les projections géochimiques.  
Figure 1.9 Tests graphiques de la mobilité des éléments (endoskarns de Covas).  
Figure 1.10 Variations de volume et problème du facteur de masse (skarns de Covas).  
Figure 1.11 Schéma des variations de composition du fluide dans la formation des endoskarns.  
Figure 1.12 Images en cathodoluminescence de la feldspathisation dans les migmatites du Velay.
- Figure 2.1 Carte simplifiée du Nord du Portugal, montrant les principaux secteurs d'étude.  
Figure 2.2 Carte simplifiée du bassin du Douro, et de la partie centrale du batholite de Vila Real.  
Figure 2.3 Carte de la bordure Sud du batholite de Celorico de Basto (Hellal 1992).  
Figure 2.4 Carte géologique montrant l'intrusion différenciée de Fundão.  
Figure 2.5 Carte simplifiée des massifs hercyniens de Quérigut-Millas et de l'Agly (PO).  
Figure 2.6a Géochimie des granites à deux micas du massif de Vila Real.  
Figure 2.6b Géochimie des granites à deux micas du massif de Vila Real.  
Figure 2.7 Variations de composition dans le granite porphyroïde de Vale das Gatas.  
Figure 2.8 Modèle de différenciation et interprétation des variations de composition (Vila Real).  
Figure 2.9a Comparaisons entre suites granitiques (Nord du Portugal).  
Figure 2.9b Comparaisons entre suites granitiques (Nord du Portugal).
- Figure 3.1 Géochimie du profil d'altération dans le gisement de Lueshe (Zaire).  
Figure 3.2 Variations de composition des pyrochlores du complexe de Sokli, Finlande.
- Figure 4.1 Prélèvements sur sondage : plugs et sections.  
Figure 4.2 Grille de sondages carottés réalisés sur le site de Ravenscar, et log simplifié.  
Figure 4.3 Affleurements de grès d'Annot (Alpes).  
Figure 4.4 Variations chimiques locales dans le groupe Ravenscar.  
Figure 4.5 Variations chimiques normalisées à Al dans les grès du groupe Ravenscar.  
Figure 4.6 Variations chimiques globales dans les grès d'Annot.  
Figure 4.7 Les grès d'Annot : relations granulométrie-composition-facies.  
Figure 4.8 Les grès d'Annot : relations granulométrie-composition-facies.  
Figure 4.9a Distribution de Al et Zr dans des ensembles silico-clastiques.  
Figure 4.9b Distribution de Ti et Zr dans des ensembles silico-clastiques.  
Figure 4.10 Variations minéralogiques dans les réservoirs du Yorkshire.  
Figure 4.11 Simulation de la recharge météorique d'un réservoir gréseux.  
Figure 4.12 Simulation d'une migration du fluide à T croissante.  
Figure 4.13 Variations de composition engendrées par différents scénarii de circulation.  
Figure 4.14 Rééquilibrage en système fermé d'une eau enrichie en CO<sub>2</sub> dissous.  
Figure 4.15 Réactions entre les carbonates et une eau de mer mobile enrichie en CO<sub>2</sub>.

# **PREAMBULE**

Les mécanismes qui contrôlent la composition chimique des fluides le long leur trajet constituent l'un des problèmes centraux en métallogénie, et un dépôt hydrothermal est toujours la contrepartie d'une variation dans la composition d'un fluide. C'est l'un de ces mécanismes, en l'occurrence le piégeage (chimique) des substances utiles sous l'effet de réactions entre le fluide et les roches traversées, qui fera l'objet de ma thèse sur les gîtes arséniés de Cobalt de la région de Bou Azzer (Maroc), et l'étude des interactions fluide-roche sera toujours présente dans les problématiques abordées par la suite. Celles-ci seront néanmoins assez variées, du fait que la métallogénie est une discipline assez généraliste parmi les Sciences de la Terre, et aussi du fait du fonctionnement des laboratoires hébergés par les Ecoles de Mines et de l'importance qui y est accordée à l'activité contractuelle. Celle-ci a très tôt influencé le contenu de mes recherches, en faisant évoluer à la fois la nature des objets étudiés et les outils de travail ; l'aperçu qui suit retrace cette évolution.

Chacun des chapitres illustre une problématique, hydrothermale (I), magmatique (II), minérale (III) ou sédimentaire (IV), et dans chaque domaine, j'ai essayé de préciser quels me paraissaient être les enjeux de l'époque pour situer le travail effectué. J'insiste surtout sur les aspects méthodologiques du travail, en les illustrant par des exemples où apparaissent les acquis, mais aussi les limitations de la démarche.

L'ensemble se voudrait un plaidoyer en faveur de la géochimie multi-élémentaire, considérée aujourd'hui comme un outil un peu « vieillot », mais qui est assez loin d'avoir été utilisé à son plein rendement. Il me semble que c'est l'hétérogénéité des systèmes naturels qui fait une grande partie de leur intérêt, et qui permet de les définir de la manière la moins arbitraire possible ; et quoi de plus naturel que de chercher à quantifier cette hétérogénéité par la géochimie...

En dépit de ce goût avoué pour la géochimie, le réalisme veut que les perspectives de recherche fassent la part belle à la modélisation ; utilisée à la frontière entre la géochimie sédimentaire et les problèmes d'échange fluide roche, j'en donne un aperçu dans le dernier volet.

Une sélection de 6 textes publiés est donnée en annexe.



# CHAPITRE 1. SYSTEMES HYDROTHERMAUX

*Ce chapitre situe mes racines scientifiques. Il regroupe un ensemble de travaux sur des roches transformées par des fluides hydrothermaux et la compréhension des processus d'échange fluide-roche. Une partie de ces travaux relève de la métallogénie et a été guidé par des préoccupations économiques ; d'autres travaux portent sur des systèmes dépourvus de minéralisation, mais qui sont néanmoins intéressants car ils éclairent des aspects un peu méconnus de l'évolution des systèmes crustaux. Ces travaux sont très échelonnés dans le temps, et mon intérêt pour ce type de problème est toujours vif. La période la plus dense correspond aux programmes de recherche dédiés à la métallogénie du tungstène et portant sur des cibles situées dans le Nord du Portugal (1981-1987).*

## 1.1 EVOLUTION DES CONNAISSANCES ET DES OUTILS

A la fin des années 70 et pendant une bonne partie des années 80, la demande en matières premières minérales est importante en France et en Europe, et la prospection minière est encore très active dans le domaine des métaux non-ferreux. Géologues miniers et prospecteurs travaillent essentiellement avec deux outils : le modèle de gisement qu'ils exploitent ou qu'ils recherchent, lequel s'appuie sur une typologie des gisements connus, et la géophysique, qui permet de détecter l'une des propriétés du minerai recherché (ou d'un des faciès auquel il est lié dans le modèle de gisement) et donc (parfois) de le localiser. Les méthodes géochimiques de prospection (stream sediment, sols) commencent à se développer en France.

Sur le plan de la compréhension des gisements, donc de la qualité des modèles proposés au géologue minier, deux difficultés peuvent être identifiées :

- les conditions physiques (P, T...) de formation des gisements restent mal quantifiées ;
- le fonctionnement des systèmes ouverts demeure assez obscur.

Ces deux difficultés ne sont pas spécifiques au domaine de la métallogénie ; elles peuvent aussi bien être évoquées à propos du métamorphisme, de la pétrologie granitique, bref partout où l'on pouvait à l'époque invoquer le passage d'un fluide (métasomatose) pour expliquer une texture, une composition particulière, sans pour autant très bien savoir ce qu'un fluide est capable de faire.

Le premier verrou sera débloqué par le recours de plus en plus systématique à la thermochimie, par le développement de l'analyse chimique ponctuelle (la microsonde électronique) et de l'analyse des isotopes stables. J'ai eu la chance de démarrer ma formation à l'Ecole des Mines de Paris, dans un environnement scientifique déjà acquis à l'utilisation de la thermochimie - je citerai en exemple

la thèse de P. Soler (1977) sur les skarns à W de Salau, Ariège - et qui hébergeait en outre un prototype de microsonde (Cameca).

Le second sera, à mon sens, davantage contourné qu'éliminé. D'une part, le développement massif des méthodes géochimiques (surtout isotopiques) qui caractérise les années 80 aura pour effet de focaliser l'intérêt général vers le problème de la source des fluides plutôt que sur la dynamique des processus d'échange. D'autre part, les modèles de H.C. Helgeson (1970) et coll. (Lichtner 1985), en mettant l'accent sur les aspects cinétiques des réactions fluide-roche, et en proposant des méthodes de calcul numérique pour en rendre compte, prendront très rapidement le pas sur la vision des échanges à l'équilibre local qui avait été proposée par Korzhinskii (1970). Je ne contesterai certes pas l'intérêt (surtout à basse température) de l'approche cinétique dans l'étude des interactions fluide-roche ; cette approche avait tout pour plaire, et elle a plu à juste titre, mais son impact a été tel qu'elle a occulté l'autre.

## **1.2 ENJEUX ET PROGRAMMES**

Un premier enjeu était de développer en métallogénie l'usage de la thermochimie dans l'étude des assemblages minéraux, en utilisant l'outil émergent que représentait la microsonde électronique et en s'appuyant sur les développements de la pétrologie expérimentale en milieu hydrothermal, notamment au CRSCM d'Orléans et à l'Ecole Normale Supérieure de Paris.

Un autre enjeu était de clarifier le rôle des fluides dans la transformation des roches, ou si l'on préfère de débarrasser le concept de « métasomatose » de sa mauvaise presse, en montrant sur des exemples quel pouvait être son contenu physique, et l'intérêt explicatif des concepts introduits par Korzhinskii (1970) sur le comportement dynamique des systèmes ouverts. Les travaux relevant de cette démarche ont été largement inspirés par ceux de Fontelles (1978) et de Moine et al. (1982) sur les skarns et les processus métasomatiques en général. Les systèmes naturels étudiés dans cet esprit ont été assez variés : des skarns bien sûr (Soler 1977, Guy 1979), mais aussi des albitites (Pascal 1979), et bien que travaillant sur des systèmes assez différents du point de vue des roches, ces travaux m'ont fortement influencé.

L'étude des concentrations minérales d'origine hydrothermale était, dans ce contexte, un champ d'application naturel pour des laboratoires hébergés par les Ecoles des Mines (Paris, puis St-Etienne). Du point de vue de la recherche appliquée, l'objectif premier (1975-1980) sera d'affiner les modèles de gisement pour les concentrations hydrothermales en explicitant les conditions et les mécanismes de piégeage des minéralisations. Les travaux sur les skarns comme mon travail de thèse (1979) sur les gîtes de cobalt de la région de Bou-Azzer (Maroc) relèvent de cet objectif.

Par la suite (1980-1990), l'objectif principal sera de promouvoir un certain usage de la géochimie dans la prospection des métaux non ferreux, en faisant surtout valoir son moindre coût par rapport à la géophysique, d'une part, et surtout par rapport à l'exploration directe (sondages). En pratique, une campagne de prospection était toujours une opération d'envergure régionale, sur plusieurs années, et la combinaison de diverses méthodes géophysiques et géochimiques assez systématiques aboutissait généralement à la définition d'un certain nombre de cibles (des « anomalies ») pour lesquelles il fallait faire un choix : passer (ou pas) à la phase (coûteuse) des sondages. A ce stade, il ne s'agissait plus vraiment d'explorer mais de décider d'abandonner certaines cibles au profit d'autres, plus prometteuses, et tout critère permettant d'écarter certaines cibles était donc précieux. Notre contribution a été de développer des méthodes géochimiques (peu coûteuses) pour justifier la sélection de ces cibles et donc amoindrir les risques d'échec dans les sondages.

Les programmes de recherche relevant de cette problématique ont été animés par M. Fonteilles, qui a initié à cette occasion des collaborations avec différentes équipes (Paris VI, Nancy I, BRGM, CRPG et Ecole des Mines de Nancy). Les travaux ont bénéficié du soutien de la DGRST (1982-1984), puis du CNRS (1984-1985), et ont fait l'objet de l'un des tout premiers programmes européens (1983-1986) dans le domaine des matières premières (CCE MSM-040), en collaboration avec l'Université Catholique de Louvain (BE), le BGS et l'Imperial College (UK).

La démarche générale a consisté à étudier différents types de systèmes hydrothermaux, porteurs de minéralisations en W (Sn) ou stériles, de reconstituer les propriétés des fluides qui y avaient circulé et de comparer leurs signatures géochimiques pour en discuter la source. Dans cette démarche, la source des fluides était perçue comme le paramètre principal qui pouvait déterminer le caractère fertile ou non d'un système inconnu et, mis à part les aspects de géologie régionale inhérents à chaque cas, les travaux se sont focalisés sur la recherche de traceurs géochimiques de la source des fluides porteurs de W, et sur le caractère magmatique ou non de cette source.

Les cibles ont été choisies dans le domaine hercynien (Pyrénées, Massif Central, N. Portugal, Cornouailles) et deux familles de systèmes hydrothermaux périgranitiques ont été examinées : des skarns (des formations carbonatées ou plus généralement des roches basiques transformées par des fluides), et des veines métallifères (avec des épontes altérées, des greisens) traversant les granites, leurs zones apicales ou les formations métamorphiques encaissantes. Ma contribution à ce programme a porté sur des cibles situées dans le nord du Portugal, comprenant des indices de W de type skarn (à scheelite), veines ou greisens (à wolframite / cassitérite) associés à différentes familles de granitoïdes hercyniens.

## **1.3 METHODES ET TRAVAUX**

La plupart des travaux évoqués ici comportent une part de géologie régionale dont l'objectif était de préciser la nature et les relations entre les formations transformées par les fluides ou susceptibles d'en constituer la source. Ils ont bénéficié très tôt du développement de l'analyse chimique multi-élémentaire à l'Ecole des Mines de St-Etienne (XRF), et d'une collaboration avec le groupe de géochimie de Saclay (INAA). De ce fait, le recours à la géochimie en roche totale s'est imposé comme un moyen privilégié, au même titre que la pétrographie, pour identifier les formations impliquées dans les systèmes hydrothermaux étudiés. L'utilisation systématique de la géochimie, souvent de manière massive, pour identifier les roches fraîches ou transformées par les fluides, est devenue avec le temps une habitude de travail.

Pour ce qui est de la caractérisation des phases hydrothermales, et donc des fluides et de leur origine, objectifs principaux du programme de recherches sur la métallogénie du W, nous avons eu recours à la microsonde électronique (Paris VI) et aux isotopes stables (O, H), analysés au cours de plusieurs séjours effectués au CRPG Nancy sous la direction de S. Sheppard.

### **1.3.1 Le gisement de Co-Ni de Bou-Azzer (Anti-Atlas, Maroc)**

Ce district à peu près unique au monde du point de vue géologique contient une série de gîtes arséniés de cobalt (Ni) étroitement associés à des ultrabasites précambriennes. Il s'agit de gîtes de contact, au sens où la minéralisation et sa gangue (des carbonates et de la chlorite, principalement) sont étroitement liées à l'interface entre les ultrabasites et divers types de roches acides (vulcanites ignimbritiques ou plutonites). L'étude a porté sur les roches transformées par les fluides (la gangue du minerai), leur organisation spatiale (les zonations), et les conditions physico-chimiques de leur formation.

### **1.3.2 Les skarns de Covas (Minho, N.W. Portugal)**

Dans ce secteur, situé à l'extrême Nord-Ouest du Portugal, plusieurs familles de granites hercyniens, leucocrates et peralumineux à des degrés divers, percent une couverture métamorphisée (HT-BP) et déformée d'âge Ordovicien-Silurien très probable (fig. 1.1). Cette formation est composée d'alternances de grès micacés et de micaschistes, avec beaucoup de termes quartzitiques, quelques niveaux repères riches en matière organique, et contient un horizon carbonaté d'épaisseur plurimétrique, visible à la faveur d'un petit dome structural. A proximité des granites ou des aplopegmatites qui leur sont associées, cet horizon est en grande partie transformé en skarns et porte une minéralisation en scheelite ( $\text{CaWO}_4$ ). L'étude de ce secteur a été menée conjointement avec un chercheur de l'Université de Porto (J. Coelho) et M. Fontelles, et a comporté :

- une étude pétrographique et géochimique des skarns, bien exposés en carrière ;
- une étude assez large de la série métamorphique encaissante (Coelho et al. 1988), nécessaire pour préciser la position stratigraphique des horizons minéralisés et la composition chimique du matériel sédimentaire hors du domaine minéralisé ;
- une étude géochimique des granites environnants.

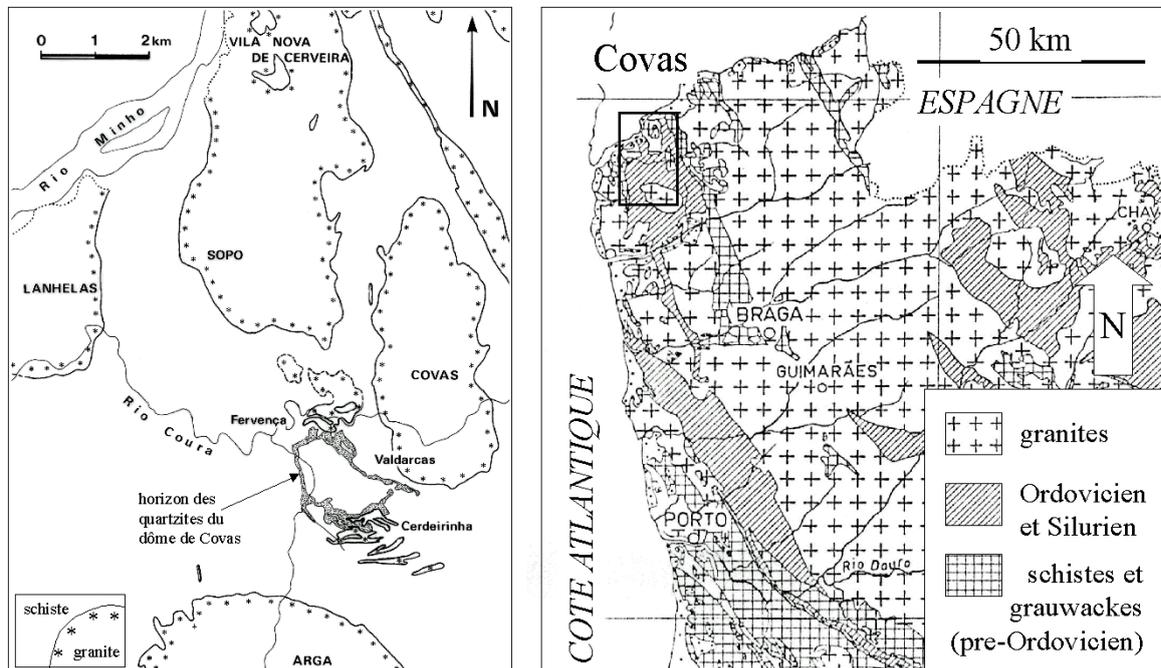


Figure 1.1 Carte simplifiée du secteur de Covas (Minho, N.Portugal). Les skarns à scheelite sont portés par un horizon carbonaté situé immédiatement au-dessus de l'horizon de quartzites ; ils sont visibles en carrière dans le secteur de Cerdeirinha, en mine dans celui de Valdarças, et connus en sondage dans celui de Fervença.

En tant que gisement de W, Covas n'est pas un skarn exceptionnel (il a été très peu exploité), mais les études qui y ont été menées ont duré plusieurs années consécutives, ce qui a permis d'acquérir une connaissance assez fine du site du point pétrographique (ce qui est assez laborieux car il faut travailler à très petite échelle) et d'acquérir un ensemble assez fourni de données géochimiques sur les skarns eux-mêmes, sur leur encaissant immédiat, lui aussi transformé par les fluides, et sur le matériel grésopélitique « normal » constituant la série sédimentaire.

Je reviendrai sur cet exemple car il permet d'illustrer plusieurs questions récurrentes dans l'étude des roches métagénétiques : (1) comment les transformations induites par les fluides interfèrent avec les variations héritées et (2) quel est le matériel d'origine, comment discuter la mobilité des éléments, et faire des bilans ? Ces questions se posent dans nombre de systèmes crustaux et renvoient à l'utilisation de la géochimie en roche totale dans les matériaux hétérogènes.

### 1.3.3 Les greisens (W, Sn) et le batholite de Vila Real (Centre N. du Portugal)

L'étude de ce secteur a été entreprise avec l'appui logistique du BRGM (division SW), qui y menait une campagne de prospection géochimique pour le W, et en collaboration avec un chercheur de l'Institut Universitaire de Vila Real (A. Vilela de Matos). Le domaine d'étude comprend un bassin sédimentaire pre-Ordovicien (les schistes et grauweekes de la vallée du Douro), peu métamorphisé sauf au contact immédiat des granites hercyniens. La bordure Nord du bassin, au contact des granites à deux micas du Batholite de Vila Real, contient plusieurs indices de W et Sn (fig. 1.2).

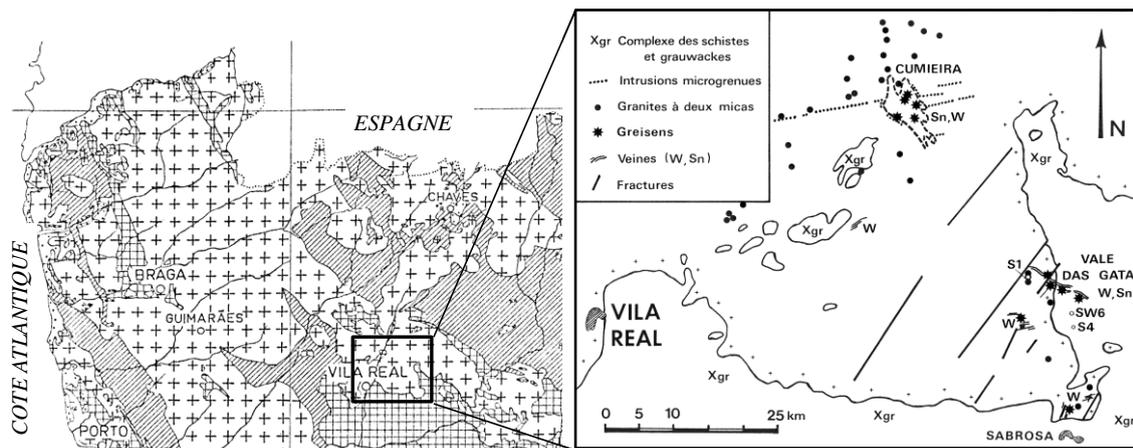


Figure 1.2 Le massif de Vila Real : localisation des indices minéralisés.

Les travaux ont porté sur deux gisement principaux et leur encaissant granitique et sédimentaire :

- le filon à wolframite de Vale das Gatas, encore en exploitation en 1985, qui présente la particularité intéressante de traverser le contact entre le granite (de Vale das Gatas) et son encaissant métamorphique ; de ce fait, on a pu y mener une étude comparative des minéralisations en fonction du type d'encaissant ;

- le pipe de Cumieira, engendré par des intrusions subvolcaniques tardihercyniennes et dans lequel les granites à deux micas du batholite sont bréchifiés et affectés, de même que les roches subvolcaniques, par les circulations hydrothermales (greisens, veines et brèches à quartz W-Sn).

L'étude de ce secteur a été menée sur plusieurs fronts : celui des paragénèses hydrothermales et des conditions de formation (Sallet 1984), et celui de l'architecture du massif (Garcia 1985). Ceci a nécessité une cartographie détaillée de l'encaissant granitique (fig.1.3), appuyée par de la géochimie en roche totale pour distinguer entre elles les différentes intrusions de granite à deux micas hors des zones minéralisées et affectées par les fluides, et d'une étude similaire dans les domaines greiséisés.

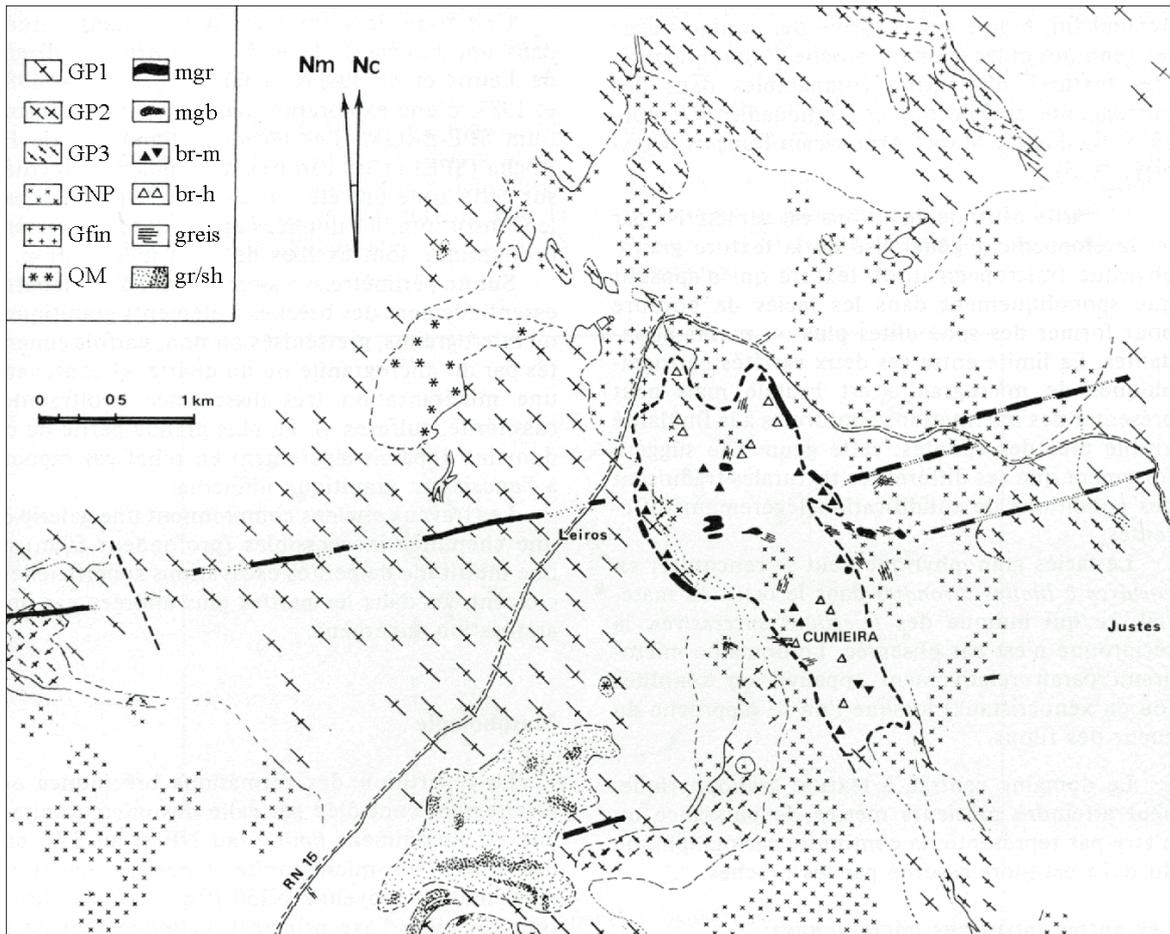


Figure 1.3 Le complexe bréchique de Cumieira et son encaissant granitique (massif de Vila Real). La cartographie des granites autour de la structure bréchique révèle une organisation complexe, comprenant de nombreux faciès de granite texturalement et chimiquement distincts (GP1 à 3 : granites à deux micas porphyroïdes, GNP : non porphyroïde, Gfin : granites fins, QM ; quartz monzonite), organisés sous forme de lacolithes superposés et de filons ; cette organisation est recoupée par des filons hypovolcaniques (mGr : microgranite, Mgb : microgabbro) et reste identifiable sur la bordure du domaine bréchique (br-m : brèches magmatiques, br-h : brèches hydrothermales), en dépit des altérations et du développement des greisens (greis).

### 1.3.4 Autres secteurs

Le Nord du Portugal contient de nombreux autres indices minéralisés en W, essentiellement sous forme de niveaux calcosilicatés à scheelite, inclus dans les séries paléozoïques, et nous en avons examinés plusieurs, surtout dans la phase initiale où nous n'étions pas encore fixés sur le choix de nos sites d'étude (localisations sur la fig. 2.1, au chapitre suivant):

- dans l'encaissant du granite de Borralha, à proximité de la mine du même nom ;
- dans celui du granite de Vale das Gatas (zone de Vila Real, N du Bassin du Douro ;)
- dans la partie Sud Est du bassin du Douro (secteur de Cravezes).

Après une étude exploratoire pétrographique et géochimique, ces sujets ont été laissés de côté au profit de ceux (Covas et Vila Real) où du matériel était disponible en sondage et les conditions d’affleurement bien meilleures.

Je citerai ici les travaux sur différentes occurrences de skarns, menées au laboratoire de l’Ecole des Mines sous la direction de B. Guy, et pour lesquels ma contribution a pris la forme d’une assistance pétrographique et/ou géochimique. Cela inclut divers travaux sur les skarns des Pyrénées (Takeno 1994), ainsi que le suivi des thèses menées sur le même thème dans le Nord de l’Algérie (Bouftouha 2000 et Bourefis, en cours).

Je mentionnerai enfin, dans cette rubrique, les travaux effectués sur le granite du Velay (Massif Central Français) et les circulations hydrothermales qui accompagnent sa mise en place. L’étude de ce secteur a été entreprise vers la fin des mes travaux sur les granites alumineux, dans l’optique de cerner les relations possibles entre granites alumineux, roches basiques et migmatites. A la faveur de la proximité géographique de Saint-Etienne et des bons affleurements exposés le long des gorges de la Loire, nous avons entrepris avec G. Vitel d’effectuer des coupes systématiques dans plusieurs faciès du granite (des intrusions différentes, probablement) et dans les migmatites voisines tout en faisant une sorte d’inventaire des enclaves ignées contenues dans les granites (Vitel et al. 2000). Les travaux sur les granites eux-mêmes seront peu aboutis. L’étude des enclaves et de leurs feldspaths sera plus payante : elle mettra en évidence des transformations spectaculaires, induites par des fluides issus du granite, et de revisiter le vieux problème (Phillips 1974) des myrmékites.

## **1.4 RESULTATS ET ILLUSTRATIONS**

Les enseignements tirés de l’étude des systèmes hydrothermaux sont de nature assez variée. Il y a tout d’abord des résultats liés à la problématique métallogénique qui avait guidé les programmes de recherches ; pour l’essentiel, ces résultats justifiaient, avec quelques bémols, l’hypothèse de travail (Guy et al. 1988) selon laquelle les minéralisations provenaient des granites plutôt que de leur encaissant. Il y a aussi un apprentissage de l’architecture des systèmes transformés par les fluides et sur ce qu’elle implique quant à la dynamique de l’échange fluide-roche. Il y a enfin l’acquisition plus personnelle d’une méthode géochimique, pour identifier l’état minéralogique et la nature initiale des roches transformées par les fluides, surtout lorsque celles-ci sont hétérogènes, et apprécier les déplacements d’éléments lors des transformations.

### 1.4.1 Sources et trajets des fluides dans les gîtes à Sn-W

Du point de vue de la problématique métallogénique, il ressortira des divers travaux conduits dans le Nord du Portugal la possibilité d'utiliser le contenu en Mn, ou plus précisément le rapport Mn/Fe des phases hydrothermales, comme un indicateur de la source des fluides. Dans les skarns, l'indicateur utile est le rapport Mn/Fe du grenat (le rapport spessartine/almandin), dont on a pu montrer qu'il était systématiquement plus élevé dans les skarns à scheelite – et pas seulement au Portugal – que dans les skarns stériles (Fontelles & Garcia 1985). Dans les veines et les greisens, c'est le rapport Mn/Fe des muscovites hydrothermales qui peut être utilisé (Garcia 1987a).

Pour être exploitable, un traceur géochimique tel que Mn/Fe doit remplir deux conditions :

- il faut que différentes sources possibles imposent aux fluides qui y circulent, par le biais des équilibres fluides-minéraux, des caractéristiques chimiques (des signatures) assez contrastées ;
- il faut que le fluide transporte ces signatures sans trop les modifier.

La première condition est satisfaite dès que la chimie des micas granitiques diffère assez nettement de celle des micas métamorphiques en termes de rapports Fe/Mg et Mn/Fe. Notre contribution a été de quantifier la gamme de composition des micas dans les granites alumineux, et de montrer que le contraste avec les micas métamorphiques était fortement accentué par la différenciation des granites (Garcia et Fontelles 1985). Dans ce contexte, il devenait possible de discriminer, non seulement un fluide d'origine métamorphique d'un fluide d'origine granitique, mais également, parmi ces derniers, d'avoir une indication sur le degré de différenciation du granite parent.

La deuxième condition n'est pas évidente à satisfaire, car la transformation des roches affecte en retour le fluide ; pour la tester, nous avons proposé un critère, qui n'est pas absolu mais qui a le mérite de la simplicité : il consiste à vérifier, en comparant différents types de roches transformées par le même fluide (le long de la même veine), que les produits de transformation enregistrent bien la même signature géochimique (Garcia 1987a).

L'utilisation des isotopes stables comme traceurs donnera des résultats un peu décevants :

- le rapport  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ , mesuré dans les quartz, est peu discriminant dans ce type d'environnement, car les granites alumineux sont des systèmes riches en  $^{18}\text{O}$  et les signatures des fluides qui en dérivent recouvrent largement le domaine des eaux d'origine métamorphique ;
- les rapports D/H, mesurés dans les micas, sont plus variés, mais les variations s'organisent selon une logique régionale qui indique que la source des fluides n'est pas unique ;
- seul le rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  confirmera que la source des métaux est probablement granitique.

De la comparaison des résultats obtenus avec divers traceurs isotopiques ou élémentaires sur les différents indices, il ressortira l'idée qu'un fluide peut transporter simultanément les signatures des différents milieux géologiques qu'il a traversés (Garcia & Vilela de Matos 1988).

## 1.4.2 Gîtes de contact, réactions acide-base et pièges chimiques

A l'exception notable des greisens, beaucoup des systèmes hydrothermaux présentés ici relèvent d'une configuration géologique de contact entre milieux acides et basiques (s.l.). A Bou Azzer, c'est un contact entre ultrabasites et tonalites ou ignimbrites ; dans les skarns, la roche basique est le plus souvent carbonatée (calcitique, dolomitique) ; il peut arriver qu'elle soit évaporitique, voire basaltique (Van Marcke de Lumen 1985) ; dans le granite du Velay, ce sont les enclaves basiques elles-mêmes qui jouent ce rôle. Les contacts entre roches acides et basiques sont monnaie courante dans la croûte continentale, et donnent souvent lieu à des réactions : dans certains cas, la diffusion peut y jouer un rôle important, mais dès que la taille des domaines de réaction est importante (décimétrique), il faut attribuer leur formation à des circulations de fluides.

