HAL
open science

Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées orientales, France) et à la théorie de la zonation métasomatique

Bernard Guy

▶ **To cite this version:**

Bernard Guy. Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées orientales, France) et à la théorie de la zonation métasomatique. Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1988. Français. NNT : . tel-00594768v1

HAL Id: tel-00594768

https://theses.hal.science/tel-00594768v1

Submitted on 23 May 2011 (v1), last revised 24 Sep 2014 (v2)

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

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

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

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

par M. Bernard GUY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ès SCIENCES

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

TEXTE DE SYNTHESE

soutenue à PARIS le 3 juin 1988

composition du jury :

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

UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- Paris 6 -

Thèse de DOCTORAT ès SCIENCES
Sciences Naturelles

RESUME DE LA THESE

Thèse présentée par M. Bernard GUY
sous la direction de M. Michel FONTEILLES

sujet:

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

Ce travail propose des éléments de description de roches naturelles en même temps qu'une réflexion sur quelques outils théoriques permettant d'appréhender la formation des roches métasomatiques (c'est à dire qui dérivent de transformations chimiques).

A Costabonne (Pyrénées Orientales, France), des skarns se développent dans les niveaux de base de la série cambrienne de Canaveilles au contact du granite hercynien dit de Costabonne. Plusieurs types de roches se font transformer en skarns: granites, marbres calcaires et dolomitiques, cornéennes calciques, schistes pélitiques et marbres à brucite. Les principaux systèmes de zones métasomatiques qui se développent sur les quatre premiers types de roches sont décrits. Les transformations se font sur toute une gamme de conditions, ce qui peut amener les systèmes de zones à évoluer au cours du temps: ceci est particulièrement net dans le cas des skarns sur dolomies. Les conditions ont pu varier de ($P > 2$kb, $T > 680$°C) pour le début de la formation des skarns (eaux magmatiques -ou métamorphiques?-) jusqu'à ($P < 2$ kb, $T < 200$°C) pour les derniers stades (deux types d'eaux météoriques). Ces estimations reposent sur des données sur les inclusions fluides et la géochimie des isotopes stables (H, O, S, C) dont on propose une synthèse. La transformation des marbres est guidée au premier chef par l'apport de la silice et du fer tandis que celle des granites (et des schistes) est guidée par l'apport du calcium. Un aperçu sur le comportement spatial de divers éléments chimiques est donné. Les divers types de zonations sont illustrés par des photographies.

Le modèle de la chromatographie proposé par Korzhinskii (1970) décrit de facon qualitative la formation des roches métasomatiques, et en particulier la propagation de fronts nets de transformation qui sont une caractéristique essentielle des skarns. Ce modèle a été repris et clarifié du point de vue théorique. Les conditions d'apparition même des fronts, qui tiennent au conflit entre les vitesses des différentes compositions, sont reprécisées pour des conditions initiales et aux limites pouvant être quelconques. Il est commode de représenter ces fronts par des vraies discontinuités mathématiques, ce qui conduit à reprendre les formulations en se placant dans le cadre dit des distributions (en suivant ce qui est fait habituellement sur ce type de problème ou problème hyperbolique). L'existence et la propagation de discontinuités s'intègrent alors dans le modèle par une condition dérivée du second principe de la thermodynamique à rajouter au bilan matière: le front traduit ainsi l'instabilité d'une partie des compositions. Tout ceci a un intéret plus général et permet de discuter l'apparition de discontinuités de composition à chaque fois qu'un mouvement différentiel entre deux entités (fluide/solide, liquide/solide) avec tendance à l'équilibre chimique a lieu. Des pistes d'application dans d'autres domaines (diagénèse, magmatisme) sont proposées (on peut s'attendre à ce que dans certaines conditions des "strates" apparaissent par compaction, ou à ce qu'un magma se sépare en sous-groupes distincts de compositions différentes au cours de son transport). L'effet de la variation de la porosité est analysé. On propose ensuite des simulations numériques pour l'échange de un et deux constituants. Dans le cas de deux constituants, l'effet des couplages est discuté. Dans certaines conditions particulières, les zonations peuvent être récurrentes et présenter des alternances ABAB etc. et l'on replace la situation de ce type de zonation dans le cadre du modèle d'ensemble.

On parle enfin de deux autres approches: la première repose sur le dénombrement des degrés de liberté dans le cadre de la règle des phases et fait apparaitre un système de zones comme un système lié. Dans la seconde on fait la proposition préliminaire d'une métrique dans les diagrammes en potentiels chimiques en utilisant le tableau des coefficients phénoménologiques L_{ij}; dans ce cadre un principe de moindre distance permet, dans des conditions qui sont précisées, de relier deux points du diagramme représentant des situations contrastées et définir ainsi un trajet.

On termine par quelques réflexions à caractère épistémologique consacrées en particulier au problème de la compréhension "scientifique" d'événements singuliers.

Ces résultats s'appuient sur les travaux de toute une équipe essentiellement stéphanoise.

MOTS CLES: skarns, Pyrénées, zonations métasomatiques, géochimie isotopique (H, O, S, C), modèle de la chromatographie, problèmes hyperboliques, discontinuités de composition, stabilité, simulation numérique, précipitations oscillantes.

SKARNS

Sur la pâleur des marbres

Les fluides millionnaires

Ont déposé

Leurs colliers

De grenat

AVANT-PROPOS

C'est en relation avec le BRGM que j'ai commencé ma recherche sur les skarns de Costabonne. Ce site s'est révélé très riche et a fourni des sujets de travaux personnels et de thèses à divers élèves et chercheurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne ainsi que de l'Université de Louvain. Dans le même temps l'aspect exemplaire des transformations métasomatiques stimulait diverses études théoriques qui ont été menées en relation avec des chimistes et mathématiciens de l'Ecole des Mines et de l'Université de Saint-Etienne (Département Mathématiques).

J'ai pu suivre et relier ces diverses contributions: à travers le mémoire présenté ici se manifeste donc un travail collectif dont les co-auteurs sont des élèves et chercheurs de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et chercheurs de diverses disciplines et origines. En outre de nombreuses personnes m'ont apporté leur concours à des titres divers ces dernières années (voir page suivante).

Je remercie toutes ces personnes et leur dédie ce travail.

Je voudrais mentionner ici
Michel Fonteilles dont l'esprit critique a été un appui,
Francis Fer et Daniel Fargue qui m'ont toujours stimulé à améliorer mes formulations,
Michel Perrin, dans l'équipe duquel j'ai pu mener à bien ce travail à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne,
les membres de mon jury qui ont tous contribué à mon éducation: je n'ai pas encore nommé Gérard Guitard, Ghislain de Marsily, Grégoire Nicolis et Simon Sheppard,
et Claire.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de la Commission des Communautés Européennes (D.G. XII, Matières Premières Primaires), du CNRS (ATP Géochimie) et de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

(renvoi de la page précédente)

Il m'est agréable de citer ici les personnes suivantes

D. Alderton, C. Allègre, E. Ahronovitz, S. Alexandrov, A. Autran, F. Avondo, C. Ayora, E. Baetens, R. Ballian, D. Barnéoud, Y. Baud, A. Baumer, B. Beaudoin, S. Benhadid, G. Bertrand, W. Biénia, C. Bigourdan, J. Boissonnas, B. Bosch, J. Bottinga, J.-L. Bouchardon, G. Brayet, H. Bruyas, D. Burt, C. Carasso, R. Caruba, C. Casquet, M.-T. Cherblanc, M. Clerque, J.-F. Collet, F. Conrad, P. Coueignoux, M. Cournil, V. Croze, L. Darles, P. Darrieulat, C. David, R. Déchomets, F. Doppler, M. Dubru, M. Einaudi, M. Eizadian, C. Fabre, D. Fargue, N. Fauré, C. Favennec, F. Fer, M. Fonteilles, A.-M. Fouillac, D. Fuxova, D. Garcia, J.-J. Gruffat, G. Guitard, C. Guy, F. et M. Guy, N. Hospital, B. Jullien, J.-L. Kaelin, F. Kalaydjian, M. Lachenal, P. Laffitte, P. Lattanzi, B. Laumonier, L. Le Bel, Mme Lebon, R. Le Guyader, J. Le Coze, G. Le Loc'h, J. Lévy, A. Loubet, G. de Marsily, G. Martinotti, E. Merino, M. Mermet, J. Moutte, L. Nansot, G. Nicolis, P. Ortoleva, G. Pagis, J. Parain-Vial, M. Perrin, C. Picault, J.-M. Pla, R. Pradel, J.F. Quénet, L. Raimbault, A. Rankin, E. et F. Regnard, D. Reynaud, J. Salemink, L. Santangelo, F. Santarelli, M. Savard, H. Sayet, V. Séguda, T. Shepherd, S. Sheppard, A. Soler, P. Sonnet, B. Tessier, F. Tornos, P. Toulhoat, N. Touré, C. Trottet, B. Valour, G. Van Marcke, J.-L. Varenne, F. Velay, J. Verkaeren, S. Vlad, A. Zahm

Je pense aussi parfois à toutes les personnes pour lesquelles la métasomatose n'est pas le premier problème de l'heure. En constituer la liste sort du cadre de ce travail.

SOMMAIRE GENERAL

Résumé

Abstract

texte de synthèse:

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE COSTABONNE
ET A LA THEORIE DE LA ZONATION METASOMATIQUE

Synopsis:

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SKARNS OF COSTABONNE
AND TO THE THEORY OF METASOMATIC ZONING

ANNEXES (deux tomes joints)

Tome 1

Première partie: LES SKARNS DE COSTABONNE

Annexe 1. Cadre lithostratigraphique et structural

Annexe 2. La transformation des granites

Annexe 3. Les skarns développés sur roches carbonatées (calcaires et dolomies)

Annexe 4. La transformation des alternances carbonato-pélitiques et des cornéennes à silicates calciques

Annexe 5. Géochimie des isotopes stables (O,H,S,C)

Annexe 6. Etude des inclusions fluides

Annexe 7. Quelques éléments sur les conditions de formation des skarns. Approches expérimentales

Annexe 8. Skarns et roches métasomatiques: un atlas photographique

Tome 2

Deuxième partie: APPROCHES THEORIQUES DE LA METASOMATOSE

Annexe 9. L'intéret qualitatif du modèle de la chromatographie (Korzhinskii, 1970) modifié

Annexe 10. La formation des fronts métasomatiques

Annexe 11. L'échange de deux constituants

Annexe 12. Les précipitations oscillantes de minéraux dans les roches

métasomatiques

Annexe 13. Simulations numériques

Annexe 14. La règle des phases appliquée à un système de zones métasomatiques

Annexe 15. Trajets d'évolution dans les diagrammes de phases: un principe de moindre distance basé sur la métrique L_{ij}

Troisième partie: DIVERS

Annexe 16. Application du modèle de la chromatographie à divers problèmes de transport + réaction en géologie

Annexe 17. Réflexions épistémologiques

Annexe 18. Données analytiques (géochimie des isotopes stables)

Annexe 19. Composition des minéraux de skarn

Annexe 20. Références bibliographiques

TABLE DES MATIERES DETAILLEE

Résumé
Abstract

Page

texte de synthèse
CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE COSTABONNE ET A LA THEORIE DE LA ZONATION METASOMATIQUE 29

1. INTRODUCTION 31

2. LES ZONATIONS A COSTABONNE 33
   Les zonations et leur évolution
   Les zonations sur substrats carbonatés
   Les zonations sur roches granitiques
   Les zonations sur cornéennes calciques silico-alumineuses

3. CONDITIONS DE FORMATION ET CARACTERISTIQUES DES FLUIDES 47
   Etude thermométrique des inclusions fluides
   Conditions de formation
   Etude de la composition chimique des inclusions fluides
   Facteurs chimiques et physiques règlant les zonations et leurs évolutions
   Géochimie des isotopes stables (C, O, H, S)
   Métallogénie du tungstène

4. L'APPARITION DES ZONATIONS DANS LE MODELE 63
   L'apparition des fronts
   Recherche de solutions discontinues
   Raisonnement direct sur l'isotherme: condition de courbure du trajet d'évolution
   Intéret qualitatif du modèle
   Apparition de discontinuités en sédimentologie-diagénèse et magmatisme
   Simulations numériques
   L'échange de deux constituants
   Le problème des précipitations oscillantes

5. STRUCTURES DES SYSTEMES DE ZONES ET DES DIAGRAMMES 89
   Une métrique dans l'espace des potentiels chimiques
   La règle des phases appliquée à un système de zones métasomatiques

6. REFLEXIONS EPISTEMOLOGIQUES 101

Synopsis
A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SKARNS OF COSTABONNE AND TO THE THEORY OF METASOMATIC ZONING 111

1. INTRODUCTION 113

2. THE ZONINGS AT COSTABONNE 115
   Zonings and their evolution
   Zonings on carbonatic starting materials
   Zonings on granitic rocks
   Zonings on calc-aluminous-silicate hornfelses

3. CONDITIONS OF FORMATION AND CHARACTERISTICS OF THE FLUIDS 129
   Thermometric study of fluid inclusions
   Conditions of formation
   Study of chemical composition of fluid inclusions
   Chemical and physical parameters ruling the zonings and their evolution
   Geochemistry of stable isotopes (O, H, C, S)
   Metallogeny of tungsten

4. THE APPEARANCE OF ZONINGS IN THE MODEL 143
   The appearance of fronts
   The search for discontinuous solutions
   Direct reasoning on the isotherm: the curvature condition of the evolution path
   Qualitative interest of the model
   Appearance of discontinuities in sedimentology-diagenesis and magmatism
   Numerical simulations
   The exchange of two components
   The problem of oscillatory precipitations

5. STRUCTURE OF THE ZONES SYSTEMS AND OF DIAGRAMS 168
   A metrics in the space of chemical potentials
   The phase rule applied to a system of metasomatic zones

6. EPISTEMOLOGICAL REMARKS 180

ANNEXES (2 tomes)

Tome 1

PREMIERE PARTIE: LES SKARNS DE COSTABONNE 183

ANNEXE 1: CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE ET STRUCTURAL 185

1. Introduction
2. Lithostatigraphie et structure de la partie inférieure de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne (Sud du Canigou, Pyrénées Orientales franco-espagnoles): conséquences métallogéniques

ANNEXE 2: LA TRANSFORMATION DES GRANITES 195

Résumé
1. Introduction
2. Les granites sur le terrain au niveau du gisement: quelques données nouvelles
3. Transformation du granite à biotite
   3.1. Introduction: la roche de départ (zone 0): le granite à biotite
   3.2. La zone 1: la zone sans muscovite
   3.3. La zone 2: la zone à plagioclase + quartz (± amphibole)
   3.4. La zone 3: la zone à grenat (et pyroxène)
   3.5. La zone 3': la zone à épidote
   3.6. Remarque sur le role du quartz
   3.7. Les roches quartziques à minéraux géodiques (zone 4)
   3.8. Commentaires sur le système de zones ainsi défini
   3.9. Altérations des minéraux définis dans le système précédent
4. Transformation des alaskites
5. Transformation des gneiss et autres transformations
6. La zonation géochimique
7. Comparaison des transformations des schistes et des granites
8. Eléments de discussion

ANNEXE 3: LES SKARNS DEVELOPPES SUR ROCHES CARBONATEES (CALCAIRES ET DOLOMIES) 223

Résumé
1. La zonation métasomatique établie dans Guy (1979)
2. Evolution de la zonation
3. Les roches précoces à périclase, brucite etc. (Dubru, 1986)
4. Nouvelles observations sur les skarns développés sur substrats calcaires
   4.1. Les skarns à andradite - wollastonite
   4.2. Etude de skarns développés sur un encaissant calcaire au contact sud
   4.3. Les skarns tardifs à amphibole calcite
5. Nouvelles observations sur les skarns développés sur substrats dolomitiques
   5.1. Les zonations andradite - diopside
   5.2. Observations relatives au passage diopside-salite (Le Guyader, 1982)
   5.3. Les zonations à trémolite sur encaissant dolomitique
      5.3.1. Zone externe à trémolite
      5.3.2. Zonation dolomie / trémolite / amphibole ferrifère
   5.4. Les zonations à talc
6. Etude de quelques relations amphibole - grenat
7. Les skarns à idocrase du sommet du gisement
8. La zonation géochimique: première approche
9. Commentaires
   9.1. Evolution de la zonation
   9.2. Composition des minéraux des skarns
   9.3. Facteurs responsables de l'évolution de la zonation
   9.4. Zones de diffusion / zones de percolation
   9.5. Skarns "calcaires" ou calciques et skarns "magnésiens": une mise au point

ANNEXE 4: LA TRANSFORMATION DES ALTERNANCES SCHISTES - MARBRES ET DES CORNEENNES A SILICATES CALCIQUES 271

Résumé

1. Introduction
2. La transformation des alternances schistes marbres et des cornéennes à silicates calciques
    2.1. Les cornéennes à silicates calciques
    2.2. Transformation par diffusion
    2.3. Déformation des roches à silicates calciques
    2.4. Skarnification
3. La transformation des schistes
4. La transformation des roches hétérogènes: commentaires
    4.1. Litages et appellation des roches à silicates calciques litées
    4.2. Modèlisation de la transformation des roches hétérogènes

ANNEXE 5: GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES (O, C, H, S) 285

Résumé
1. Introduction
2. Indications thermométriques
3. Géochimie isotopique des carbonates
    3.1. Les différentes évolutions dans le plan ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$)
    3.2. Les carbonates à Costabonne, Roc Jalère et Salau (évolutions 1 et 2)
    3.3. L'évolution 3: les skarns de Quérigut et certains marbres à brucite
    3.4. L'évolution 4: Lacourt
    3.5. Les modifications tardives en oxygène de type 5
4. Réflexions sur le comportement des isotopes (C, O) dans les transformations
    4.1. Isotherme isotopique
    4.2. Vitesse d'avancée des compositions isotopiques sous forme de δ
    4.3. Modifications isotopiques à un front
    4.4. Comparaison des vitesses des o du carbone et de l'oxygène dans une colonne métasomatique
    4.5. Autres modèles proposés dans la littérature pour expliquer la forme de la courbe dans le plan ($\delta 13C$, $\delta 18O$). Discussion
5. Géochimie isotopique des silicates
    5.1. Données
    5.2. Les évolutions 1, 1' et 2
    5.3. Les eaux métamorphiques (ex-évolution 3)
    5.4. Les modifications tardives (groupe 5 des carbonates)
6. Conclusions

Geochemical and isotopic (H, C, O, S) studies of barren and tungsten-bearing skarns of the French Pyrenees 325

Abstract
Introduction
Samples and their geological setting
Major and trace elements
Stable isotope geochemistry
C- and O- Isotope composition of carbonates
H- and O- Isotope compositions of minerals
H- and O- Isotope compositions of fluids
S-Isotope compositions of sulphides
S-Isotope composition of fluids
Discussion
Conclusions
Acknowledgements
References

ANNEXE 6: ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES 367

1. Introduction
2. Etude microthermométrique des inclusions fluides des skarns à tungstène de Costabonne (Pyrénées, France): quelques résultats.
    Résumé
    1. Introduction
    2. Méthode
    3. Résultats
    4. Discussion
3. Etude des fluides des skarns à tungstène de Costabonne (Pyrénées): analyses chimiques, minéraux fils: quelques résultats
    Résumé
    1. Introduction
    2. Méthode
    3. Résultats
    4. Discussion
    5. Eléments de comparaison avec les données de la bibliographie

ANNEXE 7: QUELQUES ELEMENTS SUR LES CONDITIONS DE FORMATION DES SKARNS APPROCHES EXPERIMENTALES 385

Résumé
1. Etats d'oxydation des skarns de Costabonne et Salau: étude de l'influence de Mg et Al sur l'équilibre clinopyroxène - grandite
a. Equilibre 2Hed + Cal + 1/2O_2 = And + Q + CO_2
b. Equilibre 9Hed + Mgt + 9Cal + 5/2O_2 = 6And + 9CO_2
c. Equilibre 3And + Mgt + 9Q = 9Hed + 2O_2
d. Remarques sur la facon d'écrire la réaction and = hed
e. Commentaires
f. Gradients de fO_2
2. Etats de fugacité du soufre des skarns de Costabonne et Salau

3. Approches expérimentales
3.1. Etude expérimentale des transformations hydrothermales scheelite = ferbérite: premiers résultats
1. Introduction
2. Experimental method
3. Choice of compounds
4. Results
5. Discussion
6. Relations with observational data, conclusions
3.2. Apatite et minéraux de tungstène (scheelite et ferbérite): une étude préliminaire de leur association par synthèse hydrothermale
Introduction
Experimental method
Choice of compounds
Results
Chemical composition of apatite
Discussion
Relations with observational data from natural assemblages, conclusions

ANNEXE 8: SKARNS ET ROCHES METASOMATIQUES: UN ATLAS PHOTOGRAPHIQUE 417

Présentation. Résumé
1. Observations macroscopiques
1. Skarns sur marbres calcitiques
2. Skarns sur marbres dolomitiques
3. Grenatopyroxénites
4. Skarns sur roches pélitiques et cornéennes calciques
5. Skarns sur roches intrusives
6. Feldspathisation, greisenisation
7. Dolomitisations
8. Roches métasomatiques à alternances récurrentes
2. Observations en lames minces

tome 2

DEUXIEME PARTIE: APPROCHES THEORIQUES DE LA METASOMATOSE 495

ANNEXE 9: L'INTERET QUALITATIF DU MODELE DE LA CHROMATOGRAPHIE (KORZHINSKII, 1970) MODIFIE 497

Résumé
Introduction
1. Les grands traits de la réalité que nous voulons modéliser
2. Les lignes directrices du modèle
2.1. Objectif
2.2. Hypothèses simplificatrices
2.3. Les équations de base
2.4. Vitesses d'avancée des compositions
2.5. La compétition des différentes compositions le long de leur course. Formation des fronts

2.6. Utilisation de l'isotherme pour la prévision des domaines de composition concernés par les fronts
2.7 Approche générale. Apparition d'une triple solution. Nécéssité d'un choix
2.8. Représentation mathématiquement correcte des discontinuités
2.9. Condition de sélection des disconinuités: la condition d'entropie
2.10. Condition d'entropie: confrontation de l'approche des mathématiciens avec les bilans thermodynamiques
2.11. Vitesses des discontinuités
2.12. Simulations numériques
3. Réflexions générales sur le modèle
3.1. Appréhension de liens logiques entre événements en apparence distincts
3.2. Nature des discontinuités
3.3. Conséquences métallogéniques
3.4. Généralité des phénomènes de transport + réaction en géologie
3.5. Limites du modèle
3.6.. Analogies physiques

Non linear convection problems in Geology 512
Abstract
1. The exchange of chemical components between solids and interstitial fluids or liquids in rocks: a non-linearity
2. Relative movements solids / fluids in geology
3. The basic non linear convection problem
4. Numerical modelling
5. Oscillatory behaviours
6. General comments

ANNEXE 10: LA FORMATION DES FRONTS METASOMATIQUES 523

Résumé
1. Introduction

2. Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts: a geometrical model 527
Introduction
I. Assumtions and fundamental equations
1. Notations, the basic equation
2. Velocity of a fixed composition $c = c_{s0}$
II. Resolution of the equation
1. Initial and boundary conditions
2. General solution
3. The case with triple solution
4. Comments
5. A first approach of the "irreversibility" of the phenomenon in its present formulation: the case of the fronts
Conclusions
Appendix 1. Derivation of the basic equation
Appendix 2: Resolution of the equation
Appendix 3: Velocity of a shock
Appendix 4: Stability of this result

3. Bilan et condition d'entropie dans la métasomatose d'infiltration 540
Introduction, Rappels
Hypothèses simplificatrices
Bilan entropique
Condition d'entropie des mathématiciens
Commentaires
Autre remarque
Conclusion

4. Chemical instabilities and "shocks" in a non-linear convection problem issued from geology 544
Introduction, aim of the paper
Notations
Basic assumptions of the model: chemical local equilibrium, absence of diffusion
Mass balance and basic equation
A geometrical solution
Choice of a discontinuous profile
Weak solutions
Entropy balance (thermodynamics)
Entropy and shocks
Suite of compositions
Numerical simulations
Conclusion and additional comments

Précisions sur les premiers textes 552
5. Limites de la représentation sous forme d'isotherme

6. Synthèse de la démarche suivie dans les problèmes hyperboliques et son application à notre problème
Le problème
Etude du cas quasi-linéaire scalaire par la méthode des caractéristiques
Non existence de solution régulière
Cadre adapté aux solutions discontinues: la formulation faible
Relation de Rankine-Hugoniot
Non unicité des solutions faibles
Nécéssité d'une condition de sélection
Condition d'entropie
Relation de compatibilité avec le bilan entropique thermodynamique
Utilisation de la fonction G
Formulation de Kruzhkov
Unicité de la solution faible vérifiant la condition de Kruzhkov
Condition d'Oleinik
Conséquence pour le problème de Riemann
7. "Mesure" des différentes concentrations

ANNEXE 11: L'ECHANGE DE DEUX CONSTITUANTS 573

Résumé
1. Introduction
2. Approche simplifiée: migration d'éléments traces
3. Etude du cas général
4. Simulations numériques
5. Isothermes pour plusieurs constituants
6. Autres cas de systèmes d'équations

ANNEXE 12: LES PRECIPITATIONS OSCILLANTES DE MINERAUX DANS LES ROCHES METASOMATIQUES 595

Résumé
1. Introduction
2. Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine: un rapprochement
Introduction
1. Description de quelques alternances récurrentes observées dans des skarns
2. Analogie avec les structures dissipatives chimiques, type réaction de Belousov-Zhabotinskii
3. Vers une analyse de la formation des skarns à l'aide de la thermodynamique non linéaire des phénomènes irréversibles
4. Conclusion
3. The dissipative structures (in the sense of Prigogine) and certain recurrent alternations in skarns: a parallel
Introduction
1. Description of some recurrent alternations observed in skarns
2. Analogy with the chemical dissipative structures, type Belousov-Zhabothinskii reaction
3. Discussion
4. Conclusion
4. Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques: l'effet autocatalytique des surfaces
1. Introduction
2. Un apercu sur les modèles existants
3. Le modèle proposé
4. Commentaires additionnels et conclusions
5. Précisions
6. Orientations de recherche

ANNEXE 13: SIMULATIONS NUMERIQUES 637

Résumé
1. Introduction
2. Simulation par le schéma de Godunov
2.1. Indications sur le schéma
2.2. Rapport entre pas d'espace et de temps
2.3. Architecture du programme
2.4. Les expériences numériques effectuées
2.5. Commentaires
3. Simulation par la méthode de transport-écroulement
3.1. Indications sur le schéma
3.2. Le schéma
3.3. Architecture des programmes
3.4. Les expériences numériques effectuées

3.5. Commentaires

ANNEXE 14: LA REGLE DES PHASES APPLIQUEE A UN SYSTEME DE ZONES METASOMATIQUES 683

Résumé
1. Introduction: le "système de zones"
2. Application de la règle des phases aux roches métasomatiques: la règle de Korzhinskii.
3. Extension de la notion de variance au système de zones dans son ensemble
4. Etablissement de la variance: v = c + z - phi - 1
5. Conséquences
a. Roles associés du fluide et de la roche de départ; caractère non arbitraire du fluide dans le système
b. Une première compréhension de la variance obtenue
c. Nombre de zones
d. Cas de la diminution régulière du nombre de phases
e. Retour sur les constituants inertes et mobiles
6. Expression de la variance en fonction des diverses catégories de minéraux
a. Catégories de phases et de fronts
b. Interprétation de (10)
c. Comparaison avec la variance "intuitive"
d. Une autre interprétation de v
7. Réflexions générales
a. Les paramètres que l'on peut fixer de l'"extérieur"
b. Variance et stabilité
8. Exemples
9. Extensions
a. Application de la règle des phases à des associations hors d'équilibre: erreurs possibles
b. Extension au cas de la diffusion produite entre deux roches

ANNEXE 15: TRAJETS D'EVOLUTION DANS LES DIAGRAMMES DE PHASES: UN PRINCIPE DE MOINDRE DISTANCE BASE SUR LA METRIQUE L_{ij} 703

Résumé
1. Introduction
2. Trajets d'évolution dans les diagrammes de phases: un principe de moindre distance basé sur la métrique Lij
1. Introduction
2. Examen d'un problème stationnaire de diffusion
3. Proposition d'un principe de moindre distance
4. Elements de discussion
4.1. Réfraction des trajets d'évolution
4.2. Extensions
4.3. Le choix du type des variables
4.4. Comparaisons avec la mécanique
3. Précision et orientations

TROISIEME PARTIE: DIVERS 717

ANNEXE 16: APPLICATIONS DU MODELE DE LA CHROMATOGRAPHIE A DIVERS PROBLEMES DE TRANSPORT + REACTION EN GEOLOGIE 719

Résumé
1. Introduction
2. Problèmes de transport + réaction dans les roches sédimentaires
2.1. L'expulsion de l'eau au cours de la compaction d'un sédiment
2.2. Apparition possible de discontinuités lors de la compaction
2.3. Regard sur le problème des alternances marno-calcaires
2.4. La notion de stratification: hypothèses
3. Problèmes de transport + réaction dans les roches magmatiques
3.1. Déplacements différentiels magmas-roches
3.2. Apparition possible de discontinuités
3.3. Voies de recherche

A modified model of chromatography applied to differential movements magmas-rocks during fusion or solidification: preliminary approach
Abstract
1. Introduction
2. An outline of the model of chromatography (Korzhinskii, 1970; Guy, 1984)
2.1. Assumptions
2.2. Mass balance

2.3. Velocity of a composition
2.4. The geometrical representation of the solution: the characteristics
2.5. Competition of velocities: possible appearance of sharp fronts
3. Differential movements magmas-rocks in geology
4. A modified model of chromatography: the model with variable porosity
4.1. The content of the model
4.2. Mass balance equation
4.3. Qualitative approach (method of characteristics): the role of the variation of porosity for the appearance of inhomogeneities
4.4. Study of an example
5. Numerical approach
5.1. The problem
5.2. Entropy condition
5.3. Numerical scheme and stability condition
5.4. The program. First numerical experiments
6. The appearance of discontinuities in magmatic rocks

ANNEXE 17: REFLEXIONS EPISTEMOLOGIQUES 757

Résumé
1. Introduction
2. Le dialogue théorie - expérience chez Karl Popper et en géologie
2.1. Le dialogue théorie - expérience chez Karl Popper
2.2. L'expérience en Géologie
2.2.1. La nature a fait l'expérience
2.2.2. Définition du contexte
2.3. Lois et modèles en géologie
2.3.1. Théories, descriptions et modèles
2.3.2. Réfutabilité des modèles (un géologue peut-il avoir tort?)
2.3.3. Formulations réfutables en géologie
3. Une épistémologie de la trace
3.1. Lois et cas uniques
3.2. Reproductibilité et tests intersubjectifs
3.3. Non reproductibilité pratique dans les systèmes "SCI"
3.4. Induction et reproductibilité
3.5. Faire des théories sur des cas uniques
3.6. Qualité des enregistrements
3.7. Reproductibilité des expériences de pensée
3.8. Confrontation théorie - expérience
3.9. Passage continu entre Science et Histoire
3.10. Scientificité de l'histoire

ANNEXE 18: DONNEES ANALYTIQUES: GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES 775

1. Introduction aux différents tableaux et figures
1.1. Compositions isotopiques: illustration des situations géologiques des échantillons
2. Données brutes: tableaux
Gite de Costabonne
Gisement de Salau
Skarns de Lacourt
Gite de Roc Jalère
Skarns de Quérigut
3. Localisation des échantillons: figures
Gite de Costabonne
Gisement de Salau
Skarns de Quérigut
4. Courbes de fractionnement utilisées pour les corrections thermométriques données dans l'annexe 5

ANNEXE 19: COMPOSITION DES MINERAUX DES SKARNS 833

ANNEXE 20: REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 895

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Les figures et tableaux sont indiqués chapitre par chapitre.

TEXTE DE SYNTHESE

Figure 0: Carte géologique du contact sud du granite de Costabonne
Figure 1: Un exemple de système de zones développé sur dolomie
Figure 2: Les différentes zonations développées sur dolomie
Figure 3: Histogrammes des températures d'homogénéisation des inclusions fluides
Figure 4: Deux exemples de diagrammes en potentiels chimiques
Figure 5: Composition isotopique ($\delta 13C$, $\delta 18O$) des carbonates de Costabonne et d'autres skarns des Pyrénées
Figure 6: Composition isotopique (δD, $\delta 18O$) pour divers minéraux hydratés, inclusions fluides et eaux recalculées en provenance de divers skarns pyrénéens
Figure 7: Comparaison des valeurs du rapport $\delta 18O$ dans les skarns stériles et les skarns minéralisés
Figure 8: Valeur du rapport $\delta 34S$ dans les sulfures des skarns pyrénéens étudiés
Figure 9: Déformation de la surface $c(x,t)$ et apparition d'une triple solution (isotherme convexe, condition initiale décroissante)
Figure 9': Echelles de temps et d'espace dans la diffusion et l'advection
Figure 10: L'enveloppe de l'isotherme et la localisation des fronts
Figure 11: Exemple d'expérience numérique
Figure 12: Echange de deux constituants: augmentation localisée d'un élément trace à cause de la propagation d'un front concernant un élément majeur
Figure 13: Skarn à alternances récurrentes à Traversella, Italie
Figure 14: Trajet d'évolution dans un diagramme en potentiels chimiques; possible réfraction du trajet
Figure 15: Le système lié de zones métasomatiques

Tableau 1: Les différentes zonations sur dolomie
Tableau 2: Compositions chimiques des principaux minéraux cités

VERSION ANGLAISE:

Figure 0: Geological map of the southern contact of Costabonne granite
Figure 1: An example of a system of zones developped on dolostone
Figure 2: The several types of zonings on dolomitic starting materials and their temporal relationships
Figure 3: Homogenization temperature histograms for the fluid inclusions
Figure 4: Two examples of chemical potential diagrams
Figure 5: Isotopic composition ($\delta 13C$, $\delta 18O$) of carbonates at Costabonne and other Pyrenean skarns
Figure 6: Plot of δD versus $\delta 18O$ for hydrous minerals, fluid inclusions and calculated isotopic composition of waters from Pyrenean skarns
Figure 7: Comparison of $\delta 18O$ values of minerals from barren and mineralized skarns
Figure 8: Compilation of $\delta 34S$ values of sulfides from Pyrenean skarns
Figure 9: Deformation of surface $c(x,t)$ and appearance of a triple solution (convex isotherm, increasing initial condition)
Figure 9': Space and time scales in diffusion and advection transport
Figure 10: The enveloppe of isotherm and the location of fronts
Figure 11: An example of numerical experiment
Figure 12: Exchange of two components: localized increase of the concentration of an element
Figure 13: Skarn with recurrent alternations at Traversella (Italy)
Figure 14: Evolution path in a chemical potential diagram
Figure 15: The connected system of metasomatic zones

Table 1: Provisional inventory of the metasomatic zonings that are encountered at Costabonne on dolomitic starting materials
Table 2: Chemical composition of the main minerals quoted

ANNEXES

Tome 1

PREMIERE PARTIE: LES SKARNS DE COSTABONNE

ANNEXE 1: CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE ET STRUCTURAL

Planche I
Figure 1: Succession lithostratigraphique observée
Figure 2: Coupe interprétative entre le Pic de Costabonne et le col 1910
Planche II
Schéma structural de l'environnement géologique du Pic de Costabonne
Tableau: Phases tectoniques d'importance cartographique

ANNEXE 2: LA TRANSFORMATION DES GRANITES

Figure 1: Carte du gisement et localisation des filons granitiques (d'après Deremetz et Guitard, 1955, 1957)
Figure 2: Relations skarns - roches filoniennes, exemple 1
Figure 3: Relations skarns -roches filoniennes, exemple 2
Figure 4: Contact granite -roches à silicates calciques à la base du gisement
Figure 5: Zonations dans la transformation du granite à biotite: schéma synthétique des relations de terrain.
Figure 6: Zonations dans la transformation du granite à biotite: les relations de succession entre minéraux
Figure 7: Zonation métasomatique: géochimie des éléments majeurs
Figure 8: Zonation métasomatique: géochimie des éléments traces: U à Cs
Figure 9: Zonation métasomatique: géochimie des éléments traces: Sr à Tb
Figure 10: Successions de minéraux en fonction des variations de muCao à différentes températures (d'après Uchida et Iiyama, 1982)

Tableau 1: Analyses chimiques de granites et endoskarns; moyennes calculées à partir des analyses de Quénet (1981), Le Guyader (1982) et Kalaydjian (1983).
Tableau 2: Compositions (oxydes et éléments / poids) rapportées à Al2O3

ANNEXE 3: LA TRANSFORMATION DES ROCHES CARBONATEES (CALCAIRES ET DOLOMIES)

Figure 1: Localisation des affleurements cités dans cette annexe
Figure 2: Zonation métasomatique établie dans Guy (1979)
Figure 3: Précipitation de magnétite dans les marbres à brucite en avant du skarn à forstérite
Figure 4: La zonation métasomatique du skarn précoce à andradite
Figure 5: Zonation des skarns sur marbres calcitiques
Figure 6: Pyroxènes des skarns développés sur un substrat calcaire dans le triangle Fe - Mg - Mn
Figure 7: Skarn à amphibole sur marbre calcitique
Figure 8: Zonations précoces diopside - andradite
Figure 9: Zonations à trémolite
Figure 10: Relations entre les zonations Dolomie - Calcite + Forstérite - Diopside et Dolomie - Calcite + Trémolite - Diopside
Figure 11: Zonation dolomie / trémolite / pargasite
Figure 12: Zonation à talc (± serpentine)
Figure 13-1 à 4: Variations moyennes des compositions des éléments dans la colonne métasomatique
Figure 14: Les diverses zonations sur substrats dolomitiques et leurs relations temporelles mutuelles
Figure 15: Les diverses zonations sur substrats calcaires et leurs relations mutuelles
Figure 16: Apparition d'une nouvelle zone dans une colonne métasomatique

Tableau 1: Compositions des zones métasomatiques: moyennes établies à partir des analyses de R. Le Guyader (1982)
Tableau 2: Inventaire provisoire des zonations métasomatiques rencontrées à Costabonne sur substrats carbonatés (calcaires et dolomies)
Tableau 3: Successions d'apparition des principaux minéraux
Tableau 4: Quelques compositions typiques des minéraux des skarns

ANNEXE 4: LA TRANSFORMATION DES ALTERNANCES SCHISTES MARBRES ET DES CORNEENNES A SILICATES CALCIQUES

Figure 1: Un exemple de roche à silicates calciques rubannée
Figure 2: Transposition des rubans diopsidiques dans les cornéennes à amphibole
Figure 3: Schéma de succession des zones de skarns développés sur les cornéennes calciques amphiboliques

ANNEXE 5: GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES

Figure 1: Situation des carbonates dans le plan (δ18O, δ13C)
Figure 2: Les grandes évolutions dans le plan (δ13C, δ18O)
Figure 3: δ18O des silicates
Figure 4: δ18O des eaux à diverses températures
Figure 5: δ18O des eaux pour T = 450 °C
Figure 6: δD des silicates
Figure 7: δD des eaux à diverses températures
Figure 8: δD des eaux pour T = 450°C
Figure 9: δ18O et δD des minéraux
Figure 10: δ18O et δD des fluides à T = 450 °C
Figure 11: Les grandes évolutions dans le plan (δD, δ18O)

Article anglais
Figure 1: Simplified geological map of the Central and Eastern Pyrenees
Figure 2: Schematic summary of zoning and mineral paragenesis of the Costabonne skarn
Figure 3: Plot of δ13C versus δ18O for carbonates from Pyrenean skarns and marbles
Figure 4: Plot of δD versus δ18O for hydrous minerals, fluid inclusions and calculated isotopic compositions of waters from Pyrenean skarns
Figure 5: Comparison of δ18O values of minerals from barren and mineralized skarns
Figure 6: Compilation of δ34S values of sulphides from Pyrenean skarns

Table 1: Major and trace elements analyses of selected rocks from Costabonne
Table 2: H-, C-, O-, and S-isotope analyses of selected samples from Pyrenean skarns

ANNEXE 6: ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES

Premier texte
Figure 1: Histogramme des températures d'homogénéisation
Figure 2: Températures de fusion de la glace et températures d'homogénéisation correspondantes pour quelques inclusions

Second texte
Figure 1: Histogramme des rapports molaires K/Na, Ca/Na, Mg/Na, Mn/Na et Zn/Na
Figure 2: Diagramme Mn/Na en fonction de Ca/Na

ANNEXE 7: QUELQUES ELEMENTS SUR LES CONDITIONS DE FORMATION DES SKARNS. APPROCHES EXPERIMENTALES

Figure 1: Equilibre And + Qtz + CO_2 = 2Hed + Cal + 1/2O_2 dans le plan (logfO_2, T); courbes (LogfO_2, T) pour trois valeurs de compositions des couples (cpx, grandite) et trois valeurs de fCO_2
Figure 2: Equilibre 9Hed + Mag + 9Cal + 5/2O_2 = 6And + 9CO_2; courbes (LogfO_2, T) pour trois valeurs de composition des couples (cpx, grandite) et trois valeurs de fCO_2
Figure 3: Equilibre 3And + Mag + 9Qtz = 9Hed + 2O_2 dans le plan (LogfO_2, T)
Figure 4: Niveaux et gradients hypothétiques de fO_2 dans les colonnes métasomatiques de Costabonne et Salau.
Figure 5: Fugacité de soufre dans les skarns de Salau et Costabonne