Dans un sens assez général, on peut appeler exoskarn le résultat de la transformation d'une roche basique s.l. par un fluide acide s.l., dans des conditions de haute température (> 400°C) ; ce fluide est le plus souvent issu d'un milieu quartzo-feldspathique, granitique ou métamorphique. A l'inverse, on peut qualifier d'endoskarn une roche acide s.l. transformée par des fluides issus d'un milieu basique s.l., le matériel acide pouvant être d'origine magmatique ou métasédimentaire. Exoskarn et endoskarn sont souvent associés dans les gîtes de contact, et ensemble ils constituent un milieu géologique particulier, qui constitue pour nombre de métaux un piège efficace et robuste : efficace parce que sa traversée par les fluides leur impose des variations brutales de composition (le piégeage du W sous forme de scheelite dans les skarns en est un exemple frappant) ; robuste parce que relativement peu sensible aux variations des conditions physiques ; ce dernier point est probablement l'enseignement majeur de ma thèse sur le gisement de Bou Azzer.

L'interprétation thermochimique de ces systèmes, qui était l'un de nos objectifs initiaux, a été surtout conduite à l'aide des diagrammes en potentiels chimiques (van Marcke de Lumen & Verkaeren 1986, Garcia 1987b, Takeno 1994), le calcul explicite des compositions des fluides restant souvent hors de portée. Dans le cas des enclaves ignées du granite du Velay, toutefois, les assemblages minéraux et les données expérimentales ont permis d'évaluer le changement de composition que subit le fluide en passant du milieu acide au milieu basique, et une interprétation plus détaillée du mécanisme réactionnel (Garcia et al. 1996).

La composition d'un fluide chloruré à l'équilibre avec quartz et deux feldspaths varie avec la basicité du plagioclase (Orville 1963, 1972) : plus ce dernier est calcique, plus le fluide s'appauvrit en Na et s'enrichit en Ca, K. Lorsqu'un fluide issu d'un milieu où le plagioclase est sodique (le granite) entre dans une roche où il est plus calcique (une enclave basique), sa composition évolue pour maintenir l'équilibre avec les feldspaths de l'enclave : le résultat, dans les enclaves, est la néoformation de plagioclase sodique, qui remplace simultanément le plagioclase calcique et le feldspath potassique initiaux en produisant des myrmékites très spectaculaires au détriment de ce dernier.

### 1.4.3 Dynamique des systèmes hydrothermaux et zonations métasomatiques

Un système hydrothermal est, évidemment, un système dynamique ; les composition des roches comme celle du fluide varient selon leur position dans le système et au cours du temps. Reconstituer la dynamique d'un de ces systèmes à partir de ce qui est observable a posteriori (les roches transformées) est difficile, souvent impossible, et nécessite le recours à des modèles. On ne s'intéresse pas ici aux aspects hydrodynamiques du transport des fluides, ni aux couplages possibles avec le comportement mécanique des milieux traversés ; ces aspects sont importants pour la métallogénie, ils mettent en jeu des échanges à grande échelle, et on donné lieu à des développements remarquables, comme la compréhension des systèmes convectifs autour des porphyres cuprifères (Taylor 1974, Norton and Knight 1977). On ne considèrera ici que des « petits » systèmes hydrothermaux et les aspects purement chimiques de leur fonctionnement.

Le principe de la conservation de la masse requiert qu'une transformation hydrothermale (ou un dépôt) représente toujours la contrepartie d'une variation dans la composition du fluide. Si l'on peut comprendre pourquoi un fluide change de composition le long de son trajet, on a avancé dans la compréhension du système hydrothermal correspondant. En posant le problème ainsi et en adoptant, en quelque sorte, le point de vue du fluide, on peut opposer deux situations contrastées dans lesquelles le moteur du changement de composition des fluides est différent :

- (a) les fluides évoluent parce que les conditions (P, T) varient le long de leur trajet ;
- (b) ils évoluent parce que les roches traversées sont contrastées.

Très schématiquement, on peut dire que les filons de quartz et les greisens relèvent du premier cas de figure : leur formation est classiquement reliée à une baisse de température du fluide, qui entraîne une baisse de la solubilité du quartz, et d'une augmentation du rapport Ca/Fe du fluide, lequel induit une conversion plus ou moins complète du plagioclase en muscovite ; de la même manière, les épisyénites (roches feldspathisées fissurales en milieu granitique) ont été interprétées en termes de dépressurisation du fluide (Fonteilles et Pascal 1985).

Les skarns relèvent surtout du second cas de figure (b), et nous allons nous attarder un peu plus sur leur mode de formation. Prenons un fluide en équilibre avec un assemblage minéralogique A qui est injecté dans une roche contenant un assemblage minéralogique B. Si ces deux assemblages sont suffisamment contrastés, ce qui est le cas pour un système acide-basique comme le couple granite-roche carbonatée, il en résulte un fort déséquilibre chimique entre le fluide injecté et le milieu B et une transformation de ce dernier. Même si l'on sait calculer la composition du fluide en équilibre avec les assemblages A et B, on ne sait pas pour autant prédire la manière dont le domaine réactionnel s'auto-organise et croît au cours du temps : au lieu d'une transformation progressive,

on observe souvent une succession de zones de minéralogies distinctes, séparées par des limites appelées fronts : c'est cette structure que l'on appelle une zonation métasomatique d'infiltration. Ce concept, et la compréhension du processus dynamique qui l'engendre, représentent un apport essentiel de l'école soviétique (Korzinskii 1970) à l'étude des mécanismes d'interaction fluide-roche. Il est à noter que les idées issues de cette école ont été longtemps méconnues ou dénigrées, non dans leur domaine de compétence propre (les systèmes hydrothermaux), mais du fait de l'usage dogmatique qui en a été fait dans la controverse sur le granite et qui l'est encore parfois pour interpréter les roches alcalines. Hoffmann (1972), Frantz & Weisbrod (1974), puis Fonteilles (1978) ont tenté de faire connaître cet apport dans la littérature occidentale, et montré que la formulation physique du problème était celle de la théorie de la chromatographie (Hyun-Ku Rhee et al. 1970 et références incluses). Guy (1988, 1993) y a apporté des justifications mathématiques.

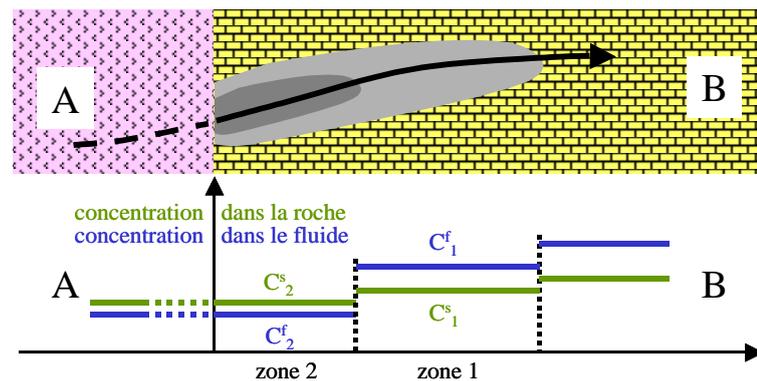


Figure 1.4 Schéma idéalisé d'un système de zones produit par infiltration. La flèche indique le sens de circulation du fluide.

Pour décrire la dynamique d'un tel système sans entrer dans un exposé technique, il est utile de faire un certain nombre de simplifications : on se place dans un système isotherme et isobare purement advectif (ni diffusion ni dispersion), où le fluide injecté a une composition constante ; les réactions sont alors induites uniquement par des différences de potentiels chimiques entre le domaine amont et la roche qui n'est pas transformée (aval). La transformation engendre des zones de composition différente dont les limites (fronts) sont des surfaces emboîtées (représentées en coupe sur la fig. 1.4.). Le fluide traverse successivement ces surfaces et les fait progresser vers l'aval au cours du temps en opérant, au niveau de chaque front, la conversion du matériel situé immédiatement à l'aval en matériel situé à l'amont ; en contrepartie, dans cette réaction, la composition du fluide change elle aussi de manière brutale ; bien entendu, la transformation d'un volume de roche nécessitant un volume de fluide important, la progression des fronts vers l'aval est beaucoup plus lente que la vitesse de circulation réelle du fluide.

Un point essentiel dans ce modèle, et probablement le plus contraire à l'intuition, est l'idée que les réactions chimiques se produisent uniquement au niveau des fronts, et que la composition du fluide ne varie que lorsque celui-ci traverse un front. Il s'agit là, bien sûr, d'une idéalisation, qui recouvre des considérations d'échelle (Knapp 1989) et des simplifications. A contrario, il ne se produit aucune réaction chimique dans les zones situées entre deux fronts, le fluide y circulant en équilibre chimique avec les minéraux. On peut montrer facilement que c'est la tendance du système à évoluer à l'équilibre chimique local qui tend à concentrer les réactions de cette manière et à engendrer l'apparition des fronts et des zones.

Ce point se déduit simplement de la règle des phases de Gibbs, dans le cas où les solides ont une composition fixe (système sans solutions solides). En effet, si un fluide est en équilibre chimique avec un assemblage de minéraux, il le reste quelles que soient les proportions de ces minéraux. Le fluide ne peut donc pas transformer un assemblage de solides en modifiant uniquement les proportions de ces solides : à l'équilibre chimique local, il ne pourra changer de composition que si la nature (ou le nombre) des minéraux qu'il rencontre sur son trajet varie. Et, bien évidemment, il ne pourra y avoir de réaction (i.e. de transformation de la roche), que là où le fluide change de composition.

Ce raisonnement n'est applicable qu'à un système isotherme et isobare ; en pratique, cela signifie un système réactionnel de petite taille. Si ce n'est pas le cas, le maintien de l'équilibre chimique local entre une roche et un fluide qui change de température ou de pression conduit à une évolution progressive de la composition du fluide le long de son trajet, et nous ramène au cas (a). Quand on observe des roches transformées, et que l'on y détecte des zonations minéralogiques, la différence entre les dynamiques de type (a) et (b) ne saute pas vraiment aux yeux, et il faut être très prudent dans l'interprétation, d'autant que la diffusion peut aussi produire des zonations. Pour identifier positivement une dynamique du type (b), il faut pouvoir montrer que les fronts sont mobiles (ce ne sont pas uniquement d'anciennes limites lithologiques), et qu'ils impliquent un changement brutal dans la composition du fluide : un bon critère (positif) est d'observer le même minéral (mica, plagioclase, pyroxène) avec une composition différente de part et d'autre d'un front.

J'insiste sur ces critères minéralogiques, car ils sont les seuls garants d'une bonne interprétation du mécanisme réactionnel et ils conditionnent ce que l'on peut tirer des variations de composition enregistrées par les roches. Dans le cas de la propagation d'un front net (cas b, fig. 1.4), on peut relier, en écrivant la conservation de la matière autour du front, la variation de composition subie par le fluide ( $C_2^f - C_1^f$ ) à celle subie par les solides ( $C_2^s - C_1^s$ ) et au rapport eau/roche caractéristique du front (Garcia et al. 1990a) ; c'est une relation de ce type qui est exploitée en chromatographie, et elle peut être mise à profit pour contraindre la composition du fluide : Pascal (1979) en a donné un exemple pour le transport de Al en solution supercritique. Lorsque la traversée d'un front n'implique plus un changement brutal de la composition du fluide (cas a, ou échange par diffusion dans un fluide immobile), l'exploitation du bilan des transformations est bien plus délicate.

Mise à part sa signification quant à la dynamique des échanges, la notion de zone d'infiltration est très importante en pratique pour l'interprétation des textures et la discussion géochimique, et la géométrie des fronts un bon critère pour identifier les voies de circulation du fluide. Par contre, un système de zones complet est assez rarement observé et il doit souvent être reconstitué à partir d'observations fragmentaires.

#### **1.4.4 Exemple : zonations métasomatiques autour des skarns et feldspathisation**

Je reviens sur le cas de Covas pour illustrer les enseignements généraux de l'étude des skarns qui me paraissent applicables à bien des systèmes métamorphiques soumis à des circulations de fluides. Les contrastes de basicité entre roches adjacentes sont très fréquents dans la croûte, et les skarns fournissent un bon archétype des interactions fluide-minéraux qui peuvent s'y produire lorsqu'un fluide (quelle que soit son origine) passe à travers. J'insisterai ici sur le rôle des feldspaths, qui par leur champ de stabilité considérable et leur grande réactivité vis-à-vis des fluides vont souvent contrôler l'organisation des domaines réactionnels. J'insisterai aussi sur les aspects spécifiques des zonations métasomatiques dans les milieux hétérogènes (paradérivés) et sur l'usage que l'on peut y faire de la géochimie, ce qui représente un apport plus personnel.

Dans les roches paradérivées, du fait de la stratification initiale et des déformations, il existe généralement une forte hétérogénéité à l'échelle du millimètre ou du centimètre. Lorsque des transformations par infiltration s'y produisent, elles engendrent assez souvent des zonations dont l'échelle est nettement supérieure, décimétrique ou métrique ; ceci conduit à une situation dans laquelle différents matériaux initiaux se retrouvent dans la même zone, avec le même assemblage minéralogique mais avec des proportions différentes des minéraux. Les endoskarns de Covas en fournissent un bon exemple (fig. 1.5) : les alternances shiste-quartzite qui forment l'encaissant (peralumineux) des skarns cèdent la place, à quelques mètres de ces derniers, à des roches litées riches en feldspath, sans muscovite mais toujours à biotite puis, encore plus près, à des roches à clinopyroxène-feldspath. Dans la première zone feldspathisée (cadre A), on observe sur les images en cathodoluminescence (fig. 1.6) que les niveaux siliceux sont largement convertis en feldspath potassique (en bleu, avec des reliques de quartz, sombre) alors que dans les anciens niveaux alumineux on trouve un assemblage de biotite (noire) et de plagioclase ( $An_{20-35}$ , jaune-vert). Dans la zone à pyroxène-feldspath, les anciens niveaux siliceux et alumineux sont encore vaguement discernables, mais la biotite a disparu et le plagioclase est plus basique ( $An_{50-90}$ ). Les skarn eux-mêmes sont des roches rubannées à idocrase-wollastonite ou à grenat, diopside et sphène, et représentent d'anciens marbres impurs à idocrase-calcite (Coelho et al. 1985).

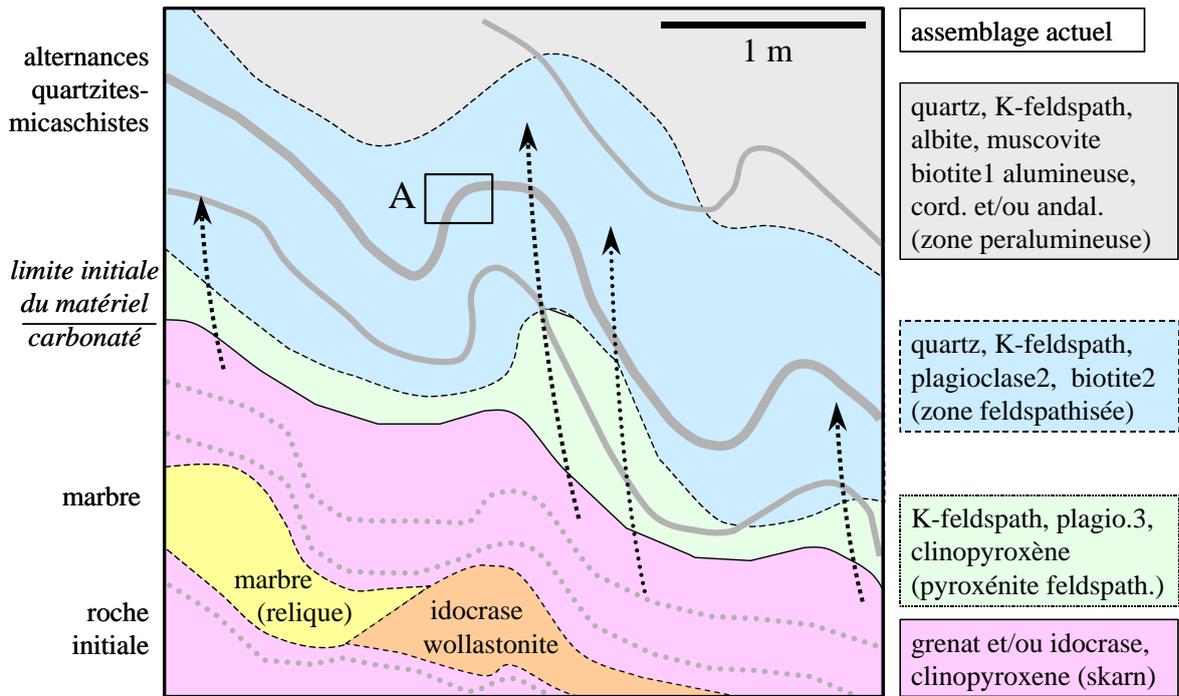


Figure 1.5 Schéma idéalisé du système de zones dans et autour des skarns de Covas, modifié d'après Coelho (1990). Les hétérogénéités héritées sont figurées par des niveaux plissés, et les assemblages minéraux actuels par des couleurs. Le cadre A indique la situation de l'image présentée sur la figure 1.6 dans le système.

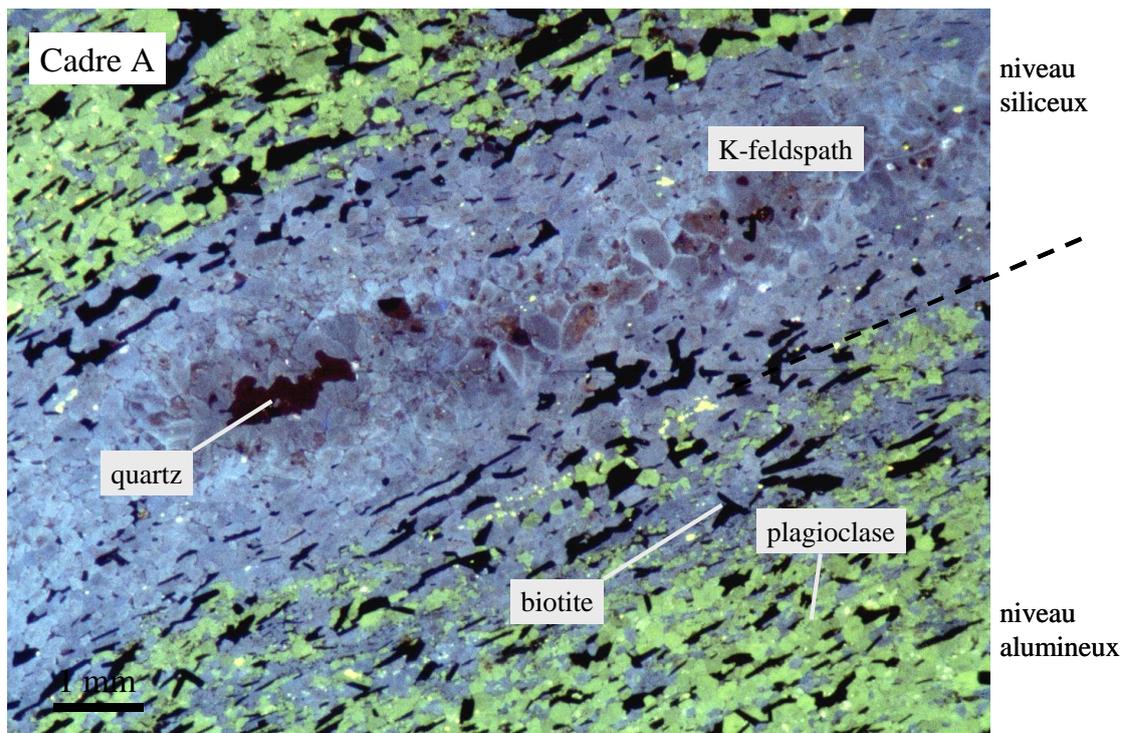


Figure 1.6 Image en cathodoluminescence de la zone feldspathisée (cadre A, fig. 1.5) formée au détriment du matériel silico-alumineux autour des skarns de Covas.

La géochimie permet de visualiser le contenu minéral de ces différents domaines (fig. 1.7).

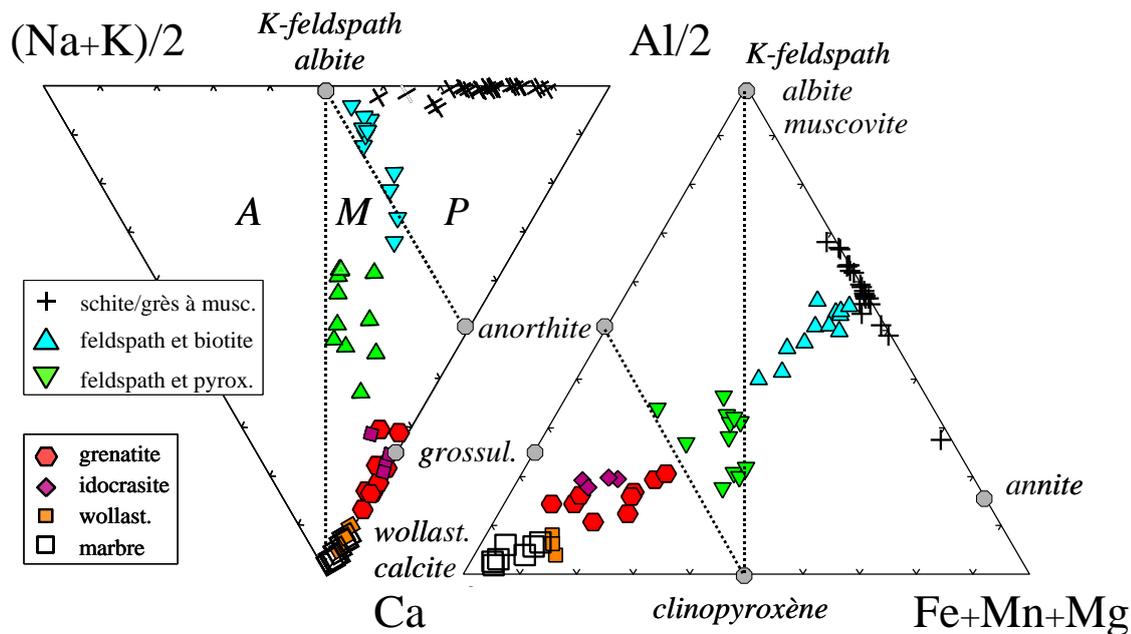


Figure 1.7 Les associations minéralogiques dans et autour des skarns de Covas. La figure de gauche sépare les domaines alcalin (A), métaalumineux (M) et peralumineux (P) ; celle de droite sépare les domaines à biotite et clinopyroxène.

Dans ce système assez complet, des fluides (acides) provenant d'un milieu granitique ont transformé le matériel carbonaté en (exo)skarn ; ces mêmes fluides, devenus basiques en réagissant avec les carbonates, ont ensuite continué leur route à travers l'encaissant grésopélitique et y ont formé un (endo)skarn par réaction avec ce milieu silico-alumineux. Dans cette portion de leur trajet, les fluides ont circulé d'un milieu amont très calcique ( $Al < 2Ca$ , à clinopyroxène) vers un milieu aval peralumineux ( $Al > Na+K+2Ca$ , à muscovite et/ou silicates d'alumine). Il est bien connu que ces deux minéralogies sont incompatibles à haute température (Shand 1927) et réagissent pour produire des feldspaths ( $Al = Na+K+2Ca$ ) ; il n'y a donc rien d'étonnant à ce que les fluides changent radicalement de composition en revenant vers un domaine alumineux, et y provoquent des réactions de feldspathisation.

NB : la succession zone peralumineuse / zone feldspathisée / pyroxénite feldspathique est interprétée ici comme une zonation d'infiltration car :

- les domaines différents du point de vue minéralogique sont trop larges pour que l'on puisse invoquer uniquement des échanges par diffusion ;
- il existe quelques endroits où les fronts sont sécants par rapport à la stratification ; on peut ainsi, en cherchant attentivement, suivre un niveau à travers plusieurs zones, mais il est indispensable de disposer d'un bon affleurement pour ce faire ;
- les minéralogies sont distinctes et incompatibles : la biotite est alumineuse dans la zone externe (biotite1), saturée en alumine dans la zone feldspathique A (biotite2) ; le plagioclase est acide dans la zone externe et de plus en plus basique vers le skarn .

### 1.4.5 Zonations, mobilité des éléments et bilans de matière

Il n'est généralement pas facile, dans une situation de ce type, d'échantillonner un même niveau à travers tout un système de zones : les niveaux sont minces à cause des plissements isoclinaux, discontinus à cause des boudinages, et les fronts sont souvent concordants. On ne peut donc pas, sauf exception, comparer des échantillons dont l'état avant transformation était exactement le même, et discuter les mobilités ou effectuer des bilans de matière sur cette base. Ceci écarte d'emblée les méthodes de calcul de bilan (Gresens 1967, Grant 1986, Potdevin et Marquer 1987) qui requièrent de connaître la composition initiale des roches transformées, et on est donc réduit à comparer des échantillons qui étaient différents au départ et qui appartiennent à la fin à des zones différentes. Ce problème n'a de solution que si la composition des roches non transformées obéit à des lois connues (MacLean 1990) et on peut alors comparer, non des couples d'échantillons, mais des séries correspondant aux diverses zones minéralogiques. C'est la démarche qui est proposée ci-après, en considérant la série sédimentaire comme un mélange binaire entre quartzites et schistes (au premier ordre) et en utilisant le rapport  $TiO_2/Zr$  (Garcia et al 1991, 1994) comme indicateur chimique de la nature du matériel (fig. 1.8).

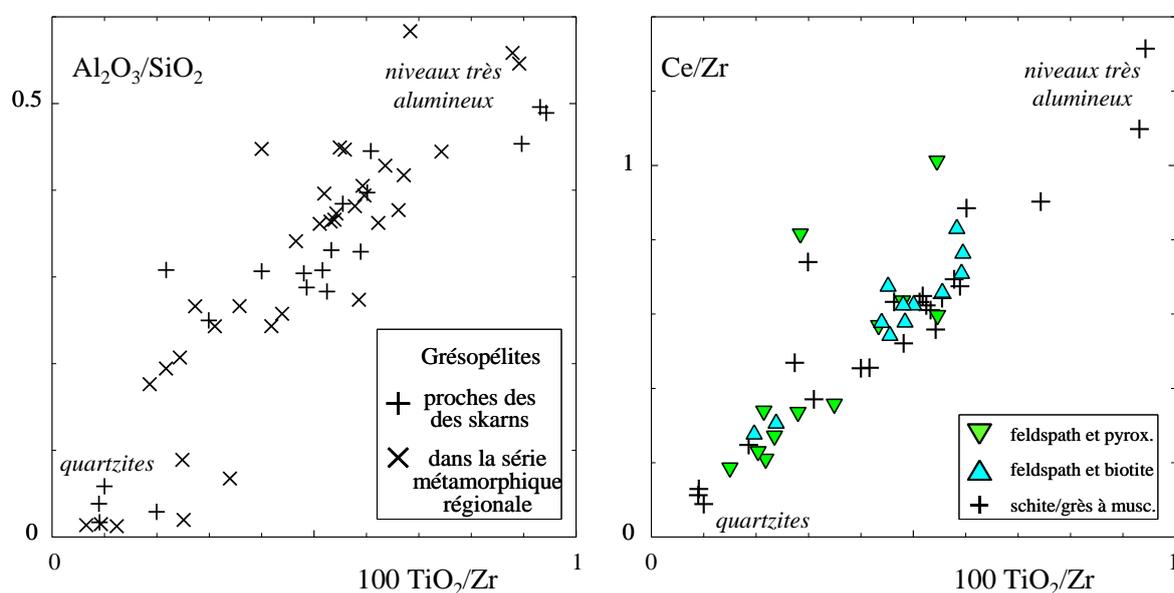


Figure 1.8 Utilisation du rapport  $TiO_2/Zr$  comme indicateur inerte de la nature du matériel silico-clastique. Les oxydes sont exprimés en %, les traces en ppm.

Le rapport  $TiO_2/Zr$  est ici plus intéressant à utiliser que  $SiO_2/Al_2O_3$ , car Ti et Zr sont immobiles dans la plupart des systèmes crustaux, à l'exception des systèmes alcalins (Rubin et al. 1993, Van Baalen 1993). Le caractère inerte de Ti et Zr dans les différentes zones de l'endoskarn de Covas est confirmé par la superposition des séries de roches transformées et des compositions d'origine sur la projection  $Ce/Zr$  vs  $TiO_2/Zr$  (fig. 1.8, à droite).

NB : comme les transformations hydrothermales peuvent induire des variations de volume et/ou de densité, le critère pour identifier un constituant inerte n'est pas que sa teneur est constante, mais que les rapports de teneur avec les autres constituants inertes ne changent pas. On peut tester graphiquement cette propriété en opposant des rapports entre éléments inertes ; si une série de roches dérive de l'autre, leurs compositions se superposent.

Une fois établi le caractère inerte de Ti et Zr, et donc le fait que  $TiO_2/Zr$  est conservatif, on peut tester graphiquement la mobilité des autres éléments. Pour Si et Al, la figure 1.9 montre que les pyroxénites feldspathiques sont déplacées vers le bas par rapport à la série de référence, ce qui signifie que ces roches ont perdu de la silice et de l'alumine dans la transformation ; au contraire, les roches feldspathisées à biotite ne sont pas déplacées, ce qui indique que Si et Al y sont inertes.

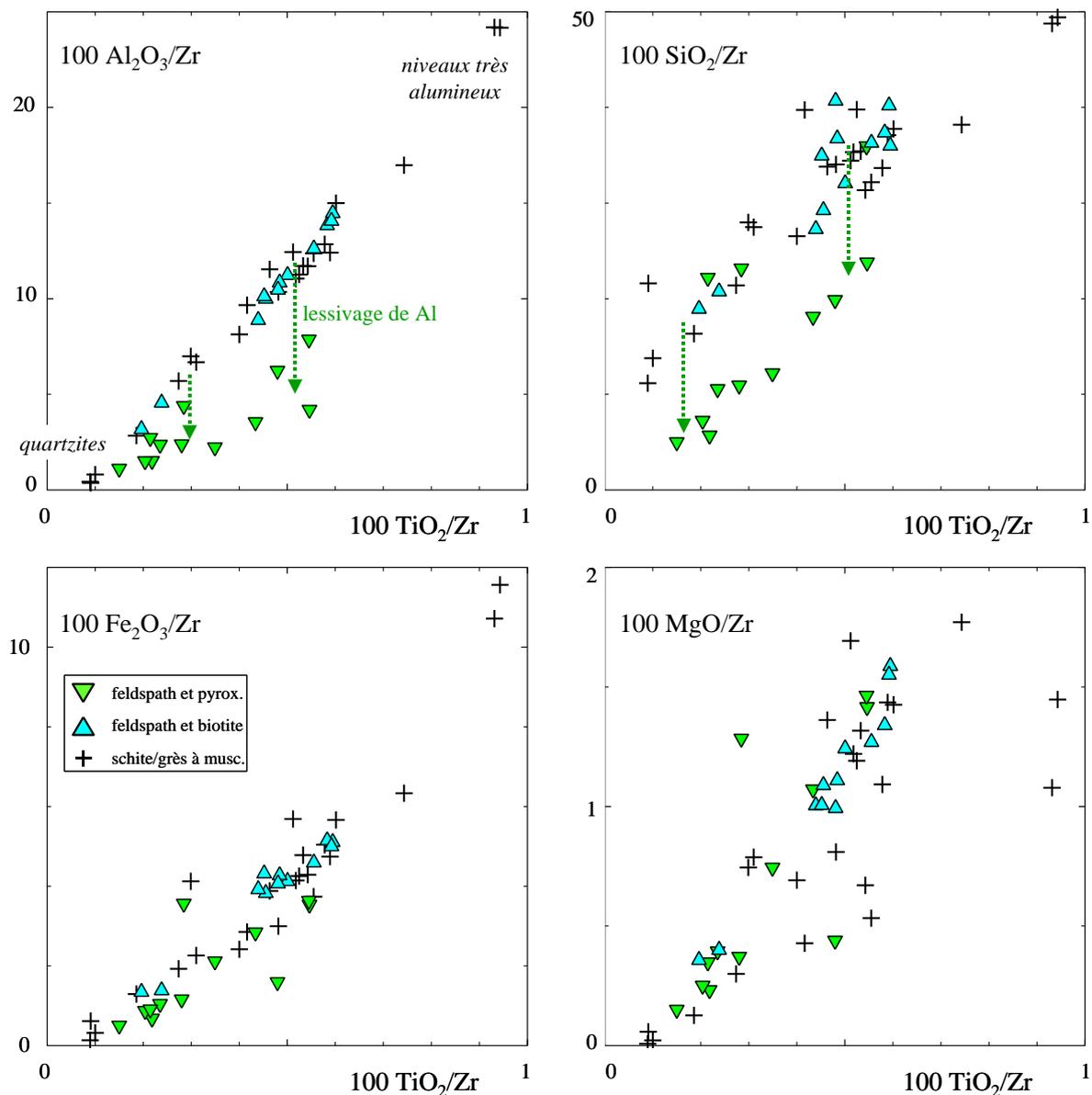


Figure 1.9 Tests graphiques de la mobilité de Al, Si, Fe, Mg dans les (endo)skarns de Covas. On remarquera l'allure très simple du domaine de variation primaire sur la projection Al/Zr vs Ti/Zr. Les oxydes sont exprimés en %, les traces en ppm.

Les pyroxénites feldspathiques sont (probablement) un peu appauvries en Fe, la zone feldspathisée à biotite n'est pas modifiée. Rien ne permet d'affirmer que Mg soit déplacé, mais on atteint ici les limites de la méthode, car le domaine de variation primaire de Mg est trop mal défini pour que la comparaison avec les roches transformées soit vraiment concluante. La démarche comparative illustrée sur la figure 1.9 peut être étendue à tous les constituants pour tester leur mobilité zone par zone ; on en retiendra que la feldspathisation des roches peralumineuses conserve la plupart des constituants à l'exception des plus mobiles (Ca, Na, K, Rb sont apportés), alors que la formation des pyroxénites feldspathiques implique une transformation chimique plus radicale. Cette manière de procéder a le mérite de la robustesse : en comparant des séries d'échantillons, on s'affranchit des aléas dans le choix des couples à comparer, choix qui est très délicat à effectuer et à justifier. La limitation principale est que l'on ne peut conclure que dans le cas où le domaine de variation chimique primaire est suffisamment bien défini.

Une fois que les constituants inertes ont été recensés et les mobilités discutées zone par zone, le problème de la quantification des variations de compositions peut être abordé. Effectuer un bilan de matière nécessite de comparer des concentrations et non des rapports, et se pose alors le problème des variations de volume. La figure 1.10 illustre cette deuxième difficulté.

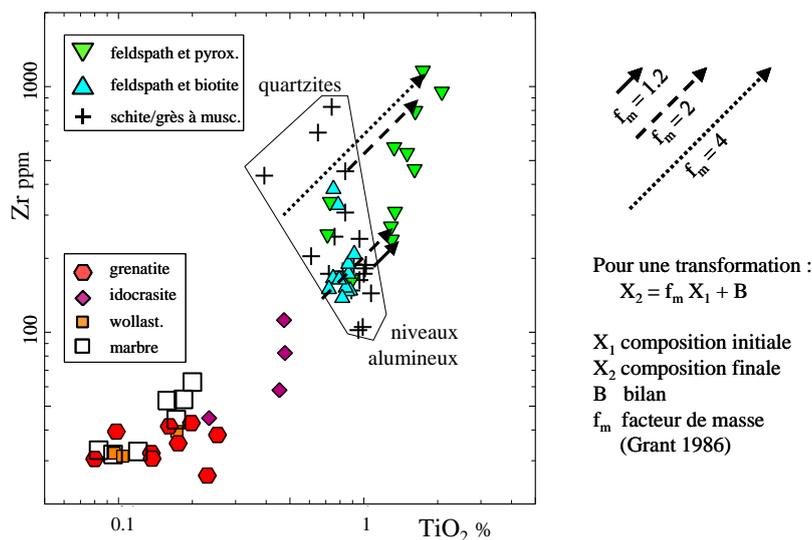


Figure 1.10 Variations de volume et incertitude sur la valeur du facteur de masse de la transformation ; en coordonnées bilogarithmiques, cette valeur est représentée par la longueur de la flèche qui relie une roche transformée à sa composition d'origine.