Premier texte anglais
Table I: Experimental transformations scheelite-ferberite
Table II: Experimental transformations ferberite-scheelite
Table III: Synthesis of scheelite and ferberite

Deuxième texte anglais
Table I: Experimental co-precipitations of scheelite and apatite crystals in several chemical situations
Table II: Experimental co-precipitations of apatite, ferberite and scheelite crystals in several chemical situations

ANNEXE 8: SKARNS ET ROCHES METASOMATIQUES: UN ATLAS PHOTOGRAPHIQUE

I. Observations macroscopiques

1. Skarns sur marbres calcitiques
Planche 1, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres calcaires, Salau
Planche 2, photos 1, 2 et 3: skarns précoces sur marbres calcaires, Costabonne
Planche 3, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres calcaires, Costabonne
Planche 4, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres calcaires, divers, USA
Planche 5, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres calcaires, Salau

2. Skarns sur marbres dolomitiques
Planche 6, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes,

zonations précoces à forstérite - diopside (andradite)
Planche 7, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes, zonations précoces à forstérite - diopside
Planche 8, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomies à Costabonne, zones externes, zonations plus tardives à talc - trémolite
Planche 9, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomies, zones externes à Costabonne, zonations tardives à trémolite
Planche 10, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomies, zones externes à Costabonne
Planche 11, photos 1, 2 et 3: marbres à brucite etc.; Costabonne
Planche 12, photos 1, 2 et 3: skarns sur dolomie et marbres à brucite, Costabonne

3. Grenatopyroxénites
Planche 13, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres et dolomies à Costabonne, relations grenats - grenats
Planche 14, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres et dolomies à Costabonne, relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats
Planche 15, photos 1, 2 et 3: skarns sur marbres calcaires et dolomitiques à Costabonne; relations grenats - pyroxènes et grenats - grenats

4. Skarns sur roches pélitiques et cornéennes calciques
Planche 16, photos 1, 2 et 3: cornéennes calciques rubanées
Planche 17, photos 1, 2 et 3: cornéennes calciques rubanées, Soucarat, Massif de Quérigut (Pyrénées Orientales)
Planche 18, photos 1, 2 et 3: skarns développés sur schistes et cornéennes calciques silico-alumineuses, Costabonne
Planche 19, photos 1, 2 et 3: développement de skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau
Planche 20, photos 1, 2 et 3: skarns développés sur roches pélitiques et cornéennes calciques à Costabonne
Planche 21, photos 1, 2 et 3: skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau
Planche 22, photos 1, 2 et 3: skarns sur cornéennes calciques rubanées à Salau
Planche 23, photos 1, 2 et 3: skarns développés sur roches pélitiques, Ile d'Elbe, Italie

5. Skarns sur roches intrusives
Planche 24, photos 1, 2 et 3: skarns sur roches intrusives à Salau et Costabonne
Planche 25, photos 1, 2 et 3: skarns sur roches granitiques à Salau et Costabonne
Planche 26, photos 1, 2 et 3: skarns sur roches intrusives, Salau

6. Feldspathisations, greisenisation
Planche 27, photos 1, 2 et 3: feldspathisation, greisenisation

7. Dolomitisations
Planche 28, photos 1, 2 et 3: dolomitisations

8. Roches métasomatiques à alternances récurrentes
Planche 29, photos 1, 2 et 3: skarns à alternances récurrentes
Planche 30, photos 1, 2 et 3: skarns à alternances récurrentes, Rio Marina, Ile d'Elbe, Italie
Planche 31, photos 1, 2 et 3: skarns à alternances récurrentes
Planche 32, photos 1, 2 et 3: alternances d'oxydes (altération superficielle)
Planche 33, photos 1, 2 et 3:

II. Observations en lame mince
Planche 33, photos 1, 2 et 3: les skarns de Costabonne, observations microscopiques
Planche 34, photos 1, 2 et 3: observations microscopiques, skarns de Salau et Costabonne

Annexes, Tome 2

DEUXIEME PARTIE: APPROCHES THEORIQUES DE LA METASOMATOSE

ANNEXE 9: L'INTERET QUALITATIF DU MODELE DE LA CHROMATOGRAPHIE (KORZHINSKII, 1970) MODIFIE

texte anglais
Figure 1: An example of mineralogical and geochemical zoning in skarns
Figure 2: Evolution path given by the concave enveloppe f* of the isotherm f, making a shock appear between c3 and c1
Figure 3: Increase of the concentration of minor component 2 due to front propagation relevant to major component 1

ANNEXE 10: LA FORMATION DES FRONTS METASOMATIQUES

Article 1
Figure 1: Initial and boundary conditions represented in the space (c,x,t).
Figure 2: Three different types of isotherms as suggested by experimental data
Figure 3: Different solutions corresponding to the isotherms given in figure 2, with av = 1
Figure 4: Exact construction of the solution in the case 3
Figure 5: Section of the surface c(x,t) at constant t for t greater than tB
Figure 6: Section of the surface by the plane x - g'(cb).t
Figure 7: "Final" surface, after cutting out the multivalued parts
Figure 8: Impossibility of reconstructing the composition profile in the past
Figure A4.1: Comparisons of the respective speeds for the three possible jumps of compositions between the three points M1, M2 and M3 on the isotherm

Article 3
Figure 1: Folding of the surface c(x,t)
Figure 2: Numerical experiments

Figure 1. a. Etablissement de la condition de Rankine - Hugoniot: intégration dans le plan (x,t) sur un domaine entourant une ligne de discontinuité
Figure 1.b. Choc dans le plan (u,x)
Figure 2: Solutions faibles de l'équation de Burgers
Figure 3: Condition d'Oleinik (problème de Riemann)
Figure 4: Discrétisation de l'espace et du temps pour la simulation numérique
Figure 5: Probabilités des différentes concentrations dans une colonne métasomatique

ANNEXE 11: L'ECHANGE DE DEUX CONSTITUANTS

Figure 1: Colonne métasomatique structurée par l'élément majeur 1 et présentant un front
Figure 2.a.: Variation du coefficient de partage de l'élément trace 2 en fonction de la teneur de l'élément majeur 1 dans le solide
Figure 2.b: Isotherme cf2 = f2(cs1, cs2), cas de la figure 2.a
Figure 3: Réseaux de courbes relatives aux invariants de Riemann dans le plan de phase (u, v)
Figure 4: Effet d'un front pour un élément majeur sur la variation de la concentration d'un élément trace de composition uniforme à l'instant zero
Figures 5.1 à 5.6: Simulations numériques, cas de deux constituants (Benhadid, 1983); commentaires dans le texte

ANNEXE 12: LES PRECIPITATIONS OSCILLANTES DE MINERAUX DANS LES ROCHES METASOMATIQUES

Article 2
Figure 1: Example of a normal metasomatic zonation
Figure 2.a, b and c.: Orbicular structure (Knopf, 1908)
Figure 3.a and b: Liesegang rings
Figure 4.a, b and c: "stratified" hedenbergite and ilvaite skarns
Figure 4.d: a view of the preceding rocks in thin section
Figure 5.a, b, c and d: alternations of andraditic garnet and magnetite + quartz, San Leone, Sardinia
Figure 6: Alternations of zones with and without biotite + chlorite within schists at Costabonne
Figure 7: Dissipative structure for the Belousov-Zhabotinskii reaction
Figure 8: Drawings illustrating the "visual" analogy between the Belousov - Zhabotinskii reaction and the formation of skarns with recurrent alternations
Figure 9.a, b, c and d: Illustration in (cf, cs) diagrams of the questions relating to stability

Article 3:
Isotherme y = f(x)

ANNEXE 13: SIMULATIONS NUMERIQUES

Figure 1: Maillage du plan (x,t) pour le schéma numérique
Figure 2: Nécessité de non interférence entre problèmes de Riemann voisins (condition sur le paramètre q).
Figure 3: Architecture du programme informatique (schéma de Godunov), Kalaydjian (1983).
Figure 4.1, 2, 3, 4, 5, 6 et 7: Divers types d'isothermes utilisés (simulation par le schéma de Godunov)
Figure 5.1 à 5.7: Conditions initiales (schéma de Godunov)
Figure 6.1 à 14: Expériences numériques (schéma de Godunov): on indique pour chacune les numéros de l'isotherme et de la condition initiale (voir figures 4 et 5)
Figure 7: Méthode de transport-écroulement: phase de transport

Figure 8: Méthode de transport-écroulement: discrétisation des données
Figure 9: Méthode de transport-écroulement: phase d'écroulement
Figures 10.1 à 10.5: Expériences numériques (méthode de transport -écroulement).
Programme Calcul

ANNEXE 14: LA REGLE DES PHASES APPLIQUEE A UN SYSTEME DE ZONES METASOMATIQUES

Figure 1: Le système "lié" de zones métasomatiques
Figure 2: Catégories de minéraux et de fronts

ANNEXE 15: TRAJETS D'EVOLUTION DANS LES DIAGRAMMES DE PHASES: UN PRINCIPE DE MOINDRE DISTANCE BASE SUR LA METRIQUE Lij

Figure 1: Diagramme de phase dans le plan ($\mu 1$, $\mu 2$)
Figure 2: Problème dans l'espace (μ, x)

TROSIEME PARTIE: DIVERS

ANNEXE 16: APPLICATION DU MODELE DE LA CHROMATOGRAPHIE A DIVERS PROBLEMES DE TRANSPORT + REACTION EN GEOLOGIE

Figure 1: Apparition de discontinuités au cours de la compaction d'un sédiment
Figure 2: Formation d'alternances marno-calcaires: une hypothèse

Article anglais
Figure 1: Construction of the surface c(x,t)
Figure 2.a, b and c: Construction of the surface c(x,t) in the general case (p variable)
Figure 2.d: Schematic illustration of the situation modelled on figure 2.c
Figure 3: Discretization of time and space
Figure 4.a, b and c: A numerical experiment

ANNEXE 18: DONNEES ANALYTIQUES (GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES)

Données brutes: tableaux

Gite de Costabonne
Tableau 1: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979)
Tableau 2: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982)
Tableau 3: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982), Le Guyader (1983)
Tableau 4: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982), Dubru (1985)
Tableau 5: données isotopiques (C, O, H), Dubru (1985)
Tableau 6.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982)
Tableau 7: données isotopiques (O, H), Van Marcke (1983)
Tableau 8: données isotopiques (H), Kalaydjian (1983)
Tableau 9: données isotopiques (O), Salemink et al. (1984)

Gisement de Salau
Tableau 10: données isotopiques (C, O), Guy (1979)
Tableau 11: données isotopiques (C, O), Guy et al. (1982)
Tableau 12.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982)
Tableau 13: données isotopiques (S), Guy (1979)
Tableau 14: données isotopiques (S, C, O), Chevremont (1982) et Autran (comm. pers.)

Skarns de Lacourt
Tableau 15: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979)
Tableau 16: données isotopiques (O), Toulhoat (1982)

Gite de Roc Jalère
Tableau 17: données isotopiques (C, O, S), Guy (1979)
Tableau 18.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982)

Skarns de Quérigut
Tableau 19: localisations des carbonates, Toulhoat (1982)
Tableau 20: données isotopiques (C, O), Toulhoat (1982)
Tableau 21.a et b: données isotopiques (O, H), Toulhoat (1982)

Localisations des échantillons

Gite de Costabonne
Figure 1: situation de quelques carbonates; 1.a. Problème des dolomitisations; 1.b. Carbonates prélevés à partir d'un contact avec des schistes

Figure 2: schéma de situation des silicates
Figure 3: schéma de situation: skarns sur schistes

Gisement de Salau
Figure 4: carbonates de l'environnement de la mine
Figure 5: carbonates et silicates en mine

Skarns de Quérigut
Figure 6: carbonates
Figure 7: Boutadiol
Figure 8: silicates et carbonates à Soucarat et à la Lisse d'Embarre

Figure 9: Courbes de fractionnement utilisées: cas de l'oxygène
Figure 10: Courbes de fractionnement utilisées pour les amphiboles (H)

ANNEXE 19: COMPOSITION DES MINERAUX DES SKARNS

29 pages de tableaux de compositions pour les minéraux: grenats, pyroxènes, amphiboles, épidotes, allanites, wollastonites, idocrases, feldspaths, scheelites, chlorites, biotites

RESUME

Ce travail propose des éléments de description de roches naturelles en même temps qu'une réflexion sur quelques outils théoriques permettant d'appréhender la formation des roches métasomatiques, c'est à dire qui dérivent de transformations chimiques.

A Costabonne (Pyrénées Orientales, France), des skarns se développent dans les niveaux de base de la série cambrienne de Canaveilles au contact du granite hercynien dit de Costabonne. Plusieurs types de roches se font transformer en skarns: granites, marbres calcaires et dolomitiques, cornéennes calciques, schistes pélitiques et marbres à brucite. Les principaux systèmes de zones métasomatiques qui se développent sur les quatre premiers types de roches sont décrits. Les transformations se font sur toute une gamme de conditions, ce qui peut amener les systèmes de zones à évoluer au cours du temps: ceci est particulièrement net dans le cas des skarns sur dolomies. Les conditions ont pu varier de ($P \geqq 2$kb, $T \geqq 680$°C) pour le début de la formation des skarns (eaux magmatiques -ou métamorphiques?-) jusqu'à ($P < 2$ kb, $T < 200$°C) pour les derniers stades (deux types d'eaux météoriques). Ces estimations reposent sur des données sur les inclusions fluides et la géochimie des isotopes stables (H, O, S, C) dont on propose une synthèse. La transformation des marbres est guidée au premier chef par l'apport de la silice et du fer tandis que celle des granites (et des schistes) est guidée par l'apport du calcium. Un apercu sur le comportement spatial de divers éléments chimiques est donné. Les divers types de zonations sont illustrés par des photographies.

Le modèle de la chromatographie proposé par Korzhinskii (1970) décrit de facon qualitative la formation des roches métasomatiques, et en particulier la propagation de fronts nets de transformation qui sont une caractéristique essentielle des skarns. Ce modèle a été repris et clarifié du point de vue théorique. Les conditions d'apparition même des fronts, qui tiennent au conflit entre les vitesses des différentes compositions, sont reprécisées pour des conditions initiales et aux limites pouvant être quelconques. Il est commode de représenter ces fronts par des vraies discontinuités mathématiques, ce qui conduit à reprendre les formulations en se placant dans le cadre dit des distributions (en suivant ce qui est fait habituellement sur ce type de problème ou problème hyperbolique). L'existence et la propagation de discontinuités s'intègrent alors dans le modèle par une condition dérivée du

second principe de la thermodynamique à rajouter au bilan matière: le front traduit ainsi l'instabilité d'une partie des compositions. Tout ceci a un intéret plus général et permet de discuter l'apparition de discontinuités de composition à chaque fois qu'un mouvement différentiel entre deux entités (fluide aqueux/solide, liquide magmatique/solide) avec tendance à l'équilibre chimique a lieu. Des pistes d'application dans d'autres domaines (diagénèse, magmatisme) sont proposées. On peut s'attendre à ce que dans certaines conditions des "strates" apparaissent par compaction, ou à ce qu'un magma se sépare en sous-goupes distincts de compositions différentes au cours de son transport. L'effet de la variation de la porosité est analysé. On propose ensuite des simulations numériques pour l'échange de un et deux constituants. Dans le cas de deux constituants, l'effet des couplages est discuté. Dans certaines conditions particulières, les zonations peuvent être récurrentes et présenter des alternances ABAB etc. et l'on replace la situation de ce type de zonation dans le cadre du modèle d'ensemble.

On parle enfin de deux autres approches: la première repose sur le dénombrement des degrés de liberté dans le cadre de la règle des phases et fait apparaitre un système de zones comme un système lié. Dans la seconde on fait la proposition préliminaire d'une métrique dans les diagrammes en potentiels chimiques en utilisant le tableau des coefficients phénoménologiques L_{ij}; dans ce cadre un principe de moindre distance permet, dans des conditions qui sont précisées, de relier deux points du diagramme représentant des situations contrastées et définir ainsi un trajet.

On termine par quelques réflexions à caractère épistémologique consacrées en particulier au problème de la compréhension "scientifique" d'événements singuliers.

Ces résultats s'appuient sur les travaux de toute une équipe essentiellement stéphanoise.

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SKARNS OF COSTABONNE (PYRENEES, FRANCE) AND TO THE THEORY OF METASOMATIC ZONING

ABSTRACT

In this work, one will find a description of some natural rocks as well as a discussion of some theoretical tools that may be used to approach metasomatism i.e. chemical transformation of rocks.

At Costabonne (Pyrenees, France), skarns are developped within the lower levels of the Cambrian "Canaveilles" sequence, at the contact with the Hercynian Costabonne granite. Several types of rocks undergo skarnization: granites, calcitic and dolomitic marbles, calcic hornfelses, pelitic schists and brucite marbles. The most characteristic systems of zones that are visible within the first four types of rocks are described. The transformations must occur during a large interval of physical and chemical conditions and this is responsible for changes with time of the metasomatic zonings. This is particularly conspicuous in the case of skarns on dolostones. These conditions may have varied from ($P \geqq 2kb$, $T \geqq 680°C$) for the beginning (probably magmatic (or metamorphic ?) waters) down to ($P < 2kb$, $T < 200°C$) for the last stages (two types of meteoric waters). These estimates lie on data on fluid inclusions and on geochemistry of stable isotopes (H, O, C, S) for which a synthesis is given. The transformation of marbles is mainly guided by the addition of silica, whereas that of granites (and of schists) is guided by the addition of calcium. The spatial behaviour of some chemical elements is described. The several types of zonings are illustrated by photographs.

The model of chromatography as set forth by Korzhinskii (1970) allows a qualitative understanding of the formation of metasomatic rocks, especially concerning the propagation of sharp fronts that are a characteristic feature of skarns. This model has been revisited and made more clear from a theoretical point of view. The very conditions for the appearance of sharp fronts, (that lie in the conflict between the velocities of the different compositions), are precisely stated for arbitrary initial and boundary conditions. It is convenient to picture these fronts by true discontinuities from a mathematical point of view, and this requires to rewrite the equations (in the framework of "distributions", and following what is usually done on that kind of problem, or "hyperbolic problem"). The existence and propagation of discontinuities are integrated in the model through a condition that is derived from the second law of thermodynamics and that must be added to the mass-balance equation: a front thus expresses that some compositions are unstable. This model has a more

general interest and allows one to discuss the onset of discontinuities whenever there is a differential movement between two entities (aqueous fluid/solid, magmatic liquid/solid) with a tendancy to local chemical equilibrium. Some possible applications to other fields (diagenesis, magmatism) are briefly described. One expects that, in some specific conditions, "strata" may appear during compaction, or that a magma may separate into distinct groups with different composition, along its transport. A model allowing porosity variations is set forth. Examples of numerical simulations for one and two chemical components are given. In the case of two components, the effect of couplings is discussed. In some particular conditions, the zonings may show alternations ABAB and so on, and the situation of this type of zoning in the framework of the overall model is discussed.

At last two other approaches are explained: in the first one the number of degrees of freedom according to the phase rule is established and makes the connection of the overall system of zones appear. In the second approach, a preliminary proposition is set forth: a metrics can be defined in chemical potentials diagrams by the use of the phenomenological coefficients L_{ij}; in this framework a least distance principle (under some conditions that are stated) allows to connect two points of the diagram that picture contrasted chemical situations and thus to define a path.

The work is ended by some epistemological remarks, concerning, in particular, the problem of the "scientific" understanding of singular events.

These results are based on the works of a whole group, mainly in Saint-Etienne.

KEY WORDS: skarns, Pyrenees, metasomatic zoning, stable isotope geochemistry (H, O, C, S), theory of chromatography, hyperbolic problems, composition discontinuities, stability, numerical modelling, oscillations.

Texte de synthèse:

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DE COSTABONNE ET A LA THEORIE DE LA ZONATION METASOMATIQUE

LES SKARNS EN BREF

Les skarns sont des roches qui dérivent de la transformation chimique de roches carbonatées sous l'action de fluides riches en silice, fer, manganèse, éventuellement aluminium et autres éléments, dans des conditions métamorphiques (températures de plusieurs centaines de degrés, pressions de quelques centaines de bars à 1 ou 2 kb). De par leur mode de formation, leurs minéraux associent des éléments pris dans les carbonates comme le calcium à ceux apportés par le fluide comme la silice etc. Ce sont ainsi essentiellement des silicates calciques comme grenat, clinopyroxène, épidote etc. On rencontre d'autres minéraux, en particulier des minéraux d'intérêt économique (les skarns peuvent constituer des gisements de tungstène, étain, fer, cuivre etc.).