Sur une projection opposant Ti et Zr (fig. 1.10), les échantillons de la zone à pyroxène-feldspath sont, pour la plupart, déplacés vers les fortes teneurs par rapport aux compositions d'origine (le domaine entouré) ; comme Ti et Zr sont inertes, ceci indique que les pyroxénites feldspathiques ont subi une forte diminution de volume, liée à la perte en Si et Al. Mais le domaine de variation

primaire est large, et pour chaque composition transformée, il y a divers parents acceptables, avec des teneurs absolues en Ti, Zr assez différentes ; bref, connaître le rapport Ti/Zr d'une roche détritique n'est pas suffisant pour tout savoir sur sa composition initiale. Il en résulte une grande incertitude sur le facteur de masse, donc sur le bilan des éléments mobiles. Le problème est encore plus délicat pour interpréter les teneurs en Ti, Zr des skarns, qui peuvent varier avec l'abondance initiale des impuretés grésopélitiques que contenaient les marbres d'origine, mais aussi du fait des variations de volume : en pratique, pour faire un bilan de matière dans un skarn, il faudra faire une hypothèse supplémentaire sur les variations de volume : le résultat en sera rarement précis.

Du point de vue des bilans de matière, donc, le bilan est mitigé. La composition des roches silico-clastiques varie de telle manière que l'on ne peut pas souvent déduire des données chimiques sur le matériel transformé quel était le matériel initial avec une précision suffisante pour effectuer un bilan quantitatif. Discuter la mobilité des éléments de manière qualitative est plus abordable, parce que les relations entre rapports élémentaires sont en général plus simples et plus prédictibles que les relations entre teneurs absolues. Mais là aussi il y a des limitations : mon expérience est que beaucoup de situations sont « non concluantes » quant à la mobilité de tel ou tel élément.

#### **1.4.6 Interprétation et signification des feldspathisations**

Je reprends maintenant, avec les éléments de discussion supplémentaires fournis par la géochimie, l'interprétation des transformations observées dans les endoskarns de Covas, pour en souligner les aspects qui me paraissent essentiels, notamment la relation entre les zonations macroscopiques, les réactions chimiques, et la texture des roches transformées.

Par rapport à des fluides en équilibre avec une paragenèse silico-alumineuse (granite ou schiste), les fluides en équilibre avec des marbres ou des skarns sont basiques et riches en Ca. Lorsqu'ils reviennent dans l'environnement silico-alumineux des skarns, ces fluides réagissent à nouveau avec le matériel encaissant en formant deux zones transformées (fig. 1.11) :

- une zone proximale d'extension réduite (décimétrique) à pyroxène-feldspath, métaalumineuse et très proche des skarns du point de vue minéralogique ;
- une zone externe de plus grande ampleur (métrique) à quartz-feldspath-biotite et exactement saturée en alumine.

La conversion des roches feldspathisées en pyroxénites feldspathiques se produit au front  $F_1$  et implique un lessivage de Si et Al dans les roches ; le fluide s'enrichit en Si, Al en traversant ce front, et on notera que cette variation de composition est l'opposée de celle qui produit les skarns, la transformation des marbres en skarns impliquant un enrichissement substantiel des roches en Si,

Al et Fe. Le fluide est vraisemblablement sous-saturé en quartz dans la pyroxénite feldspathique, de même que dans le marbre ou le skarn ; ce type de fluide est relativement rare dans les systèmes naturels (Pascal & Anderson 1989) ; il retrouve une composition plus banale en passant dans la zone feldspathisée (à biotite).

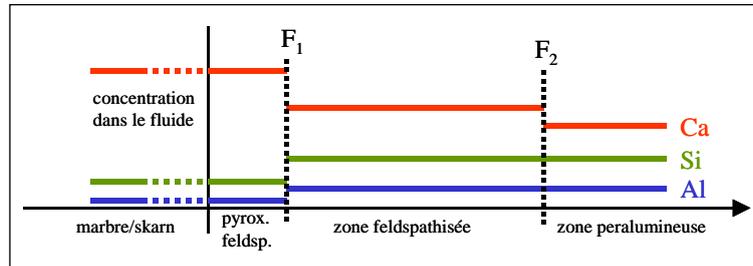
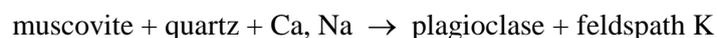


Figure 1.11 Schéma des variations de composition du fluide dans la formation des endoskarns de Covas ; l'échelle des concentrations est arbitraire.

La feldspathisation des gésopélites alumineuses, qui se produit ici au front  $F_2$ , implique un apport de Ca, Na mais ne déplace ni Al, ni Si de façon mesurable. Comme le fluide est probablement en équilibre avec du quartz dans la zone peralumineuse, et que la solubilité du quartz dépend surtout de la température (Eugster & Gunter 1981), cela implique que le fluide est aussi en équilibre avec le quartz dans la zone feldspathisée. Il y a ici un paradoxe apparent, car le remplacement évident du quartz par du feldspath potassique (fig. 1.6) suggérerait plutôt à première vue que le fluide est sous-saturé en quartz dans la zone feldspathisée et que la transformation ne peut pas se produire sans déplacement de Si et Al. C'est en fait un problème d'échelle : il y a des transferts indéniables de Si et Al entre lits adjacents, mais à l'échelle des échantillons analysés (quelques centimètres) et du système de zones, la géochimie en roche totale montre que ces transferts sont compensés. Bref, l'idée que le fluide est saturé par rapport au quartz dans la zone feldspathisée n'a de signification qu'à l'échelle (macroscopique) de la zonation : la concentration en Si du fluide représentée sur la figure 1.11 est en fait une grandeur homogénéisée à cette échelle.

Il ressort de cet exemple que, dans la transformation d'une roche hétérogène, l'interprétation des réactions et celle des textures de remplacement ne relèvent pas de la même échelle d'observation. Pour comprendre ces textures, il faut d'abord comprendre l'organisation chimique macroscopique (la zonation), et la nature des réactions (globales) qui se produisent aux divers fronts ; la texture, elle, est conditionnée par la distribution des réactants : quand celle-ci est hétérogène, elle influe sur la distribution des produits de réaction. Globalement, la réaction de feldspathisation correspond à la conversion en feldspaths de l'excès d'alumine présent dans les gésopélites sous forme de muscovite ou de silicates d'Al. Si cette réaction se produit (globalement) à Al et Si constants, elle consomme du quartz et peut se schématiser par :



Mais le matériel feldspathisé est hétérogène, l'excès d'alumine initial étant localisé dans les lits alumineux, et le quartz n'est pas disponible dans ces lits en quantité suffisante. Au total, si les proportions entre plagioclase et feldspath K néoformés sont déterminées par le bilan de la réaction ci-dessus, la répartition de ces feldspaths dans la texture est conditionnée par la disponibilité locale de Al et Si : le feldspath le plus riche en Al (le plagioclase) se développe surtout au dépens des lits alumineux, et le plus pauvre en Al (le feldspath K) au dépens des lits siliceux.

La feldspathisation produit des textures très similaires dans les migmatites hercyniennes du Velay (Garcia et al. 1999) ; dans ce cas, c'est le mélanosome qui contient l'excès d'alumine initial, et la transformation des silicates d'Al (sillimanite, cordiérite) en plagioclase est accompagnée par une conversion du leucosome adjacent en feldspath potassique (fig. 1.12).

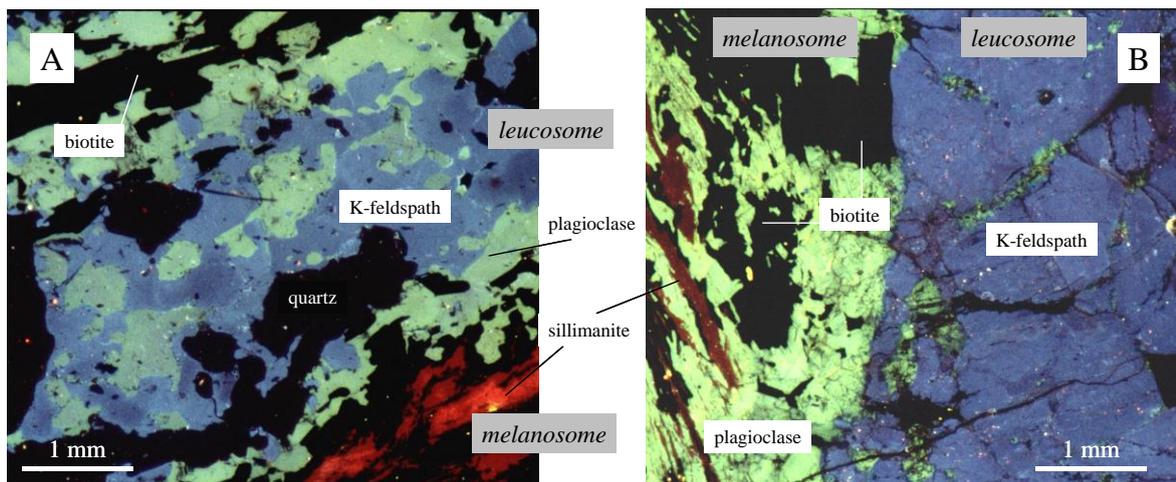


Figure 1.12 Images en cathodoluminescence optique de la feldspathisation dans les migmatites du Velay. Sur la vue A, le feldspath potassique (bleu) remplace le quartz (sombre) et le plagioclase (vert) dans le leucosome ; ce remplacement peut devenir complet (vue B). Dans le mélanosome, le plagioclase se développe au dépens de la sillimanite (rouge) et/ou de la cordiérite.

Au vu des textures, et de leur analogie avec ce que l'on observe autour des skarns, il est probable qu'il s'agisse de transformations hydrothermales liées aux circulations qui accompagnent la mise en place du granite du Velay, et à la présence d'horizons basiques (d'anciens basaltes) dans la série métamorphique. Plus généralement, la coexistence au sein des ensembles métamorphiques de roches basiques (ignées ou carbonatées) et peralumineuses est tellement fréquente, et le champ de stabilité des feldspaths tellement vaste, que les réactions de feldspathisation y sont monnaie courante dès que ces systèmes sont percolés par des fluides.

## **CHAPITRE 2. MAGMAS, GRANITES ALUMINEUX ET METASEDIMENTS**

*Ce volet correspond à recherches menées au cours de la période 1987-1995. Elles portent au début sur des thématiques métallogéniques (gîtes de Ta-Nb-W-Sn-Mo) proches des précédentes et qui bénéficient pour un temps du soutien de la communauté européenne, l'approvisionnement en métaux rares (plutôt qu'en tungstène) restant encore une préoccupation de la CCE à cette époque. Mais cette source de financement se tarira assez vite (1990), et les recherches conduites par la suite sur le thème des granites alumineux auront des objectifs plus académiques.*

### **2.1 ENJEUX ET PROGRAMMES**

En ce qui concerne la métallogénie, l'enjeu (et l'objectif principal des programmes) reste d'aider le prospecteur à effectuer un choix raisonné (à faible coût) entre différents indices, de manière à améliorer les chances de succès dans les sondages, mais la manière de poser le problème a évolué. L'origine granitique (directe ou indirecte) des métaux, qui était une question ouverte, est devenue une hypothèse de travail, et l'expérience collective acquise dans les programmes précédents amène deux éléments nouveaux (Rimbault 1987a) :

- les granites d'un secteur donné semblent s'organiser en suites différenciées ;
- il semble exister une relation entre type de granite et type de minéralisation.

L'existence même de ces suites, leur échelle et leur signification génétique, seront des questions centrales en pétrologie granitique pour les années 90. Mais, à cette époque, ce n'était pas l'origine des granites qui nous intéressait, mais plutôt les relations entre la chimie du granite et la nature, ou mieux encore l'importance économique des minéralisations associées. Et l'organisation en suites des granites présentait, dans le contexte de la métallogénie, un intérêt certain. En effet, les modèles de gisement pour W-Sn-Nb-Ta situaient tous la minéralisation dans une position haute par rapport à une intrusion de granite supposée parentale, ce qui signifiait que les granites affleurants avaient peu de chances d'être les parents de minéralisations cachées. Par contre, une organisation des granites en suites permettait d'espérer, si elle était comprise et prédictible, que l'analyse des granites affleurants fournirait des informations sur la fertilité des intrusions cachées, au toit desquelles les minéralisations étaient recherchées.

Avec L. Rimbault, qui avait développé dans le programme précédent l'utilisation des Terres Rares dans les minéraux hydrothermaux comme traceurs de la source des fluides (Rimbault

1985), nous avons proposé une démarche plus quantitative que celle du premier volet, dans laquelle l'accent était mis sur les processus de différenciation (à l'origine des suites selon nous) et sur la comparaison entre différents types de granites, et différentes associations métalliques ; cette démarche sera soutenue par la Communauté Européenne (contrat CCE MAIM-0004-C).

Lorsque l'intérêt pour la prospection des métaux (à l'exception notable des métaux précieux) se sera effacé, la problématique évoluera vers la signification des suites de granites alumineux, la part de la différenciation et celle de l'héritage métasédimentaire dans leur chimisme, et leur place dans des cortèges plutoniques plus complexes (avec termes basiques associés).

## **2.2 METHODES ET TRAVAUX**

La part de géologie régionale diminue sensiblement au cours de cette période, l'utilisation de la microsonde demeure importante. Il faut toutefois remarquer que si le recours à la microsonde avait été déterminant dans la discussion des systèmes hydrothermaux, il s'avèrera beaucoup moins utile pour la compréhension de l'évolution magmatique des granites. Après une phase d'étude assez systématique de la minéralogie des granites alumineux, il deviendra vite patent que l'information retenue par les minéraux sur l'histoire de cristallisation (et a fortiori sur la genèse) de ces granites est très limitée : une bonne partie des minéraux ne conserve pas les zonations chimiques de croissance, et leur composition se trouve déterminée pour l'essentiel par des équilibres subsolidus. Assez paradoxalement, il s'avèrera plus facile d'extraire des informations sur la cristallisation de ces granites à partir de l'étude des compositions chimiques en roche totale plutôt que de celle de leurs minéraux ; très concrètement, c'est l'étude des variations chimiques locales dans les granites qui fournira les résultats les plus significatifs sur l'évolution magmatique.

Au plan des méthodes d'étude, le changement principal sera le développement à Saint-Etienne, de l'ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique à source plasma, grâce à J. Moutte) qui permettra, en complément de la Fluorescence X, d'accéder à une gamme plus étendue d'éléments en traces (les éléments de transition, le Th, et certaines Terres Rares) tout en permettant encore d'effectuer un grand nombre d'analyses. L'analyse par activation neutronique, beaucoup moins rapide, ne sera utilisée que comme technique de contrôle et pour doser ponctuellement les constituants (dont Ta et Hf) dont l'analyse était problématique à basse teneur. De même, les isotopes stables (au CRPG Nancy) et radiogéniques (Rb/Sr avec L. Duthou, à Clermont) ne seront utilisés que ponctuellement, pour tester le cogénétisme de certains ensembles granitiques.

La liberté qui m'était accordée d'effectuer un grand nombre d'analyses en chimie multiélémentaire me permettait de prendre des échantillons de petite taille (<500 g), ce qui n'était pas une pratique courante dans l'étude des granitoïdes : prendre un gros échantillon (souvent >25 kg, quarté sur place) ou bien effectuer du « chip sampling » sur un parement de carrière pour obtenir une analyse représentative d'un faciès de granite a pour conséquence de masquer des variations locales du chimisme qui, sans être évidentes sur le terrain, peuvent être très importantes dans l'interprétation. Lorsque l'on en a les moyens, il est bien préférable d'analyser à la place plusieurs « petits » échantillons voisins, et de tester l'homogénéité du matériel en répétant l'analyse. Cette manière peu orthodoxe (à l'époque) d'échantillonner a été amplement justifiée a posteriori. La contrepartie a été que, pour que toutes ces analyses soient utilisables, il a fallu consacrer beaucoup de temps à la calibration des appareils, et à des vérifications de la cohérence des différentes séries d'analyse.

Les cibles relevant de la problématique « prospection » sont assez diversifiées, moins focalisées sur des indices de type skarn, et davantage sur des systèmes montrant des relations entre granites à deux micas et granites à métaux rares (GMR) : par GMR, j'entends ici les granites et pegmatites de la famille sodolithique qui sont fréquents dans la chaîne hercynienne : le granite de Beauvoir, dans le Massif Central, en constitue un exemple remarquable (Raimbault 1987b) et sera étudié en détail par L. Raimbault dans le cadre du programme Géologie Profonde de la France. Notre participation portera sur des exemples situés au Portugal, qui montre divers types de suites granitiques (peralumineux plus ou moins accentué, calco-alkalin potassique, magnésio-potassique), dont le secteur de Vila Real déjà exploré et plusieurs autres zones dans lesquelles les suites granitiques sont assez étendues : on peut y observer les transitions entre granites à deux micas, GMR et pegmatites à Sn-Ta-Nb dans de bien meilleures conditions d'affleurement que dans le Massif Central.

Lorsque l'intérêt principal se déplacera vers des problèmes plus génétiques et vers la signification des suites de granite, on s'intéressera en outre à des cortèges plutoniques situés dans les Pyrénées (Agly, Millas) ou le Velay. Ces cortèges contiennent aussi des granites alumineux, mais l'essentiel du matériel plutonique est de composition intermédiaire, et il y est accompagné par des roches basiques : on cherchera alors une éventuelle relation génétique entre le magmatisme peralumineux et le magmatisme basique ou intermédiaire.

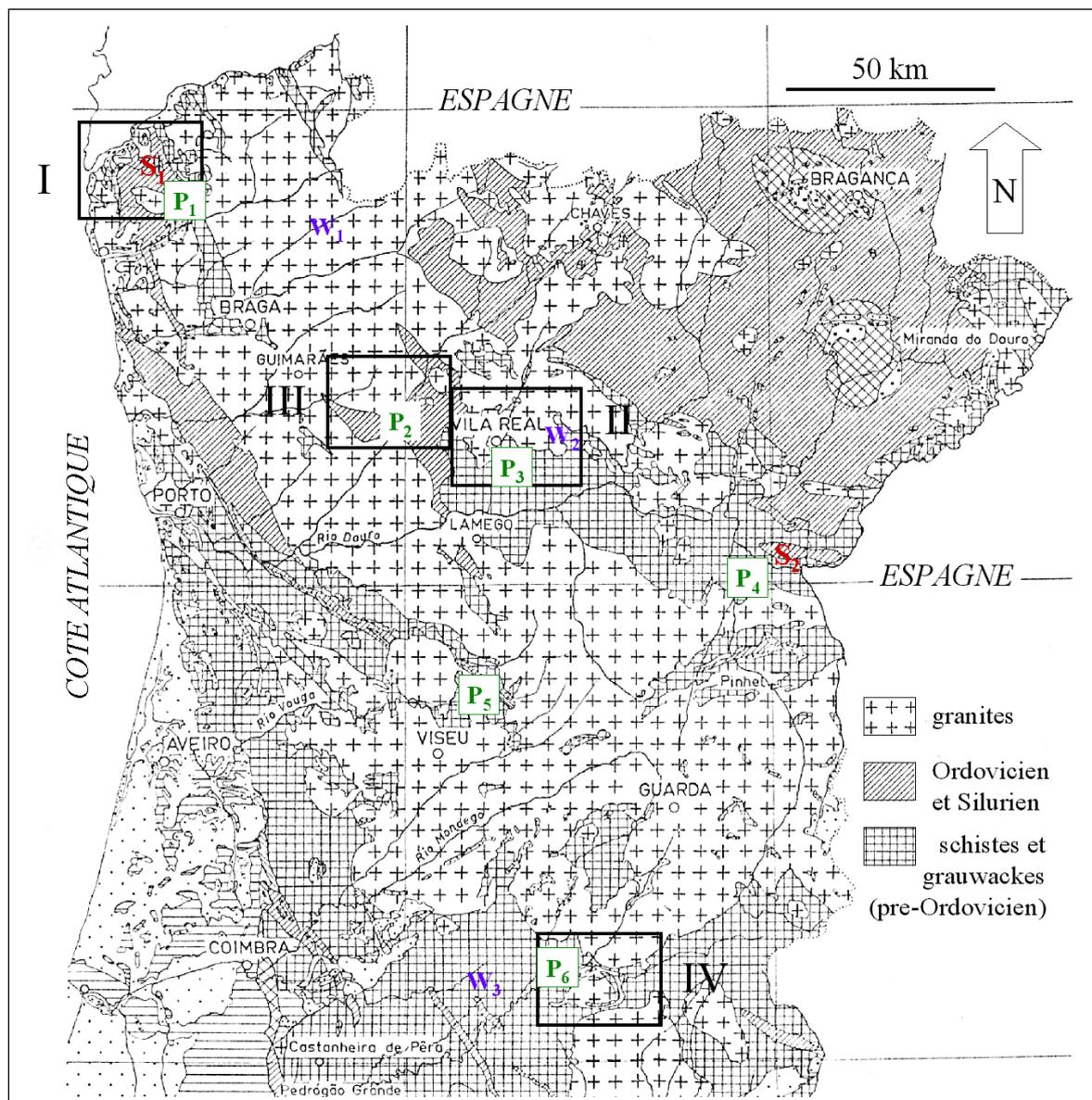


Figure 2.1 Carte simplifiée du Nord du Portugal, montrant les principaux secteurs d'étude et les gîtes ou indices miniers (aujourd'hui abandonnés) de W, Sn, Nb, Ta. Secteurs d'étude : (I) Covas ; (II) Vila Real ; (III) Celorico de Basto ; (IV) Fundao. Skarns et skarnoïdes à scheelite : S<sub>1</sub>-Covas ; S<sub>2</sub>-Cravezes. Veines à wolframite : W<sub>1</sub>-Borralha ; W<sub>2</sub>-ValedasGatas ; W<sub>3</sub>-Panasqueira. Granites et pegmatites à métaux rares (Sn, Ta, Nb, Li) : P<sub>1</sub>-Arga ; P<sub>2</sub>-Seixoso ; P<sub>3</sub>-VilaReal ; P<sub>4</sub>-Almendra ; P<sub>5</sub>-Viseu ; P<sub>6</sub>-Argemela. Dans la plupart des sites d'étude, l'encaissant métasédimentaire a été étudié d'un point de vue géochimique en même temps que les granites.

### 2.2.1 Le secteur de Vila Real (N Portugal, II)

L'analyse des granites à deux micas du batholite de Vila Real, combinée à la cartographie de détail dans les secteurs proches des minéralisations (fig. 1.3), avait déjà montré la multiplicité des intrusions de petite taille et l'existence d'une différenciation importante (Garcia & Ouin 1987). Les secteurs adjacents du batholite, étudiés par Neiva (1973) avec des méthodes analytiques différentes (et des résultats difficilement comparables) montraient néanmoins un chimisme global et une organisation d'ensemble très similaires. Plutôt que d'essayer d'étendre la zone d'étude, et de poser les problèmes à l'échelle du batholite, nous avons cherché à densifier l'information chimique sur les secteurs déjà connus (fig. 2.2) et de tester l'homogénéité des différentes intrusions en y pratiquant des échantillonnages denses. Pour le granite de Vale das Gatas, nous avons eu la chance de pouvoir disposer d'un sondage complet (350 m) foré entièrement dans ce granite, permettant de suivre en détail les variations de composition et même d'évaluer le volume des pegmatites.

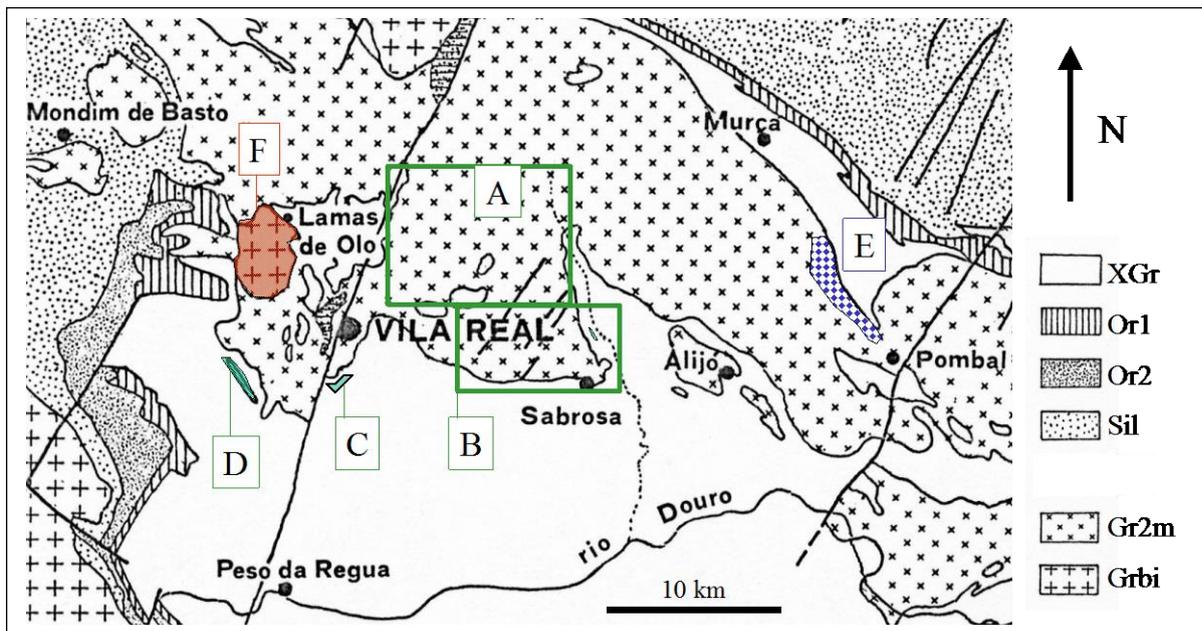


Figure 2.2 Carte simplifiée du bassin du Douro, et de la partie centrale du batholite de Vila Real. XGr : complexe des chistes et grauwackes ; Ord 1, 2 : Ordovicien ; Sil : Silurien. Les secteurs A (Cumieira) et B (Vale das Gatas-Sabrosa) contiennent des granites à deux micas (Gr2m), C (Parada de Cunhos) et D (Foz) des petits corps de granite à muscovite, transitionnels vers les GMR (Puyau 1987). E correspond aux tonalites d'affinité magnésio-potassique étudiées par Neiva (1977). F est une intrusion différenciée tardive (Hellal 1992) de granites à biotite seule (Grbi).

Avec V. Puyau (1987), nous avons aussi étudié en pétrographie et en géochimie des traces les termes transitionnels entre granites à deux micas et granites à métaux rares (GMR), situés dans l'aurole de contact des granites à deux micas (fig 2.2).

Un peu plus tard, et à titre de comparaison, B. Hellal (1992) complètera l'étude du petit pluton circonscrit de Llamas d'Olo (F, fig. 2.2) qui appartient à la famille chimique calco-alcaline.

### 2.2.2 Le secteur de Celorico de Basto (N. Portugal, III)

Ce secteur, dont E. Pereira (1987) a établi la structure, est adjacent à celui de Vila Real. Les granites y sont en contact avec des formations Siluriennes, et le niveau de métamorphisme régional y est plus élevé. L'étude s'est focalisée sur un ensemble de petites intrusions tardi-hercyniennes, recoupant le granite porphyroïde de Celorico de Basto (fig. 2.3)

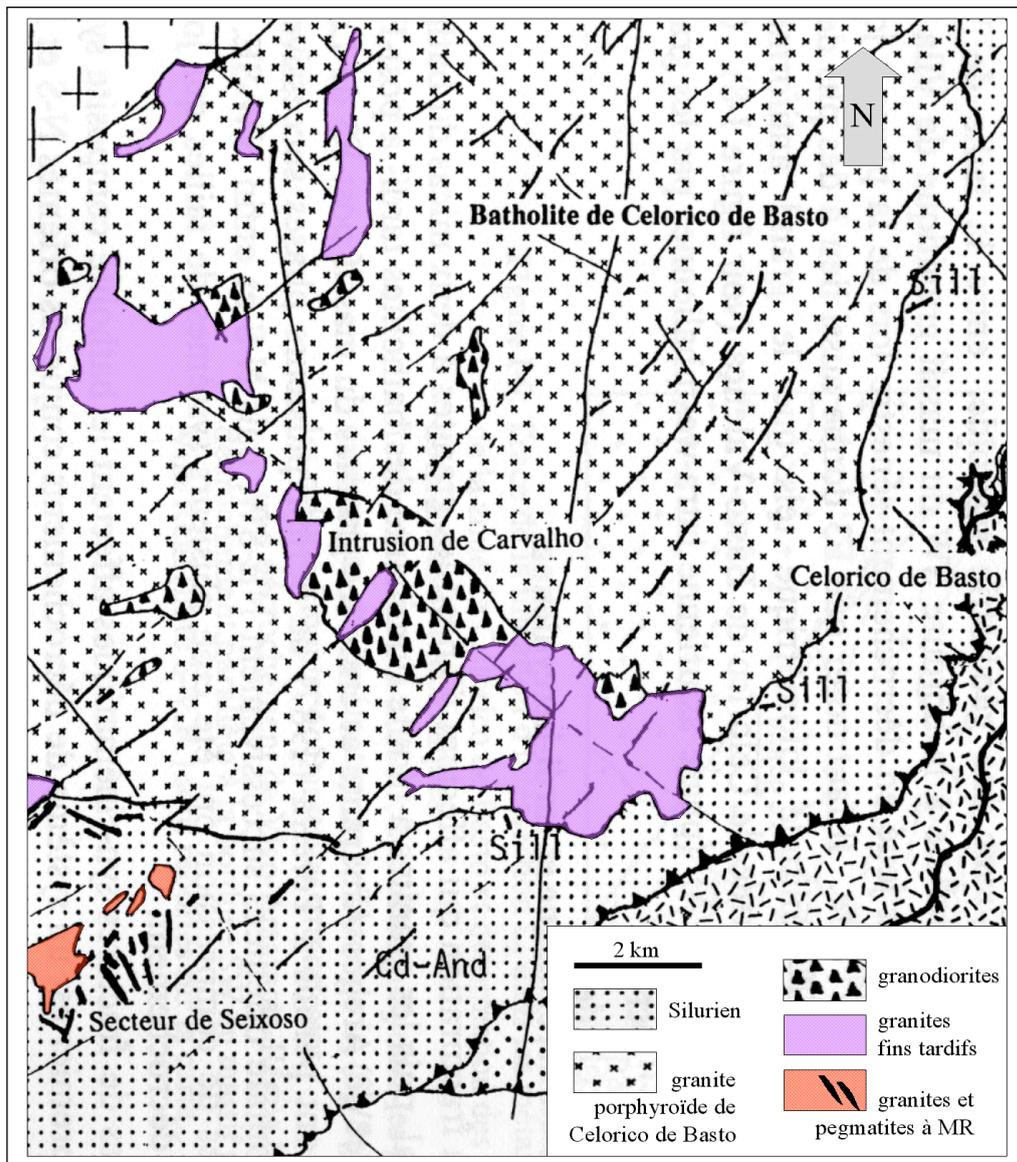


Figure 2.3 Carte de la bordure Sud du batholite de Celorico de Basto (Hellal 1992) montrant la disposition des granites tardifs et l'association entre termes intermédiaires (granodiorites à enclaves dioritiques), granitiques (fins) et GMR.

Ce secteur est surtout intéressant par la large gamme de compositions chimiques des granitoïdes tardifs, qui forment une suite très complète allant des tonalites-granodiorites aux GMR. Outre la géochimie de cette suite, l'étude conduite par B Hellal (1992) a comporté une description fine des minéralogies magmatiques et hydrothermales (notamment les oxydes) dans les termes différenciés du secteur de Seixoso.

### 2.2.3 Le secteur de Fundao (Portugal central, IV)

L'étude de ce secteur avait été entreprise par nos collègues de l'Université de Paris VI, qui y avaient effectué une cartographie détaillée (Derré et Lécolle 1987) orientée vers la compréhension des contrôles structuraux des minéralisations en Sn-W (fig. 2.4). L'encaissant des granites est, cette fois, la partie basale, très monotone, du Complexe des Schistes et Grauwagues. Le niveau de métamorphisme régional y est très bas (chlorite), comme dans le bassin du Douro (à Vila Real). Les minéralisations en Sn-W sont abondantes (la plus orientale est Panasqueira) et s'alignent sur un axe N110, grossièrement parallèle à la bordure Sud du batholite, axe qui est également jalonné par de petites intrusions de granites alumineux.

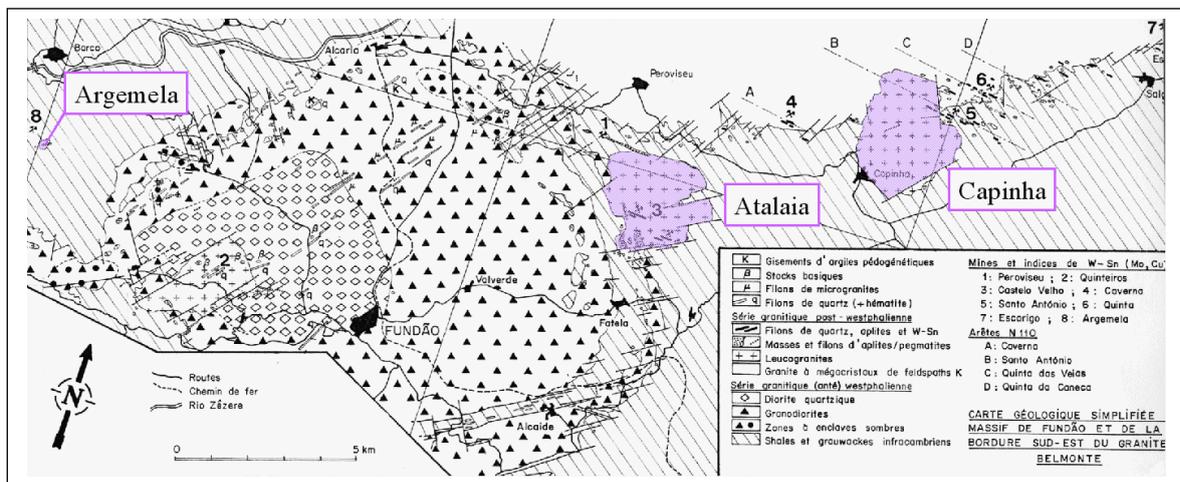


Figure 2.4 Carte géologique montrant l'intrusion différenciée de Fundão et les granites peralumineux tardifs (Capinha, Atalaia) ainsi que le GMR d'Argemela.