Dans un secteur donné, d'autres substrats que les carbonates peuvent se faire transformer, comme des cornéennes pélitiques, des gneiss à silicates calciques ou des granites, et conduire à des assemblages minéralogiques en gros semblables à ceux rencontrés aux dépens de carbonates: on peut par extension parler de skarns en dérivant.

Les problèmes qui se posent sur de telles roches sont nombreux: on peut chercher à préciser les conditions physico-chimiques de formation, la nature des fluides qui ont percolé, leur origine, les mécanismes de réaction et de transport des éléments etc. (voir par exemple Einaudi et al. 1981, Einaudi et Burt, 1982).

1. INTRODUCTION

De facon un peu vague, on peut dire que l'objectif ou l'ambition lointaine de ce travail est de comprendre les skarns de Costabonne situés dans les Pyrénées, et au-delà de saisir un certain nombre de caractères des roches appelées skarns.

Pour atteindre cet objectif, le travail doit comporter trois grandes étapes:

- il faut d'abord aller sur le terrain, prendre connaissance de l'enregistrement naturel des faits et les décrire;
- il faut ensuite s'efforcer de refaire dans sa tète les skarns, c'est à dire abstraire un certain nombre de faits et leurs caractères, et construire sur eux un modèle autonome par rapport à la réalité;
- il faut enfin confronter le résultat de cette opération aux roches réelles.

Et ces différentes étapes devraient ètre suivies un nombre de fois suffisant pour que l'écart entre les résultats du modèle et la réalité soit rendu aussi petit que l'on veut (à condition bien sur qu'il y ait convergence, c'est à dire que le modèle choisi ne soit pas erroné).

A vrai dire, on se trouve limité dans cette entreprise, et pour plusieurs raisons. Tout d'abord la mise en oeuvre de ces différents temps demande la maitrise de nombreux domaines scientifiques: géologie, pétrographie, minéralogie, géochimie pour le premier temps; physique, chimie, mathématiques, analyse numérique et informatique pour le second. Toutes ces disciplines ont leur langage, leurs exigences et il ne peut ètre question de les ignorer.

D'autre part il faut bien reconnaitre la grande complexité des skarns: les paramètres pris en compte dans les modèles supposent des simplifications importantes par rapport aux problèmes réels; mais même alors on se retrouve devant la difficulté des outils mathématiques à mettre au point pour résoudre ces questions et qui sont à l'heure actuelle objet de recherche parmi les spécialistes mathématiciens eux-mêmes.

Enfin le temps passe et il faut bien en finir avec cette thèse.

C'est dire le caractère provisoire du travail présenté. Celui-ci ne constitue qu'une première itération du cycle décrit ci-dessus et rassemble à la fois des points bien établis et des hypothèses pour une poursuite de la

recherche.

Ce choix de vouloir faire au moins un tour complet de l'ensemble des aspects a des conséquences négatives: les spécialistes des diverses questions abordées dans les chapitres de cette thèse ne manqueront pas de souffrir de leurs nombreuses imperfections. L'auteur en souffre aussi: une des difficultés de l'entreprise a précisément été de ne pas se faire paralyser par la masse du travail à faire pour améliorer tel ou tel morceau, sachant que le travail concernant tout chapitre a des caractères autocatalytiques dangereux pour l'ensemble.

Une conséquence positive corrélative est la possibilité pour l'auteur de continuer à faire des progrès grace aux corrections fraternelles des uns et des autres sur les divers sujets abordés.

Le texte qui suit donne les grandes lignes de la démarche suivie et dont les détails sont précisés dans les deux tomes d'annexes.

Nous suivrons dans ce texte le plan suivant.

Nous commencerons par présenter les skarns de Costabonne et nous nous attacherons particulièrement à leur organisation en zones telle qu'elle se manifeste dans l'espace. Nous parlerons ensuite de leurs conditions de formation, en utilisant les données fournies par diverses méthodes et surtout les inclusions fluides et la géochimie des isotopes stables.

Nous aborderons ensuite la discussion sur les modèles devant permettre de comprendre l'organisation dans l'espace des skarns en zones. Celle-ci comprendra deux volets. Le premier volet, qui sera de loin le plus important, concernera la dynamique spatio-temporelle, c'est à dire un essai de reconstitution du phénomène dans l'espace et le temps. Le second volet proposera quelques considérations sur des aspects davantage relatifs à la structure des systèmes de zones en eux-mêmes, telle qu'on peut l'appréhender dans les diagrammes de phases ou à travers le dénombrement de leurs degrés de liberté.

Quelques réflexions à caractère général seront enfin proposées.

La nécéssité d'améliorer les modèles destinés à comprendre les skarns a fait naitre un deuxième objectif du travail: celui-ci est d'établir la cohérence interne de ces modèles indépendamment de leur correspondance avec la réalité. On aboutit ainsi à un travail à l'intérieur des modèles, dans une démarche qui peut apparaitre latérale par rapport à l'objectif de départ et s'adresse moins directement à l'interlocuteur géologue.

Mais ce travail n'en demande pas moins d'effort et fait enfin apparaitre l'intéret général des modèles étudiés: on verra en particulier que ceux-ci permettent d'appréhender l'apparition de discontinuité de composition dans divers problèmes géologiques (dans le cas des skarns ces discontinuités sont en relation avec leur disposition en zones); nous dirons un mot de cela.

2. LES ZONATIONS A COSTABONNE

LES ZONATIONS ET LEUR EVOLUTION

Le point de départ du travail est fourni par les affleurements situés au sud du Pic de Costabonne dans les Pyrénées; ceux-ci montrent divers aspects de transformations de roches variées (l'article de Guitard et Laffitte, 1958, en donne la première description, voir figure 0).

On supposera que ces transformations se sont produites sous l'action de fluides (maintenant perdus) qui ont migré à travers les roches: la possible conservation dans les roches transformées des textures des roches de départ, l'irrégularité et l'obliquité du contact des roches transformées avec les roches non transformées sont les preuves les plus "directes" de cette hypothèse. Les autres preuves sont indirectes et sont fournies par les études microscopiques, les études des inclusions fluides, la géochimie, et les preuves a posteriori fondées sur la cohérence de l'ensemble du scénario que l'on peut reconstruire.

Une des caractéristiques majeures des transformations est de se présenter sous forme quantifiée; nous utilisons ce terme au sens des physiciens: il exprime ici que les roches transformées montrent différentes zones "discrètes" séparées par des fronts qui peuvent être tout à fait nets, et qui traduisent autant d'étapes de la transformation de la roche de départ (voir un exemple figure 1). Ainsi à partir d'une roche de départ A, on peut passer brutalement à une roche B qui se développe en veines ou de facon plus ou moins irrégulière sur A; à l'intérieur de B on peut rencontrer une roche C qui se développe sur B de la même facon que B sur A et ainsi de suite. (Comme on le verra par la suite, nous supposerons que ces transformations peuvent se faire de facon synchrone).

Une des qualités de Costabonne tient à celle de ses affleurements. On ne lit pas les zonations comme sur les schémas d'une thèse, mais presque. Il est sur que cela a été là un coté stimulant pour leur étude et leur compréhension (et que cela aide beaucoup pour adopter sans trop d'hésitation le modèle explicatif de base dont il sera question plus loin).

Les zonations sur substrats dolomitiques sont parmi les plus spectaculaires. Cela tient sans doute autant à la relativement mauvaise perméabilité de ces roches massives et à leur épaisseur (elles ne sont pas

FIGURE 0

CARTE GEOLOGIQUE DU CONTACT SUD DU GRANITE DE COSTABONNE

Les skarns minéralisés en tungstène (en noir sur la carte) ont été découverts par G. Guitard en 1951, au cours d'une prospection systématique des contacts des granites pyrénéens. Les skarns se développent dans les niveaux de base de la série réputée cambrienne de Canaveilles recoupée dans le secteur du Pic de Costabonne par le granite du même nom. On les rencontre à cheval sur les discontinuités lithologiques entre les marbres calcaires et dolomitiques et les autres roches présentes dans le secteur comme granites, schistes et cornéennes à silicates calciques. Ces discontinuités lithologiques sont supposées avoir guidé les circulations de fluides.

On distingue trois grands groupes de skarns: le skarn dit sud, qui se développe au sud entre cornéennes calciques (ou schistes) et dolomies, le skarn nord qui se développe au nord entre les marbres et le granite, et enfin les skarns intermédiaires qui se développent dans la partie supérieure et centrale du gite dans les niveaux de cornéennes calciques. Le tungstène est rencontré sous forme de scheelite ($CaWO_4$) au sein des skarns grenatiques et pyroxéniques.

D'importants travaux de recherche ont été effectués par le BRGM dans les années 50: creusement de galeries, implantations de sondages. On a alors pu avoir une idée des réserves qui ont été estimées à quelques 2500 t de WO_3 dans un minerai à 0.35 % WO_3 de teneur moyenne, insuffisantes pour une exploitation.

Après les travaux des équipes du BRGM synthétisées dans l'article de Guitard et Laffitte (1959), les travaux ont repris dans les années 75 (Autran et al. 1980, etc.) comme on le rapportera dans le présent texte.

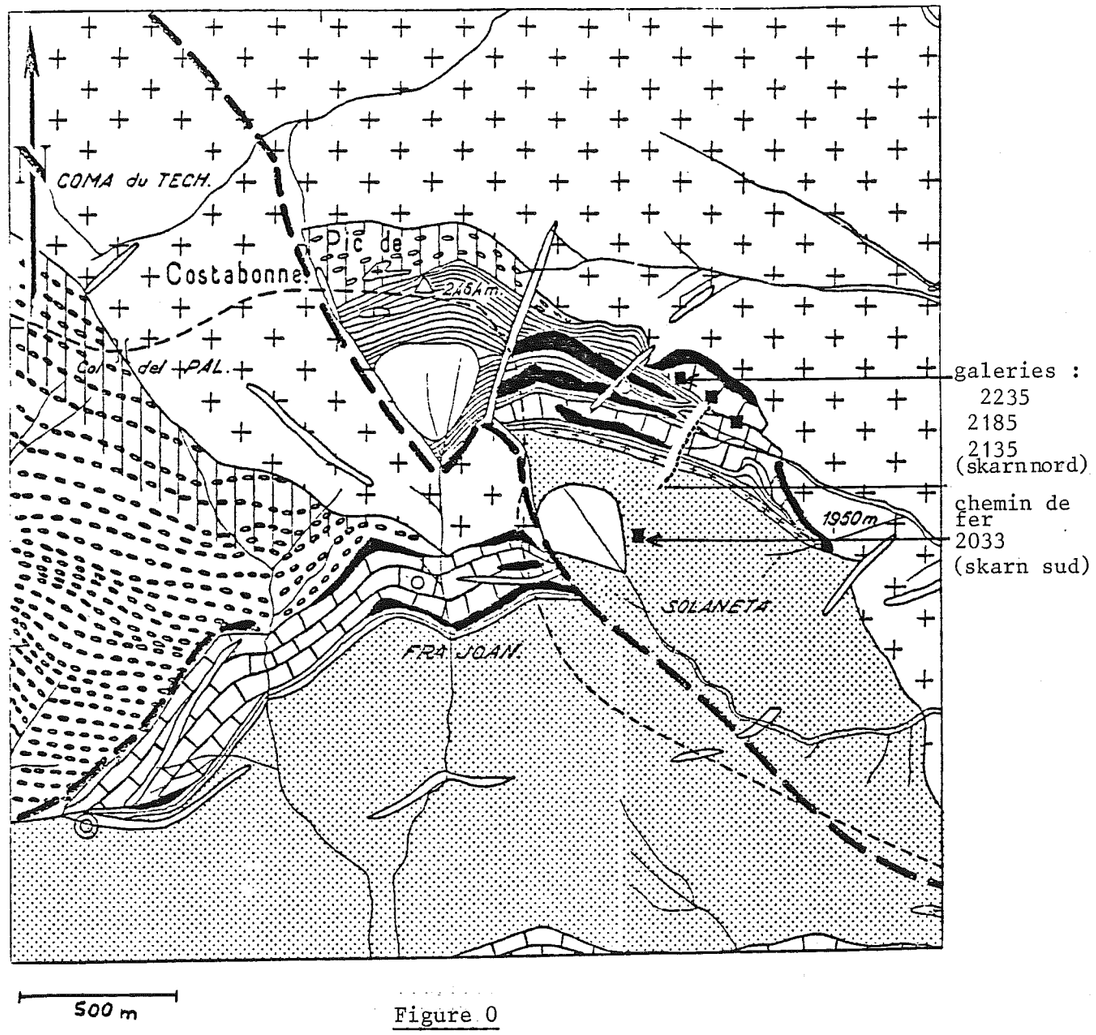


Figure 0

Carte géologique
du contact sud du granite de Costabonne

Guitard et Laffite (1960)

granite

filon d'alaskite

gneiss oeillés

cornéennes

calcaires métamorphiques

skarn

micaschiste

filon de quartz

faille

galerie

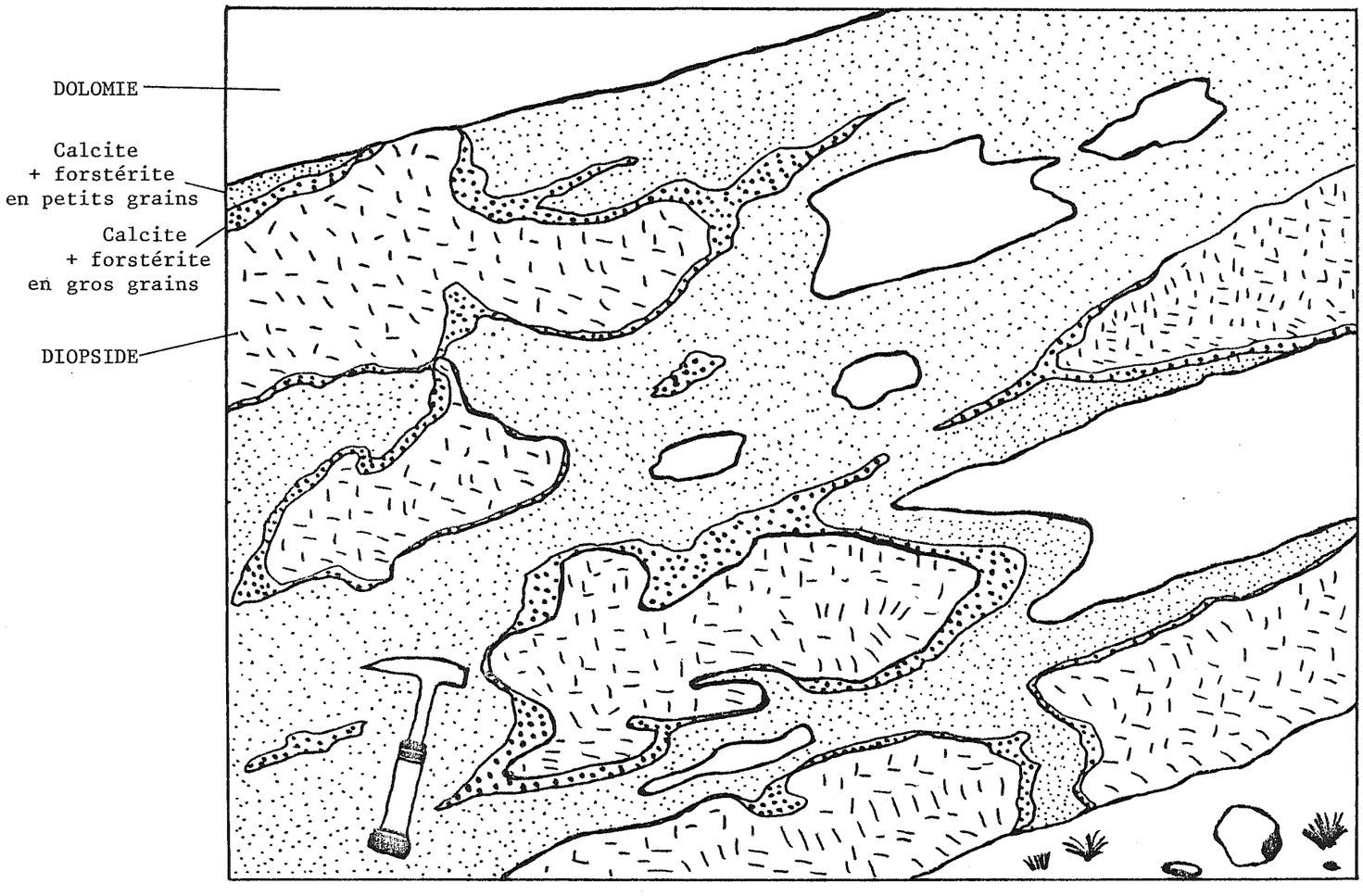


FIGURE 1: UN EXEMPLE DE SYSTEME DE ZONES DEVELOPPE SUR DOLOMIE
Ce dessin représente de facon schématique un affleurement de Costabonne (chemin 2200, skarn sud; voir aussi les photographies de la planche 7 de l'annexe 11). La dolomie figurée en blanc est transformée le long d'un front net en un skarn à calcite et petits cristaux de forstérite. Après un nouveau front net on observe un skarn à calcite et gros cristaux de forstérite: le front se définit ici par un changement brutal de la granulométrie du skarn. La dernière zone visible sur l'affleurement est la zone à diopside (sur un autre affleurement on voit une zone supplémentaire d'andradite au centre du diopside). Le marteau donne l'échelle.

tranformées dans leur totalité: on peut toujours voir la roche de départ et les premières zones) qu'à la grande variété des minéraux magnésiens qui peuvent être stables durant toute la gamme des conditions de formation des skarns: forstérite, diopside, trémolite, serpentine, talc (borates etc.). On trouvera dans le tableau 2 un peu plus loin la composition chimique des principaux minéraux cités dans le texte.

Dans Guy (1979), il était décrit une zonation développée sur substrat dolomitique, et je distinguais depuis la dolomie jusqu'aux roches les plus transformées les zones définies par les assemblages minéralogiques suivants: dolomite / calcite + forstérite / diopside / salite / andradite / grandite. Une évolution dans la composition des grenats était mise en évidence, le grenat andraditique n'ayant eu qu'une existence momentanée dans le système.

Depuis lors j'ai observé une certaine variété de zonations sur le même substrat dolomitique: ainsi des zonations sans forstérite mais à trémolite + calcite en avant du diopside, ou encore des zonations dans lesquelles une amphibole actinolitique ferrifère se développe en avant du grenat.

Se pose alors le problème de la compréhension de cette diversité. Comme j'avais commencé à le dire en 1979 à partir de l'étude des différentes générations de grenat, il faut sans doute imaginer que diverses zonations ont pu se développer à divers moments et que la transformation des roches s'est faite sur toute une gamme de conditions. Ceci n'était pas évident a priori car l'on aurait pu imaginer des conditions variables suivant les endroits sans qu'il n'y ait de logique d'ensemble: il semble cependant que l'on puisse établir un classement des zonations ayant un caractère général, c'est à dire qu'au niveau du gisement, un schéma unique de succession des systèmes de zones parait tenir.

Reconstruire ce puzzle fut tout un travail qui a fait délaisser d'autres aspects: du point de vue minéralogique je me suis appuyé sur les déterminations faites dans mon travail de 1979 et par celles des personnes qui ont travaillé avec moi, sans les reprendre ici en détail: ces déterminations se rapportent à l'essentiel des minéraux concernés (le lecteur est renvoyé à ces travaux; l'ensemble des compositions disponibles est aussi synthétisé dans l'Annexe 19). Du point de vue géochimique les problèmes n'ont été qu'effleurés: dans les annexes qui suivent, nous nous contenterons de visualiser les comportements bruts des éléments dans les zonations, ce qui complète leur description (ceci est fait principalement sur la base du travail de Rozenn Le Guyader, 1982).

FIGURE 2. LES DIVERSES ZONATIONS SUR SUBSTRATS DOLOMITIQUES ET LEURS RELATIONS TEMPORELLES MUTUELLES.

L'espace est représenté en abscisse, le temps en ordonnée. Ce dessin représente la suite des zonations que l'on pourrait observer dans un endroit donné au cours du temps, la zonation évoluant et se reprenant elle-même, alors que le fluide continue toujours de circuler au même endroit. On peut ici imaginer un mouvement du fluide de la gauche où existerait une fracture nourricière vers la droite dans l'encaissant dolomitique.

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

Si au cours du temps le fluide cesse de percoler à l'endroit envisagé pour percoler un peu plus loin, ce dessin peut aussi suggérer les relations spatiales entre divers systèmes de zones: l'axe vertical a alors aussi le sens d'une variable d'espace et dans ce cas la représentation de l'épaississement des zones transformées ne correspond plus à rien.