Comme dans le secteur de Vila Real, on retrouve ici deux types contrastés de suites différenciées :

- le pluton de Fundao, qui montre une différenciation centripète, avec des termes internes de plus en plus leucocrates, et un chimisme calco-alcalin.
- les intrusions peralumineuses de Capinha (deux micas) et d'Atalaia (muscovite / tourmaline) et le pipe d'Argemela, autre exemple de granite à métaux rares (Charoy et Noronha 1996).

## 2.2.4 Les granites hercyniens des Pyrénées Orientales (France)

L'étude géochimique des granites hercyniens des Pyrénées a été entreprise en 1987, vers la fin des programmes de recherche dédiés à la métallogénie du W. Ces secteurs étaient déjà bien connus avant nos travaux (Leterrier 1972, Fonteilles 1976), et le massif de Quérigut avait déjà fait l'objet d'une étude géochimique fine (Fourcade et Allègre 1981). Nous avons entrepris :

- de compléter l'étude du massif de l'Agly en l'étendant aux constituants en traces, à la fois pour le massif catazonal (la « charnockite ») d'Ansignan et les roches basiques associées, et pour celui de St-Arnac, qui présentait de grandes similitudes avec Quérigut ;
- de mener un inventaire géochimique des granites et de leurs enclaves basiques dans le massif de Millas, qui constitue une extension orientale de celui de Quérigut, pour servir de base à l'étude (Clavières 1990) des grands systèmes hydrothermaux qui jalonnent sa bordure Sud.

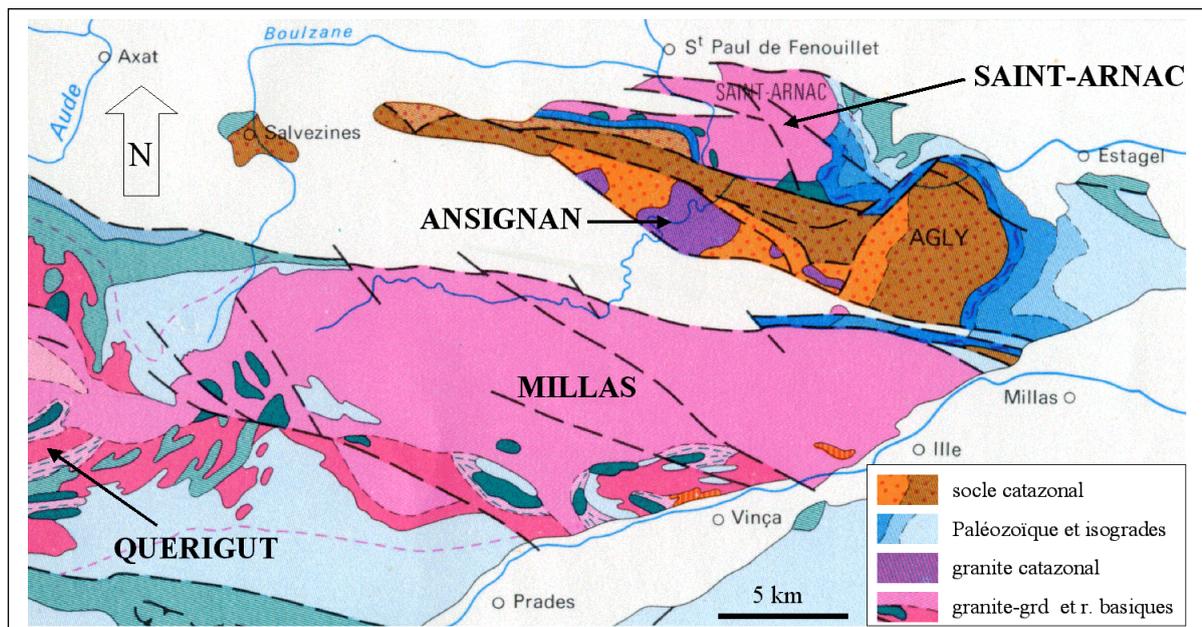


Figure 2.5 Carte géologique simplifiée des massifs hercyniens de Quérigut-Millas et de l'Agly (Pyrénées Orientales), d'après Autran et al. 1970.

Du point de vue géochimique, l'intérêt principal résidait dans la coexistence (pour Millas comme pour la charnockite d'Ansignan, de termes granitiques fortement alumineux au sein d'un ensemble plutonique contenant également divers types de roches basiques.

## 2.3 RESULTATS ET ILLUSTRATIONS

L'essentiel des résultats relatifs à ce volet porte sur l'utilisation de la géochimie des éléments en traces, et je souligne ici l'intérêt de disposer de plusieurs techniques d'analyse complémentaires. La combinaison XRF – ICP s'est avérée très précieuse, la première méthode étant surtout utile par sa reproductibilité, la deuxième par sa sensibilité ; leur association permet à la fois d'être précis dans une large gamme de teneurs, et de discerner des différences de composition très modestes dans des ensembles assez monotones en apparence. Elle permet aussi de traiter certains constituants majeurs ou mineurs comme s'il s'agissait de traces (Mg, Ti, P), ce qui étend leur champ d'utilisation pour décrire les systèmes granitiques évolués.

### 2.3.1 La différenciation dans les granites fortement peralumineux

Le premier résultat inattendu était la grande variabilité des compositions chimiques révélée par les constituants en traces, pour des ensembles de granites dont la minéralogie est assez uniforme : tous les faciès du massif de Vila Real sont à deux micas, et pratiquement dépourvus de tourmaline. Le plagioclase y est presque uniformément sodique, le feldspath potassique toujours du microcline, et les différences macroscopiques entre faciès se résument à des variations de la taille du grain, de la forme et de l'abondance des phénocristaux de feldspath potassique, et de l'abondance de la biotite. Cet ensemble est fortement peralumineux ( $1.2 < Al/Na+K+2Ca < 1.5$ ), et les variations de teneur en  $SiO_2$  sont trop réduites (69-74 %) pour que les diagrammes de Harker (1970) en donnent une image satisfaisante ; il est bien préférable d'utiliser  $TiO_2$  (ou MgO) pour visualiser les variations chimiques (fig. 2.6a).

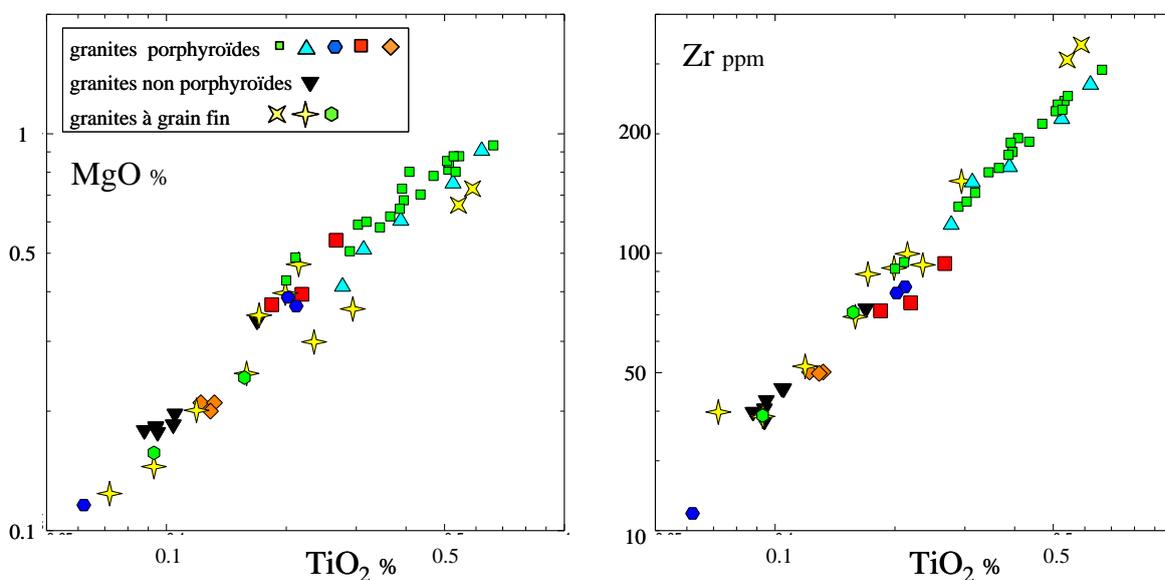


Figure 2.6a Géochimie des granites à deux micas du massif de Vila Real.

La différenciation chimique cet ensemble présentait deux autres caractéristiques remarquables :

- des constituants habituellement considérés comme incompatibles (Th, La, Ce) y montraient un comportement exactement inverse, suggérant que ces constituants entraient massivement dans la minéralogie des cumulats (Garcia & Ouin 1987) sous forme de monazite ;
- les rares constituants vraiment incompatibles, comme Ta, Nb, W ou Sn (Raimbault 1987a), présentaient également des variations de teneur relative très importantes (fig. 2.6b).

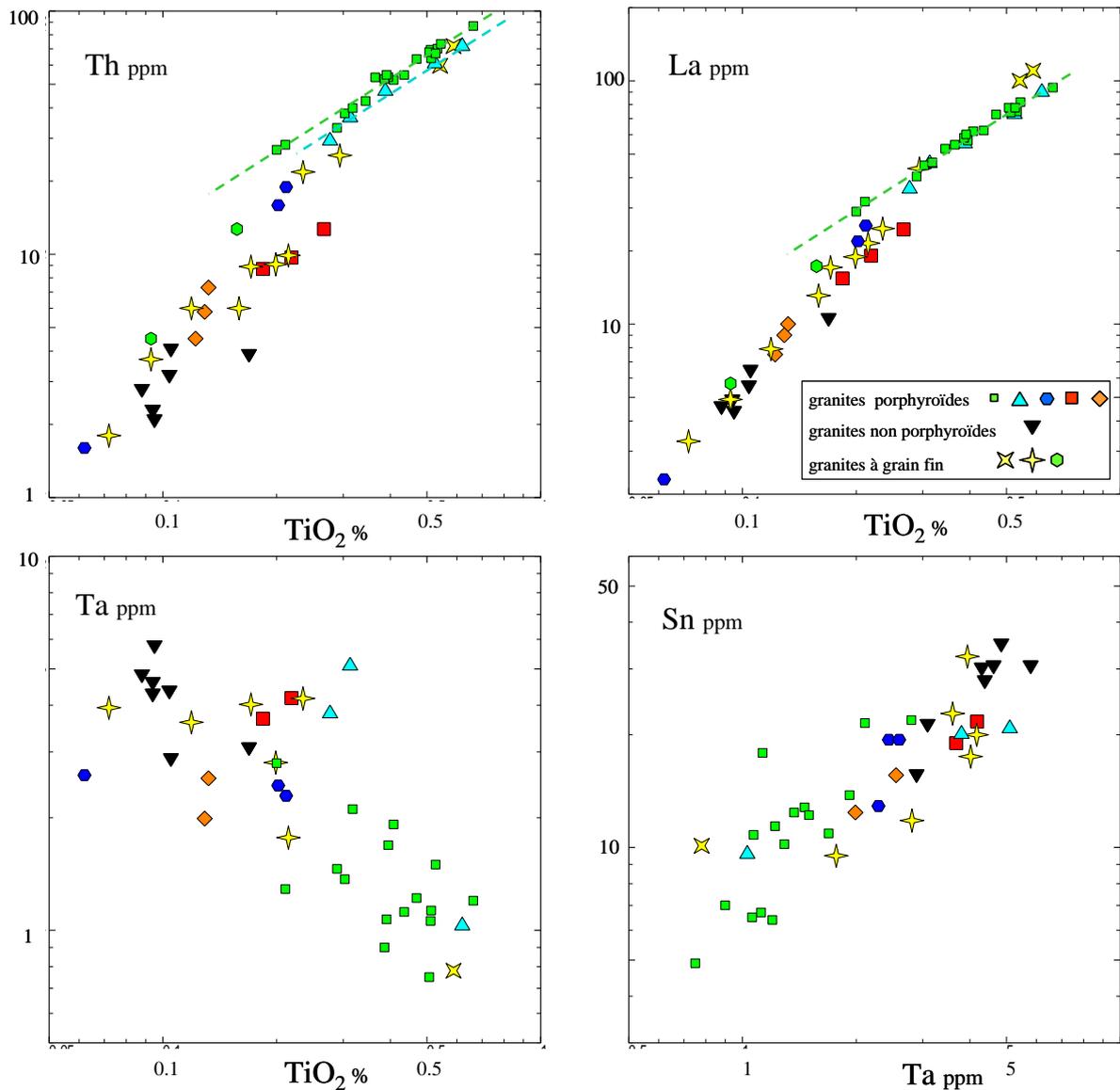


Figure 2.6b Géochimie des granites à deux micas du massif de Vila Real.  
Les traits tiretés ont une pente unité et indiquent un rapport constant des coordonnées.

Dans tous les modèles de différenciation magmatique, une forte variation relative des teneurs en constituants compatibles signifie cristallisation (McCarthy & Hasty 1976, Allègre & Minster 1978, Hanson 1978, Cocherie 1986, Langmuir 1989). En appeler à la cristallisation massive de monazite

(et de zircon) pour expliquer le comportement compatible de Th et La, Ce (ou Zr, Hf) ne posait pas de problème, d'autant que d'autres auteurs avaient déjà mis en évidence le rôle de ces minéraux accessoires dans la différenciation des granites (Mittlefehldt & Miller 1983). Il était par contre plus difficile de rendre compte des fortes variations relatives des incompatibles, qui impliquaient dans tous les modèles de cristallisation des taux de différenciation très élevés. Notre contribution principale a été de reprendre le modèle de cristallisation (Garcia 1988) pour discuter la géométrie du domaine engendré par les mélanges liquide-cumulat, et donner une interprétation unifiée des deux types de variations chimiques rencontrées dans ces granites, à savoir :

- les variations de composition comme celles de la figure 2.6, qui s'appliquent à une famille (une suite) d'intrusions granitiques, composée de faciès distincts, cartographiables ;
- les variations de composition au sein de chaque intrusion qui traduisent des différences locales dans les proportions minérales (des schlierens riches en biotite, des domaines où les feldspaths sont plus denses) sans changement qualitatif de la texture ; la figure 2.7 montre l'importance de ces variations dans l'un des faciès porphyroïdes, étudié en détail.

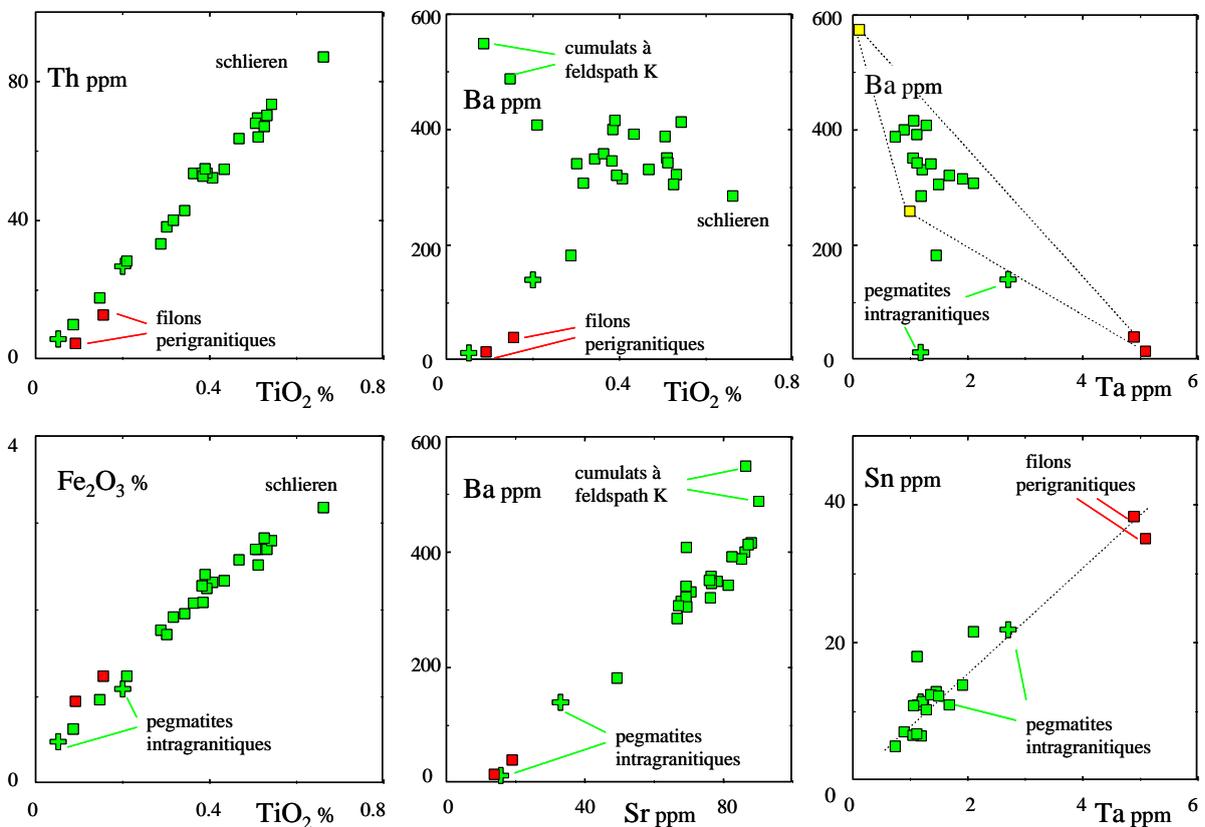


Figure 2.7 Variations de composition dans le granite porphyroïde de Vale das Gatas. Ces variations s'interprètent comme le résultat d'un mélange entre trois pôles : un cumulat feldspathique (riche en Ba, Sr), un cumulat ferromagnésien (riche en Mg, Ti, Zr, Th, La) qui contient aussi le zircon et la monazite, et un liquide (riche en Ta, Sn). La composition de ce liquide peut être évaluée par régression, et elle coïncide avec celle des filons de granite à grain fin que l'on trouve dans l'encaissant.

L'idée centrale du modèle est d'interpréter les variations (à petite échelle) observées au sein d'un faciès comme des mélanges liquide-cumulat (Sultan et al. 1986) et les variations observées entre intrusions distinctes comme une différenciation par cristallisation et ségrégation, dans laquelle certains faciès représentent des liquides (donc riches en incompatibles) et d'autres des cumulats (pauvres en incompatibles). Le formalisme nécessaire pour expliciter les relations géochimiques entre liquides et cumulats est simple : j'utilise ici par commodité celui de la cristallisation fractionnée (la distillation de Rayleigh parfaite) mais on pourrait aussi bien choisir celui de la cristallisation à l'équilibre.

<p><math>M^\circ</math> représente la composition du magma parent.  <math>F = M/M^\circ</math> est la proportion de liquide résiduel.  <math>D = C_s/C_L</math> le coefficient de répartition instantané solide / liquide.  <math>D \ll 1</math> pour un incompatible, <math>D \gg 1</math> pour un compatible.</p>	
La loi d'évolution du liquide s'écrit	$C_L = C^\circ F^{(D-1)}$
Le cumulat instantané a pour composition	$C_S = D C^\circ F^{(D-1)}$
<p>Les cumulats séparés en continu avec une proportion définie de liquide intersticiel suivent une évolution parallèle à celle des cumulats instantanés et des liquides.</p>	
Le cumulat total a pour composition	$C_{ST} = (C^\circ - F C_L) / (1-F)$
<p>A partir d'un parent <math>M^\circ</math>, et au bout d'un taux de cristallisation <math>F</math> sans ségrégation (<math>F=0.4</math> sur la fig. 2.8), l'extraction partielle du liquide résiduel engendre un mélange liquide-cumulat total dont la composition est</p>	
( $x$ = proportion de liquide dans le mélange)	$C_{Mix} = x C_L + (1-x) C_{ST}$

La distribution des liquides et des cumulats qui en résulte (fig. 2.8 A, B, C) illustre les modalités de la différenciation par cristallisation : si les cumulats sont séparés en continu, même avec une certaine proportion de liquide intersticiel, on y observera un fractionnement important entre les constituants compatibles ; si au contraire la cristallisation avance sans ségrégation liquide-cristaux, le liquide intersticiel est très vite appauvri en constituants compatibles, et lorsqu'il s'échappe, le cumulat qu'il laisse derrière lui contient l'essentiel des constituants compatibles, et les rapports entre ces derniers sont à peu près ceux du magma parent. Ce résultat est indépendant du modèle choisi pour décrire la loi d'évolution des liquides, car il traduit seulement la conservation de la masse pour les constituants compatibles. La projection C, dans laquelle on utilise comme abscisse le rapport entre deux constituants compatibles, est particulièrement adaptée pour discuter la formation des cumulats, car elle oppose bien les deux modes de ségrégation envisagés. La projection D, construite avec les compositions de la figure 2.6, en montre l'application directe à la série de Vila Real et permet l'évaluation graphique de la composition du magma parent.

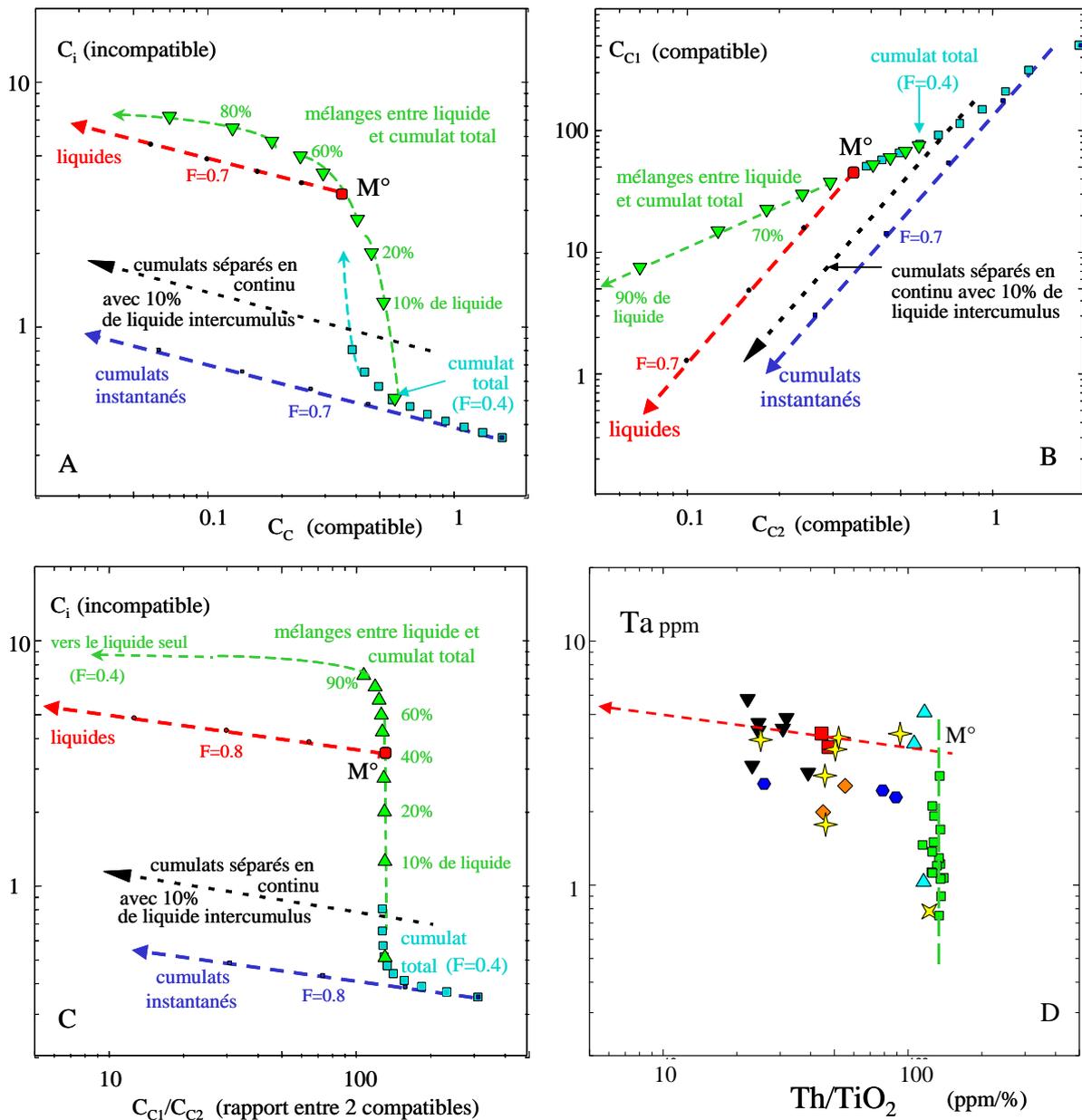


Figure 2.8 Modèle de différenciation par cristallisation et ségrégation liquide-solides et interprétation des variations de composition dans le massif de Vila Real. Le rapport entre deux constituants compatibles fournit un indice de différenciation simple.

Le modèle géologique qui sous-tend cette interprétation suppose que les faciès cumulatiques ont commencé par cristalliser sur place puis, à un stade avancé de leur cristallisation, laissé échapper une partie du liquide résiduel ; les variations de composition au sein de ces faciès résultent surtout de l'extraction incomplète du liquide évolué et permettent parfois, comme le montre la figure 2.7, de calculer par régression la composition de ce liquide. Le mécanisme physique d'extraction des liquides n'est pas bien contraint (filtre-pressé ?), mais c'est ce même mécanisme qui rend compte de l'évolution d'ensemble (fig. 2.6) et du fait que l'on trouve, dans une même série de granites, à la

fois des cumulats et des faciès ayant des compositions de liquide. Une interprétation très similaire des relations entre faciès adjacents sera donnée par Poli & Tomasini (1991).

Du point de vue de la métallogénie, l'intérêt principal du modèle est de rationaliser l'évaluation des compositions des liquides et de la fertilité potentielle de chaque intrusion. Mais cela reste un modèle géochimique, avec peu d'implications de nature géométrique. Bien entendu, on s'attend à trouver les faciès qui représentent des liquides en position un peu plus haute que les autres dans la structure du batholite, mais je ne pense pas que cela soit suffisant pour effectuer des prédictions quant à leur localisation. On ne peut pas non plus relier trop étroitement la texture (le faciès) avec le statut (liquide ou cumulat) d'une intrusion. Dans une série de granites, il ne faut pas se baser sur la texture des roches pour identifier les cumulats, mais sur le fait qu'ils ont des teneurs basses et variables en incompatibles ; tous les granites porphyroïdes ne sont pas des cumulats ; à l'inverse, les intrusions qui représentent des liquides peuvent être identifiées par le fait qu'elles sont plus riches en incompatibles et plus homogènes du point de vue chimique ; mais toutes ne sont pas à grain fin.

J'ai écarté de cette discussion les résultats de nature isotopique (D/H, Rb/Sr) qui montrent qu'une suite de granites comme celle de Vila Real n'est pas strictement cogénétique, et ne peut pas dériver de la différenciation d'un seul magma parent, même si son âge est à peu près uniforme (306 Ma). La plupart des associations plutoniques ne sont pas cogénétiques du point de vue isotopique, et les granites alumineux sont particulièrement hétérogènes de ce point de vue (Vidal et al. 1984, Deniel et al., 1987, France-Lanord et al. 1988, Scaillet 1990). Mais je ne pense pas que cette limitation change beaucoup la signification des corrélations représentées sur la figure 2.6. Les variations de Zr, La, Th corrélées à celles de Ti, Mg, s'interprètent facilement par une cristallisation accompagnant la mise en place finale des granitoïdes : la base expérimentale de cette interprétation est la très forte dépendance en température de la solubilité du zircon et de la monazite dans les magmas (Watson & Harrison 1983, 1984, Montel 1986, 1996). La qualité des corrélations entre Ti, Zr, La, Th laisse penser que la loi d'évolution des liquides (et des mélanges liquide-cumulat) est fortement contrainte par des équilibres magma-minéraux, et il est bien évident que la composition isotopique des magmas parents n'intervient pas dans ces équilibres. Il n'y a donc aucun inconvénient à ce que des magmas parents distincts, produits aux dépens d'une source isotopiquement hétérogène, forment en se différenciant une lignée cohérente du point de vue des constituants majeurs et des traces. Par contre, les conditions physiques de cristallisation (le chemin P, T) et la composition chimique des magmas parents interviennent pour déterminer la nature des solides formés, et le chemin suivi par les liquides.

### 2.3.2 Suites granitiques et transition granite – granite à métaux rares (GMR)

La suite des granites à deux micas de Vila Real a fourni un archétype pour la différenciation des magmas fortement peralumineux, dont les particularités géochimiques ont pu être identifiées dans d'autres ensembles plutoniques. Ces particularités apparaissent bien quand on compare plusieurs suites (fig 2.9) et les différents sites étudiés au Portugal se prêtent bien à des telles comparaisons.

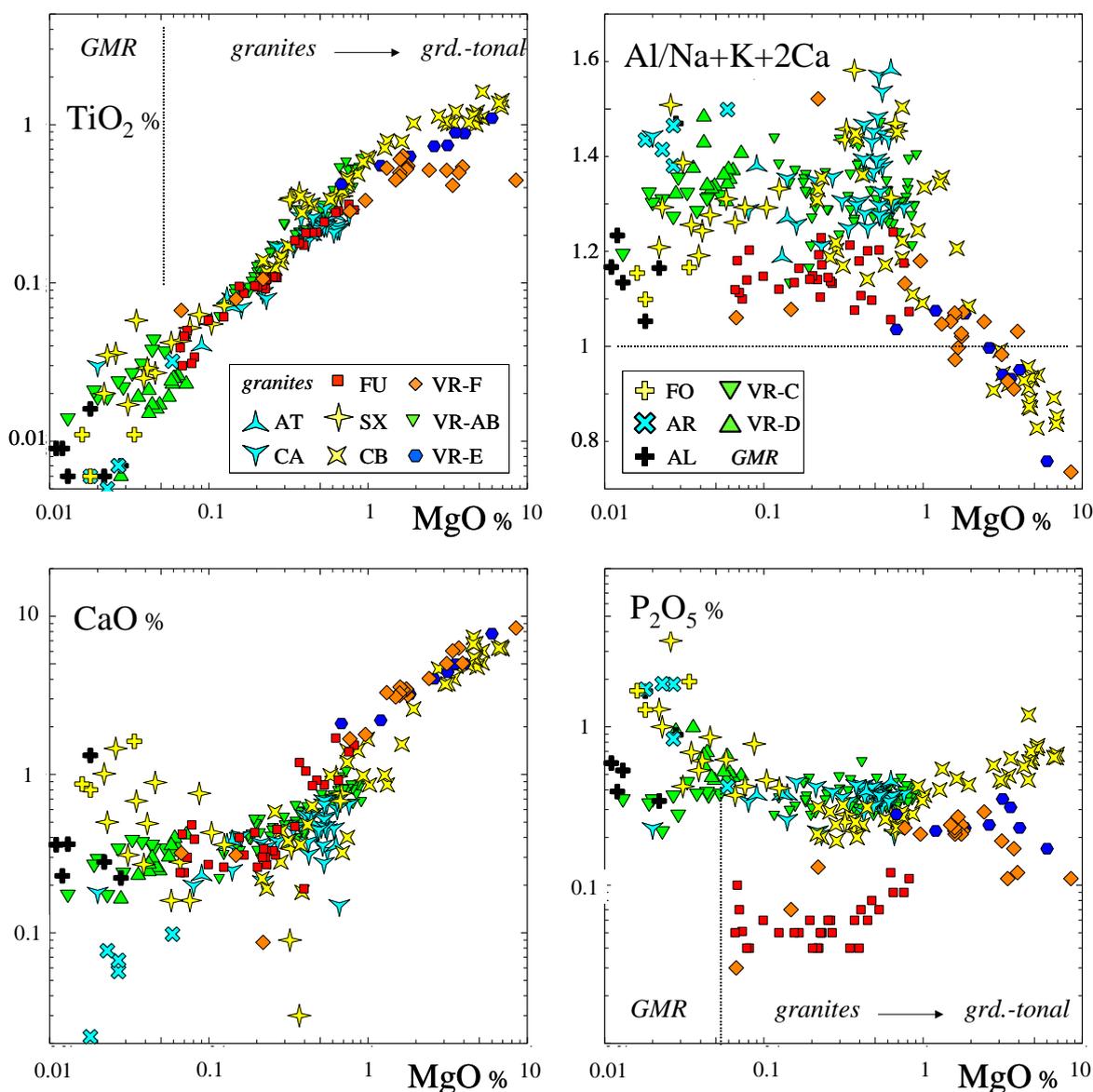


Figure 2.9a Comparaisons entre suites granitiques (Nord du Portugal). Provenances : Zone de Vila Real (fig.2.2): VR-AB: granites; VR-C et D: GMR de Parada de Cuhos et de Foz. AL: Almendra (fig. 2.1). Zone de Celorico de Basto (fig.2.3): CB: granites fins et tonalites-granodiorites; SX: granites de Seixoso; FO: pegmatites de Fontao. Zone de Fundao (fig. 2.4): FU: Fundao, CP: Capinha; AT: Atalaia; AR: Argemela.

L'une des particularités importantes de la différenciation des magmas peralumineux réside dans le comportement du phosphore qui, au lieu d'être compatible comme dans la plupart des autres types

de granites, reste abondant dans les liquides évolués. La forte activité du P dans ces liquides se traduit sur le plan minéralogique par l'entrée du P dans le réseau des feldspaths (London 1992) et favorise la stabilité de la monazite dans le liquide : ceci explique simplement le comportement très compatible des Terres Rares légères et du Th dans ces systèmes. Les termes les plus évolués de ces séries peuvent de ce fait être identifiés par leurs teneurs élevées en P, et leur appauvrissement extrême en Th et LREE (Bea et al. 1994) ; ils correspondent ici aux GMR.

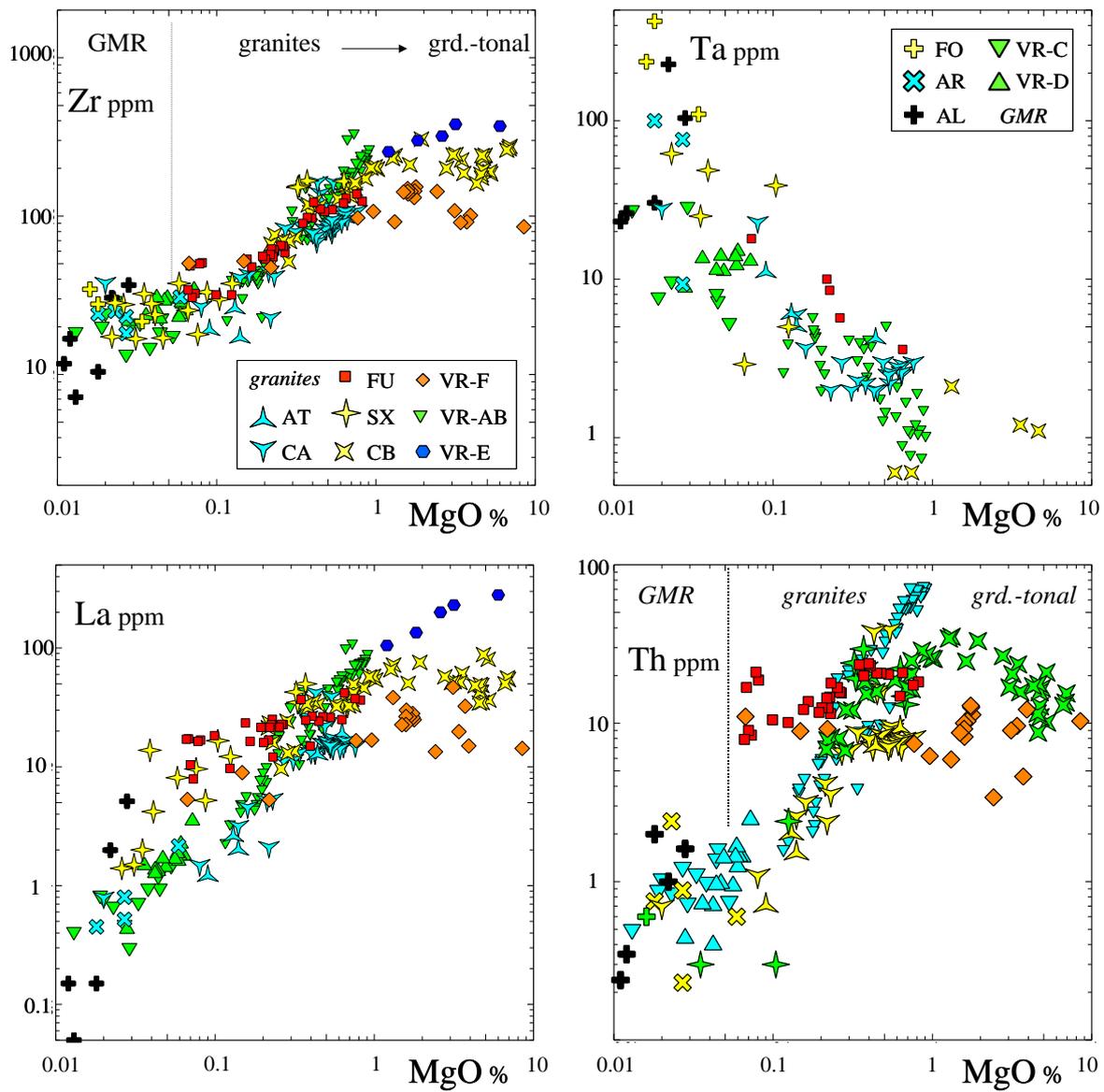


Figure 2.9b Comparaisons entre suites granitiques (Nord du Portugal).

Le comportement géochimique du P est très différent dans les ensembles granitiques calco-alcalins (s.l.) comme ceux de Lamas d'Olo (VR-F) ou Fundao (FU) sur la figure 2.9a. Le phosphore y est compatible au stade des leucogranites (vers 0.5% MgO), alors que les magmas ont en gros la même teneur en Zr (100 ppm) donc à peu près la même température que dans les séries peralumineuses.

L'abaissement des teneurs en P dans ces magmas ne leur permet pas de cristalliser de la monazite, mais seulement de l'allanite, ce qui conduit à une décroissance beaucoup moins rapide des teneurs La, Ce (fig. 2.9b) ; le Th peut même y rester incompatible.

Ces observations avaient deux implications et soulevaient une question :

- le fait que différentes suites de granites montrent des évolutions chimiques contrastées, et que ces évolutions soient divergentes, allait à l'encontre de l'idée répandue que les termes leucocrates des suites représentent des produits d'anatexie (minimum melts) ; dans les années 90, cette idée sous-tendait beaucoup de modèles génétiques (Inger & Harris 1993) ; l'existence de ces contrastes entre suites est maintenant bien établi (Hoskin et al. 2000) ;
- les granites à métaux rares (Sn-Ta-Nb) riches en P (et Na, Li, Rb, Cs) que l'on rencontre de manière répétitive dans la chaîne hercynienne ont une affinité chimique certaine avec les termes évolués des suites alumineuses ; ils en représentent vraisemblablement les termes ultimes ;
- les différentes tendances de variation constatées d'une suite à l'autre doivent être imputées à des différences dans la nature des magmas parents, mais lesquelles ?

En soulignant la filiation probable entre suites alumineuses et GMR, nous avons proposé l'idée (Garcia et al. 1990b) que le paramètre principal conduisant l'évolution du liquide vers un fort enrichissement en P était l'activité du Ca dans le magma parent, une augmentation de cette activité favorisant la stabilité de l'apatite et limitant la solubilité du P dans le magma. Cette idée sera reprise par Bea et al. (1992) ; dans une autre interprétation (Pichavant et al. 1992, Wolf & London 1994), la forte solubilité de l'apatite dans les magmas peralumineux est attribuée à la formation de complexes alumino-phosphatés (AlPO<sub>4</sub>).

### **2.3.3 Granites alumineux, métasédiments et le modèle des restites**

La vision qui précède de la signification des suites granitiques était bien sûr en contraste flagrant avec le modèle des restites (Chappell et al. 1987) : ce modèle affirmait deux choses :

- la composition chimique des granites donne une image de leur source (S-type et peralumineux pour une source sédimentaire, I-type et en général d'affinité calcoalcaline pour ignée, etc...) ;
- les magmas granitiques primaires sont leucocrates, produits à relativement basse température, et leur séparation des matériaux non fondus (restites) est souvent incomplète ; il en résulte des variations de composition au sein des granites, i.e. des suites, qui traduisent simplement une séparation plus ou moins réussie entre magma et restites.

Nous avons essayé d'apporter une contradiction à ce modèle, non pas sur la première affirmation, qui est difficilement testable, mais sur la deuxième, qui ne concordait pas avec nos observations sur les granites alumineux étudiés au Portugal et sur les séries silico-clastiques qui étaient censées

en représenter la source. Le point central de l'argumentation (Garcia et al. 1994) est le fait que, dans beaucoup de granites alumineux (relevant en principe du type S), le couple Ti/Zr est très peu fractionné, alors qu'il l'est de façon systématique dans les séries détritiques (Garcia et al. 1991). Une hétérogénéité caractéristique de la source (présumée) est donc effacée dans ces granites, ce qui implique soit un brassage extrêmement efficace, en contradiction avec l'idée de fusion à basse température, soit que la part du chimisme héritée à l'état solide y est très modeste. Inversement, ce type d'hétérogénéité peut être détecté dans d'autres familles de granites alumineux (les granites à cordiérite du Velay) et peut être interprétée comme un héritage sédimentaire (Garcia et al. 1993), même s'il s'agit probablement de contamination plutôt que de restites dans ce dernier cas.

#### **2.3.4 Granites alumineux et associations acide-basique**

L'interprétation de certains granites alumineux comme issus de liquides de haute température (plutôt que comme des minimum melts) conduit à rechercher des relations avec d'autres formes de plutonisme, et à examiner des ensembles granitiques contenant à la fois ces granites alumineux et des termes moins leucocrates. L'examen de plusieurs exemples de ce type, dans divers secteurs du nord du Portugal, dans les Pyrénées (Touil 1994), le Velay, conduit à envisager une connexion entre le magmatisme peralumineux et les granites magnésio-potassiques ; à ma connaissance, la signification de cette association n'a pas été établie.

En ce qui concerne les associations acide – basique, l'étude du massif d'Ansignan (Agly, Pyrénées Orientales) montrera la diversité d'origine des termes basiques (Touil et al. 1995) ; comme dans certains systèmes volcaniques, plusieurs sources mantelliques peuvent alimenter le même système plutonique, et l'association qui en résulte est d'autant plus difficile à interpréter.

Cet exemple montrera également combien il est difficile d'extraire une information de la chimie des enclaves, même lorsque le matériel basique est assez volumineux pour que les échanges chimiques avec le magma granitique ne perturbent pas trop sa composition. L'étude des enclaves ignées du granite du Velay révélera une difficulté supplémentaire, rarement prise en compte, en montrant comment les circulations subsolidus transforment certaines enclaves : lorsque des fluides équilibrés avec le milieu acide (le granite) circulent à travers le milieu basique (l'enclave), il y produisent des transformations minéralogiques un peu analogues à celles que l'on observe dans les skarns ; dans ces réactions, le rééquilibrage des fluides avec les feldspaths des enclaves joue un rôle très important (Garcia et al. 1996, texte reproduit en annexe).

## **CHAPITRE 3. MINERAIS DE Nb / CARBONATITES**

*Au cours de la période 1991-1999, l'intérêt de la CEE pour les matières premières s'est effacé et il n'en subsiste guère que pour les métaux précieux ou des métaux à usage technologique. C'est le cas du Nb, qui sert entre autres à fabriquer des moteurs d'avion, et dont les gisements se trouvent exclusivement dans des carbonatites. La plupart des carbonatites exploitables se trouvent au Brésil, ce pays domine largement le marché mondial du Nb. L'intérêt stratégique de l'Europe pour l'aéronautique et donc, indirectement, pour le Nb, sera à l'origine de plusieurs tentatives pour limiter le monopole brésilien en aidant les pays membres à développer d'autres sources d'approvisionnement. Deux contrats de recherche successifs (MA2M-CT90-0038 et BRPR-CT95-015) à caractère très appliqué (valorisation du minerai) seront dédiés à ce thème.*

### **3.1 CONTEXTE ET PROBLEMATIQUE**

La communauté scientifique qui travaille sur les carbonatites est assez réduite et très spécialisée : une centaine de personnes de par le monde ; une partie de ces chercheurs sont des minéralogistes, une autre des expérimentateurs ou des géochimistes qui essayent de comprendre comment ce type de roche peut se former, et ce qu'elles peuvent nous apprendre sur le fonctionnement du manteau. Le caractère magmatique des carbonatites est maintenant bien établi mais leur origine reste très débattue (fusion asthénosphérique vs lithosphérique, magmas primitifs ou pas) de même que leur relation avec le magmatisme silicaté que l'on rencontre dans les mêmes complexes intrusifs ou effusifs (Bell et al. 1998, et références ci-incluses). Peut-être plus encore que pour tout autre type de magmatisme, la question de la composition des liquides s'y pose de manière aigüe : les magmas (présupposés) sont riches en volatils et peuvent difficilement être figés, dans la nature comme dans les expériences ; ces magmas sont aussi très fluides, ce qui leur confère une forte mobilité et facilite les ségrégations liquide-cristaux ; les intrusions individuelles sont souvent de très petite taille, et très hétérogènes du point de vue modal ; dans ces conditions, la géochimie en roche totale est difficile à pratiquer et en général assez peu utilisée.

Pour une minéralisation aussi étroitement liée à un type particulier de roche mère, comme le pyrochlore dans les carbonatites, la prospection ne pose pas trop problème ; c'est l'hétérogénéité du minerai qui rend sa valorisation délicate. Cette hétérogénéité résulte de la mise en place des carbonatites sous forme d'intrusions multiples, de phénomènes de différenciation (magmatiques et/ou hydrothermaux) très accentués, et des effets de l'altération superficielle. Lorsque celle-ci est

poussée, elle a un effet bénéfique sur les teneurs en Nb, car le pyrochlore, difficilement soluble, se concentre de façon résiduelle dans les horizons lessivés, mais elle a aussi des effets sur le chimisme du minerai, la morphologie des grains (difficiles à récupérer par flottation), et surtout sur la nature des phases associées, qui conditionne la méthode de valorisation et la possibilité de récupérer simultanément l'apatite, ressource sans laquelle une minéralisation en Nb est rarement exploitable.

## **3.2 METHODES ET TRAVAUX**

La valorisation du minerai de Nb passe donc par :

- une reconnaissance de la minéralisation primaire, qui définit à la fois son type chimique et sa répartition dans le gisement ;
- un inventaire des types de minerai, du point de vue des phases associées, mais aussi des propriétés chimiques et physiques du pyrochlore ;
- des essais de séparation et de récupération du pyrochlore, et aussi de l'apatite.

Les deux projets européens (MA2M-CT90-0038 et BRPR-CT95-015) successifs dédiés à ce thème ont porté sur deux cibles très différentes : une carbonatite « africaine » (Lueshe, Zaire), et une carbonatite « européenne » (Sokli, Finlande). Dans chaque cas, nous avons utilisé la géochimie en roche totale pour caractériser le minerai brut (des roches altérées) et les roches mères dont il pouvait dériver. Cet inventaire comparatif a permis d'établir une typologie des minerais, sur la base de laquelle des essais de séparation/récupération ont été conduits par notre partenaire minéralurgiste (GfE, Nuremberg) et promoteur des projets. Nous avons aussi utilisé la géochimie pour caractériser les fractions minérales produites par les essais de séparation, en parallèle avec l'étude à la microsonde conduite par nos collègues du Natural History Museum (Londres) et en diffraction X quantitative par ceux de l'université Catholique de Louvain (Belgique).

Notre contribution technique principale à ces programmes a été la mise au point des méthodes complémentaires (XRF et ICP) permettant de passer de l'analyse de roches « normales » à celle de minerais et de concentrés minéraux dont la composition sortait largement des sentiers battus, avec une longue série de constituants « majeurs » additionnels tels que  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $UO_2$ ,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ . Ces programmes ont été l'occasion d'une collaboration extrêmement étroite entre laboratoires, qui a permis de démontrer l'efficacité et la complémentarité des méthodes employées (analyse chimique, microsonde, XRD) pour la caractérisation fine des minerais. Ils ont aussi été l'occasion, pour notre équipe de chercheurs et de techniciens de St-Etienne, de démontrer une grande solidarité en faisant face à un flux soutenu d'échantillons à analyser, avec parfois des délais de réponse très courts (un jour) à respecter.

Par la suite, la compétence reconnue du laboratoire pour l'analyse de ces minerais nous a valu plusieurs contrats et des demande d'expertise.

### 3.2.1 Le gisement de Lueshe (Zaïre)

Le complexe de Lueshe (Zaïre), fait partie de la famille « africaine » des carbonatites plutoniques, dans laquelle les roches silicatées associées sont principalement des syénites. Ce gisement est affecté par l'altération superficielle (latéritisation), qui représente ici la principale source de diversification du minerai, et la principale cause des difficultés de valorisation. Les profils d'altération montrent une belle organisation en zones des types de minerai, qui a pu être déchiffrée au moyen d'indicateurs géochimiques simples (fig. 3.1) reliés à la stoechiométrie de l'apatite et de la crandallite  $[(Ca, Sr) Al_3 (PO_4)_2 (OH)_5, H_2O]$ .

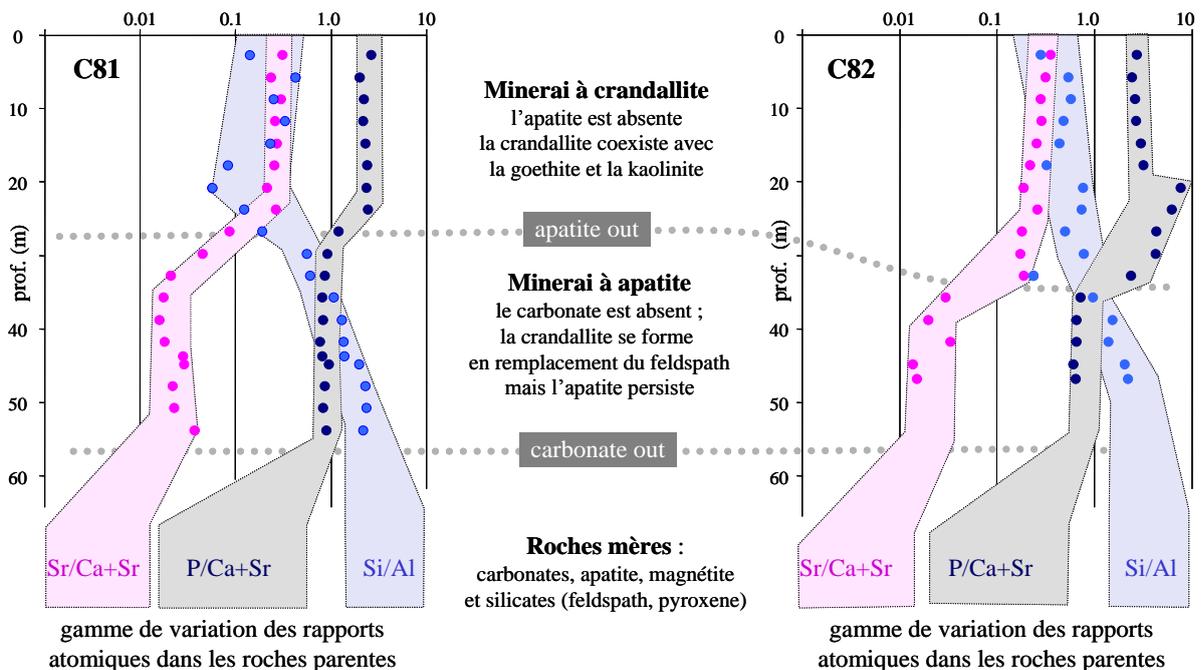


Figure 3.1 Géochimie du profil d'altération dans le gisement de Lueshe (Zaïre). Ce profil est marqué par deux changements brutaux de minéralogie : la dissolution des carbonates, qui produit un minerai à apatite dans lequel il subsiste encore une partie des feldspaths primaires, et l'élimination de l'apatite dans la partie supérieure. La géochimie montre que Al est conservé dans la dissolution des feldspaths et réutilisé pour former la crandallite ou, s'il est en excès par rapport à P, de la kaolinite.

### 3.2.2 Le gisement de Sokli (Finlande)

Le complexe de Sokli appartient à un tout autre type de carbonatite intrusive, associé cette fois à des roches silicatées ultrabasiqes (olivinites, pyroxénites), et dont il existe plusieurs représentants de même âge (Kramm et al. 1993) dans la péninsule de Kola (Russie) voisine. Contrairement aux carbonatites du type précédent, le matériel carbonaté est ici très riche en magnétite et en silicates

(olivine, phlogopite) au point d'être exploité comme minerai de Fer dans le gisement voisin de Kovdor (Krasnova & Kopylova 1988).

L'altération de surface est beaucoup moins prononcée à Sokli qu'à Lueshe (Wall et al. 2000) et n'est pas la principale cause de variabilité du minerai ; cette variabilité est surtout primaire, et c'est sur la compréhension des processus de différenciation qu'à porté l'effort principal. En parallèle avec l'étude (contractuelle) du minerai dans les horizons superficiels, M.J. Lee (2002) a mené une étude des roches-mères (accessibles en sondages) en combinant géochimie en roche totale et minéralogie détaillée. La géochimie a permis de classer les roches-mères en plusieurs groupes, comprenant des carbonatites et des phoscorites (roches à olivine, phlogopite, magnétite et apatite) appartenant à plusieurs stades intrusifs. Les zonations de composition spectaculaires enregistrées dans les pyrochlores (fig. 3.2) fourniront les éléments nécessaires à la construction d'un modèle de différenciation (Lee et al 2003).

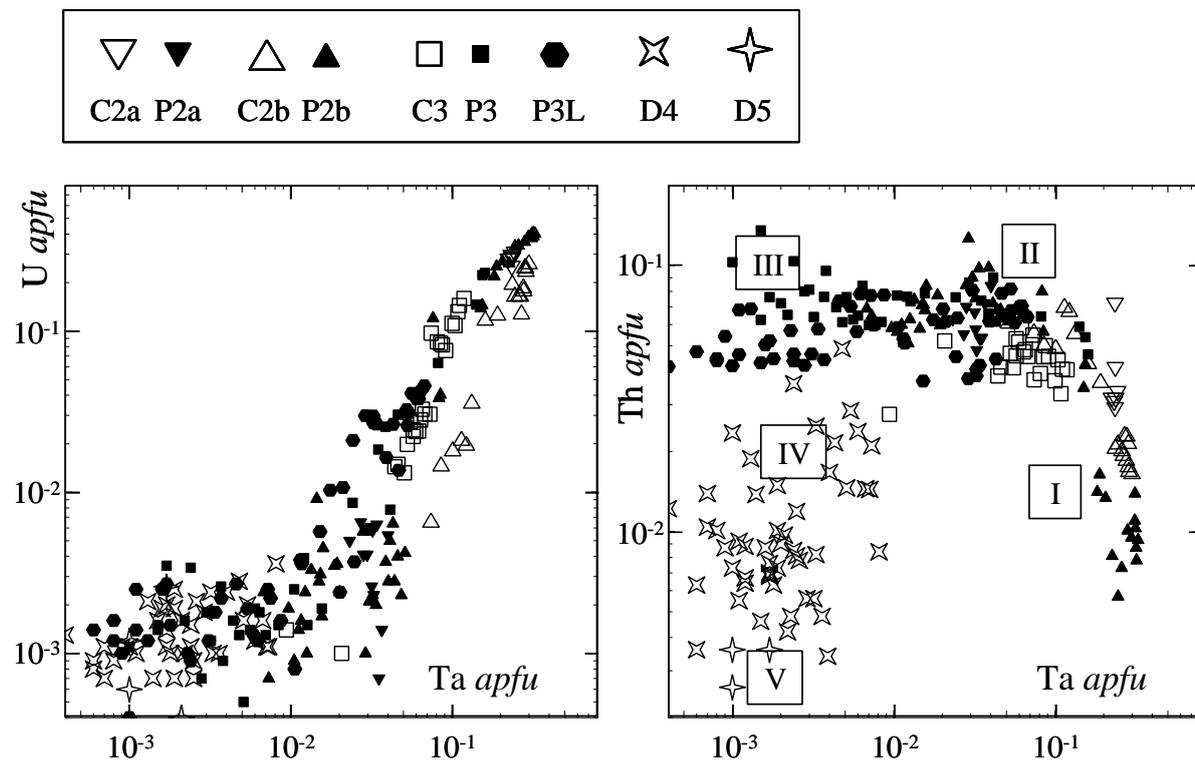


Figure 3.2 Variations de composition des pyrochlores aux différents stades intrusifs (I à V) dans les carbonatites calcitiques (C), les phoscorites (P) et les carbonatites dolomitiques (D) du complexe de Sokli, Finlande. Le pyrochlore est un niobate de formule générale  $A_{2-m}B_2O_{6-w}(O, OH, F)_{1-n} \cdot pH_2O$ , dans lequel le site A peut contenir Na, Ca, Sr, Ba, REE, Th et U, et le site B : Nb, Ta, Ti, Zr et Fe.

## **CHAPITRE 4. LES SERIES SILICO-CLASTIQUES : GEOCHIMIE, DIAGENESE ET MODELISATION**

*Cette thématique a été initiée en 1995, et constitue mon domaine d'activité principal actuel. Elle est apparue à la faveur d'une collaboration déjà active entre E. Brosse (IFP, Institut Français du Pétrole) et mon collègue B. Guy, portant sur le développement d'un code de calcul (DIAPHORE) adapté à la modélisation des transformations diagénétiques dans les bassins sédimentaires (NB : il s'agit surtout ici de diagenèse profonde). J'avais alors une expérience des séries silico-clastiques métamorphisées, et quelques idées sur leur géochimie, mais je n'avais jamais eu l'occasion d'aller examiner ces séries dans le contexte des bassins récents ou des sédiments actuels, beaucoup moins perturbé par les déformations. Par ailleurs, il me semblait évident a priori que le problème des transformations diagénétiques était de même nature (aux températures et aux échelles d'espace près) que celui des transformations hydrothermales en milieu métasédimentaire, et que l'on devait, tôt ou tard, buter sur la même difficulté : faire la part de l'hétérogénéité héritée et des transformations par les fluides dans ce que l'on observe.*

*Comme il était de toute manière nécessaire de faire un inventaire minéralogique détaillé avant toute étude de cas, j'ai proposé d'utiliser la géochimie en roche totale pour explorer la variabilité minéralogique des sédiments, de manière à permettre une confrontation entre les données de terrain (la composition des roches transformées) et les modèles de transformation diagénétique. Ceci m'a mis en contact avec le monde de la sédimentologie et orienté une partie de mes travaux vers une étude plus amont du matériel sédimentaire ; mais le lien est resté très fort avec la modélisation et, pour des raisons à la fois scientifiques et contractuelles, je me suis de plus en plus impliqué dans cette dernière activité, au début dans l'utilisation des modèles, et plus récemment dans leur développement.*

### **4.1 ETAT DES CONNAISSANCES GEOCHIMIQUES**

Comme dans tous les autres secteurs des géosciences, la géochimie est utilisée depuis longtemps dans l'étude des ensembles silico-clastiques (Pettijohn et al. 1972, Potter 1977), et son utilisation s'est développée dans de nombreuses directions : je citerai ici les typologies chimiques, qui visent à classer les sédiments en fonction de leur contexte de dépôt, et la chémostratigraphie, qui cherche à établir des provenances ou à effectuer des corrélations. En plongeant dans cette littérature, j'ai été frappé par le fait que, pour le domaine silico-clastique, il existait peu de connexions entre la

géochimie et les modèles génétiques dérivés de la stratigraphie séquentielle et développés par les sédimentologues pour comprendre l'architecture des réservoirs. Pour un transfuge de la pétrologie magmatique, où les modèles génétiques sont souvent basés sur des comportements géochimiques, la situation avait de quoi surprendre...

Les données pétrographiques du comptage de points ont fourni la base des premières typologies des ensembles silico-clastiques (Dickinson 1985), puis celles-ci se sont tournées vers la géochimie avec le développement des méthodes d'analyse (Bathia & Crook 1986, Floyd & Leveridge 1987, Fralick & Kronberg 1997 parmi beaucoup d'autres). Dans ces travaux, le recours à la géochimie n'était pas motivé par l'étude des sédiments eux-mêmes, mais par l'espoir de s'en servir pour comprendre le contexte de dépôt des séries anciennes (souvent Archéennes), de la même manière que l'on utilisait alors la géochimie des basaltes pour classer les contextes géodynamiques (Pearce & Cann 1973, Floyd & Winchester 1975). Il en a résulté un afflux de données géochimiques sur les séries silico-clastiques, souvent limitées à l'étude de quelques faciès particuliers (en général les grès marins, parfois les shales : Blatt 1985) sélectionnés de manière à rendre comparables les enregistrements ; malheureusement, ce type de travail ne donne pas une image suffisamment complète d'un système sédimentaire, et ne permet pas d'utiliser la géochimie pour discuter les processus sédimentaires eux-mêmes. Il y a, à ma connaissance, peu de travaux géochimiques prenant en compte simultanément l'ensemble des faciès issus d'une même source (Linn et al. 1992, Cullers 1994, 1995) et, même parmi les sédiments étudiés lors des campagnes océanographiques, on trouve très peu de systèmes de dépôt actuels décrits de manière systématique avec les méthodes de la géochimie.

Les études géochimiques à vocation lithostratigraphique sont plus systématiques, et en relation plus directe avec les préoccupations des géologues pétroliers (corrélations entre puits, connectivité des réservoirs). Il s'agit cette fois de travaux moins sélectifs au niveau des faciès (Pearce & Jarvis 1995, Racey et al. 1995) et ils intègrent parfois une information minéralogique fine (Morton & Hurst 1995, Preston et al. 1998). Mais ces résultats sont difficilement transposables à d'autres ensembles sédimentaires, faute d'être inscrits dans un cadre bien défini du point de vue de la stratigraphie séquentielle ; il y en a aussi probablement beaucoup qui ne sont pas publiés.

Pour ce qui concerne la diagenèse (profonde), les méthodes d'approche sont variées et les études géochimiques nombreuses ; elles portent principalement sur le rôle des fluides et la mobilité des constituants dans les divers types de transformation observées. Je ne commenterai pas beaucoup cette littérature géochimique, qui bute dans beaucoup de cas sur le problème évoqué plus haut : la difficulté de comparer des roches qui, avant diagenèse, étaient dans le même état minéralogique.

Même si dans certains cas cette comparaison peut être justifiée de façon convainquante (Potdevin & Hassouta 1997), elle l'est difficilement à grande échelle, et la précision des informations que l'on peut tirer de ces comparaisons assez limitée (Milliken et al. 1994). Par ailleurs, il est rarissime, dans l'observation des roches affectées par la diagenèse profonde, de disposer d'une information assez dense pour comprendre l'organisation spatiale des domaines transformés.

## **4.2 ENJEUX ET PROGRAMMES**

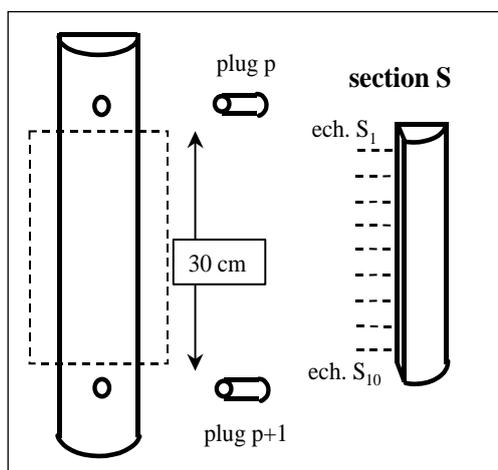
Prédire la géométrie des réservoirs pétroliers est l'un des objectifs centraux de la sédimentologie, et il existe, depuis quelques dizaines d'années, de nombreuses descriptions fines de l'architecture des réservoirs gréseux, et de nombreux modèles géométriques ou stochastiques de réservoir, pour une grande variété d'environnements sédimentaires. Mais, du fait de la diagenèse, les propriétés d'usage des réservoirs (leur qualité) dépendent aussi de leur état minéralogique, dont la description et la prédiction se heurtent à deux difficultés : une bonne description nécessite une grande précision et une grande densité d'information, difficiles à obtenir en minéralogie quantitative, simplement parce que la mise en œuvre des méthodes directes (XRD et comptage de points) est lente ; la prédiction nécessite une évaluation de la minéralogie primaire (en particulier l'abondance des phases réactives comme les feldspaths) et de ses variations par faciès, et il existe peu de modèles sédimentologiques dans lesquels la description des faciès-réservoirs incorpore une information minéralogique. Les descriptions elles-mêmes des ensembles sédimentaires (actuels ou récents) servant de base à ces modèles sont généralement peu informés en matière de minéralogie (Kairo et al. 1993 constitue une exception notable).

L'enjeu principal était de tester le potentiel de la géochimie dans la description des réservoirs, et de montrer qu'elle pouvait fournir à un coût raisonnable la densité d'information minéralogique qui y était jugée nécessaire. Un autre objectif plus personnel était de savoir si la démarche géochimique permettrait, et à quel prix, de faire des prédictions sur la minéralogie primaire des réservoirs. La démarche, soutenue par l'IFP, a consisté à explorer la variabilité minéralogique et chimique des réservoirs dans plusieurs ensembles sédimentaires « modèles », déjà bien connus sur le plan sédimentologique. Elle a ensuite été testée sur d'autres cibles (dont les grès à chlorite). Enfin, nous avons commencé à explorer, au moyen de simulations numériques, les effets des circulations de fluides sur la minéralogie des réservoirs, pour les confronter avec les données issues de nos études géochimiques. Le programme géochimique a démarré en 1995, et Benoît Maréchal y a très largement contribué de 1996 à 1999.

## 4.3 METHODES ET TRAVAUX

Le choix des cibles a été surtout conditionné par leur accessibilité (sondages carottés), le niveau de connaissance sédimentologique préalable des réservoirs, et le souci de comparer des situations variées du point de vue du type de bassin, des faciès réservoir et de leur minéralogie. Ceci n'a été possible que grâce à une collaboration suivie avec les sédimentologues de l'IFP ; leur aide a été très précieuse, et ils nous ont orientés vers des exemples de très grande qualité.

Les échantillons collectés ont été analysés par les méthodes classiques (lames minces, MEB, XRD) et analysés en roche totale (au total, plus d'un millier d'échantillons). La matrice très particulière de certains grès ( $\text{SiO}_2 > 90\%$ ) rendant le signal géochimique extrêmement faible en XRF pour les autres constituants majeurs, j'ai une fois de plus pu constater combien il était utile de disposer du complément de l'ICP pour obtenir dans ces faciès une information géochimique fiable. Beaucoup des échantillons analysés ont été prélevés sur sondage, et pour un grand nombre d'entre eux, nous



avons directement utilisé les « plugs » prélevés pour mesurer les propriétés pétrophysiques ( $\Phi$ ,  $K$ ) des grès ; lorsque c'était possible, nous avons aussi effectué des coupes serrées (« sections », fig. 4.1) sur des carottes ou des échantillons de surface : ce type de prélèvement a presque toujours fourni des informations capitales pour l'interprétation.

Figure 4.1. Prélèvements : plugs et sections.

### 4.3.1 Le Jurassique Moyen du Yorkshire (U.K.)

Le premier travail systématique a été mené sur le groupe Ravenscar (Jurassique du Yorkshire, UK), formation principalement continentale et analogue aux grès du Brent Group (mer du Nord), qui venait de faire l'objet d'une étude très détaillée par les sédimentologues de l'IFP (Eschard et le groupe HERESIM, 1994). Deux sites distants de quelques kilomètres y avaient été explorés en grand détail, au moyens de sondages très denses réalisés en arrière d'une falaise côtière (fig. 4.2). Ce site se prêtait bien à notre étude exploratoire par la qualité des échantillons, la densité de l'information disponible sur l'architecture des réservoirs, et par la variété des environnements de dépôt : sables de plage, chenaux deltaïques méandriformes ou distributaires, chenaux fluviaux. La disposition des sondages a permis de tester la variabilité verticale et latérale de plusieurs types de réservoirs, en particulier les grands chenaux fluviaux de la formation Scalby et les chenaux deltaïques amalgamés de la Sycharham.

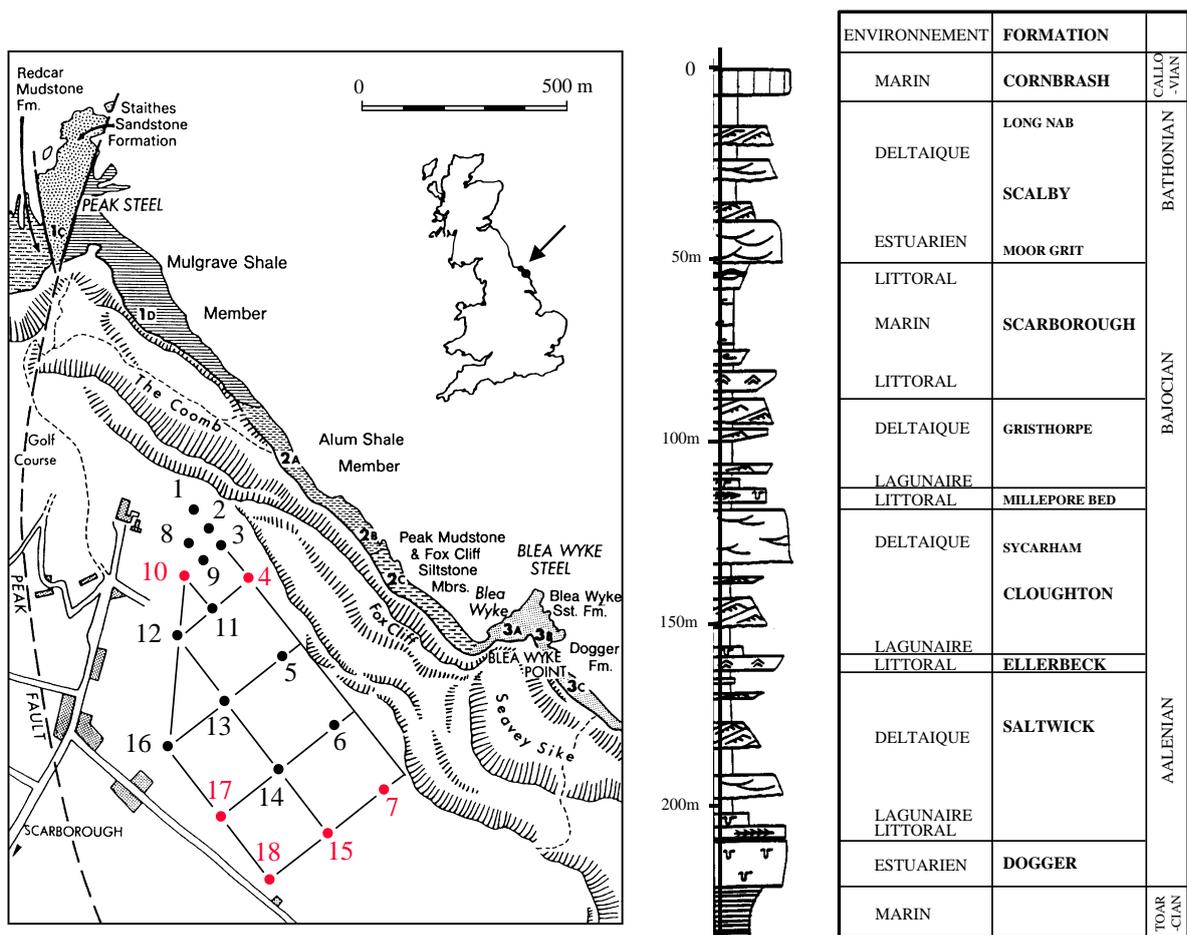


Figure 4.2 Grille de sondages carottés réalisés sur le site de Ravenscar (en rouge ceux étudiés en géochimie) et log simplifié du Ravenscar Group (document IFP).