Ce dessin fait la synthèse d'un grand nombre d'observations: chacune d'elle ne concerne en général qu'un fragment isolé de l'ensemble.

Echelle d'espace: la largeur de la figure représente quelques dizaines de centimètres à quelques dizaines de mètres. Pour ce qui concerne le temps, il est difficile de faire une estimation: compte-tenu de ce qui est connu sur les vitesses de percolation des fluides et sur les évolutions thermiques en contexte périgranitique (Guy, 1979, Kerrick, 1977, Norton, 1979), on peut imaginer que la longueur de la page depuis les skarns précoces en haut jusqu'aux derniers stades en bas représente quelques centaines de milliers d'années.

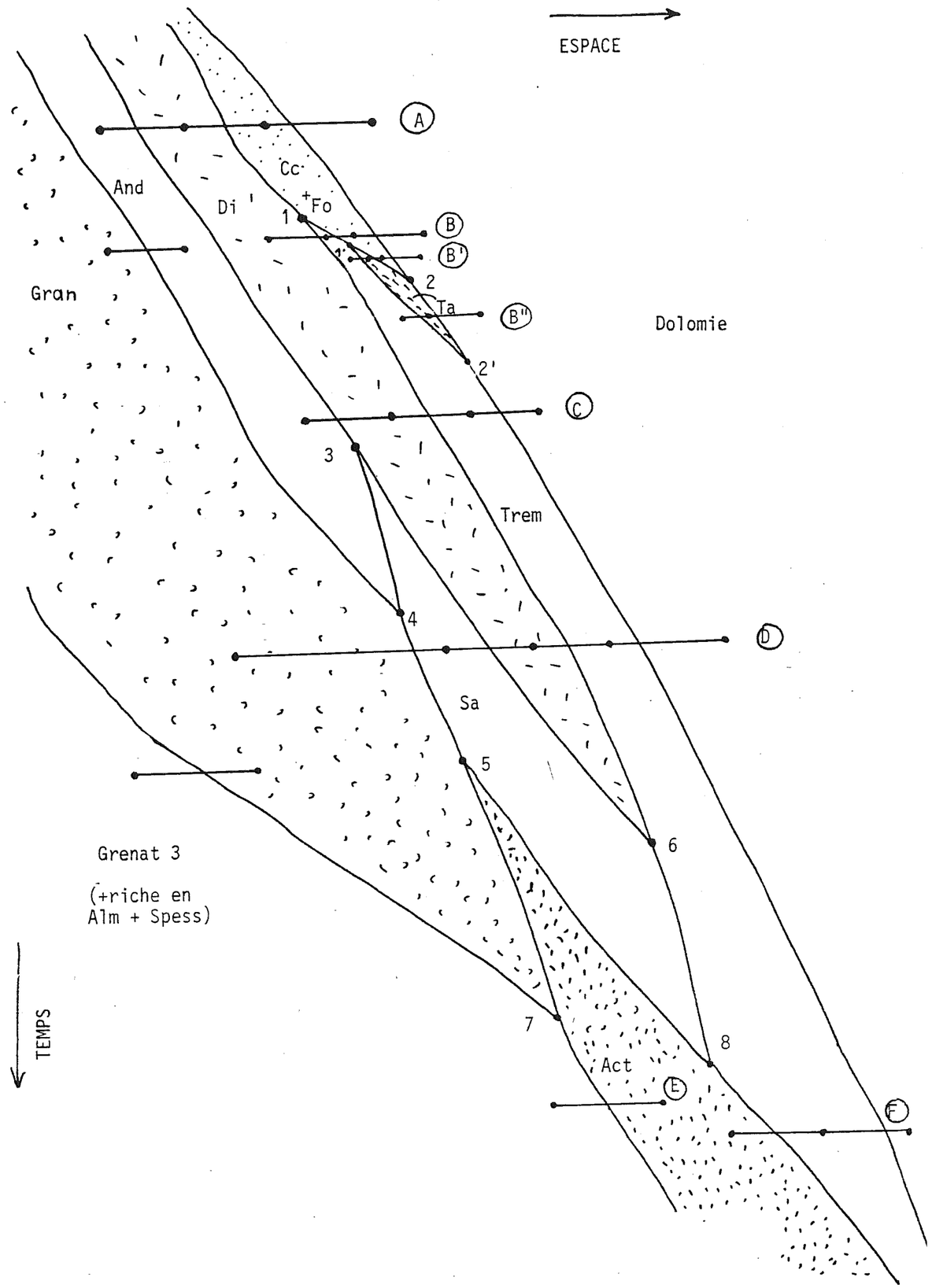

ESPACE
A
And
Cc
+Fo
Di
1
B
B'
2
Ta
B''
Gran
Dolomie
2'
C
3
Trem
4
D
Sa
5
6
Grenat 3
(+riche en
Alm + Spess)
TEMPS
7
8
Act
E
F

TABLEAU 1
INVENTAIRE PROVISOIRE DES ZONATIONS METASOMATIQUES RENCONTREES A COSTABONNE SUR SUBSTRATS DOLOMITIQUES

Les zonations ont été classées dans un ordre que l'on suppose chronologique d'après les observations (voir aussi la figure 2). Certaines zonations peuvent n'avoir qu'une existence momentanée dans le processus car elles correspondent à la transition entre deux systèmes.

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

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

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

(vallon E Fra Joan; la magnétite fait le lien entre forstérite et serpentine développée plus tard; les relations de ces marbres à magnétite avec les autres roches n'ont pas été bien vues; on peut aussi signaler que la magnétite est susceptible de précipiter dans les marbres à brucite en avant de la forstérite lors de leur skarnification)

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

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

B" CC + TRE / CC + TA / DOL (éch. DV)

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

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

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

GRAN / AND / SA / DI / CC + FO / DOL (pour mémoire, B.Guy, 1979; ce n'est pas une vraie zonation (i.e. synchrone), voir remarque ci-dessous)

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

(Chem. de Fer et au dessus, Skarn sud; du quartz peut précipiter de facon précoce avec ou peu après le grenat; la disparition de l'andradite et l'apparition de la salite se font sans doute de facon simultanée- ces deux transformations sont d'ailleurs toutes deux liées au changement de degré d'oxydation du fer - après la disparition de la forstérite; l'existence d'une zonation sans salite et avec à la fois trémolite diopside d'un coté et andradite de l'autre indique que la zonation que j'avais indiquée dans ma thèse de 1979 ne semble pas pouvoir être synchrone: lorsque la salite apparait, la forstérite a déjà disparu; on pourrait trouver cette zonation sur la figure 2 à condition de couper le système par un trajet diachrone)

E, F GRIII / ACT / TREM / CC / DOL (éch.)

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

Signalons enfin les veinules à talc et/ou serpentine dans les dolomies (on peut rencontrer la zonation dolomie / serpentine / talc) et qui doivent correspondre aux dernières transformations. Alors que les relations entre les autres zonations ont un caractère constant, l'existence de zones à talc et serpentine ne semble pas systématique.

SYMBOLES

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

LES ZONATIONS SUR SUBSTRATS CARBONATES

Après organisation des observations, les faits saillants concernant la transformation des substrats dolomitiques sont en bref les suivants (figure 2). La zonation la plus précoce montre la succession: dolomite / calcite + forstérite / diopside / andradite / grandite. Dans une deuxième étape, on constate la disparition de la forstérite et l'apparition au contact de la dolomie d'une première zone à trémolite. L'andradite disparait ensuite et une salite s'intercale entre grenat et diopside. C'est ensuite une amphibole ferrifère actinolitique qui s'intercale entre salite et grenat, celui-ci s'enrichissant en Fe^{2+} + Mn ("grenat 3"); on constate enfin la disparition de la salite et du diopside et l'on observe la zonation dolomite / trémolite / amphibole actinolitique / grenat grandite.

Classement des zonations

On peut désigner par A, B, C etc. les zonations principales qui ont été vues (tableau 1). Le classement rappelé ci-dessus et décrit dans la figure 2 est fait à partir des observations de terrain et des observations de texture au microscope. Ainsi la zonation B qu'on voit sur le terrain recouper la zonation A lui est-elle postérieure, et ainsi de suite.

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

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

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

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

TABLEAU 2 COMPOSITIONS CHIMIQUES DES PRINCIPAUX MINERAUX CITES

calcite	$CaCO_3$
dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
forstérite	Mg_2SiO_4
diopside	$CaMgSi_2O_6$
salite	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$
andradite	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
grandite	$Ca_3(Fe,Al)_2Si_3O_{12}$
quartz	SiO_2
talc	$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$
serpentine	$Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$
trémolite	$Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22}$
wollastonite	$CaSiO_3$
épidote	$Ca_2(Al,Fe)Al_2Si_3O_{12}$

Certains minéraux sont des solutions solides entre deux ou plusieurs poles. La salite, clinopyroxène calcique, est une solution solide entre le pole magnésien diopside cité ci-dessus, et le pole ferrifère hédenbergite $CaFeSi_2O_6$. Le pole manganésifère correspondant $CaMnSi_2O_6$ s'appelle la Johannsénite.

De même le grenat grandite est une solution solide entre l'andradite et le grossulaire (pole alumineux où Al remplace Fe; le pole manganésifère, où Mn remplace Ca, est la spessartite). On peut aussi mentionner que le fer peut remplacer le magnésium dans la trémolite: on alors l'amphibole actinolitique.

Bilans chimiques: la succession spatiale des différents minéraux et qui se développent les uns aux dépens des autres, et à partir de la roche de départ dolomie, fait apparaitre que la silice SiO_2 est apportée la première (formation de forstérite puis de diopside), suivie par le fer (formation d'andradite ou de salite), lui même suivi par l'aluminium (formation de grenat grandite). Le manganèse est incorporé un peu plus tardivement dans les minéraux (grenat III, riche en spessartite, Johannsénite). Par opposition le CO_2 est lessivé. Le magnésium reste stable dans les premières zones avant de se faire lessiver (il n'y en a plus dans le grenat).

On peut aussi décrire le comportement d'éléments en traces (voir l'étude de R. Le Guyader rapportée brièvement dans l'Annexe 3, où l'on met en évidence l'introduction d'éléments comme U, Ta, Ni, Co etc., outre bien sur W (scheelite) et des éléments comme Zn rencontré dans les sulfures).

On met donc en évidence une évolution de la zonation. Avec un léger abus de langage on peut parler de zonation de la zonation: la première "zonation" est alors une zonation temporelle qui peut se traduire localement par une zonation spatiale si divers systèmes se reprennent.

Ce point de vue permet de sortir de la dualité "zonation primaire / altération de la zonation primaire", qui est souvent la seule règle d'interprétation des paragenèses dans les skarns et qui oblige à passer brutalement d'un point de vue mobiliste (le fluide avance, les zones se développent) à un point de vue fixiste (le fluide ne percole plus; les conditions changent et les premiers minéraux formés se transforment): quand on a défini alors un "système primaire", la seule facon de comprendre la situation de minéraux qui n'en font pas partie est d'imaginer qu'ils altèrent tel ou tel minéral du premier système.

Sans doute faut-il voir les choses de facon plus nuancée et, sans que non plus cela ne devienne une autre règle rigide, imaginer que les conditions ont pu changer en même temps que le fluide continuait de percoler, ce qui conduit le système de zones à évoluer au cours de son avancée. L'apparition de précipitations oscillantes dont il est question plus loin peut se comprendre par une situation critique à l'intérieur de ce cadre. Dans les expressions employées ci-dessus, le terme de "conditions" comprend aussi bien les conditions physiques (pression et température) que chimiques, c'est à dire en incluant la composition du fluide à son arrivée dans le système.

Les faits saillants concernant les zonations sur marbres calcitiques sont les suivants: la zonation précoce parait montrer la succession: calcite / wollastonite $\pm$ diopside / andradite / grandite. La wollastonite disparait ensuite ainsi que le diopside et l'andradite, et l'on observe une deuxième zonation: salite / grandite. On met ensuite en évidence l'intercalation d'une amphibole ferrifère actinolitique entre salite et grenat, ce dernier minéral voyant sa teneur en Fe^{2+} + Mn augmenter. Au même stade ou un peu après, un pyroxène proche du pole pur Johannsénite peut se développer sur le pyroxène salitique de départ. Enfin de facon plus tardive, un skarn à amphibole + calcite $\pm$ quartz se développe directement sur le marbre.

On constatera que les systèmes de zones formés sur dolomies diffèrent de ceux formés sur calcaires essentiellement par la présence de silicates magnésiens dans leur partie externe c'est à dire du coté de la roche de départ.

Mais l'un et l'autre systèmes contiennent des silicates ferrifères et magnésiens (andradite sur dolomie, salite sur calcaire par exemple) ce qui montre les limites de la classification très répandue distingant skarns "calciques" ou "calcaires" et skarns magnésiens, classification qu'il faut donc prendre avec des nuances.

LES ZONATIONS SUR ROCHES GRANITIQUES

La transformation des diverses roches granitiques présentes au niveau du gisement de Costabonne a aussi été observée, et en particulier celle du granite à biotite.

La transformation du granite à biotite (composé de quartz, feldspaths, biotite ± muscovite) se fait en trois grandes zones définies respectivement par: a) la disparition de la muscovite; b) la transformation de la biotite en amphibole et de l'ensemble des feldspaths en plagioclase plus basique; et c) la transformation du plagioclase en grenat et de l'amphibole en pyroxène (ces deux transformations ne se font pas au même front mais sont très voisines dans l'espace). De facon postérieure, l'épidote peut se développer aux dépens du plagioclase avant de se faire elle-même transformer en grenat, ce qui manifeste une évolution de la zonation.

Les transformations b) et c) se font le long de fronts nets définissant deux grandes zones d'endoskarns: zone externe à quartz, plagioclase et amphibole (le pyroxène est subordonné, contrairement à ce que l'on rencontre dans de nombreux endoskarns décrits dans la littérature), zone interne à grenat et/ou épidote.

LES ZONATIONS SUR CORNEENNES CALCIQUES SILICO-ALUMINEUSES

Comparée aux transformations qui affectent les calcaires et dolomies ou les granites, la transformation des cornéennes présente certaines originalités: ceci tient en particulier au fait que la roche de départ ne peut plus être considérée comme homogène (c'est à dire de composition et minéralogie uniformes), au contraire de ce que nous avons fait dans les premiers cas.

Il y a à Costabonne une grande variété de cornéennes à silicates calciques produites sous l'action du métamorphisme régional et de contact sur des roches pour la plupart composées en proportions variables d'un pole carbonaté, d'un

pole pélitique et d'un pole gréseux. Les cornéennes peuvent être homogènes, ou présenter des alternances centimétriques à décimétriques de bancs carbonatés et de bancs gréso-pélitiques.

L'examen de ces roches pose plusieurs types de problèmes qui sont parfois malaisés à débrouiller:

1. La diffusion (provoquée par le métamorphisme de contact du granite) entre bancs carbonatés et bancs pélitiques, là où ceux-ci sont individualisés, produit à elle seule des bandes de silicates calciques ordonnées. On observe par exemple fréquemment la succession: roche carbonatée , grenat et/ou idocrase, diopside + plagioclase, amphibole + feldspaths ± quartz, roche gréso-pélitique à biotite. Suivant les roches de départ, seuls certains termes de cette série peuvent être rencontrés.

2. Des phénomènes de transposition résultant de déformations synschisteuses antérieures à la diffusion, peuvent venir compliquer les relations entre les bandes décrites en 1.; ceci a pu en particulier conduire à interpréter les rubans plus ou moins transposés (dans les secteurs où les rubans transposés se raccordent encore aux lits originaux) comme des réseaux de veines ("veines" de diopside dans des roches à amphibole + feldspaths) en croyant y voir l'indication d'une métasomatose d'apport externe.

3. La skarnification peut venir transformer le tout et produire des skarns lités à amphibole + épidote, amphibole + grenat, ou pyroxène + grenat, pour ce qui concerne la transformation des cornéennes à amphibole + feldspaths; les rubans diopsidiques qui peuvent exister en leur sein se font transformer en grenat en gardant dans les skarns la géométrie plus ou moins contournée qu'ils avaient dans les cornéennes.

Localement, les roches pélitiques homogènes (par opposition aux roches précédentes) se font transformer et l'on peut aboutir à une grenatite. Les principales transformations distinguées sont: la disparition de la muscovite, la transformation de la biotite en amphibole, la disparition du feldspath potassique et la formation de plagioclase calcique, la transformation de l'amphibole en pyroxène et la transformation du plagioclase en grenat (Van Marcke, 1983).

Nous avons un temps pu croire que l'ensemble des roches à silicates calciques et skarns lités du gisement dérivait de la transformation de schistes pélitiques sans composante carbonatée, et cette opinion (erronée) peut s'expliquer par deux raisons associées.

La première tient à ces transpositions décrites ci-dessus et qui peuvent produire des roches pouvant faire penser à des skarns de percolation (cornéennes à rubans plus ou moins transposés de diopside dans l'amphibole mimant des veines au sein de celle-ci).

La seconde est que l'on suit une logique chimique et minéralogique très semblable

lorsqu'on passe d'un lit de schiste à un lit de marbre dans une cornéenne, que lorsqu'on transforme un schiste en skarn, cette logique étant principalement guidée par une augmentation de la teneur en calcium. Ainsi pouvait-on voir les cornéennes à silicates calciques amphiboliques à amandes et rubans diopsidiques comme premières zones d'un skarn sur schiste, en comprenant l'amphibole des cornéennes comme résultant de la transformation de la biotite d'un schiste, les rubans de diopside comme représentant déjà des veines de la zone suivante, et les zones grenatiques éventuelles (décrites en 1 ci-dessus) comme faisant partie de la même suite.

En fait, la connaissance que nous avons de la lithostratigraphie et de la structure du gisement, ainsi que les observations que l'on vient de rappeler conduisent à dire que la transformation des roches pélitiques homogènes reste très limitée (voir aussi les travaux de E. Baetens, 1988, et Perrin et Guy, 1985).

3. CONDITIONS DE FORMATION CARACTERISTIQUES ET ORIGINE DES FLUIDES

Pour comprendre dans quelles conditions les roches que nous venons de décrire peuvent être formées, divers recoupements sont nécéssaires à partir de l'étude des inclusions fluides, l'analyse thermochimique des paragénèses, et la géochimie isotopique (quelques travaux expérimentaux ont aussi été faits, on en fait mention dans l'Annexe 7).

En complément de la description donnée dans la section précédente il faut rappeler que les skarns peuvent subir une altération voyant la dissolution des minéraux formés en premier et le développement de quartz, calcite, sulfures, scheelite, amphibole, chlorite. Dans les sections qui suivent nous opposerons le plus souvent, et selon la facon de voir classique, les "skarns primaires" aux "paragenèses d'altération": nous ne reprendrons pas en détail les distinctions entre les différents systèmes de zones faites précédemment et qui sont plus fines que les regroupements faits pour les études sur les conditions de formation. Mais il faut au moins alors garder à l'esprit que les minéraux d'"altération" se développent sur un long intervalle à l'intérieur de l'histoire des skarns. Les observations pétrographiques montrent que le quartz peut se développer en association avec les grenats de facon précoce, puis ensuite avec les amphiboles, et accompagner les sulfures de facon encore plus tardive (le développement des amphiboles commence avant celui des sulfures). La scheelite peut pousser de facon précoce avec les premiers grenats (scheelite de 1° génération) puis avec les amphiboles et les sulfures (scheelite de 2° génération), voir Guy, 1979, 1980 a. De l'apatite peut pousser à différents stades de l'histoire des skarns.