Les grès du groupe Ravenscar se sont avérés assez pauvres en feldspath et fortement transformés. La série est affectée par une diagenèse précoce à sidérite (Kantorowicz 1990) et une diagenèse plus profonde (surcroissances de quartz, booklets de kaolinite) avec des températures ayant pu atteindre 90°C et une histoire d'enfouissement complexe (Kent 1980). Un épisode d'inversion partielle au Crétacé et le basculement des blocs permet d'imaginer différents scénarii (non exclusifs) de circulation pour expliquer cette diagenèse.

#### 4.3.2 Les grès d'Annot (Alpes)

Ce deuxième exemple est de nature totalement différente. Les grès d'Annot représentent une formation d'âge Eocène-Oligocène, riche en sables, et déposée essentiellement par des courants gravitaires en milieu marin profond. La sédimentation est ici très fortement influencée par la tectonique (Ravenne et al. 1987). On y trouve des turbidites de basse et haute densité, illustrant les archétypes définis par Bouma (1962) et Lowe (1982), mais surtout des corps sableux massifs de grande continuité (Joseph & Ravenne 1998) et des alternances (hétérolithique) interprétées comme

des dépôts de débordement. Outre la possibilité de suivre les variations de composition verticales et latérales des corps sableux, la disposition des affleurements (fig. 4.3) a permis de comparer des sites éloignés de plusieurs dizaines de km.

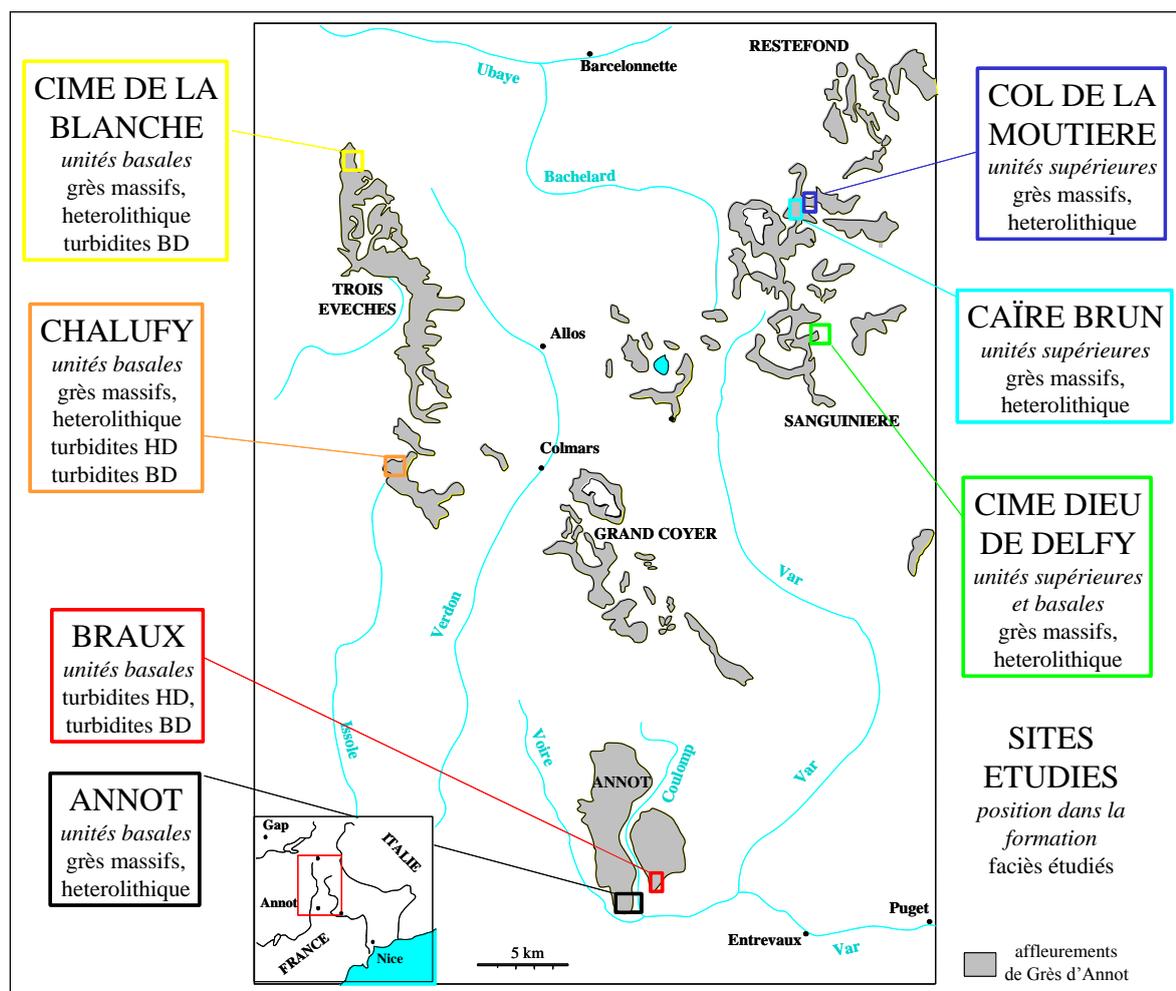


Figure 4.3 Affleurements de grès d'Annot ; la position stratigraphique relative et la nature des faciès examinés est indiquée pour chaque site de prélèvement.

Le matériel détritique dans les grès d'Annot est très riche en feldspath (Jean et al. 1985), très immature, et a subi un enfouissement très modéré. Les transformations diagénétiques y sont faibles : un peu de ciment carbonaté, un peu de kaolinite vermiforme.

### 4.3.3 Autres exemples

Si les deux exemples cités ci-dessus furent explorés en détail, d'autres tentatives tournèrent plus court. Il y eut aussi quelques travaux sur le Jurassique de la Mer du Nord (Brent group), à partir d'échantillons fournis par Total (F. Sommer), puis sur le champ d'Ellon, en appui du travail de L. Hassouta (1999) sur le bilan chimique des réactions d'illitisation.

L'autre chantier important sur lequel j'ai eu l'occasion de mettre en pratique la géochimie est le projet CHLORITE. La chlorite diagénétique forme parfois des chemises (coatings) autour des grains de quartz, préservant ces derniers de la formation de surcroissances, et permet de conserver d'excellentes propriétés pétrophysiques dans des réservoirs profondément enfouis (Ehrenberg 1993). Cependant, les signatures diagraphiques de ces réservoirs sont inhabituelles et difficiles à identifier ; ce problème a suscité un programme (le consortium CHLORITE, IFP) dédié à un inventaire comparatif (minéralogie et diagraphies) de ce type de réservoir. Dans ce programme, la géochimie a été utilisée surtout pour caractériser la minéralogie diagénétique et quantifier son abondance, et pour tester les possibilités d'inversion des diagraphies. Plusieurs gisements de types assez différents ont été examinés. Je mentionnerai surtout ici les séries paléozoïques de la plateforme saharienne, qui se caractérisent par une grande maturité des sédiments, un caractère ferrifère très marqué, et une minéralogie très simplifiée du fait des circulations.

#### **4.3.4 Simulations numériques / le code DIAPHORE**

DIAPHORE est un code de transport réactif développé initialement à l'IFP (Le Gallo et al. 1998). Sous sa version actuelle (Cassou 2003), il permet de prendre en compte (1) le transport advectif, diffusif et dispersif, (2) la spéciation en solution, (3) la cinétique de précipitation-dissolution des minéraux et (4) les effets sur la porosité et la perméabilité. Ce code a été construit pour simuler les transformations subies par une roche perméable (un réservoir) sous l'effet de circulations dont l'utilisateur définit lui-même les modalités (composition du fluide injecté, température, durée). Le domaine réactionnel y est représenté par un maillage (1D, 2D) dans lequel l'utilisateur fixe les conditions initiales (concentrations dans le fluide, volumes et surfaces réactives des minéraux) et suit leur évolution au cours du temps ; différents types de conditions aux limites peuvent être imposées : un flux de fluide, un gradient de P ou T, une pression partielle de gaz.

Dans les réservoirs gréseux du Yorkshire, DIAPHORE a permis de tester divers scénarii de transformation (Maréchal 2000, Garcia et al. 2002), élaborés à partir de l'histoire d'enfouissement et des observations pétrographiques.

Le code DIAPHORE est actuellement implanté à St-Etienne, et son développement se poursuit en collaboration avec l'IFP et le CGS Strasbourg. Depuis 2000, je me suis de plus en plus impliqué dans l'animation de cette collaboration, en testant le code lui-même sur des exemples, ce qui a contribué à révéler certaines limites du logiciel et nécessité des améliorations (en chantier), et en contribuant à la mise en place de nouvelles fonctionnalités, comme la prise en compte des solutions solides (Nourtier 2003).

## 4.4 RESULTATS

Ils sont d'abord relatifs aux types de variabilité chimique dans les grès, à leur interprétation, et à la manière dont on peut les exploiter en gisement (corrélations), en sédimentologie, ou pour caractériser la provenance du sédiment. Dans cette approche, le comportement des constituants inertes est notre source d'information principale. Dans un deuxième volet, on s'intéresse aux migrations des constituants mobiles lors de la diagenèse et à leur modélisation.

### 4.4.1 La variabilité chimique locale (primaire) dans les grès du Yorkshire

De manière assez inattendue, ce sont les variations de composition à très petite échelle (dans les sections) qui fourniront la clef d'interprétation principale.

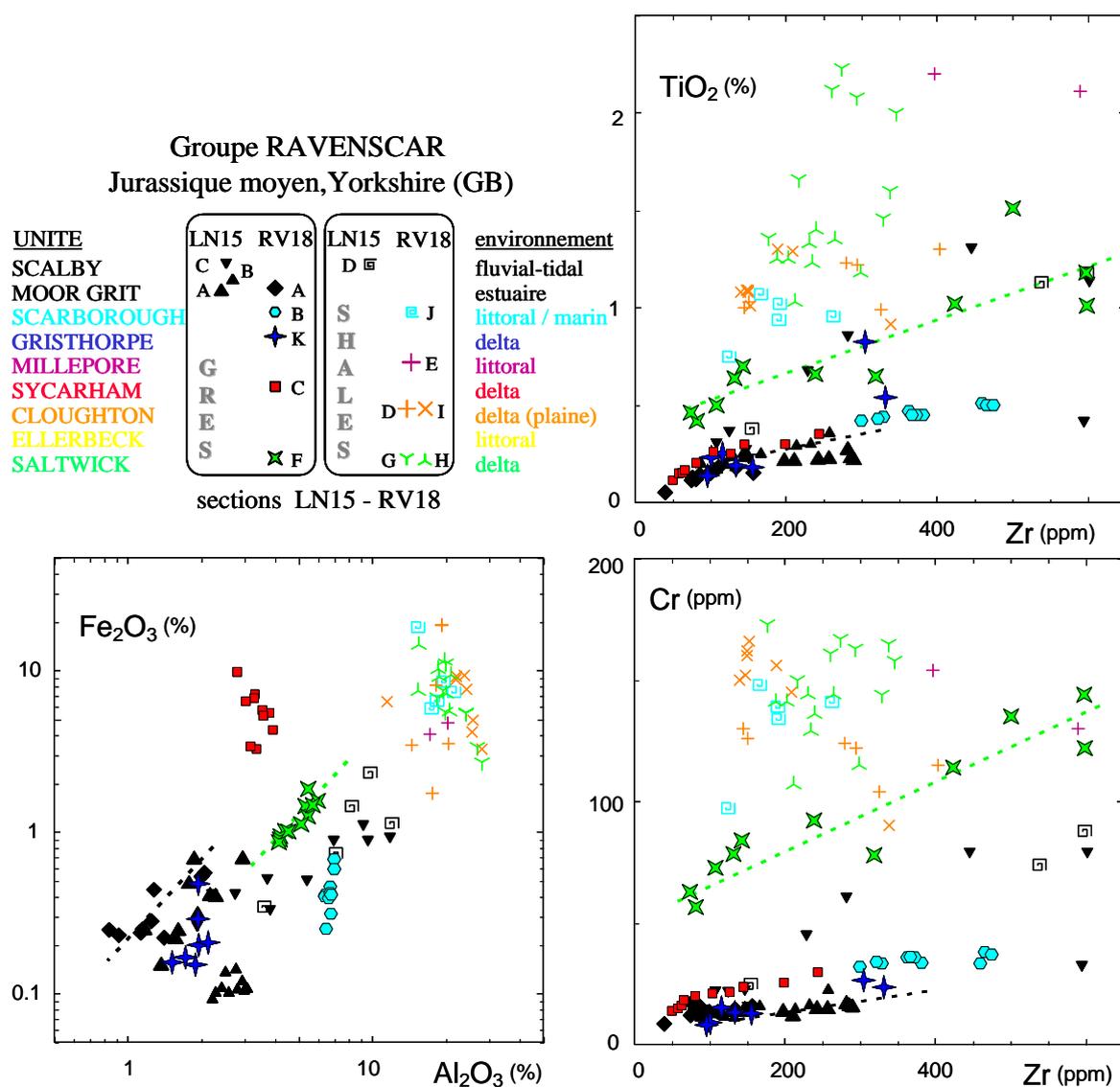


Figure 4.4 Variations chimiques locales dans le Ravenscar group. Chaque symbole correspond à une section de grès (symboles pleins) ou de shales (symboles linéaires).

Le signal géochimique enregistré à cette échelle (quelques dizaines de cm) est très riche ; il peut paraître confus quand on le représente sous forme de logs (composition vs. profondeur), mais il devient plus clair sur les projections purement géochimiques (fig. 4.4), et se résout généralement à des variations linéaires qui représentent des mélanges. Le nombre de pôles de mélange à considérer est variable, typiquement 3 ou 4 suffisent (Maréchal 2000), mais tous n'ont pas la même importance, et ils ne mettent pas en jeu les mêmes constituants chimiques.

Dans les sections de grès du Yorkshire, on observe couramment des variations de teneur en Al et Fe, qui traduisent, respectivement, des variations d'abondance du quartz et du ciment sidéritique. Ces deux composantes du signal géochimique, très banales, n'ont ici qu'un intérêt anecdotique. Les variations de loin les plus spectaculaires (et les plus utiles) portent sur les teneurs en Zr, qui varient facilement d'un ordre de grandeur à l'échelle du centimètre. Ces variations ne font que traduire la distribution hétérogène du zircon, qui se concentre dans des lits très minces, de l'épaisseur de quelques grains ; ce type de distribution est bien connu des pétrographes (Reid & Frostick 1984) et attribué aux effets du tri par entrainement (Slingerland 1984). Ce qui est remarquable, c'est que les variations de teneur en Zr, à l'échelle des bancs, sont corrélées à celles d'autres constituants mineurs ou en traces (typiquement Ti, P, Cr, Ce, Y, Th). La qualité de ces corrélations est encore améliorée lorsque l'on utilise une projection normalisée à l'alumine (par exemple  $Zr^N = 15 Zr/Al_2O_3$ ), qui efface les dispersions mineures liées aux variations d'abondance du quartz ou du ciment (fig. 4.5).

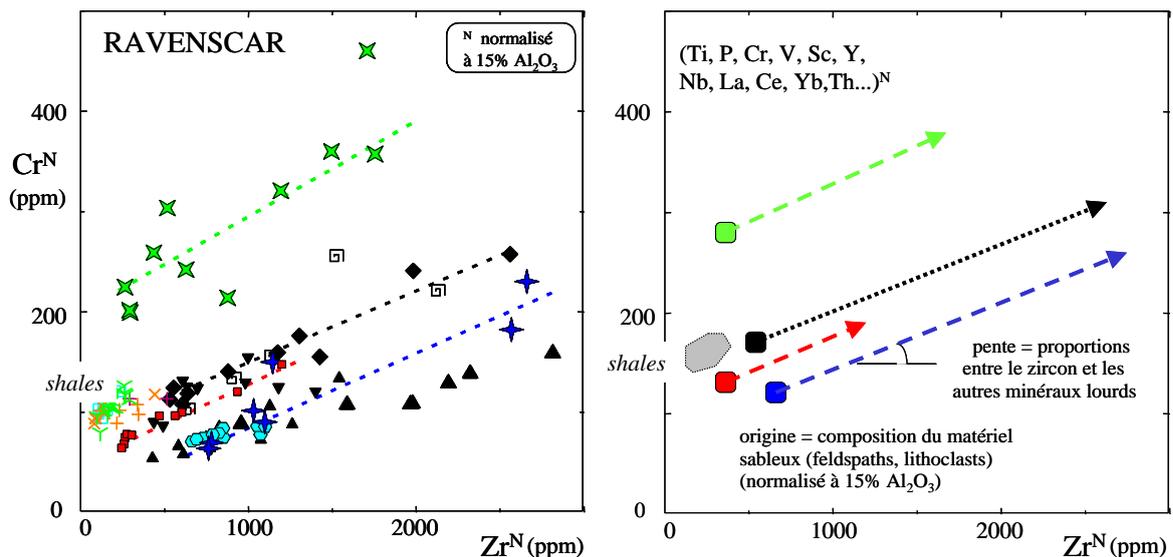


Figure 4.5 Variations chimiques locales normalisées à Al dans les sections de grès du Yorkshire, et leur interprétation (à droite) en termes de mélange binaire entre sable et minéraux lourds. On remarquera que différents bancs se distinguent par la signature chimique de leur pôle « sable », la pente des corrélations étant peu variable.

L'interprétation de ces variations est immédiate : elles traduisent des mélanges binaires, dont un pôle représente le matériel clastique banal (le sable) et l'autre le contenu minéral des lits à minéraux lourds ; ces derniers ne contiennent pas que du zircon, et on y trouvera aussi, selon les cas, des oxydes de Ti, Fe, Cr (ou ce qu'il en reste) de l'apatite (P), des monazites (Ce, Th), dans des proportions assez constantes, comme en atteste la qualité des corrélations sur la fig. 4.5. Point remarquable, la composition des shales est à l'écart des droites de mélange, ce qui signifie que les fines ne constituent pas l'un des pôles du mélange.

La raison pour laquelle on obtient des corrélations d'aussi bonne qualité est assez simple : le tri par entraînement n'est pas un mécanisme de dépôt, c'est un mécanisme de redistribution des particules, dans lequel les grains sont mûs par les forces de cisaillement à l'interface eau-sédiment. Les paramètres physiques qui interviennent sont la vitesse du courant, la rugosité du fond, et la densité, la forme et surtout la taille des particules qui s'y trouvent. Alors que les grosses particules sont facilement entraînées par le courant et vont s'accumuler en aval pour former un banc de sable pauvre en minéraux lourds (pauvre en Zr), les (petits) minéraux lourds se concentrent par différence dans de minces lits résiduels, qui contiendront *in fine* la majorité des zircons, oxydes de Ti, Fe, Cr-spinelles, monazites, etc. Le point essentiel ici est le caractère résiduel de ces concentrations, car le processus ne modifie pas les proportions relatives des minéraux lourds, et confère à ces concentrations résiduelles une composition minérale assez constante, représentative des apports détritiques en période de crue.

L'intérêt de ces variations locales de composition chimique est qu'elles permettent de caractériser séparément les minéraux lourds et la fraction sableuse dans chaque banc, via la pente et l'ordonnée à l'origine des droites de régression (figure 5). Il est intéressant de remarquer sur cet exemple que les pentes des droites de corrélation sont peu variables, ce qui signifie que le cortège de minéraux lourds ne varie pas beaucoup à l'échelle de la formation. Par contre, les ordonnées à l'origine des régressions sont très différentes d'un banc à l'autre. Autre élément important, la loi de mélange établie sur une section reste souvent valide à l'échelle du réservoir (quelques mètres) : on peut donc s'en servir pour corréler des réservoirs entre puits voisins et pour tester leur connectivité (Maréchal et al. 1999). De plus, tant que les constituants utilisés dans ces projections (Al, Zr, Cr...) sont inertes dans la diagenèse, leur distribution survit à la destruction des minéraux porteurs primaires : c'est le cas ici pour les magnétites, fragiles et facilement transformées en oxydes secondaires, mais dont la contribution au signal géochimique (pour Ti, V et Cr) reste très nette.

#### **4.4.2 Styles de variabilité chimique et faciès sédimentaires**

L'exemple du Yorkshire avait ceci de particulier que, comme dans tout système de dépôt proximal, la composition et le mode des grès y étaient très variables d'un réservoir à l'autre ; seuls le signal géochimique relatif aux minéraux lourds et la composition des shales y étaient raisonnablement stables à l'échelle de la formation. La situation est radicalement différente dans un système marin profond, fortement remanié et homogénéisé par les courants gravitaires, comme les grès d'Annot.

La composition modale (et chimique) des sables y est beaucoup plus homogène verticalement et latéralement ; on voit toujours des variations locales de composition chimique, mais leur amplitude est plus modeste et elles peuvent s'interpréter, à l'échelle de la formation, comme des mélanges entre trois poles géochimiques qui représentent, respectivement (1) le matériel argileux, (2) les sables et (3) les minéraux lourds (Garcia et al. 2003) ; sur les projections géochimiques (fig. 4.6), cela donne une distribution assez simple, inscrite dans un triangle.

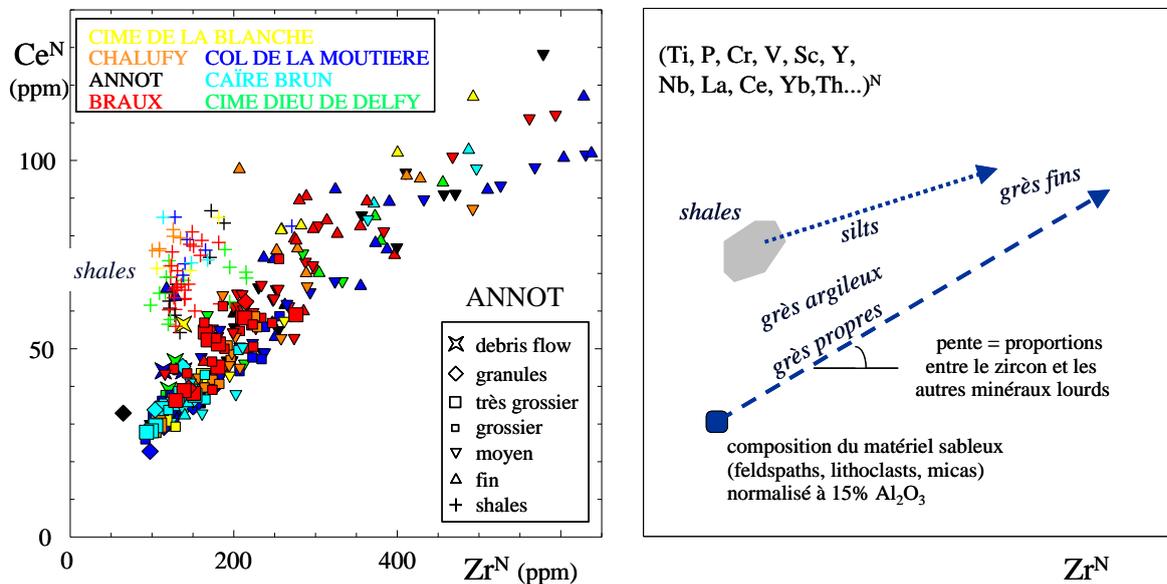


Figure 4.6 Variations chimiques dans les grès d'Annot. Les couleurs sont relatives aux sites de prélèvement (fig. 4.3) et la forme des symboles à la taille du grain. La forte pente de la corrélation  $Zr^N$  vs.  $Ce^N$  résulte de la présence de monazite ( $CePO_4$ ) parmi les minéraux lourds ; elle est caractéristique d'une source riche en granites.

L'homogénéité chimique sans doute exceptionnelle de la formation des grès d'Annot ne permet pas d'utiliser la géochimie pour y effectuer des corrélations, ni de différencier entre eux les divers sous-bassins, mais elle permet de discuter plus facilement qu'ailleurs les effets du tri sédimentaire sur la composition chimique des grès, précisément parce que ces effets n'y sont pas obscurcis par des variations dans l'alimentation détritique. Cette situation très favorable a permis d'avancer deux résultats très prometteurs sur le plan méthodologique (Garcia et al. 2003) :

- on peut en tirer une relation entre la taille du grain et la composition modale (ou chimique) du sable ; c'était l'un des objectifs de l'approche géochimique, et il apparaissait inaccessible pour une formation proximale dont les faciès différaient à la fois par la taille du grain et par l'origine du matériel (Ravenscar) ; cela devient un objectif plus réaliste pour une formation resédimentée : la figure 4.7 (à gauche) illustre la régularité des variations de composition dans les grès d'Annot ;
- les styles de variabilité chimique diffèrent considérablement d'un faciès à l'autre, et on peut les relier au mode de dépôt ; concrètement, lorsque l'on effectue une coupe verticale dans un

banc de grès, on obtient sur les projections géochimiques (figure 4.7, à droite) des tendances de variation très différentes selon que le matériel est déposé à partir d'une suspension (granoclassé) ou qu'il a été remanié par traction (laminations parallèles ou obliques) : dans le premier cas, le trend est dirigé vers la composition des shales (le shale est un des pôles du mélange), alors que dans le second on observe, comme dans le cas des grès du Yorkshire, un mélange entre sable et minéraux lourds ; d'autres faciès présentent une homogénéité chimique remarquable à l'échelle du mètre (grain flows, debris-flows).

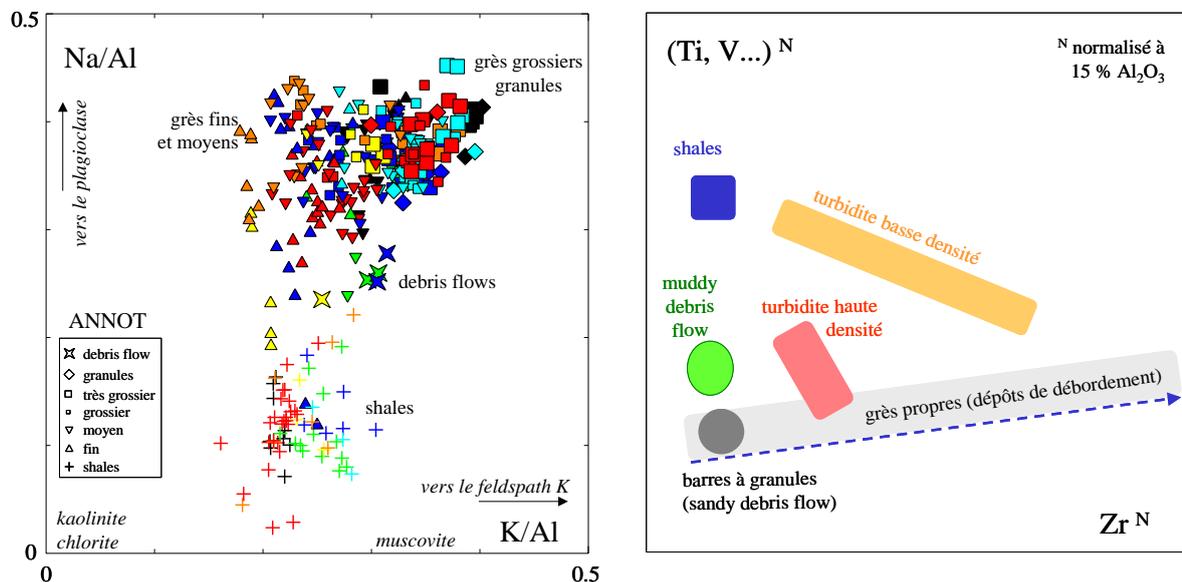


Figure 4.7 Les grès d'Annot : à gauche : relations granulométrie - composition ; à droite : relation entre faciès et type de variabilité chimique dans les sections.

En définitive, l'étude géochimique des sections de grès aura fourni deux résultats essentiels :

- un lien fort avec la sédimentologie, en mettant en relation le type de variabilité chimique avec les structures (granoclassements, laminations) permettant de discriminer les faciès ;
- une méthode pour identifier les composantes du signal géochimique, et leur signification : selon le faciès, et le mécanisme de tri qui y domine, ce signal impliquera différents pôles de composition chimique (fig. 4.7), et devra être interprété de manière différente.

Cette approche est particulièrement utile dans les grès transformés par la diagenèse, car le signal géochimique est souvent plus robuste que la minéralogie initiale. Reste à définir la manière dont il convient d'acquérir ce signal à l'échelle de la formation, et ce que l'on peut espérer en tirer.

#### 4.4.3 Acquisition et exploitation du signal géochimique

Pour aborder un exemple a priori inconnu, il faut évidemment identifier une à une, et au moindre coût, les différentes composantes du signal géochimique. Au vu de ce qui précède, voici ce que pourrait être une stratégie d'échantillonnage géochimique :

- prélever des sections dans les réservoirs correspondant aux grès les plus propres : cette étape sert à évaluer la signature chimique des minéraux lourds et à recenser les constituants dont la distribution n'est pas affectée par la diagenèse (les éléments inertes) ;
- échantillonner les shales : cette composante du signal géochimique ne doit pas être oubliée car certains faciès gréseux contiennent une fraction argileuse primaire ;
- analyser les réservoirs potentiels avec une maille assez lâche (2/3 échantillons par mètre) ;
- traiter le signal géochimique brut en filtrant la contribution des minéraux lourds sur la base des covariations entre Zr et les autres éléments ; ce traitement rend les logs géochimiques plus lisibles et facilite les corrélations entre puits.

Pour exploiter la variabilité chimique ainsi collectée, il faut se restreindre :

- (1) à quelques constituants dont la distribution fossilise les hétérogénéités au moment du dépôt et perdure en dépit de la diagenèse ; il est hors de question d'utiliser de cette manière des constituants chimiques qui entrent dans la composition des ciments (Ca, Fe, Mn, parfois Y, REE) ;
- (2) à l'étude de faciès dans lesquels l'hétérogénéité primaire résulte du tri par entraînement. Ces faciès permettent d'isoler la signature des minéraux lourds dans le signal géochimique, et cette signature fournit en retour une indication sur la provenance du sédiment : les pentes des droites de corrélation  $Zr^N$  versus  $X^N$  (figure 4.5) dépendent des proportions relatives des divers minéraux lourds, et comparer différents cortèges de minéraux lourds (issus de sources différentes), revient en définitive à comparer ces pentes (figure 4.8).

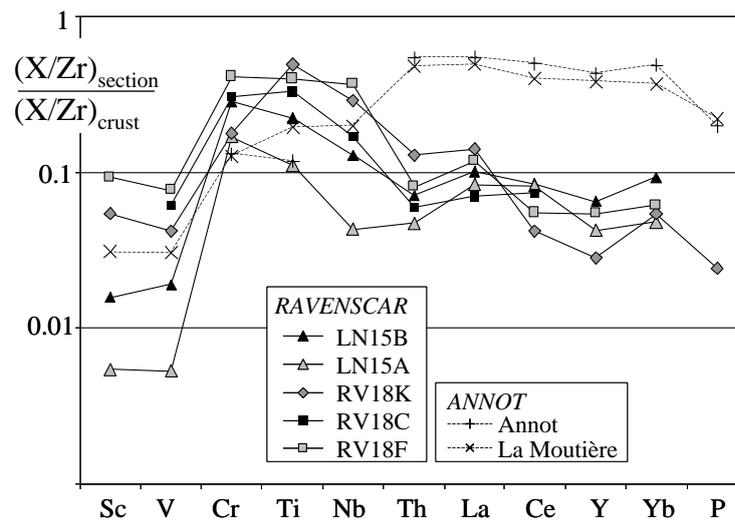


Figure 4.8 Signatures chimiques comparées des minéraux lourds dans les sections de grès du Yorkshire et d'Annot. Les pentes  $(X/Zr)$  des droites de régression sont normalisées à la composition moyenne de la croûte (Condie 1993). Les apports granitiques dans les grès d'Annot nourrissent le cortège de minéraux lourds en apatite et en monazite, induisant des enrichissements relatifs en P, Y, Yb, Th, La, Ce.

#### 4.4.4 Fractionnement chimiques dans les séries silico-clastiques

Les éléments nouveaux apportés par l'étude détaillée des grès permettent de revisiter maintenant, avec un peu de recul, certains aspects plus généraux de la géochimie des séries silico-clastiques. Lorsque je travaillais sur les séries sédimentaires paléozoïques en contexte périgranitique, j'avais eu affaire à des formations détritiques constituées d'alternances shales-grès, qui appartenaient à deux types contrastés (Garcia et al. 1991) : des séries immatures, dans lesquels les grès étaient plutôt des grauweekes, et des séries très matures, dans lesquels les termes gréseux étaient plutôt des quartzites. Une observation qui m'avait frappé alors était le fait que les shales associés aux grauweekes sont toujours moins alumineux (vers 18 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que ceux qui accompagnent les quartzites (parfois > 25 %), et j'en avais retiré l'idée qu'il devait exister une complémentarité chimique entre grès et shales appartenant à une même formation. Dans le langage de la géochimie, cela signifiait que shales et grès étaient cogénétiques (produits à partir d'une même source) et que leur compositions respectives résultaient d'un phénomène de différenciation, qui pouvait être plus ou moins poussé selon la maturité des sédiments. Bien entendu, il y avait là une analogie très forte avec la différenciation des systèmes magmatiques, qui donnait envie d'explorer, à l'échelle d'une formation (du bassin), les lois géochimiques qui pouvaient gouverner la différenciation des séries silico-clastiques.

Un facteur essentiel dans cette différenciation est le devenir de l'alumine portée par le feldspath : si celui-ci survit à l'altération de surface, cette alumine va en grande partie dans des sables (arkosiques) ; s'il est détruit, les sables sont plus siliceux et les argiles produites par la destruction du feldspath rejoignent la fraction fine, qui devient plus abondante et plus riche en Al. Un autre ingrédient important de cette différenciation est le comportement contrasté de Ti et Zr qui tendent à se concentrer, respectivement, dans les shales et dans les grès, et dont le rapport varie dans une gamme d'autant plus large que la série est plus mature (Garcia et al. 1991).

En passant à l'étude plus directe des séries silico-clastiques, j'ai pu disposer d'exemples étudiés de manière plus complète, et y retrouver le contraste de comportement géochimique entre les séries matures et immatures (fig. 4.9a, b). Mais ces nouveaux exemples ont montré que les phénomènes de différenciation chimique locaux étaient eux aussi très importants, et que ma perception de la complémentarité chimique entre shales et grès (Garcia et al. 1994) était beaucoup trop binaire. Dans les ensembles détritiques pour lesquels l'empilement sédimentaire permet d'analyser divers faciès et une grande partie du spectre granulométrique, il est clair que le matériel gréseux fin n'a pas une composition intermédiaire entre celle des sables grossiers et celle des shales : il est toujours plus riche en Zr (en moyenne) que les autres fractions (fig. 4.9a).

Le principe de l'équivalence hydraulique (Rubey 1933) fournit une explication qualitative de ce comportement : les zircons sont trop denses pour aller facilement dans les fractions fines, et en général trop petits pour être déposés avec les fractions grossières, que celles-ci soient feldspathiques ou non.



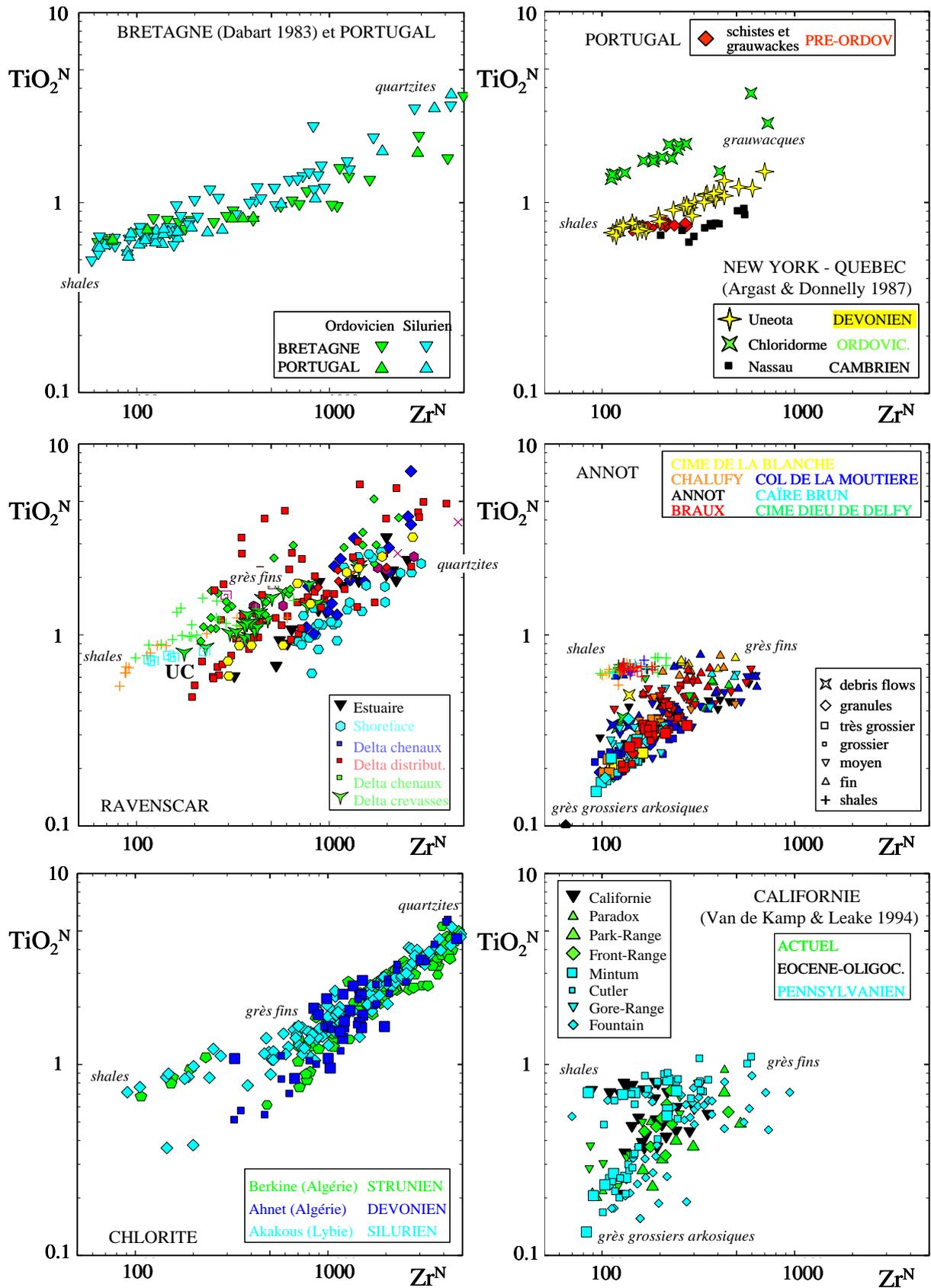


Figure 4.9b Distribution de Ti et Zr dans des ensembles silico-clastiques matures (à gauche) et immatures (à droite).  $N$ teneurs normalisées à 15%  $Al_2O_3$ .

Il en résulte que les fractions intermédiaires (grès fins et moyens) ont des signatures géochimiques fortement affectés par leur charge en minéraux lourds (zircon, spinelles, oxydes Fe-Ti, monazite, apatite) et constituent pour nombre de constituants mineurs ou en traces (Ti, P, Cr, Sc, V, Y, Nb, Zr, REE, Th) un réservoir géochimique à ne pas négliger. Les faciès sédimentaires concernés par cet enrichissement relatif en minéraux lourds sont surtout les turbidites distales, les faciès de plage (shoreface) et les dépôts de débordement. Pour autant que je puisse en juger d'après les exemples étudiés jusqu'ici, les minéraux lourds qui se concentrent dans les fractions intermédiaires sont à peu près les mêmes que ceux qui se concentrent dans le tri par entrainement (ils sont très denses, et surtout de petite taille) ; on peut donc apprécier leurs caractéristiques chimiques en analysant la variabilité chimique locale dans les grès propres. Zircon et oxydes de Ti sont toujours présents et l'enrichissement relatif en Zr, Ti (Nb) est systématique (fig. 4.9b). Une source granitique fournira typiquement de l'apatite (P, Y) et de la monazite (LREE, Th) si les granites sont alumineux ; une source basique délivrera typiquement des spinelles et des oxydes de Fe (Cr, Sc, V) ; au contraire, une source volcanique acide délivrera éventuellement des lithoclastes riches en REE, Th, mais peu de minéraux lourds porteurs de ces constituants.

L'importance de ces « petits » minéraux lourds dans la signature géochimique du matériel gréseux fin, et donc dans le budget géochimique global de la sédimentation détritique, ne remet pas en cause l'idée d'une complémentarité chimique entre les différents faciès issus d'une même source, ni l'espoir que l'on puisse en tirer parti pour établir des relations entre la composition moyenne de la source, celle des divers types de sédiments qui en sont issus, et leurs abondances relatives. Mais il faudrait pour ce faire considérer au moins trois pôles de composition chimique (shale, grès fin, grès grossier) et relier d'une part leurs abondances relatives et leurs localisations au modèle (sédimentologique) de bassin, et d'autre part leurs compositions chimiques à la nature et au degré de maturité de la source.

NB : Les caractéristiques chimiques particulières des fractions intermédiaires pourraient être utilisées dans la caractérisation diagraphique des réservoirs, pour peu que l'on dispose d'un outil capable d'évaluer la teneur en Zr (ou Hf) du sédiment, en plus de l'argilosité (gamma) ; comme les outils d'analyse intègrent en général une épaisseur importante de sédiment, on pourrait distinguer un « vrai » grès fin d'une combinaison grès grossier-shale, et passer à une représentation à « trois pôles » de l'empilement sédimentaire.

Une autre application assez tentante serait d'utiliser la teneur en Zr des shales pour localiser les surfaces d'inondation maximale, dont on sait qu'elles jouent un rôle crucial dans l'interprétation séquentielle (Guillocheau 1995) ; en effet, la composition des shales est d'autant plus appauvrie en Zr que le matériel est plus fin et un shale contenant une fraction très faible de matériel silteux se distingue immédiatement par une remontée des teneurs en Zr (fig. 4.9a) : bref, ce paramètre est plus sensible à la granulométrie du shale que la teneur en Al (ou K). Il peut être également sensible au degré de maturité du système.

#### 4.4.5 Effets des circulations et simulation des transformations diagenétiques

L'un des objectifs de l'étude géochimique à Ravenscar était de faire l'inventaire des compositions minéralogiques à travers les différents réservoirs. La géochimie des éléments majeurs fournit un bon outil pour établir cet inventaire (fig. 4.10) et permet de distinguer facilement plusieurs types d'associations minérales : la paragenèse la plus complète contient deux feldspaths, de la kaolinite et des micas ; mais une grande partie des grès contient de l'albite sans feldspath potassique, ce qui est inhabituel et suggère une albitisation ; inversement, certains réservoirs ne contiennent pas du tout de kaolinite, ce qui suggère qu'ils sont restés à l'écart des circulations.

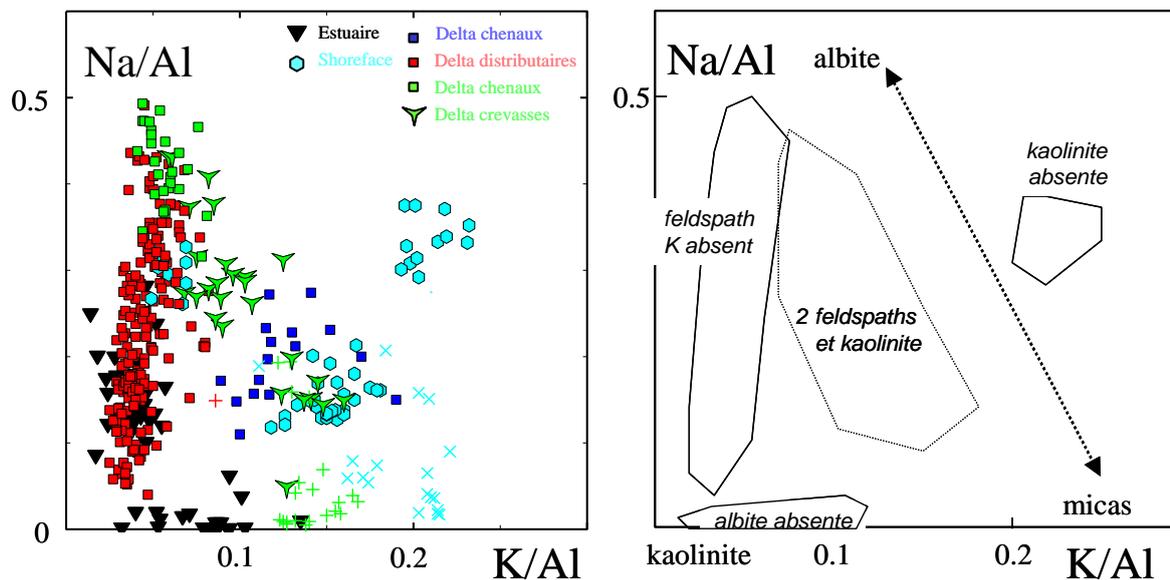


Figure 4.10 Variations minéralogiques dans les réservoirs du Yorkshire, par faciès.

Le contenu minéral des réservoirs varie beaucoup, mais la part des variations primaires (héritées) et secondaires reste difficile à préciser. En fait, la géochimie des traces inertes fournit un critère pour tester la continuité latérale des réservoirs et nous apprend que le matériel détritique initial était diversifié. Sur une vingtaine de réservoirs, une douzaine ont un équivalent dans un sondage voisin, dont on puisse être raisonnablement certain que le matériel détritique initial était le même. Mais, dans la plupart des cas, ces réservoirs ne montrent pas de variation latérale de minéralogie, à deux ou trois exceptions près. Bref, même dans cet exemple très favorable du fait de la densité des puits, il est très rare de pouvoir attribuer sans risque des variations de composition aux seuls effets de la diagenèse. On devra souvent se contenter d'arguments indirects pour justifier l'idée que certaines compositions ne peuvent pas être primaires (par exemple les faciès gréseux dépourvus de feldspath K) et représentent des roches transformées par des fluides.

La difficulté qu'il peut y avoir à reconstituer la minéralogie des réservoirs avant diagenèse ne rend pas pour autant inutile le recours à la modélisation géochimique. Pour simuler une transformation diagénétique, on devra bien sûr introduire des conditions initiales et aux limites en partie arbitraires, comme la composition minérale initiale ou celle du fluide qui y circule, mais l'intérêt de la modélisation ne réside pas dans le fait d'ajuster une minéralogie calculée aux observations. Il se situe plutôt dans la compréhension du mécanisme réactionnel, de sa sensibilité aux divers paramètres et aux échelles de temps et d'espace considérées. J'en prends ici deux exemples, tirés, avec des modifications, du travail de B. Maréchal (2000).

Le premier simule les effets, sur un réservoir gréseux modèle 1D de 12 km, d'une recharge par une eau météorique, légèrement acide et hors d'équilibre avec la minéralogie initiale ; il correspond à l'un des scénarii possibles pour rendre compte de la kaolinisation. La fig. 4.11 montre l'évolution des proportions minérales et de la composition de l'eau, latéralement et au cours du temps.

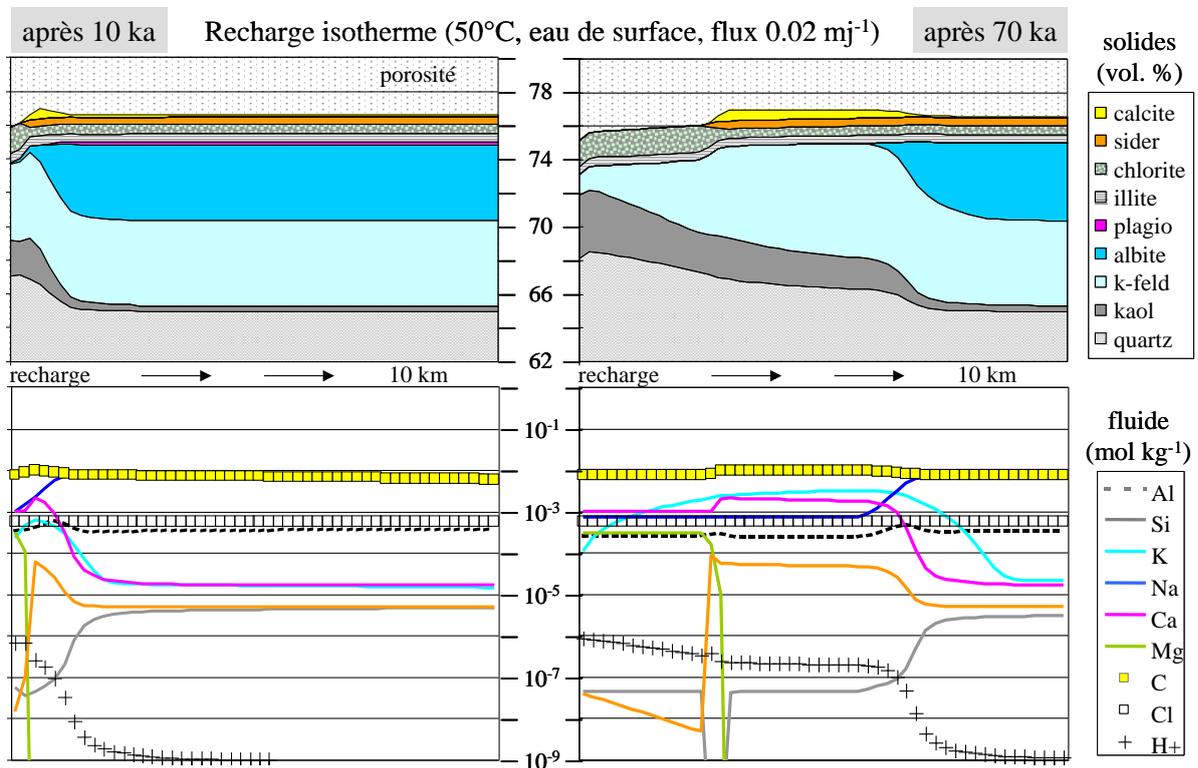


Figure 4.11 Simulation de la recharge météorique d'un réservoir gréseux (rav31C).

Il est possible de faire varier beaucoup de paramètres dans ce type de simulation, mais sans pour autant remettre en cause deux résultats essentiels :

- il est pratiquement impossible de produire par ce mécanisme des roches à albite mais dépourvues de feldspath potassique, à moins que le matériel initial ne contienne pas de feldspath potassique ;

- le domaine réactionnel s'organise en zones séparées par des limites (relativement) nettes, ce qui traduit le fait que la composition du fluide évolue près de l'équilibre chimique local avec les minéraux sur l'essentiel du domaine réactionnel, et que les réactions chimiques tendent à se concentrer dans des domaines étroits (des fronts) ; la conséquence est que si on fore deux puits distants de quelques km dans un réservoir transformé de cette manière, les variations de composition latérales risquent d'être soit brutales, soit inexistantes.

Le deuxième exemple simule une configuration géologique de blocs basculés, dans laquelle une recharge des aquifères force le fluide interstitiel à migrer vers la profondeur, le long d'un gradient de température croissant (ici de 50 à 100°C sur 12 km). L'eau injectée possède la salinité d'une eau de bassin naturelle, mais est équilibrée au préalable avec la minéralogie de l'aquifère à la T d'injection (fig. 4.12).

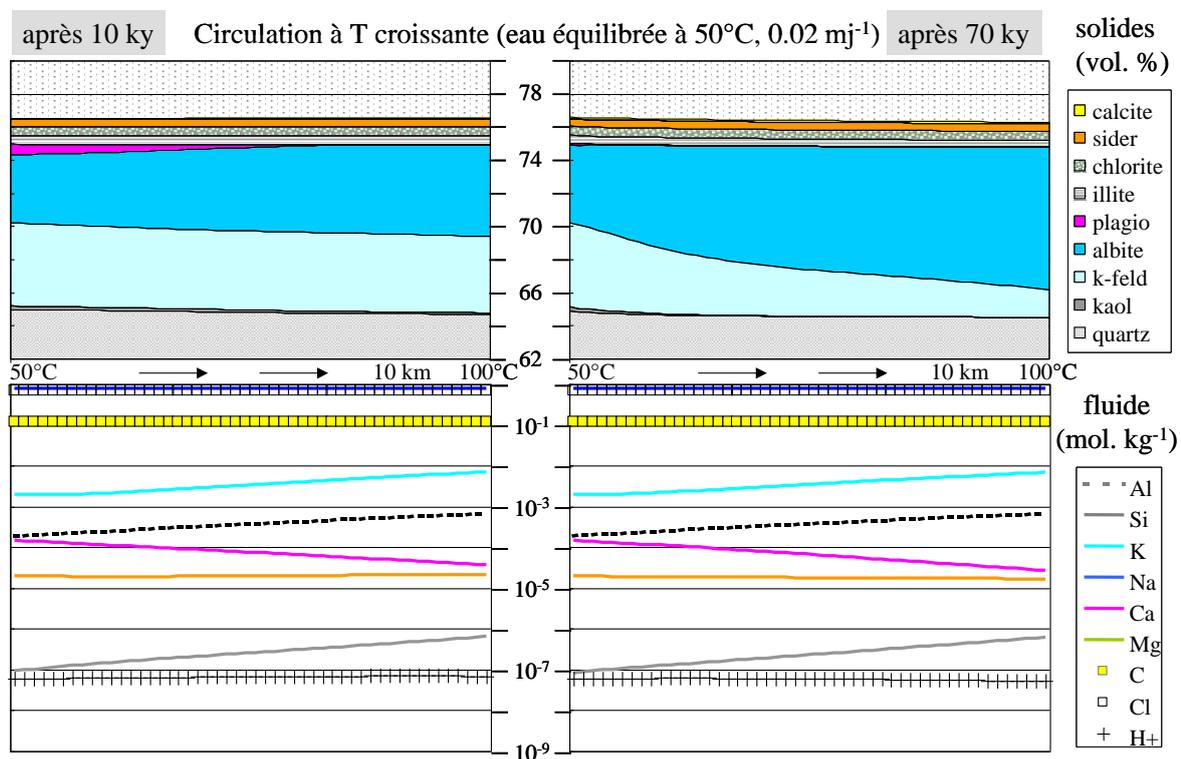


Figure 4.12 Simulation d'une migration du fluide à T croissante (rav23C).

La composition du fluide adopte rapidement un profil stationnaire, proche de l'équilibre chimique local avec la roche, mais à T variable. Le rapport K/Na du fluide augmente vers l'aval pour maintenir l'équilibre avec deux feldspaths, ce qui provoque une albitisation très progressive du feldspath potassique, qui peut devenir complète si une quantité de liquide suffisante circule.

On retrouve à travers ces deux exemples les deux dynamiques d'interaction fluide-roche déjà évoquées à propos des systèmes hydrothermaux (chap. 1.4.3), et la structure très différente du domaine réactionnel qui en résulte. Il est assez paradoxal que ces dynamiques, qui sont pour une large part contrôlées pas des équilibres, puissent être approchées par un modèle numérique basé sur une vision cinétique des réactions fluide-minéraux ; en fait, les échelles de temps et d'espace sont ici très importantes en comparaison des vitesses de circulation, et des durées (distances) nécessaires aux fluides pour approcher l'équilibre chimique local : il en résulte des dynamiques dans lesquelles la cinétique joue un rôle très limité (même si elle permet de faire le calcul).

Au total, pour ce type de problème, la modélisation aura permis de réfuter certaines hypothèses, par exemple à Ravenscar l'idée qu'albitisation et kaolinisation résultaient du même phénomène, et apporté une compréhension des dynamiques réactionnelles, pour divers scénarii raisonnables de circulations. Il n'est toujours pas question d'utiliser ici la modélisation pour résoudre un problème inverse, mais on peut sans doute aller un peu plus loin dans l'utilisation de ces codes géochimiques en explorant de manière plus systématique, au moyen de simulations, le champ des compositions minéralogiques (chimiques) accessibles par transformation diagénétique d'une composition initiale donnée (fig. 4.13).

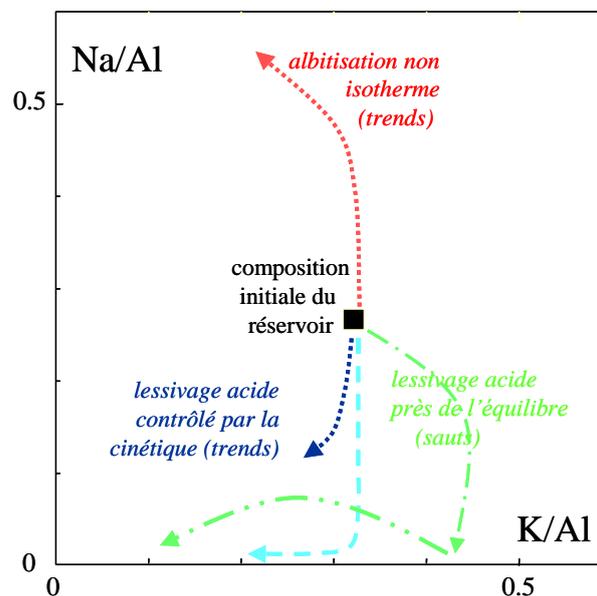


Figure 4.13 Variations de composition engendrées dans un réservoir par différents scénarii de circulation (Garcia et al. 2002). Les trends sont obtenus en transformant les proportions minérales (issues des simulations) en proportions atomiques. Certains domaines de composition ne peuvent jamais être atteints, et certaines dynamiques réactionnelles rendent très improbables l'apparition de compositions intermédiaires.

## 4.5 PROJETS

Les enjeux dans le domaine pétrolier ont évolué ; les préoccupations environnementales y ont acquis un poids important, et drainent un gros effort de recherche vers le problème des gaz acides et de leur séquestration dans le sous-sol ; parallèlement, le domaine d'exploration s'approfondit. Les travaux en cours, et les projets que je souhaiterais voir se développer dans ce domaine s'articulent toujours autour des deux thèmes majeurs que sont la modélisation géochimique et l'exploration de la variabilité chimique dans les sédiments silico-clastiques.

### 4.5.1 La séquestration minérale du C : développements de DIAPHORE

La séquestration des gaz à effets de serre apparaît depuis quelques années comme un antidote possible au réchauffement climatique. Les problèmes techniques posés par la réinjection de ces gaz dans le sous-sol sont multiples, mais dans la mesure où l'expérimentation et la modélisation géochimique sont susceptibles d'apporter une réponse à certains d'entre eux (Gunter et al. 1997), ce domaine constitue un champ d'application tout naturel pour le développement de DIAPHORE. La situation envisagée pour la séquestration du CO<sub>2</sub> est celle d'un aquifère profond ou d'un gisement en fin d'exploitation, présentant des propriétés pétrophysiques adéquates pour l'injection, et une minéralogie apte à promouvoir sur le long terme (dizaines de ka) un piégeage minéral du CO<sub>2</sub> dissous. Ce contexte est celui d'une série détritique, avec des grès perméables contenant des silicates calciques et/ou ferromagnésiens (plagioclase, biotite, chlorite, glauconite) capables de se dissoudre au contact d'une eau riche en CO<sub>2</sub>, et de fournir les cations (Ca, Fe, Mg) permettant de piéger C à long terme sous forme de carbonates. On s'intéresse aux conséquences de l'injection du CO<sub>2</sub> dans un tel système, à une échelle de temps qui englobe la période d'injection (années), puis celle durant laquelle un volume important de CO<sub>2</sub> gazeux peut rester piégé sous la couverture de l'aquifère avant de passer en solution, et où subsiste donc un risque de fuite vers la surface. Le problème nécessite de prendre en compte l'état initial de l'aquifère et de sa couverture, et les effets de nombreux processus mécaniques (déformations, fracturation), hydrodynamiques (déplacements du fluide interstitiel et du gaz, rôle de l'hydrodynamisme naturel) et chimiques (réactions gaz-eau-minéraux). Les mécanismes en jeu sont trop nombreux pour qu'une modélisation prédictive, tenant compte de tous les couplages possibles, soit à notre portée. Dans un projet soumis à l'ADEME (2002, repris en 2003), nous avons proposé de choisir une classe particulière de phénomènes, à savoir les réactions eau-minéraux, pour lesquels on peut développer une modélisation prédictive avec DIAPHORE, et d'examiner comment ils peuvent (ou non) modifier l'état du réservoir ; sont particulièrement visées les réactions de précipitation-dissolution des carbonates, et leur couplage avec l'hydrodynamisme.

Les réactions chimiques gaz-eau-minéraux (ajouter l'huile dans un gisement épuisé) sont de deux ordres : (1) la dissolution du gaz dans l'eau, qui génère une eau acide et (2) les réactions eau-minéraux. Le premier processus peut être assez rapide, mais il est gouverné par la diffusion et donc limité au voisinage immédiat de la surface de contact eau-gaz. Les réactions eau-minéraux sont gouvernées par la chimie du fluide, les paramètres de texture et d'hydrodynamisme locaux, et les cinétiques des réactions de dissolution-précipitation. De manière générale, une eau de formation proche de l'équilibre avec  $\text{CO}_2$  gaz à la pression de confinement de l'aquifère sera acide et hors d'équilibre avec tout assemblage minéralogique susceptible de constituer un tampon de  $P_{\text{CO}_2}$ , par exemple l'assemblage *quartz-kaolinite-K-feldspath-annite-sidérite* pour un système ferrofère. Il en résulte que de tels assemblages doivent, sur le long terme (dizaines de ka), imposer une  $P_{\text{CO}_2}$  plus faible que celle du fluide chargé en  $\text{CO}_2$  dissous et donc capturer le  $\text{CO}_2$  excédentaire sous forme de carbonates. Mais les réactions de séquestration de C, qui nécessitent la dissolution des silicates, ont des cinétiques lentes, et ne sont pas les premières à se produire lorsque l'on met en contact une eau acide avec un tel assemblage minéralogique. Le chemin réactionnel, que l'on peut simuler assez facilement en système fermé (fig. 4.14), comporte en général une étape préalable (quelques semaines à quelques années) au cours de laquelle certains carbonates présents dans les roches sont dissous avant d'être précipités.

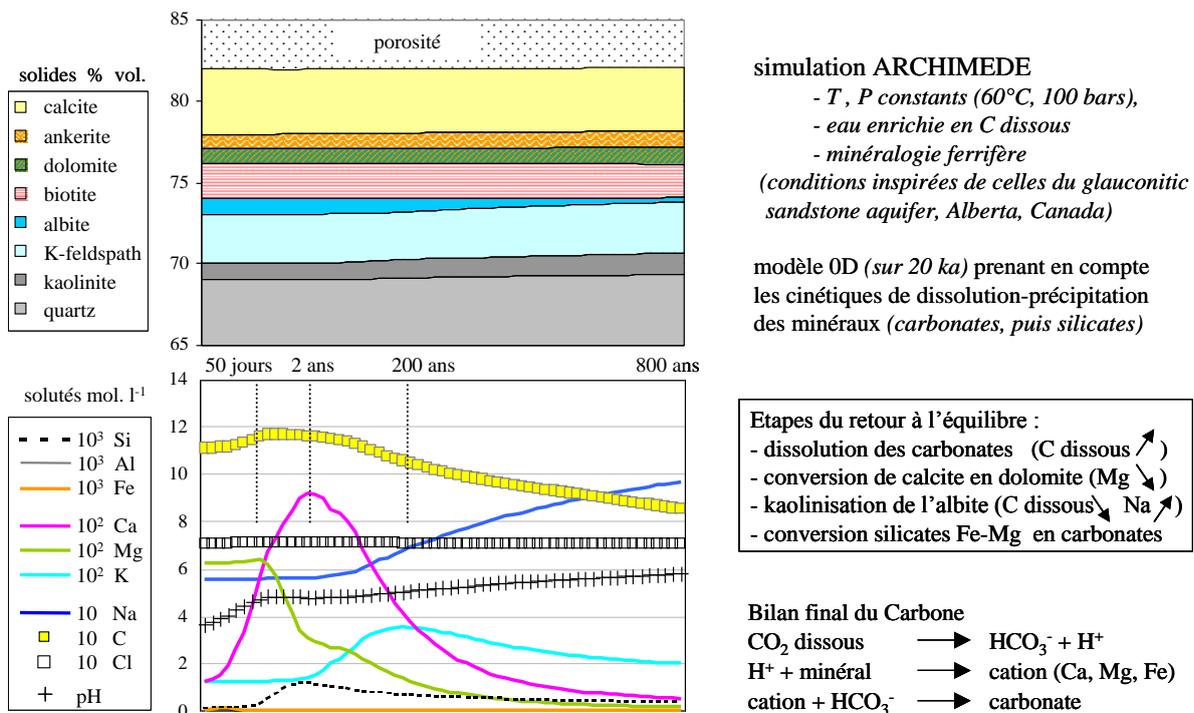


Figure 4.14 Simulation du rééquilibrage en système fermé entre une eau enrichie en  $\text{CO}_2$  dissous et les minéraux d'un aquifère silico-clastique modèle (DIAPHORE 0D).

Cette étape de dissolution, à court ou moyen terme, représente un risque pour la poursuite de l'injection, si un ciment carbonaté contribue à la cohésion du réservoir, ou pour la sûreté du piégeage si le carbonate est un constituant important des fractures de la couverture. Les situations qui présentent un risque réel ne sont pas celles où le fluide est immobile, car dans ce cas les dissolutions restent limitées en volume (fig. 4.14) et ne se propagent pas dans l'espace. Les situations à risque sont celles où la phase aqueuse est à la fois acide et mobile : le déplacement du fluide entraîne vers l'aval les cations fournis par la dissolution des carbonates, puis des silicates, et les réactions de cimentation favorables à la cohésion du réservoir comme à la cicatrisation des fractures se trouvent repoussées à l'aval du système, alors que dans les parties amont, on observe plutôt des dissolutions (fig. 4.15).

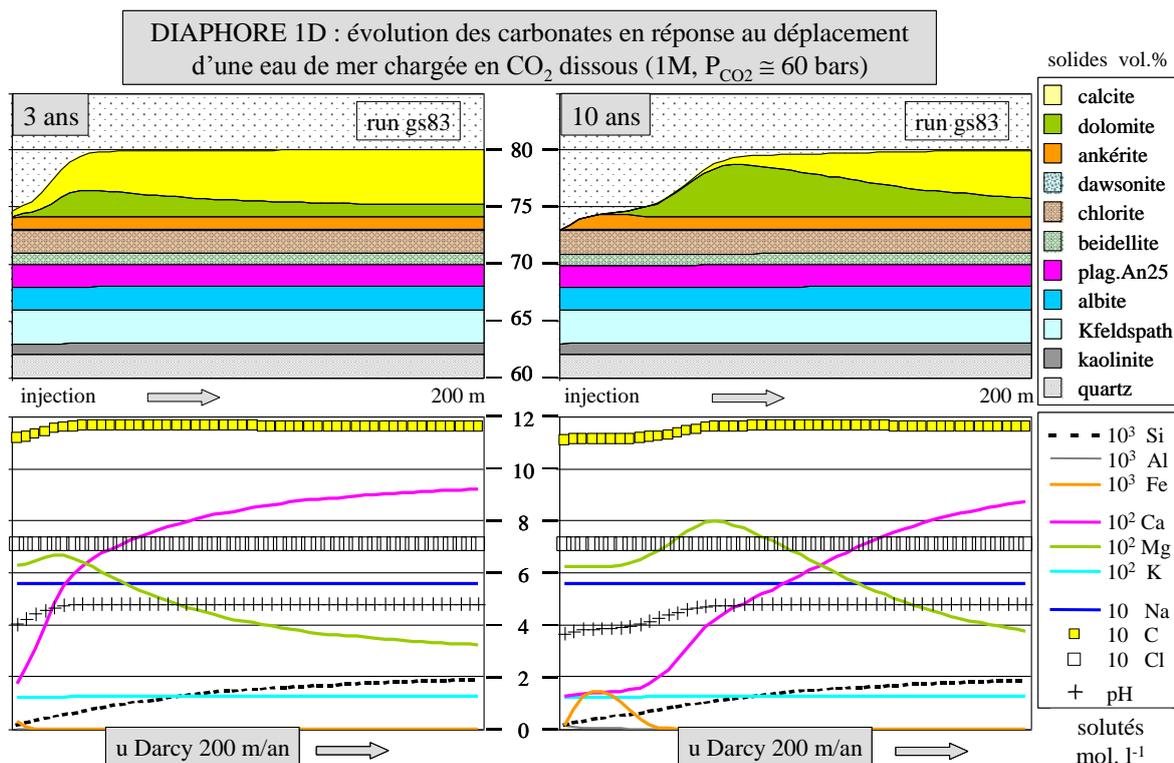


Figure 4.15 Simulation des réactions entre une eau de mer enrichie en CO<sub>2</sub> dissous, déplacée à vitesse constante dans l'aquifère et les carbonates (DIAPHORE 1D). La calcite est dissoute à l'amont du système mais elle peut y être remplacée en partie par un carbonate ferromagnésien si le fluide déplacé contient déjà une charge en Mg.