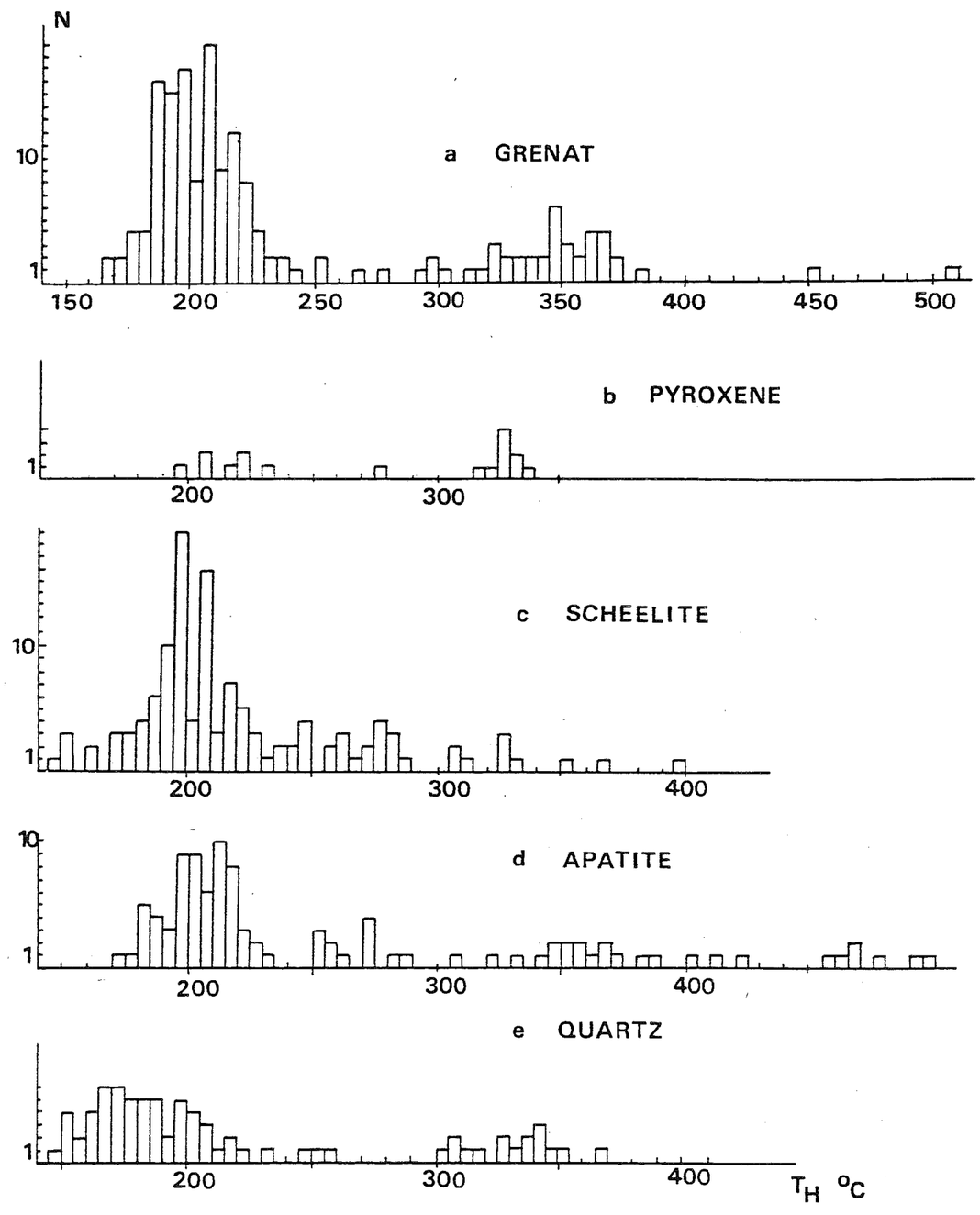
ETUDE THERMOMETRIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES

Les inclusions fluides sont de petites cavités à l'intérieur des minéraux au sein desquelles se trouve piégé un peu du fluide à partir duquel le cristal s'est formé; après refroidissement de la roche le contenu de l'inclusion peut se trouver être diphasé et contenir en plus du liquide de la vapeur apparue lors de la rétraction du liquide de l'inclusion; on fait sur ces inclusions des mesures de températures de changements de phase (températures d'homogénéisation du contenu par chauffage de l'inclusion, températures de début et de fin de fusion de la glace après congélation). Ces données renseignent sur le minimum de température de formation des inclusions et sur leur contenu en espèces chimiques (on peut avoir une idée de leur salinité).

Une étude microthermométrique a été faite sur les inclusions fluides contenues dans les grenats et les pyroxènes, et dans les quartz, scheelites et apatites de diverses générations rencontrées dans les skarns.

Les températures d'homogénéisation liquide -> vapeur T_h (figure 3) vont de 150 °C à 500 °C. Les valeurs les plus élevées sont rencontrées d'abord dans les grenats andraditiques et certaines apatites (T_h jusqu'à 500°C) puis (température moindre) dans des grenats andraditique ou granditique, et apatite et scheelite (T_h > 350°C). Ceci confirme bien l'analyse pétrographique qui montre que les grenats andraditiques sont les minéraux les plus précoces, avec

FIGURE 3: HISTOGRAMMES DES TEMPERATURES D'HOMOGENEISATION DES INCLUSIONS FLUIDES CONTENUES DANS DIVERS MINERAUX
Outre ceux de l'auteur, les travaux des élèves G. Le Loc'h, N. Fauré et J.L. Varenne sont synthétisés ici.



les apatites, à un stade où la scheelite n'est pas encore présente.

Dans les quartz les plus chauds (T_h = 300-350°) des inclusions de plus haute température d'homogénéisation (entre 400 et 450°C) ont aussi été observées mais non mesurées du fait de leur éclatement; ces quartz sont uniquement ceux qui sont contenus dans des grenatites ou pyroxénites peu altérées; leur caractère précoce, non évident a priori, est suspecté par le fait qu'il peuvent englober complètement des grenats et pyroxènes automorphes qu'ils protègent de l'altération ultérieure. Les résultats thermométriques viennent confirmer ce caractère et indiquent que le quartz peut suivre de très près grenat et pyroxène dans certains skarns à un stade où ceux-ci ne subissent pas encore d'altération; ceci vient donner une justification pour la considération d'assemblages à l'équilibre tels que grenat + quartz ou pyroxène + quartz de variance plus basse que le seul grenat ou pyroxène.

CONDITIONS DE FORMATION

Températures isotopiques

Les divers isotopes stables d'un même élément n'ont pas tout à fait les mêmes coefficients de partage entre les fluides et les minéraux: au cours des processus d'échanges, il peut donc y avoir des fractionnements entre ces isotopes.

Les compositions isotopiques nous renseignent à la fois sur les sources des éléments et sur les types d'échanges qui ont pu intervenir le long du trajet des fluides lors de leur migration dans la croute. Le δ isotopique représente la déviation relative en pour mille de la composition du minéral par rapport à un standard (pour l'oxygène et l'hydrogène ce standard est l'eau de mer;

ainsi $\delta^{18}O = 10^3.(R_{ech} - R_{st}) / R_{st})$ où R est le rapport $^{18}O/^{16}O$

et où les indices ech et st désignent l'échantillon et le standard respectivement.

Les fractionnements isotopiques de couples de sulfures précipités dans les zones externes des skarns sur dolomie (pyrite et sphalérite associés à la trémolite) indiquent des températures de l'ordre de 350 - 400°C, plus élevées que celles obtenues à partir des sulfures précipités dans les géodes des zones internes (T = 180 - 250 °C).

Un couple calcite - serpentine indique une température de l'ordre de 300°C. Enfin quelques couples calcite-dolomite indiquent des températures de l'ordre de 180°C pour une phase de dolomitisation hydrothermale. Ces deux derniers cas se rapportent à des phénomènes d'altération tardifs dans l'histoire des skarns.

Analyse des paragénèses

L'analyse des paragénèses ne suffit pas à elle seule à fixer un paramètre comme la pression ou la température, car on a en général affaire dans les skarns à des assemblages à petit nombre de phases et à forte variance. Par contre les points triples tels que ceux indiqués sur la figure 2 et qui correspondent au moment où une phase disparait de la zonation et se fait remplacer par une autre (fin de la forstérite et début de la trémolite par exemple, en faisant abstraction du talc) peuvent être plus facilement calés sur les diagrammes: pour le point en question Dubru (1986) indique T = 500 °C à 2 kb.

Confrontons entre eux quelques uns des résultats précédents en vue de cerner les conditions de formation des skarns. On peut tenir un raisonnement grossier dont les différentes parties s'articulent de la facon suivante:

a. détermination des températures isotopiques de la phase majeure d'altération (stade amphibole - premiers sulfures): environ 400°C;

b. détermination de la pression fluide nécéssaire pour ramener à la valeur précédente la température des inclusions fluides supposées correspondre à ce stade (ce sont celles dont la température d'homogénéisation se situe autour de 200°C; on prend une salinité moyenne de 20% eq. NaCl estimée par cryométrie): on conclut que la pression était de l'ordre de 1.7 à 2 kb; cette valeur n'est pas en contradiction avec les informations que l'on peut tirer de la géologie (recouvrement sédimentaire); ces valeurs sont aussi en accord, tant pour la température que pour la pression, avec l'analyse des paragénèses.

c. si on garde cette pression comme valable pour les premiers stades, ce qui peut être sujet à caution, on utilise à nouveau les renseignements thermométriques fournis par les inclusions fluides sur les stades les plus chauds et on remonte alors aux premières températures qui pouvaient atteindre 650 à 700°C. Ces températures atteignent celles de la fin de solidification du granite dans les conditions de pression énoncées ci-dessus (les skarns précoces suivent sans doute effectivement de près la solidification du granite) et l'ensemble apparait donc cohérent.

On peut préciser les valeurs de la pression en remarquant que celle-ci a sans doute diminué à partir des stades précoces où la roche se fracture et où les veines se développent (la pression fluide est alors voisine de la pression lithostatique) jusqu'aux stades plus tardifs où l'on atteind sans doute un régime hydrostatique (permettant l'incorporation d'eaux météoriques comme on peut le suspecter par l'étude des isotopes de l'hydrogène - voir plus loin -):

la pression fluide estimée ci-dessus ne correspond pas au premier stade (lithostatique) et la valeur de 1.7 à 2 kb est donc une valeur minimum pour ces premiers stades.

Ces résulats nous indiquent que, à Costabonne, les skarns montrent ainsi à la fois de hautes températures de formation dans les stades les plus précoces (680°C) et une large évolution en température pour atteindre les stades terminaux (fin de l'évolution autour de 200°C). La présence de périclase (Dubru, 1986), dans une étape juste antérieure au développement des skarns, indique aussi des conditions précoces très chaudes et en accord avec la première indication donnée pour la température (pour des conditions de pression du même ordre et pour une basse pression partielle de CO_2, estimée par l'analyse des paragénèses, et confirmée par l'étude des inclusions fluides, voir ci-après).

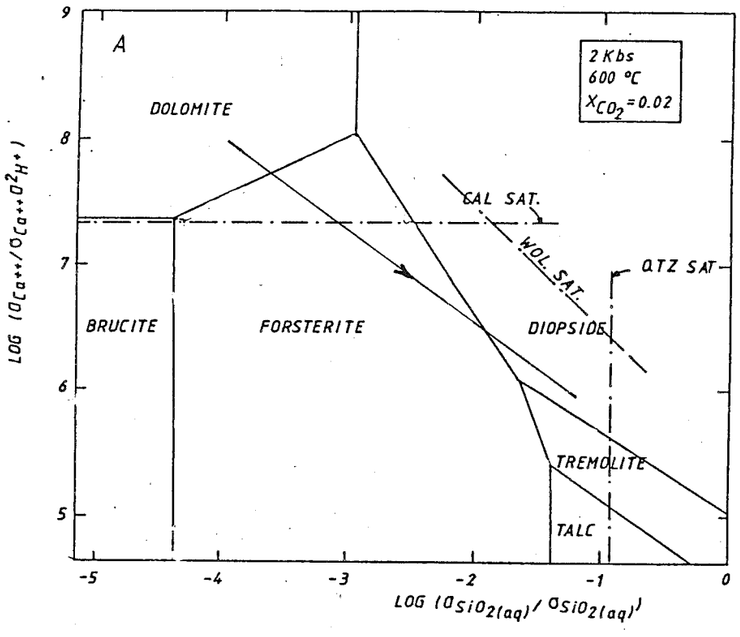
ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES

La salinité des fluides (dans un système comprenant au minimum NaCl, $CaCl_2$ et H_2O) est variable et peut aller de 5 à 25 % eq. NaCl ou plus; elle semble augmenter avec la baisse de la température.

D'autres renseignements chimiques peuvent être obtenus sur les inclusions: pour cela les fluides contenus dans les quartz provenant de divers skarns et endoskarns ont été analysés de facon globale par spectrométrie de flamme après écrasement. Dans le même temps les minéraux fils contenus dans les inclusions ont été étudiés au microscope à balayage (voir Santarelli, Alderton et Guy, 1988).

Les fluides des skarns se caractérisent par de hautes teneurs en Ca tandis que Mn, Mg et Zn sont modérés à faibles. Les fluides des granites transformés voient des augmentations corrélées de Ca/Na et Mn/Na et une diminution de K/Na: ceci est en bonne correspondance avec la chimie des roches hotes (dans la transformation de granite en endoskarn on voit en effet une augmentation des teneurs en Ca et Mn et une diminution de celle de K -voir Annexe 2-) et traduit bien l'ouverture du système et le mouvement du fluide. L'absence générale de CO_2, non détecté alors que les phénomènes de décarbonatation des marbres en produisent des quantités considérables confirme aussi que la skarnification se fait en système largement ouvert. (Cette constatation sera utile dans la discussion sur le type de circulation qu'ont eu fluides percolants).

Les éléments détectés dans les minéraux fils (ou minéraux rencontrés à



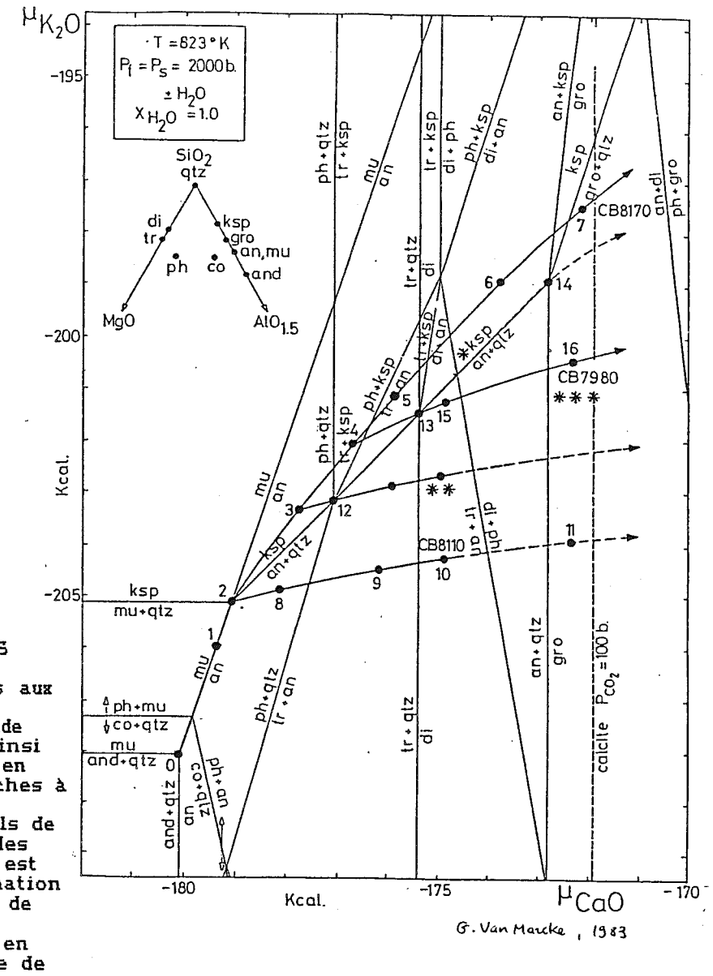


FIGURE 4: DEUX EXEMPLES DE DIAGRAMMES EN POTENTIELS CHIMIQUES

Sur la figure 4.a. est représenté un diagramme dont les axes sont homogènes aux potentiels de SiO2 et CaO (Dubru, 1986); il est adapté à la discussion de la transformation des dolomies. Il apparait que celle-ci se fait sous l'action d'un fluide riche en silice et probablement plus pauvre en calcium que le milieu de départ. Ainsi depuis la roche de départ (dolomite) on se déplace vers le Sud-Est, c'est à dire en augmentant le potentiel de SiO2 et en diminuant celui de CaO: on aboutit à des roches à diopside trémolite talc.

Sur la figure 4.b. est représenté un diagramme dont les axes sont les potentiels de CaO et de K2O (Van Marcke, 1983). Il est adapté à l'étude de la transformation des schistes ou des granites. Par rapport au milieu de départ le fluide métasomatique est riche en Ca et peut-ëtre légèrement plus riche en K2O. Aussi le trajet de transformation est-il Ouest -> Est horizontal ou légèrement ascendant et fait passer du domaine de biotite et feldspaths au domaine de pyroxène et grenat.

L'expérience montre que l'on peut comprendre les transformations observées en dessinant sur les diagrammes des trajets rectilignes entre le point de départ (roche de départ) et le point d'arrivée (zone la plus transformée). Il convient de souligner que dans le cas de la diffusion le système suit l'ensemble du trajet tandis que dans le cas de la percolation tous les points du trajet ne sont pas également représentés dans l'espace puisque le phénomène peut faire apparaitre des sauts de composition. Néanmoins dans ce deuxième cas l'expérience montre que la logique d'ensemble peut encore ëtre appréhendée par ces diagrammes ce qui indique que les différents points figurant les zones de percolation doivent avoir comme support un trajet du mëme type que celui de la diffusion (voir Burt, 1972). On explique plus loin ce qu'on entend par (métasomatose de) diffusion et (de) percolation.

l'intérieur des inclusions) sont Na, K, Ca, Mn, Cl, Si; on note la présence remarquable de Al. Ces éléments s'expriment sous forme de chlorures (NaCl, $CaCl_2$), carbonates (calcite), et silicates (en particulier micas, sans doute de la muscovite). Les concentrations en NaCl et $CaCl_2$ sont élevées.

Associés aux données fournies par la géochimie en roche totale, ces resultats permettent de se faire une idée des divers éléments contenus dans les fluides et éventuellement apportés localement aux roches (voir aussi la légende du tableau 2).

FACTEURS CHIMIQUES ET PHYSIQUES REGLANT LES ZONATIONS ET LEURS EVOLUTIONS

La compréhension des facteurs thermochimiques règlant les zonations demande une discussion associée sur les divers paramètres chimiques (concentrations des constituants chimiques en solution) et, du fait des zonations précisément, l'on ne peut en toute rigueur les fixer a priori à un niveau constant pour l'ensemble d'une zonation.

En tout cas, les zonations ne peuvent être expliquées par des gradients de température; les systèmes de zonès sont en effet observés sur des dimensions restreintes et avec des géométries compliquées auxquelles on ne peut ajuster de gradients vraisemblables. On pourra alors raisonner en maintenant T constant dans l'espace, au moins par étapes.

La discussion des niveaux de fugacité en oxygène en relation avec la température dans les skarns primaires de Salau et Costabonne indique que le paramètre fCO_2 n'est pas constant sur l'ensemble de la zonation et qu'il présente sans doute des gradients en relation avec le processus de décarbonatation. Sa valeur dans les skarns reste basse (XCO_2 autour de 0.05).

L'étude des diagrammes en potentiels chimiques (ou de diagrammes du même type) fait aussi apparaitre l'existence de gradients de potentiel de SiO_2 dans les skarns externes sur dolomie, et de potentiel de CaO dans les skarns sur granite et sur schiste (voir aussi Van Marcke (1982) et Dubru (1986); l'utilisation des diagrammes d'équilibre pour des phénomènes hors d'équilibre demande des précautions dont nous parlerons dans la section 5). Ces gradients sont mis en évidence par les différentes paragénèses observées dans l'espace et leurs positions dans le diagramme.

Du point de vue géochimique, et en correspondance avec les gradients de potentiel de SiO_2 et de CaO, on peut remarquer au passage que les faits les plus marquants sont aussi l'augmentation du contenu en silice dans les skarns sur dolomies et l'augmentation du contenu en calcium dans les skarns sur

granites ou schistes.

Les transformations chimiques et les zonations peuvent être mises en relation avec ces gradients: les différents assemblages définissant les zones sont imposés par différents niveaux de paramètres chimiques qui varient spatialement.

Dans le même temps l'on met en évidence la richesse relative du fluide externe en CaO par rapport aux granites et en SiO_2 par rapport aux marbres; sur les diagrammes ces résultats fournissent l'indication plus ou moins précise d'un trajet d'évolution reliant les diverses situations correspondant aux différentes zones (voir figure 4).

En parallèle, la connaissance des solubilités des éléments chimiques dans les solutions hydrothermales permet de se faire une idée de la quantité de fluide aqueux qui a traversé le système. Une telle discussion est donnée dans Guy (1979): les solubilités des éléments sont faibles (10^{-2} à 10^{-3} en poids) et on peut estimer que le volume d'eau qui a circulé est de 100 à 1000 fois supérieur au volume de skarns fabriqués (voir aussi Kerrick, 1977).

L'étude des diagrammes, indique enfin que la baisse de la température semble un facteur important pour expliquer l'évolution de la zonation décrite dans les premières sections de ce texte (ceci semble bien mis en évidence dans le cas des dolomies par les diagrammes (T, potentiel de SiO_2), Bucher-Nurminen, 1981, Dubru, 1986, expliquant par exemple la substitution de la trémolite à la forstérite).