L'étude préliminaire menée à l'aide de DIAPHORE fait apparaître que la zone amont du système sera probablement le siège de précipitation de carbonates ferro-magnésiens en remplacement partiel de la calcite, et conduit à proposer de nouveaux développements du code :

- une meilleure description de la nucléation hétérogène, la manière dont sont définies les surfaces initiales disponibles pour la précipitation étant un point faible du code actuel ;
- la prise en compte des solutions solides en 1D ou 2D.

Ces enrichissements de DIAPHORE sont amorcés (thèse J. Corvisier) en collaboration avec l'IFP, et constituent notre contribution à une proposition de recherche soumise au Fonds de Soutien aux Hydrocarbures pour 2004, dans un programme où sont également abordés :

- l' étude expérimentale de la dissolution des carbonates sous forte  $P_{CO_2}$  ;
- des études expérimentales de dissolution-précipitation (plug flow et sous contrainte) ;
- un suivi tomographique des expériences et la modélisation des réactions ;
- le couplage entre dissolution du gaz et déplacements en milieu triphasique (huile-gaz-eau).

Si le développement de DIAPHORE apparaît aujourd'hui très lié aux problèmes de séquestration des gaz acides, ce n'est pas la seule raison pour investir dans la démarche de la modélisation. Une partie de l'activité actuelle du laboratoire a déjà évolué vers des problématiques relevant du génie des procédés qui comportent une composante expérimentale importante sur des systèmes fluide-minéraux (procédés de lixiviation, altération des matrices cimentaires...) Dans ce contexte, nous commençons à explorer l'usage de la modélisation géochimique dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

#### **4.5.2 Connexions sédimentologie-géochimie : le programme ESF Euromargins**

Il reste sans doute beaucoup à faire dans le domaine de la géochimie sédimentaire, et en particulier dans son articulation avec la sédimentologie. Les tentatives effectuées jusqu'ici à Annot ou dans le Yorkshire ont surtout fourni des résultats tangibles à l'échelle du banc (ou du réservoir), et montré que l'on pouvait associer à certains faciès un type (un style) de variabilité géochimique. Cette démarche peut être étendue à d'autres types de dépôts et à d'autres échelles d'observation, et on aurait envie d'examiner, par exemple :

- à quoi peut ressembler la variabilité chimique (s'il y en a une) dans un sable éolien ;
- si certains faciès présentent des variations latérales de composition systématiques (dans les grès d'Annot, on ne pouvait en déceler aucune) ;
- les relations chimiques entre remplissage des chenaux et levées ;
- comment la position dans l'architecture séquentielle influe sur la composition des grès : y a-t-il une contrepartie chimique de la progradation / rétrogradation ?

Ces questions ne peuvent être abordées que par l'examen d'exemples actuels ou récents, dans un cadre intégrant à la fois une bonne description en termes de stratigraphie séquentielle et des études minéralogiques / géochimiques assez denses pour balayer différents faciès, différentes positions dans l'architecture, et différentes échelles d'observation. Le programme ESF Euromargins fournit peut-être (il démarre à peine) une opportunité pour avancer dans cette direction.

Le projet lui-même (ESF Eurocores 01-LEC-EMA10F) porte sur des sédiments marins profonds en contexte de marge passive, la cible principale étant la sédimentation Tertiaire de la zone Feroe-Shetlands. L'hypothèse de travail est que dans un tel contexte, où les réservoirs sont interprétés comme des faciès de bas niveau marin (lobes, chenaux / levées), l'architecture et la composition de l'empilement sédimentaire peuvent être assez étroitement liées aux variations du niveau marin pour être prédictibles et permettre de reconstruire jusqu'à l'évolution diagénétique des réservoirs. Dans ce projet, l'analyse séquentielle doit être confrontée à la pétrographie (contenu, histoire diagénétique, texture et qualité des réservoirs) et à la géochimie (provenance, relations faciès-composition) ainsi qu'à la modélisation des transformations diagénétiques. Une attention toute particulière devrait y être accordée aux effets des variations du niveau marin sur la composition primaire des sables, à travers le rapport entre l'alimentation intra- et extrabassinale : la présence de carbonates, de glauconie, de mudclasts, formés sur la plateforme et facilement repris en période de chute du niveau marin, est perçue comme un facteur important de l'évolution diagénétique des réservoirs. Un autre sujet sur lequel la géochimie a sans doute des éléments à apporter à l'analyse séquentielle devrait être l'identification des surfaces d'inondation maximale (niveaux condensés) et celle des faciès de bas niveau marin situés à l'écart des éventails sableux.

## REFERENCES

- ALLEGRE C.J. & MINSTER J.F., 1978. Quantitative models of trace element behaviour in magmatic processes. *Earth & Planet. Sci. Letters*, 38, 1-25.
- AUTRAN A., FONTEILLES M. & GUITARD G., 1970. Relations entre les intrusions de ganoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional considérées principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées orientales. *Bull. Soc. Géol. Fra.*, 4, 673-731.
- BATHIA M.R. & CROOK K.A.W., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 92, 181-193.
- BEA F., FERSHTATER G. & CORRETGE G., 1992. The geochemistry of phosphorus in granite rocks and the effect of aluminium. *Lithos*, 29, 43-56.
- BEA F., PEREIRA M.D., CORRETGE L.G. & FERSHTATER G.B., 1994. Differentiation of strongly peraluminous, perphosphorous granites : the Pedrobernardo pluton, central Spain. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2609-2627.
- BELL K., 1998. Radiogenic isotope constraints in relationships between carbonatites and associated silicate rocks—a brief review, *J. Petrol.*, 39, 1987-1996.
- BLATT H., 1985. Provenance studies and mudstones. *J. Sed. Petrol.*, 55, 69-75.
- BOUFTOUHA Y., 2000. Pétrologie, géochimie et métallogénie des skarns de la Kabylie de Collo (NE Algérie). Thèse Université de Constantine, 257 p.
- BOUMA A.H., 1962. Sedimentology of some flysch deposits : a graphic approach to facies interpretation. Elsevier, Amsterdam, 168 p.
- CASSOU C., 2000. Modélisation numérique des interactions eau/roche : optimisation du code DIAPHORE et application à la diagenèse minérale des grès réservoirs. *Thèse IFP-ENSAM Bordeaux*, 170 p.
- CHAPPELL B.W., WHITE A.J.R. & WYBORN D., 1987. The importance of residual source material (restite) in granite petrogenesis. *J. Petrol.*, 28, 1111-1138.
- CHAROY & NORONHA, 1996. multistage growth of a Rare-Element, volatile-rich microgranite at Argemela (Portugal). *J. Petrol.*, 37, 73-94.
- CLAVIERES V., 1990. Muscovitisation et feldspathisation hydrothermale dans le massif granitique de Millas (Pyrénées Orientales). Géométrie, géochimie, modélisation. Thèse Doct. Univ. Paris VI, 199 p.
- COCHERIE A., 1986. Systematic use of trace element distribution patterns in log-log diagrams for plutonic suites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2517-2522.
- COELHO J.M.D., 1990. Os skarns cálcicos, pós-magmáticos, mineralizados em scheelite do Distrito Mineiro de Covas, V.N. de Cerveira (Norte de Portugal). Thèse, Univ. de Porto, 345 p, 2 vol.
- COELHO J., GARCIA D. & FONTEILLES M., 1985. Les skarns a scheelite de Covas (Minho, Nord Portugal) : pétrographie et minéralogie des paragenèses primaires. *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 71, 123-138.
- COELHO J., PERRIN M. & GARCIA D., 1988. The geological setting of the tungsten skarn ore from Covas – V.N. de Cerveira (NW Portugal). *Pub. Mus. Lab. Mineral. Geol. Fac. Ciências do Porto*, XCVI, 4<sup>a</sup> serie, 42 p.
- CONDIE K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust : contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, 104, 1-37.
- CULLERS R.L., 1994. The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian-Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediments in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4955-4972.

- CULLERS R.L., 1995. The controls on the major- and trace element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountain region, Colorado, U.S.A. *Chem. Geol.*, 123, 107-131.
- DENIEL C., VIDAL P., FERNANDEZ A., LE FORT P. & PEUCAT J.J., 1987. Isotopic study of the Manaslu granite (Himalaya, Nepal): inferences on the age and source of the Himalayan leucogranites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 78-92.
- DERRE C. & LECOLLE, 1987. Contrôles structuraux de la mise en place des granites et des minéralisations de la zone de Fundão-Escarigo (Beira Baixa, Portugal). *Mem. Mus. Lab. Mineral. Geol. Fac. Ciências do Porto*, 1, 1-19.
- DERRE C., LECOLLE M., MAUREL-PALACIN D., NORONHA F. & ROGER G., 1987. Granite evolution and Sn-W vein mineralisation in the N. of Portugal. *Chron. Rech. Min.*, 487, 63-74.
- DICKINSON W.R., 1985. Interpreting provenance relations from detrital modes of sandstones. In : Zuffa G.G., ed., *Provenance of arenites*, 333-361.
- EHRENBERG S.N., 1993. Preservation of anomalously high porosity in deeply buried sandstones by grain-coating chlorite : examples from the Norwegian continental shelf. *AAPG Bull.*, 77, 1260-1286.
- ESCHARD R. & HERESIM group, 1994. High resolution sequence stratigraphy and reservoir characterisation from outcrops, cores and logs, Cleveland basin, U.K. Field guide, *AAPG Hedberg Conference*, sept. 1994, Yorkshire, U.K., 72 p.
- EVANS O.C. & HANSON G.N., 1993. Accessory-mineral fractionation of rare-earth element (REE) abundances in granitoid rocks. *Chem. Geol.*, 110, 69-93.
- EUGSTER H.P. & GUNTER W.D., 1981. The compositions of supercritical metamorphic solutions. *Bull. Minéral.*, 104, 817-826.
- FLOYD P.A. & LEVERIDGE B.E., 1987. Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall : framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *J. Geol. Soc. London*, 144, 531-542.
- FLOYD P.A. & WINCHESTER J.A., 1975. Type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth & Planet. Sci. Letters*, 27, 211-218.
- FONTEILLES M., 1976. Essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origine métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly (Pyrénées orientales). Thèse d'Etat, Univ. de Paris VI, 685 p.
- FONTEILLES M., 1978. Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Minéral.*, 101, 166-194.
- FONTEILLES M. & PASCAL M-L., 1985. La feldspathisation comme signature d'une origine magmatique des fluides hydrothermaux. *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 300, série II, 1003-1006.
- FONTEILLES M. & GARCIA D., 1985. Le grenat mixte grossulaire-almandin (spessartine) comme indicateur d'une source magmatique proche dans les gîtes de skarns à tungstène. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 300, II, 807-810.
- FOURCADE S. & ALLEGRE, 1981. Trace element behavior in granite genesis: a case-study. The calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex (Pyrénées, France). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 177-195.
- FRALICK P.W. & KRONBERG B.I., 1997. Geochemical discrimination of clastic sedimentary rock sources. *Sedimentary Geology*, 113, 111-124.
- FRANCE-LANORD C., SHEPPARD S.M.F. & LE FORT P., 1988. Hydrogen and oxygen isotope variations in the High Himalayan peraluminous Manaslu leucogranite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 513-526.
- FRANTZ J.D. & WEISBROD A., 1974. Infiltration metasomatism in the system  $K_2O$ - $SiO_2$ - $Al_2O_3$ - $H_2O$ - $HCl$ . In « *Geochemical transports and kinetics* », A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder & R.A. Yund eds., Carnegie Inst. pub. 634, 261-271.
- GARCIA D., 1985. Le pipe bréchique à W-Sn de Cumieira (Vila Real, Nord Portugal). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 71, 139-150.

- GARCIA D. & FONTEILLES M., 1985. Evolution du chimisme des biotites et des muscovites dans une série de granitoïdes (Nord Portugal) ; implications pétrologiques et métallogéniques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 301, II, 819-822.
- GARCIA D., 1987a. Behaviour of Fe, Mn and Mg during the differentiation of granites and W, Sn bearing hydrothermal activity in the Vila Real area (Northern Portugal). *Bull. Minéral.*, 613-622.
- GARCIA D., 1987b. Altérations hydrothermales et gîtes arséniés de cobalt du district de Bou-Azzer (Anti-Atlas). *Notes Serv. Geol. Maroc*, 43, 327-337.
- GARCIA D. & OUIN M.C., 1987. Différenciation magmatique dans une série de granitoïdes à deux micas (Vila Real, Nord Portugal). *Mem. Mus. Lab. Mineral. Geol. Fac. Ciências do Porto*, 1, 85-89.
- GARCIA D., 1988. Importance de la fraction cumulative dans les granitoïdes produits par cristallisation fractionnée ; exemple des granites de la région de Vila Real (Nord Portugal). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 307, II, 1879-1885.
- GARCIA D. & VILLELA de MATOS A., 1988. Diversité des sources des fluides et des métaux dans les gîtes à W-Sn : exemple des greisens à Vila Real, Nord Portugal. In « *Gisements métallifères dans leur contexte géologique: conditions de formation des minéralisations à Sn-W* », doc. BRGM 158, vol.I : 59-77.
- GARCIA D., GUY B. & FONTEILLES M., 1990a. Formulation géochimique du bilan de matière et rapport eau/roche lié à la progression d'un front dans le modèle de la chromatographie. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 310, II, 1227-1232.
- GARCIA D., DERRE C., FONTEILLES M., LECOLLE M. & CLAVIERES V., 1990b. Contrasting granite differentiations, phosphorous solubility and the genesis of some rare metal granites (Ta-Nb-Sn-Li) from Central and Northern Portugal. VIII° *Semana de Geoquímica*, Lisbonne.
- GARCIA D., COELHO J. & PERRIN M., 1991. Fractionation between TiO<sub>2</sub> and Zr as a measure of sorting within shale and sandstone series (northern Portugal). *Eur. J. Min.*, 3, 401-414.
- GARCIA D., MOUTTE J. & VITEL G., 1993. Importance et nature de l'héritage métasédimentaire dans les granites alumineux : exemples contrastés du Nord du Portugal et du Velay Central. Séance spéc. *Soc. Géol. de France*, Clermont-Ferrand, sept. 1993.
- GARCIA D., FONTEILLES M. & MOUTTE J., 1994. Sedimentary fractionations between Al, Ti and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *Jour. Geol.*, 102, 411-422.
- GARCIA D., PASCAL, M.L. & ROUX J., 1996. Hydrothermal replacement of feldspars in igneous enclaves of the Velay granite and the genesis of myrmekites. *Eur. J. Min.*, 8, 703-717.
- GARCIA D., VITEL G. & MOUTTE J., 1999. Secondary origin of K-rich leucosomes and feldspathisation of peraluminous migmatites (Velay, Massif Central, France). In "*The Origin of Granites and Related Rocks*", IVth Hutton Symposium, Clermont-Ferrand, doc. BRGM 290, abstract p. 51.
- GARCIA D. & MARECHAL B., 2000. Géochimie des réservoirs. Synthèse des observations et méthodologie de caractérisation. Rapport annuel, convention IFP-ARMINES, 32 p.
- GARCIA D., MARECHAL B. & BROSSE E., 2002. Geochemical evaluation and computer simulation of diagenetic changes in the Ravenscar Group sandstones (middle Jurassic, Yorkshire, UK). 18° *IMA conference*, Edinburgh.
- GARCIA D., JOSEPH P., MARECHAL B. & MOUTTE J., 2003. Patterns of geochemical variability in relation to turbidite facies in the Grès d'Annot Formation. In « *Deep-water Sedimentation in the Alpine Basin of SE France : New Perspectives on the Grès d'Annot and related systems* », P. Joseph & S. Lomas, eds. *J. Geol. Soc.*, spec. public. 221, 349-365.

- GRANT J.A., 1986. The Isocon diagram – A simple solution to Gresen's equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.*, 81, 1976-1982.
- GRESENS R.L., 1967. Composition-volume relationships of metasomatism. *Chem. Geol.*, 2, 47-65.
- GUILLOCHEAU F., 1995. Nature, rank and origin of phanerozoic sedimentary cycles, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 320, série IIa, 1141-1157.
- GUNTER W.D., WIWCHAR B. & PERKINS E.H., 1997. Aquifer disposal of CO<sub>2</sub>-rich greenhouse gases : extension of the time scale of experiment for CO<sub>2</sub>-sequestering reactions by geochemical modelling. *Mineralogy and Petrology*, 59, 121-140.
- GUY B., 1979. Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne. Thèse docteur-ingénieur, Ecole des Mines de Paris, 238 p.
- GUY B., 1988. Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées Orientales, France) et à la théorie de la zonation métasomatique. Thèse d'Etat, Univ. de Paris VI, 182 p., 2 annexes.
- GUY B., 1993. Mathematical revision of Korzhinskii's theory of infiltration metasomatic zoning. *Eur. J. Min.*, 35, 317-339.
- GUY B., SHEPPARD S.M.F., FOULLAC A.M., LE GUYADER R., TOULHOAT P & FONTEILLES M., 1988. Geochemical and isotope (H, C, O, S) studies of barren and tungsten-bearing skarns of the French Pyrénées. In "*Mineral Deposits within the European Community*", J. Boissonnas & P. Omenetto eds., Springer Verlag, 53-75.
- HANSON G.N., 1978. The application of trace elements to the petrogenesis of igneous rocks of granitic composition. *Earth & Planet. Sci. Letters*, 38, 26-43.
- HARKER A., 1970. Igneous rock series and mixed igneous rocks. *J. Geol.*, 8, 389-399.
- HASSOUTA L., 1999. La comparaison de grès cimentés et de grès non cimentés par la calcite du groupe du Brent (zone d'Alwyn, Mer du Nord). Une clé pour l'établissement de bilans de matière et la compréhension des processus de formation du quartz et des argiles. Thèse Univ. Sc. & Techn. Lille, 167 p.
- HELAL B., 1992. Granitoïdes, granites à métaux rares et hydrothermalisme associé : géologie, minéralogie et géochimie de plusieurs suites tardi-hercyniennes (Nord Portugal). Thèse de Docteur des Ecoles des Mines de Paris et Saint-Etienne, 507 p.
- HELGESON H.C., 1971. Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 421-469.
- HOFMANN A., 1972. Chromatographic theory of infiltration metasomatism and its application to feldspars. *Amer. J. Sci.*, 272, 69-80.
- HOSKIN P.W.O., KINNY P.D., WYBORN D. & CHAPPELL B.W., 2000. Identifying accessory mineral saturation during differentiation in granitoid magmas : an integrated approach. *J. Petrol.*, 41, 1365-1396.
- HYUN-KU RHEE, ARIS R. and AMUNDSON N.R., 1970. On the theory of multicomponent chromatography. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A, 267, 419-455.
- INGER S. & HARRIS N., 1993. Geochemical constraints on leucogranite magmatism in the Langtang Valley, Nepal Himalaya. *J. Petrol.*, 34, 345-368.
- JEAN S., KERCKHOVE C., PERRIAUX J., & RAVENNE C., 1985. Un modèle Paléogène de bassin à turbidites : les Grès d'Annot du NW du Massif de l'Argentera-Mercantour. *Géol. Alpine.*, 61, 115-143.
- JOSEPH P., RAVENNE C., 1998. 3D turbiditic reservoir models in the Annot sandstone outcrops (Southern Alps, France). Field trip guide book. IFP report 45017, 20 p.
- KANTOROWICZ J.D., 1990. Lateral and vertical variations in pedogenesis and other early diagenetic phenomena, Middle Jurassic Ravenscar Group, Yorkshire. *Proc. York. Geol. Soc.*, 48, 61-74.
- KAIRO S., SUTTNER, L.J. & DUTTA P.K., 1993. Variability in sandstone composition as a function of depositional environment in coarse-grained delta systems. In "*Processes Controlling the Composition of Clastic Sediments: Boulder, Colorado*", Johnsson M.J. and Basu A. eds., Geol. Soc. Amer. Sp. Paper 284, 263-283.

- KENT P.E., 1980. Subsidence and uplift in East Yorkshire and Lincolnshire : a double inversion. *Proc. York. Geol. Soc.*, 42, 505-524.
- KNAPP R.B., 1989. Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1955-1964.
- KORZHINSKII D.S., 1970. Theory of metamorphic zoning. Clarendon press, Oxford, 162 p.
- KRAMM U., KOGARKO L.N., KONONOVA V.A. & VARTIAINEN H., 1993. The Kola Alkaline Province of the CIS and Finland : Precise Rb-Sr ages define 380-360 Ma age range for all magmatism. *Lithos*, 30, 33-44.
- KRASNOVA N.I. & KOPYLOVA L.N., 1988. The geological basis for mineral technological mapping at the Kovdor ore deposit. *Int. Geol. Rev.*, 30, 307-319.
- LANGMUIR C.H., 1989. Geochemical consequences of *in situ* crystallisation. *Nature*, 340, 199-205.
- LEE M.J., 2002. Minéralogie, pétrographie et géochimie de l'association phoscorites-carbonatites dans le complexe alcalin de Sokli, Finlande. Thèse EMSE-UJM, 97 p.
- LEE M.J., GARCIA D., MOUTTE J., WILLIAMS C.T. & WALL F., 2003. Carbonatites and phoscorites from the Sokli Complex, Finland. In « *Palaeozoic phoscorites and carbonatites of the Kola Peninsula, Russia : mineralogy, geochemistry and origin* ». F. Wall & A.N. Zaitsev eds., Mineral. Mag., sous presse.
- LE GALLO Y., BILDSTEIN O. & BROSSE E., 1998. Coupled reaction-flow modelling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity and mineral compositions. *J. Hydrology*, 209, 366-388.
- LETERRIER J., 1972. Etude pétrographique et géochimique du massif de Quérigut (Ariège). Thèse d'Etat, Univ. Nancy, 292 p.
- LICHTNER P.C., 1985. Continuum model for simultaneous chemical reactions and mass transport in hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 779-800.
- LICHTNER P.C., 1993. Scaling properties of time-space kinetic mass transport equations and the local equilibrium limit. *Amer. J. Sci.*, 293, 257-296.
- LINN A.M., DE PAOLO D.J. & INGERSOLL R.V., 1992. Nd-Sr isotopic, geochemical, and petrographic stratigraphy and paleotectonic analysis : Mesozoic Great Valley forearc sedimentary rocks of California. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 104, 1264-1279.
- LONDON D. , 1992. Phosphorus in S-Type magmas: the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content of feldspar from peraluminous granites, pegmatites et rhyolites. *Amer. Min.*, 77, 126-145.
- LOWE D.R., 1982. Sediments gravity flow : II. Depositional models with special reference to the deposits of high-density turbidity currents. *J. Sed. Petrol.*, 52, 279-297.
- MACLEAN W.H., 1990. Mass change calculations in altered rock series. *Mineral. Deposita*, 25, 44-49.
- MCCARTHY T.S. & HASTY R.A., 1976. Trace element distribution patterns and their relationship to the crystallization of granitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1351-1358.
- MARECHAL B., 2000. Caractérisation et interprétation de la variabilité chimique et minéralogique des réservoirs gréseux. Implications pour la modélisation numérique de la diagénèse minérale des grès du Ravenscar Group (Yorkshire, UK). Thèse EMSE-UJM, Saint-Etienne, 272 p.
- MARECHAL B., GARCIA D. & BROSSE E., 1999. Geochemical variability induced by entrainment sorting : a new correlation tool in channel sandstones. *A.A.P.G. meeting*, San Antonio, Texas, abstract A88.
- MILLIKEN K.L., MACK L.E. & LAND L.S., 1994. Elemental mobility in sandstones during burial: whole-rock chemical and isotopic data, Frio Formation, South Texas. *J. Sed. Petrol.*, 64, 788-796.
- MITTFEHLDT D.W. & MILLER C.F., 1983. Geochemistry of the Sweetwater Wash Pluton, California : implications for "anomalous" trace element behaviour during differentiation of felsic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 109-124.

- MOINE B., GAVOILLE B. & THIEBAUT J., 1982. Géochimie des transformations métasomatiques à l'origine du gisement de talc et chlorite de Trimouns (Luzenac, Aïège, France). I.- Mobilité des éléments et zonalités. *Bull. Minéral.*, 105, 62-75.
- MONTEL J. M., 1986. Experimental determination of the solubility of Ce monazite in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O melts at 800°C, 2kbar, under H<sub>2</sub>O-saturated conditions. *Geology*, 14, 659-662.
- MONTEL J.M., 1993. A model for monazite/melt equilibrium and application to the generation of granitic magmas. *Chem. Geol.*, 110, 127-146.
- MORTON A. and HURST A., 1995. Correlation of sandstones using heavy minerals : an example from the Staffjord Formation of the Snorre Field, northern North Sea. In "Non-biostratigraphical methods of dating and correlation", Dunay R.E & Hailwood E.A. (eds.), Geological Society Special Publication 89, 3-32.
- NEIVA A.M.R., 1973. Geochemistry of the granites and their minerals from the central area of northern Portugal. *Mem. e Not., Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra*, 76, 1-43.
- NEIVA A.M.R., 1981. Geochemistry of hybrid granitoid rocks and of their biotites from central northern Portugal and their petrogenesis. *Lithos*, 14, 149-163.
- NORTON D. & KNIGHT J., 1977. Transport phenomena in hydrothermal systems: cooling plutons. *Amer. J. Sci.*, 277, 937-981.
- ORVILLE P.M., 1963. Alkali ion exchange between vapor and feldspar phases. *Amer. J. Sci.*, 261, 201-237.
- ORVILLE P.M., 1972. Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution : results at 700°C and 2000 bars in the presence of quartz. *Amer. J. Sci.*, 272, 234-272.
- PASCAL M.L., 1979. Les albitites du massif de l'Agly. Thèse docteur-ingénieur, Ecole des Mines de Paris, 157 p.
- PASCAL M.L. & ANDERSON G.M., 1989. Speciation of Al, Si, and K in supercritical solutions : Experimental study and interpretation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1843-1855.
- PEARCE J.A. & CANN J.R., 1973. Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth & Planet. Sci. Letters*, 19, 290-300.
- PEARCE T.J. & JARVIS I., 1995. High-resolution chemostratigraphy of Quaternary distal turbidites : a case study of new methods for the analysis and correlation of barren sequences. In "Non-biostratigraphical methods of dating and correlation", Dunay R.E & Hailwood E.A. (eds.), Geological Society Special Publication n°89, 107-143.
- PEREIRA E.S., 1987. Estudo geológico-estrutural da região de Celorico de Basto e sua interpretação geodinâmica. Thèse, Univ. Lisbonne, 274 p.
- PETTIJOHN F.J., POTTER P.E. & SIEVER R., 1972. Sand and sandstones. Springer Verlag, 618 p.
- PHILLIPS E.R., 1974. Myrmekite : one hundred year later. *Lithos*, 7, 181-194.
- POLI G. & TOMASINI S., 1991. A geochemical approach to the evolution of granitic plutons. *Chem. Geol.*, 92, 87-105.
- POTDEVIN J.L. & MARQUER D., 1987. Méthodes de quantification des transferts de matière par les fluides dans les roches métamorphiques déformées. *Geodinamica Acta (Paris)*, 1, 193-206.
- POTDEVIN J.L. & HASSOUTA L., 1997. Bilan de matière des processus d'illitisation et de surcroissance de quartz dans un réservoir pétrolier du champ d'Ellon (zone d'Alwyn, mer du Nord). *Bull. Soc. Géol. Fra.*, 168, 219-229.
- POTTER P.E., 1977. Petrology and chemistry of modern big river sands. *J. Geol.*, 86, 423-449.
- PRESTON J., HARTLEY A., HOLE M., BUCK S., BOND J., MANGE M. & STILL J., 1998. Integrated whole-rock trace element geochemistry and heavy mineral chemistry

- studies: aids to the correlation of continental red-bed reservoirs in the Beryl Field, UK North Sea. *Petroleum Geoscience*, 4, 7-16.
- PUYAU V., 1987. Pétrographie et géochimie des aplopegmatites hercyniennes de Vila Real (Nord Portugal) et de leurs micas. Mémoire de DEA, Université de Paris VI, 72 p.
- RACEY A., LOVE M.A., BOBOLECKI R.M. & WALSH J.N., 1995. The use of chemical element analyses in the study of biotratigraphically barren sequences : an example from the Triassic of the central North Sea (UKCS). In “*Non-biostratigraphical methods of dating and correlation*”, Dunay R.E & Hailwood E.A. (eds.), Geological Society Special Publication n°89, 69-105.
- RAIMBAULT L. 1985. Utilisation des spectres de terres rares des minéraux hydrothermaux (apatite, fluorine, scheelite, wolframite) pour la caractérisation des fluides minéralisateurs et l'identification des magmas sources et des processus évolutifs. *Bull. Minéral.*, 108, 737-744.
- RAIMBAULT L. 1987a. Comportements différenciés de W, Sn, U, Ta, Nb dans quelques complexes granitiques du Massif Central Français. *Bull. Minéral.*, 110, 591-601.
- RAIMBAULT L. 1987b. Genèse des granites à métaux rares : revue comparative des modèles géochimiques. *Géologie de la France*, 2-3, 101-108.
- RAVENNE C., VIALLY R., RICHE P., & TREMOLIERES P., 1987. Sédimentation et tectonique dans le bassin marin Eocène supérieur-Oligocène des Alpes du Sud. *Rev. IFP*, 42, 529-553.
- REID I. and FROSTICK L.E., 1985. Role of settling, entrainment and dispersive equivalence and of interstice trapping in placer formation. *J. Geol. Soc. London*, 142, 739-746.
- RUBEY W.W., 1933. The size distribution of heavy minerals within a water-laid sandstone. *J. Sed. Petrol.*, 3, 3-29.
- RUBIN J.N., HENRY C.D. & PRICE J.G., 1993. The mobility of zirconium and other « immobile » elements during hydrothermal alteration. *Chem. Geol.*, 110, 29-47.
- SALLET R.G., 1984. Les minéralisations en tungstène de la mine de Vale das Gatas et du pipe bréchiqque de Justes. Mémoire de DEA, Univ. Paris VI, 87 p.
- SCAILLET B., 1990. Structure et géochimie d'un leucogranite en régime de collision continentale : l'exemple du massif de Gangotri-Badrinath (Himalaya du Garhwal). Thèse INPL, 142 p.
- SHAND S.J., 1927. The eruptive rocks. Willey, New York.
- SLINGERLAND R., 1984. Role of hydraulic sorting in the origin of fluvial placers. *J. Sed. Petrol.*, 54, 137-150.
- SOLER P., 1977. Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées ariégeoises, France). Thèse docteur-ingénieur, Ecole des Mines de Paris, 220 p.
- SULTAN M., BATIZA R. & STURCHIO N.C., 1986. The origin of small scale geochemical and mineralogic variation in a granite intrusion. *Contrib. Mineral. Petrol.* 93, 513-523.
- TAKENO N., 1994. Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut (Pyrenees Orientales, France) : géochimie des éléments en traces et modélisation des transferts de matière. Thèse, Ecole des Mines de Paris et de St-Etienne, 261 p.
- TAYLOR H.P. Jr., 1974. The application of Oxygen and Hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Econ. Geol.*, 69, 843-883.
- TOUIL A., 1994. Géochimie comparée d'associations magmatiques acide-basique de type magnésio-potassique et calco-alcalin : exemple du massif de l'Agly (Pyrénées Orientales). Thèse Doct. Ecole des Mines de Paris et St-Etienne, 502 p.
- TOUIL A., GARCIA, D. & FONTEILLES M., 1995. Diversité chimique du matériel basique associé aux granitoïdes : le massif d'Ansignan (Pyrénées Orientales Varisques, France). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 322, IIA, 25-32.

- VAN BAALEN M.R., 1993. Titanium mobility in metamorphic systems : a review. *Chem. Geol.*, 110, 233-249.
- VAN DE KAMP P.C. & LEAKE B.E., 1994. Petrology, geochemistry, provenance and alteration of Pennsylvanian-Permian arkose, Colorado and Utah. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, 105, 1571-1582.
- VAN MARCKE DE LUMEN G., 1985. Mineralogy and geochemistry of skarn deposits in the Land's End aureole, Cornwall. *Ann. Conf. of the Ussher Soc.*, 211-217.
- VAN MARCKE DE LUMMEN G. & VERKAEREN J., 1986. Physicochemical study of skarn formation in pelitic rock, Costabone peak area, eastern Pyrenees, France. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 93, 77-88.
- VITEL G., GARCIA D., TURLAND M., GONORD H., ETLICHER B. & CHAFCHAFI A. (2000). Notice carte géol. France (1/50 000), feuille Monistrol-sur-Loire (768). BRGM, 99 p.
- WALL F., WILLIAMS C.T., WOOLLEY A.R, GARCIA D., MOUTTE J., LEE M.J. & SONNET P., 2000. Contrasting styles of weathering in the Nb ore deposit at Sokli, Finland. *Abstract of 31<sup>st</sup> International Geological Congress, Rio de Janeiro, 6-17 August 2000*, on CD ROM.
- WATSON E.B. & HARRISON T.M., 1983. Zircon saturation revisited : temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth & Planet. Sci. Letters*, 64, 295-304.
- WATSON E.B. & HARRISON T.M., 1984. Accessory minerals and the geochemical evolution of crustal magmatic systems : a summary and prospectus of experimental approaches. *Physics of the Earth & Planet. Int.*, 35, 19-30.
- WOLF M.B. & LONDON D., 1994. Apatite dissolution into peraluminous haplogranitic melts : an experimental study of solubilities and mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4127-4145.

# ANNEXES

## Sélection de 6 publications

Garcia D. (1987). Behaviour of Fe, Mn and Mg during the differentiation of granites and W, Sn bearing hydrothermal activity in the Vila Real area (Northern Portugal). *Bull. Mineral.*, 613-622.

Garcia D. (1988). Importance de la fraction cumulative dans les granitoïdes produits par cristallisation fractionnée ; exemple des granites de la région de Vila Real (Nord Portugal). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 307, II, 1879-1885.

Garcia D., Coelho J. & Perrin M. (1991). Fractionation between TiO<sub>2</sub> and Zr as a measure of sorting within shale and sandstone series (northern Portugal). *Eur. J. Min.*, 3, 401-414.

Garcia D., Fontelles M. & Moutte J. (1994). Sedimentary fractionations between Al, Ti and Zr and the genesis of strongly peraluminous granites. *Jour. Geol.*, 102, 411-422.

Garcia D., Pascal, M.L. & Roux J. (1996). Hydrothermal replacement of feldspars in igneous enclaves of the Velay granite and the genesis of myrmekites. *Eur. J. Min.*, 8, 703-717.

Garcia D., Joseph P., Maréchal B. and Moutte J. (2003). Patterns of geochemical variability in relation to turbidite facies in the Grès d'Annot Formation. In « *Deep-water Sedimentation in the Alpine Basin of SE France : New Perspectives on the Grès d'Annot and related systems* », P. Joseph & S. Lomas, eds., J. Geol. Soc. Spec. Public. 221, 349-365.

## Rapports sur le mémoire

Par MM. Jean Marc MONTEL, J.L. POTDEVIN et Christian RAVENNE.