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

L'étude de la composition des isotopes stables (C, O, H, S) vient étayer une hypothèse que l'on pouvait faire en voyant l'étendue de la gamme des températures de formation obtenue par l'étude des inclusions fluides: la variété des fluides qui ont circulé à Costabonne.

Les compositions isotopiques du carbone et de l'oxygène dans les carbonates, de l'oxygène et de l'hydrogène dans les silicates et du soufre dans les sulfures ont été mesurées sur divers échantillons de skarns et roches encaissantes, à Costabonne mais aussi sur d'autres sites des Pyrénées; ce travail a été mené à bien par divers chercheurs de notre équipe et j'en présente ici quelques éléments de synthèse.

Divers types d'eaux se manifestent (figures 5 et 6):

1) - des eaux magmatiques (c'est à dire de caractéristiques homologues aux eaux en équilibre avec les magmas locaux ou à celles désignées comme telles dans la littérature) semblent participer aux premiers stades de la formation des skarns minéralisés en tungstène: elles sont reconnues par les rapports $\delta^{18}O$ des silicates, les rapports $\delta^{18}O$ des calcites précoces des skarns (calculs effectués à T = 400 - 450°), les rapports δD de quelques minéraux hydroxylés précoces (amphiboles) et des eaux contenues dans des inclusions fluides de quartz précoces. Le rapport $\delta^{13}C$ des calcites précédentes et le rapport $\delta^{34}S$ des sulfures pourrait suggérer pour les éléments S et C une origine elle aussi granitique ou "endogène".

Les valeurs correspondantes des paramètres pour ces eaux magmatiques sont les suivantes: rapport $\delta^{18}O_{smow}$ dans l'intervalle (+ 6.5, + 9.5), ce qui correspond pour les minéraux à des rapports $\delta^{18}O$ dans le même intervalle, ou, étant donnés les fractionnements entre eau et minéraux, à des valeurs un peu au dessus pour les carbonates (groupe CBII-CBIII, figure 5); rapport δD dans l'intervalle (- 40, - 80), ce qui correspond à des minéraux de rapport δD plus bas (- 70 à - 100, figure 6). Les intervalles des rapports $\delta^{13}C$ et $\delta^{34}S$ du carbone et du soufre "endogène" sont respectivement (-4, - 9) et (-3, +3) à mettre en correspondance avec les valeurs du rapport $\delta^{13}C$ dans l'intervalle (-4, - 10) pour les carbonates (groupes CBII et CBIII, figure 4), et du rapport $\delta^{34}S$ dans l'intervalle (0, +4) pour les sulfures (figure 7).

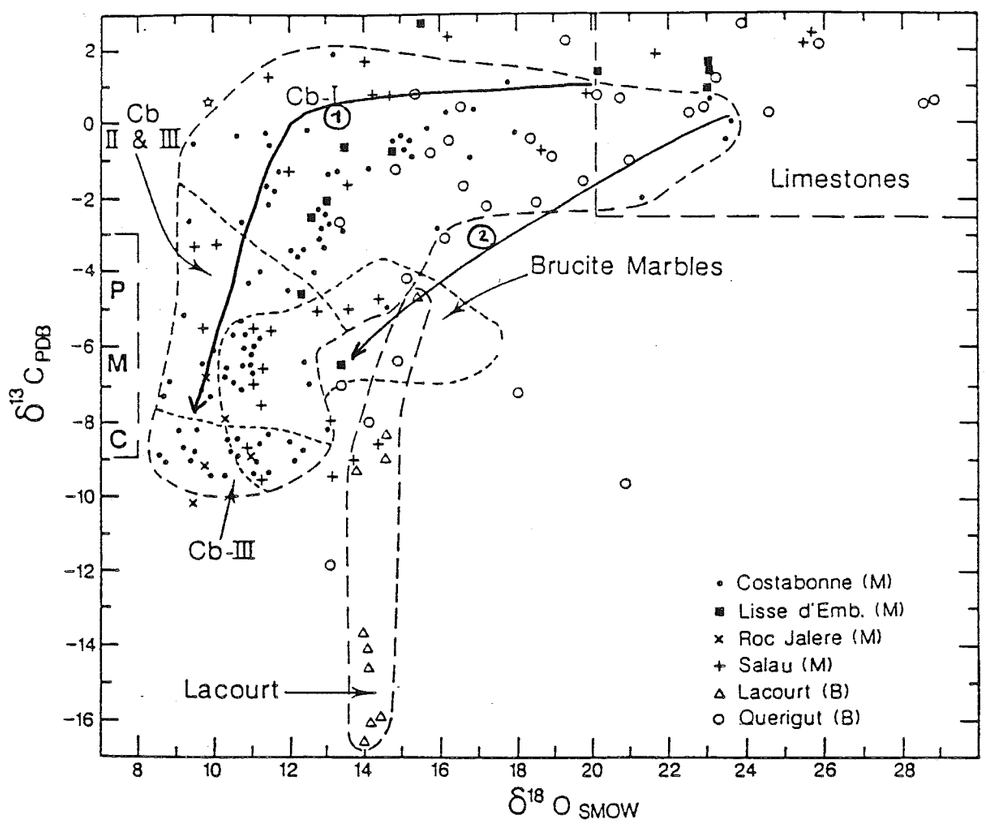


FIGURE 5: COMPOSITION ISOTOPIQUE ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) DES CARBONATES DE COSTABONNE ET D'AUTRES SKARNS DES PYRENEES

On donne les cartouches des marbres métamorphiques (correspondant aux calcaires sédimentaires ou "limestones") et du carbone magmatique de référence (PMC ou primary magmatic carbon). Les domaines désignés Cb-I, Cb-II et Cb-III se rapportent à Costabonne respectivement aux calcites des marbres métamorphiques loin et près des skarns, aux calcites des skarns dans les zones externes et aux calcites des skarns dans les zones internes. Le domaine désigné "Brucite Marbles" est défini en partie par les données non reportées de Dubru (1986) (analyses faites au BRGM). On notera que les symboles ouverts se rapportent aux skarns non minéralisés en tungstène. On a représenté les deux tendances 1 et 2 définies dans le texte et qui se rapportent respectivement aux skarns minéralisés en tungstène (M) et non minéralisés (B comme "barren") (il se trouve en effet que dans un secteur donné (ou à l'échelle des Pyrénées) plusieurs types de skarns peuvent se rencontrer, tous n'étant pas minéralisés: on a essayé de les caractériser du point de vue isotopique.

Extrait de Guy et al. (1988).

Les analyses isotopiques ont été effectuées au BRGM et au CRPG.

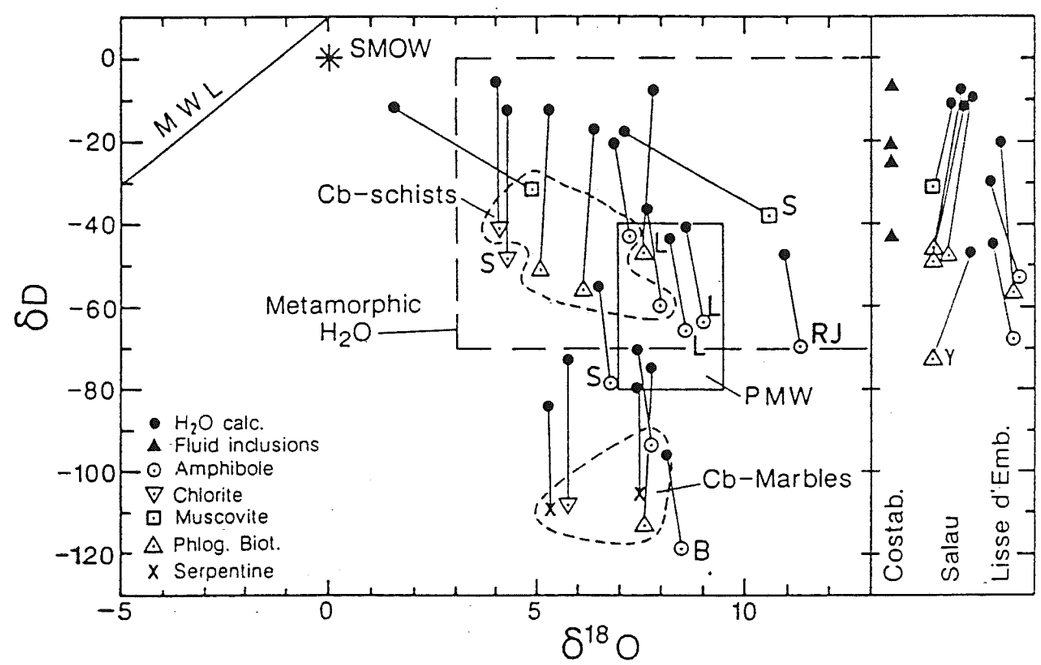


FIGURE 6: COUPLES (δD, $\delta^{18}O$) POUR DIVERS MINERAUX HYDRATES, INCLUSIONS FLUIDES ET EAUX RECALCULEES, EN PROVENANCE DE SKARNS DES PYRENEES.

Le domaine des eaux magmatiques primaires (PMW ou "Primary Magmatic Waters"), celui des eaux métamorphiques et la droite des eaux météoriques (MWL) sont indiqués. Les domaines désignés "Cb-marbles" et "Cb-schists" se rapportent aux skarns développés sur les marbres et les schistes et cornéennes calciques à Costabonne. Les données sur les minéraux du domaine "Cb-schists" proviennent du travail de Van Marcke (1983; analyste A.M. Fouillac). Les lignes relient les compositions calculées des eaux aux valeurs des minéraux.

Dans la partie droite de la figure, on a reporté les valeurs connues sur oD seul.

Abbréviations: B = Boutadiol, L = Lacourt, RJ = Roc Jalère, S = Salau, γ = granite.

Extrait de Guy et al. (1988); voir aussi Toulhoat (1984), Kalaydjian (1984), Van Marcke (1983), Dubru (1986).

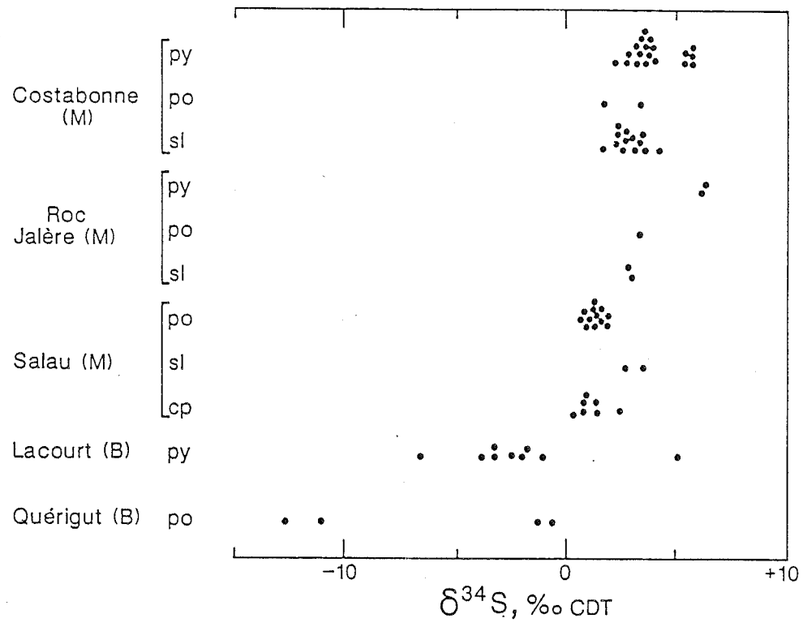


FIGURE 7 VALEURS DU RAPPORT $\delta^{34}S$ DANS LES SULFURES DES SKARNS PYRENEENS ETUDIES

Abbréviations: py: pyrite, po: pyrrhotite, sl: sphalérite, cp: chalcopyrite. Extrait de Guy et al. (1988).

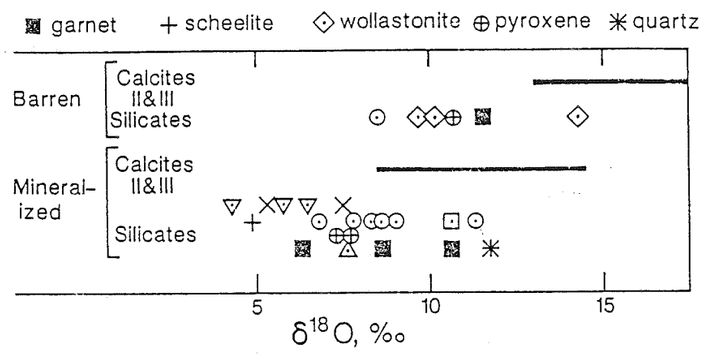


FIGURE 8 COMPARAISON DES VALEURS DU RAPPORT $\delta^{18}O$ DANS LES SKARNS STERILES ET MINERALISES.

En moyenne et tous minéraux confondus, les $\delta^{18}O$ des skarns stériles sont plus élevés que ceux des skarns minéralisés et ne descendent pas en dessous de + 8 au contraire des skarns minéralisés dont le rapport δ18O descend jusqu'à +4.

Les symboles non définis ici le sont dans la figure 6. Extrait de Guy et al. (1988).

Il convient cependant de dire que, sur la base des seules valeurs des rapports $\delta^{18}O$, δD et $\delta^{34}S$, on ne peut en toute rigueur écarter pour les eaux ni pour le soufre une origine métamorphique. L'interprétation des valeurs du rapport $\delta^{13}C$ peut être aussi à rechercher dans un processus de décarbonatation lors de la skarnification mais cela reste problématique (voir la discussion dans l'Annexe 5).

La métasomatose par un fluide étranger à l'encaissant sédimentaire se repère dans les carbonates par une évolution (que nous appelerons de type 1, figure 5) rejoignant les deux poles extrèmes dans le plan ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) et de forme caractéristique brisée.

2) - des eaux métamorphiques sont détectées dans certains skarns non minéralisés en tungstène: leurs rapports $\delta^{18}O$ sont en moyenne plus élevés que ceux des eaux précédentes, comme on le voit sur les carbonates (figure 5) et divers silicates (voir la figure 8; ces dernières valeurs ne sont pas reportées sur la figure 6 car ce sont des silicates anhydres et on ne connait pas la valeur des rapports δD des eaux correspondantes). Les valeurs du rapport $\delta^{18}O$ de ces eaux et des minéraux correspondants sont supérieures à + 9. Dans certains de ces skarns non minéralisés se manifeste un carbone organique de bas rapport $\delta^{13}C$ ($\delta^{13}C$ inférieur à - 9 pour la calcite). Les évolutions correspondantes dans le plan ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) de la figure 5 (évolution de type 2) peuvent être parallèles aux évolutions de type 1, décalées vers les valeurs plus élevées du rapport $\delta^{18}O$, ou plus tendues, c'est à dire n'ayant pas la forme brisée des premières évolutions et se rapprochant plus d'une droite: cela manifeste peut-être des processus de distillation en relation avec des décarbonatations métamorphiques, auquel cas l'apport d'oxygène externe peut être aussi plus limité.

3) - des eaux météoriques de deux types (calculs effectués pour T < 350°C) se manifestent:

- le premier, retrouvé dans les divers skarns minéralisés en tungstène étudiés, à la fois à partir des rapports δD et $\delta^{18}O$ de minéraux hydroxylés que des rapports $\delta^{18}O$ de certains carbonates tardifs, correspond à des eaux de climat chaud; les valeurs des rapports δD sont situées dans l'intervalle (0, -20) (valeurs des rapports correspondants des minéraux dans l'intervalle (-30, - 60), les valeurs du rapport $\delta^{18}O$ sont assez dispersées et recouvrent l'intervalle (+2, + 9) pour les eaux comme pour les minéraux (figure 6). Sur les carbonates, ces eaux de bas rapport $\delta^{18}O$ sont mises en évidence par les calcites tardives de basse température ($\delta^{18}O_{calcite}$ de l'ordre de + 10 mais

$\delta^{18}O_{H2O}$ pouvant être de l'ordre de + 4 compte tenu du fractionnement).

- le second, vu à Costabonne par le rapport oD de minéraux hydroxylés correspond à des eaux froides (δD_{H2O} de - 80 à - 100, correspondant à des minéraux de rapport δD de -100 à -120) rechargées sans doute à haute altitude. Il coexiste dans ce gisement avec le premier type et semble présent dans l'altération tardive des skarns sur marbre seulement, alors que les eaux météoriques du premier type sont plutot détectées dans l'altération des skarns sur granite et sur roches silico-alumineuses.

La chronologie entre les deux types d'eaux météoriques est difficile à apprécier. On peut proposer que le premier type cité (rapport δD dans l'intervalle 0, -20) précède le second cité (rapport δD dans l'intervalle -80, -100). En effet les eaux du premier type sont rencontrées de facon ubiquiste dans les paragenèses hydratées des skarns de divers types tandis que les eaux du second type sont plus rares et rencontrées seulement dans les minéraux les plus tardifs comme la serpentine dans les skarns formés sur dolomies.

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

METALLOGENIE DU TUNGSTENE

Les résutats précédents amènent quelques éléments à faire intervenir dans la discussion sur la métallogénie du tungstène contenu dans les skarns, question sur laquelle notre équipe a travaillé ces dernières années. Les travaux sur les skarns à tungstène des Pyrénées semblent mettre en évidence dans leur ensemble quelques caractéristiques isotopiques propres aux skarns minéralisés en tungstène: une composante magmatique des fluides responsables des transformations parait présente et peut suggérer une origine granitique du tungstène, au moins pour les stades précoces des minéralisations (ceux-ci ne constituent pas les minerais économiques mais correspondent peut-être à l'essentiel du contenu métal qui n'est peut-être que remanié et reconcentré aux stades plus tardifs).

Les travaux effectués par d'autres auteurs conduisent ceux-ci à insister davantage sur le role des sédiments dans l'acquisition des métaux, plutot que sur la responsabilité des granites et de leur évolution. Comme on l'a dit en effet, l'interprétation des données des isotopes stables n'est pas incompatible avec une origine des fluides et du soufre (à la vue des valeurs des rapports δD, $\delta 18O$ et $\delta 34S$) dans les milieux métamorphiques. Les différences entre les skarns minéralisés et non minéralisés pourraient s'expliquer par des différences dans les sources métamorphiques elles-mèmes, les skarns minéralisés étant davantage liés aux roches silicatées (granites et schistes) de $\delta 18O$ plus bas que ceux des roches carbonatées, qui elles, auraient une influence plus grande dans le cas des skarns non minéralisés.

S'il est important de voir que l'origine métamorphique ne peut être exclue par les données, on rappelera qu'il n'y a pas de skarns liés à d'autres roches intrusives que les granitoides, on soulignera le parallélisme entre les valeurs des rapports isotopiques des eaux obtenues dans les skarns minéralisés et les valeurs dans les granitoides, et le contraste qu'il peut y avoir localement entre les valeurs des paramètres dans les minéralisations et dans les environnements métamorphiques immédiatement adjacents (pour les ratios $\delta 18O$ et $\delta 34S$ par exemple). On peut en outre signaler les études géochimiques sur l'évolution magmatique et les préconcentrations en tungstène que cette évolution semble pouvoir produire (travaux de Fonteilles,

Raimbault, Garcia par exemple).

Le lien géochimique entre minéralisations et granitoides est susceptible de se voir sur d'autres types de minéralisations en tungstène que les skarns et qui sont les veines et les gisements stratiformes. Dans ce cadre, notre équipe s'est proposée la recherche de "tests géochimiques" propres à déceler les caractéristiques des fluides de même origine supposés avoir apporté le tungstène dans différents environnements. Ceci passe par l'examen d'un grand nombre de gites (skarns, veines et greisens, gisements stratiformes), en utilisant des méthodes variées; ce travail mené en Europe Occidentale est en voie d'achèvement à l'heure actuelle. Je ne développe pas ces points dans ce mémoire: le lecteur trouvera des éléments dans les rapports collectifs de notre équipe (Autran et al., 1980; Guy, 1980 b; Fonteilles et Guy, 1983; Guy et Verkaeren, 1987).

En résumé de cette section sur les conditions de formation, le lecteur aura vu que les études géochimiques et celles effectuées sur les inclusions fluides ont permis d'avoir une idée de la composition chimique des fluides qui ont circulé dans les roches, leur variation dans l'espace du fait des réactions avec les roches, ainsi que de la variation dans le temps des conditions physiques (P et T) et de la nature de la source des fluides.

4. L'APPARITION DES ZONATIONS DANS LE MODELE

L'APPARITION DES FRONTS

Tenons sur les zonations métasomatique que nous venons de décrire un autre langage et cherchons un modèle mathématique qui nous présente l'histoire d'une roche depuis le moment où elle était non transformée jusqu'à l'apparition et le développement d'un système de zones. (Bien qu'à notre sens le modèle doive dans un premier temps être développé indépendamment de la discussion des exemples naturels, nous serons à même de donner des idées sur ses contreparties naturelles). On peut ainsi chercher à se représenter la formation au cours du temps des zones de skarn, représentées sur la figure 1, aux dépens de dolomie.

Pour ce faire, je suis parti du modèle dit de la chromatographie à un constituant chimique proposé par l'auteur russe Korzhinskii (1970). Le modèle de Korzhinskii va être décrit dans les lignes qui suivent et on verra progressivement quelles modifications lui ont été apportées. Une question que j'avais à l'esprit est celle de l'apparition même des fronts nets et des zones: en effet à mon sens et comme on le verra le modèle proposé par Korzhinskii n'explique pas tant l'apparition des fronts que la stabilité d'un système de zones déjà établi, dès le départ en somme.

Pour modéliser le problème, on simplifie grandement la réalité que nous venons de décrire, puisque, comme on l'a dit, on ne considère d'abord l'échange que d'un seul constituant chimique. Ce constituant pourrait être le fer (ou le ratio XFe = Fe / Fe + Al), si l'on cherche par exemple à comprendre les différentes zones de grenat, ou bien le fer ferreux ramené à magnésium + fer pour l'étude des zones de pyroxène ou d'amphibole, ou encore la concentration en silice si l'on s'intéresse aux zones externes des skarns sur dolomies (on voit déjà une limite du modèle en ce que le choix d'un seul constituant ne permet pas d'étudier l'ensemble des colonnes, mais seulement des portions, car ces colonne mettent en jeu les migrations simultanées de plusieurs éléments chimiques; continuons tout de même).

On note que la roche est constituée de deux phases: une phase solide s (qui peut éventuellement être constituée de plusieurs minéraux) et une phase fluide interstitielle f qui se déplace à la vitesse v par rapport au solide. La

porosité de la roche est notée p.

Le modèle de Korzhinskii repose sur des hypothèses très simples:

a) le transport du constituant chimique se fait par convection c'est à dire grace au déplacement du fluide interstitiel: il n'y a pas de mouvement des constituants par diffusion ni par dispersion; (le mot convection est pris au sens des physiciens (mouvement barycentrique) par opposition à la diffusion; on parle aussi d'advection. La justification du fait que l'on néglige la diffusion sera discutée plus loin). Si l'on se reporte à la figure 2, on peut imaginer qu'un fluide s'est déplacé à l'intérieur de la dolomie, de la gauche vers la droite à partir d'une fracture ou d'un contact avec une autre roche. Nous avons donné à divers endroits du texte qui précède des éléments de justification à l'intervention d'un fluide extérieur au système (inclusions fluides, confrontation avec les travaux expérimentaux, et a posteriori cohérence du schéma auquel on aboutit). Pour ce qui est de la direction de son mouvement des skarns vers l'intérieur du massif, il y a deux grands types de justifications au choix que nous avons fait: d'une part la géométrie des zones transformées et les relations des zones les unes avec les autres indiquent une polarité du système, d'autre part les arguments chimiques montrent la bonne ouverture du système et l'évacuation de certains élémets hors des skarns (parmi ces arguments l'absence de CO_2 dans les inclusions fluides semble important).

b) deuxième hypothèse: un équilibre local fluide -roche tend à se réaliser: on ne prend pas en compte la cinétique. Les températures de formation de plusieurs centaines de degrés celsius justifient cette hypothèse. Il faut aussi discuter les vitesses de migration du fluide: celles-ci sont malaisées à approcher (il faut faire des estimations sur la perméabilité et les gradients de pression au moment où les roches se sont formées: une discussion de ce type est donnée dans Guy, 1979): on aboutit de toute facon à des migrations lentes de quelques centimètres par an, confortant encore l'hypothèse d'équilibre.

Derrière cette hypothèse d'équilibre local se cache aussi le fait que l'on ne tient pas compte de l'existence d'interfaces fluide - solide: l'on a ainsi un milieu "faussement" poreux où solide et fluide coexistent en tout point: pour prouver la validité d'une telle représentation, notons qu'il faudrait en toute rigueur établir les différentes équations écrites dans la suite du texte, en faisant intervenir les interfaces, puis étudier leur limite lorsqu'on fait tendre la taille des grains solides vers zéro. (On peut imaginer que le milieu poreux est constitué de lamelles solides infiniment fines entre lesquelles circule le fluide).

Les deux hypothèses a) et b) adoptées sont en relation avec le fait que l'on considère le problème de l'apparition et propagation des zones à une échelle "géologique" où les entités élémentaires que l'on envisage ont déjà quelques centimètres à décimètres de dimension, c'est à dire par exemple nos skarns sur dolomie où les zones ont une épaisseur décimétrique à plurimétrique (par opposition à l'échelle millimétrique minéralogique où diffusion et cinétique ont une importance).

On considère connue la loi de partage à l'équilibre du constituant entre la phase solide et la phase fluide, ou isotherme sous la forme

(1) $$c_f = f(c_s)$$

où c_f et c_s désignent la concentration du constituant par unité de volume du fluide et du solide respectivement (une telle loi pourrait régir par exemple le partage du fer et de l'aluminium entre grenat et solution aqueuse chlorurée; on rencontre de telles lois dans la littérature aussi bien pour des problèmes d'échange comme ici que pour la sorption ou l'adsorption).

Si la partie solide de la roche est polyphasée, on considérera encore que l'on peut écrire une loi de ce type, la valeur de cs faisant alors intervenir les compositions des différents minéraux et leurs proportions; si l'expression peut alors perdre sa généralité, il nous suffit de savoir, dans une première approche qualitative, que, à partir d'une condition initiale donnée, on peut écrire une loi non linéaire du type (1) déterminée à chaque instant par le déroulement du processus de transformation (ce point est discuté dans l'Annexe 10). La résolution du problème passe alors par celle d'un système d'équations (où figurent les expressions de la loi d'action de masse pour les divers équilibres etc.) mais cela ne change pas l'"hyperbolicité" (voir plus loin) de l'équation de transport et ne change donc pas fondamentalement les caractéristiques qualitatives du phénomène.

La conservation du constituant au cours de son transport s'écrit:

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

à porosité p et vitesse du fluide v constants (v est la vitesse moyenne microscopique, pv représentant la vitesse de Darcy). La relation (2) exprime que la variation temporelle ($\partial/\partial t$) du contenu total du constituant dans une certaine tranche de roche est due à la différence ($\partial/\partial x$) entre la quantité du constituant qui rentre et celle qui sort de cette tranche de roche pendant l'unité de temps. La quantité totale du constituant par unité de volume de la roche est $pc_f + (1-p)c_s$, et par dérivation par rapport au temps on fait apparaitre des deux premiers termes de (2); le flux du constituant, qui est porté uniquement par le fluide, est quant à lui égal à pvc_f, ce qui en faisant la différence entre deux abscisses voisines fait apparaitre le

troisième terme en $\partial/\partial x$ (l'établissement rigoureux de cette relation se fait à partir d'une intégrale par passage à la limite). Si la porosité est petite, le constituant dans la roche est contenu principalement dans la phase solide et l'équation (2) peut s'écrire sous la forme simplifiée:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + pv\frac{\partial f(c_s)}{\partial x} = 0 \qquad (2')$$

où nous avons porté (1).

Nous cherchons donc la solution de ces équations (1) et (2) ou (2'), c'est à dire nous cherchons à connaitre la fonction inconnue $c_s(x,t)$. Nous voudrions par exemple que cette fonction nous redonne certains traits de la réalité comme l'apparition et la propagation des fronts à partir d'une situation initiale où par exemple un fluide pénètre une roche homogène avec laquelle il est en déséquilibre (on peut chercher ainsi à retrouver la succession des compositions des grenats dans la colonne métasomatique de Costabonne montrant en particulier un saut de composition entre l'andradite et la grandite). Dans la résolution, la solution doit être unique car elle simule un phénomène physique.

Si l'on porte son regard sur une concentration particulière

$$c_s(x,t) = c_{s0} \qquad (3)$$

on montre que l'on peut associer à cette concentration une vitesse dx/dt de propagation dans la colonne métasomatique. Par exemple on pourrait vouloir connaitre la vitesse d'un grenat de composition définie par XFe = 0.4. La vitesse est en première approximation (cas de p petit) proportionnelle à la pente $dc_f/dc_s = f'(c_s)$ à l'isotherme (1) au point correspondant. Cette vitesse se calcule aisément en tirant dx/dt de (3) qui définit une fonction implicite $x(t)$ et en utilisant (2').

Ce résultat constitue un point important et permet une visualisation géométrique simple du problème dans l'espace (x, t, c): on applique pour cela la méthode dite des caractéristiques à l'équation aux dérivées partielles (2'). Cette méthode permet de construire géométriquement dans l'espace (x,t,c) la solution $c(x,t)$ cherchée, en appuyant sur le profil initial une famille de droites horizontales et de pente $dx/dt = pvf'(c_s)$ (voir les exemples de la figure 9). On peut alors prendre en compte des conditions initiales quelconques, ce qui est nouveau par rapport à Korzhinskii.

A partir d'un profil continu comme par exemple celui dû à la diffusion entre deux milieux chimiques différents, on montre que, suivant les signes respectifs de la concavité de l'isotherme et de la pente dc/dx des conditions initiales c(x,0), le profil initial peut s'adoucir, se transporter semblablement à lui même ou au contraire, et c'était inattendu, qu'il peut se raidir, se plisser et évoluer en une triple solution (figure 9 e.). Par triple solution, on entend que, pour une abscisse et un temps donnés, le modèle fournit trois valeurs pour la concentration.

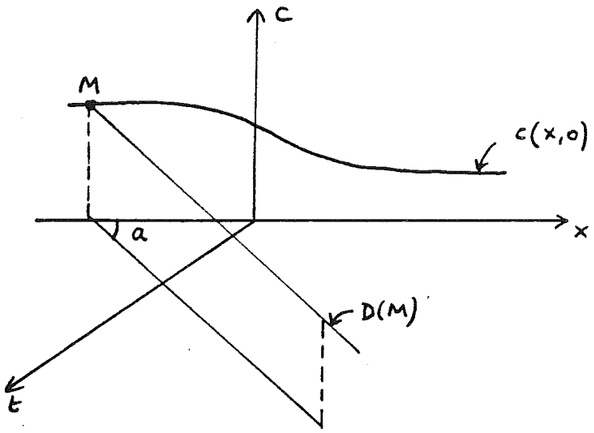
Cette triple solution manifeste l'originalité morphologique du système, (en prenant le mot morphologie au sens de Thom, c'est à dire ici en relation avec la forme de la surface géométrique c(x,t) qui est la solution du problème posé par l'équation aux dérivées partielles (2) ou (2')): c'est à ce niveau que se joue l'apparition des fronts ou chocs que l'on obtient comme on va le voir en coupant la surface dans la zone à triple solution. Le mot choc est utilisé en référence aux problèmes de la dynamique des gaz où des ondes de choc apparaissent (pour des raisons qui sont semblables, tant au niveau des équations mathématiques que, toutes proportions gardées, du comportement physique, qui est dans son essence un conflit de vitesses). Nous avons donc retrouvé dans notre modèle l'apparition des fronts et des zones comme dus ici au conflit des vitesses des différentes compositions. Nous allons préciser cela.

RECHERCHE DE SOLUTIONS DISCONTINUES

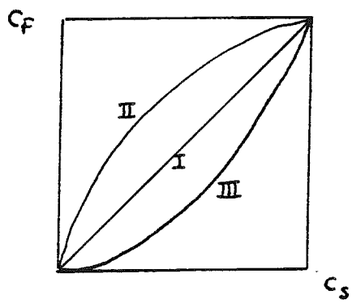
La triple solution révèle a priori une imperfection dans la facon dont est posé le problème: si l'on fait intervenir la diffusion comme mécanisme possible du transport des constituants, une telle situation ne se présente pas car la diffusion s'oppose aux gradients infinis qui apparaissent avant le déferlement de la vague sur la surface c(x,t) comme montré sur les figures. Cependant nous décidons de garder l'équation (2) ou (2') et d'ajuster à la solution multivaluée une solution avec discontinuité ou choc, considérée comme vraie solution discontinue au sens mathématique, et non comme fort gradient comme ce serait le cas avec les termes de diffusion.

Il a deux types de justifications à ce choix:

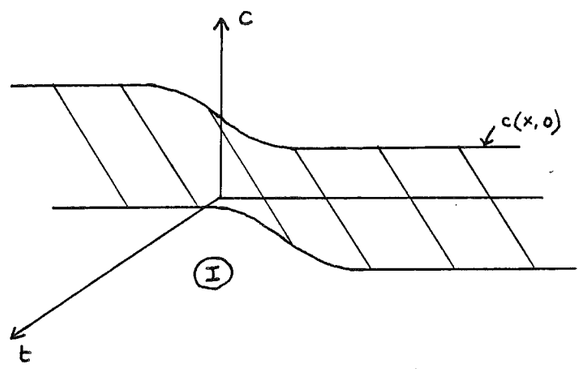
a) d'une part à l'échelle géologique les variations brutales de composition sont une caractéristique essentielle du phénomène et il est intéressant de les voir comme de vraies discontinuités;



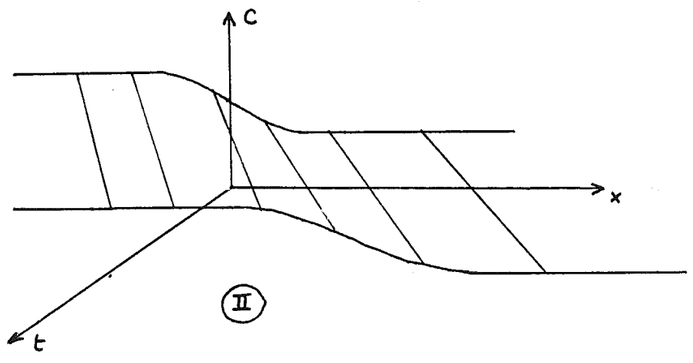
a.



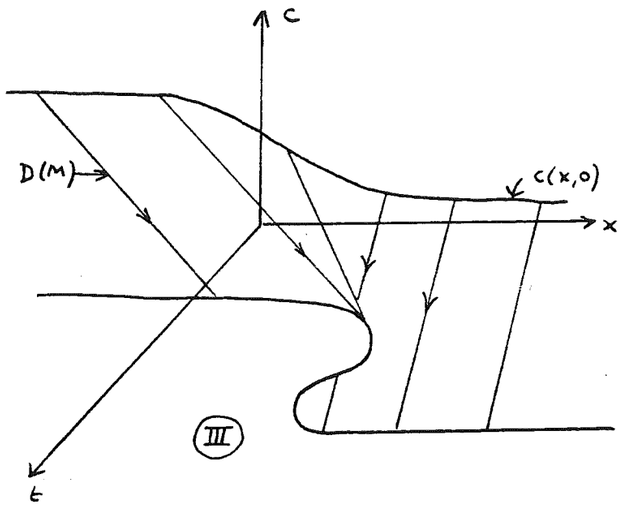
b.



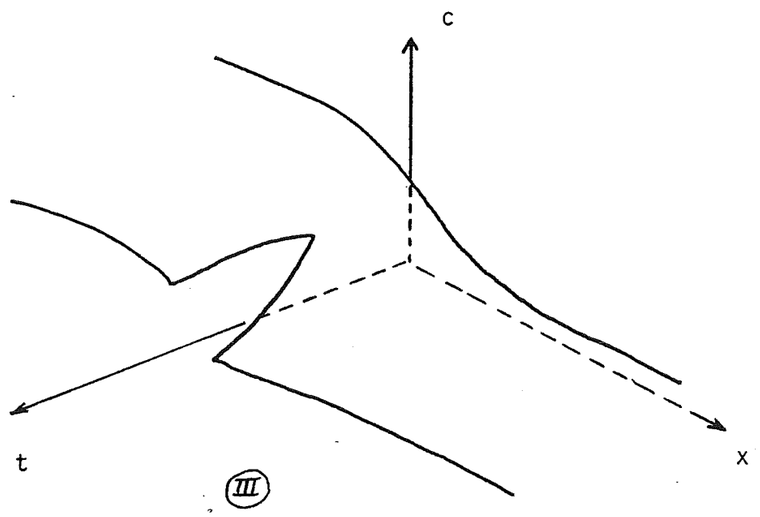
c.



d.



e.



f.

FIGURE 9: DEFORMATION DE LA SURFACE C(X,T) ET APPARITION D'UNE TRIPLE SOLUTION (ISOTHERME CONVEXE, CONDITION INITIALE DECROISSANTE)

9.a. Construction de la surface c(x,t). Cette surface est construite par les droites D(M) qui s'appuient sur le profil initial c(x,0) et dont la pente dans le plan (x,t) est $dx/dt = pvf'(c_M) = tga$, où f est l'isotherme.

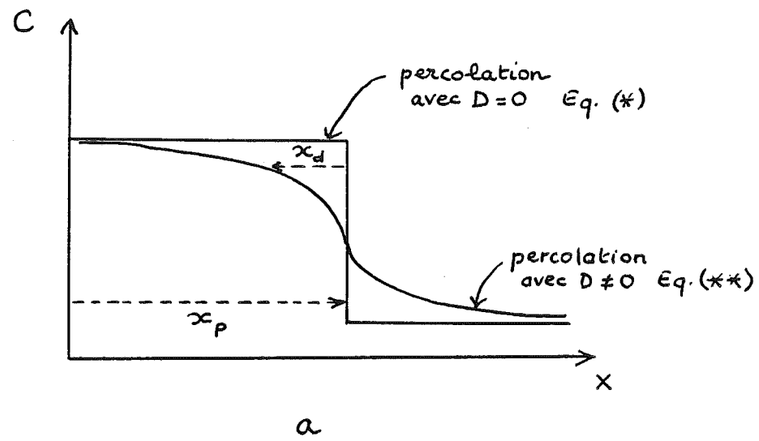
9.b. Choix d'isothermes. Trois types d'isothermes sont choisis ici (les isothermes naturels en sont des combinaisons): I: isotherme linéaire; II: isotherme concave; III: isotherme convexe.

9.c. Construction de la surface solution dans le cas de l'isotherme I. Toutes les concentrations ont la même vitesse et le profil initial se transporte sembablement à lui-même.

9.d. Construction dans le cas II. Dans ce cas les concentrations les plus élevées se déplacent moins vite que les concentrations basses qui sont en avant et le profil initial s'adoucit en se transportant (on parle aussi de détente).

9.e. Construction de la solution pour la condition initiale et l'isotherme donnés dans les figures 9.a. et 9.b. Le profil initial relie deux domaines de compositions différentes et qui sont en deséquilibre. Lorsque le fluide interstitiel se déplace, les concentrations sont transportées le long des droites D(M). Le profil initial se raidit et la surface se plisse.

9.f. Surface finale après avoir coupé dans le domaine multivalué. Dans le plan (c,x) la portion de droite qui coupe le profil en Z limite deux domaines d'aires égales (d'après le bilan matière, voir Guy, 1984 et annexe 10). On voit l'apparition et la propagation d'un front.



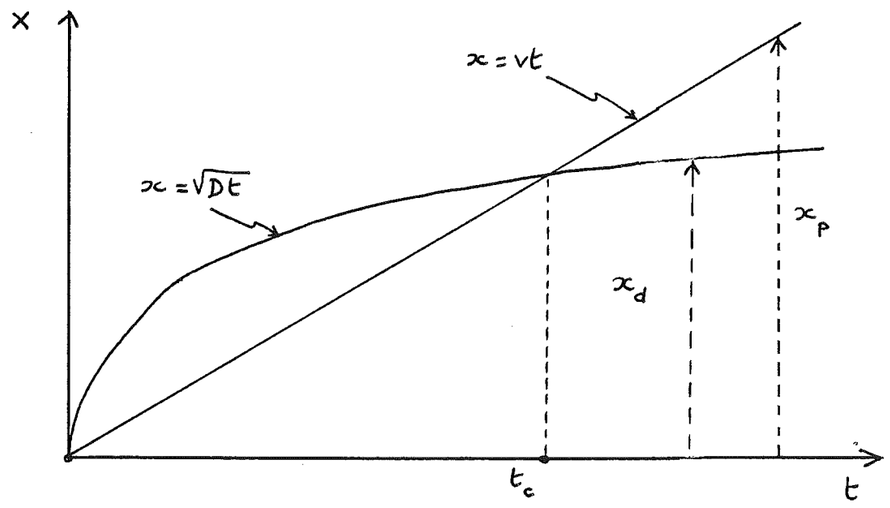


FIGURE 9': ECHELLES DE TEMPS ET D'ESPACE
DANS LA DIFFUSION ET L'ADVECTION

Les distances caractéristiques (développement asymptotique) de la diffusion sont $x_d = (Dt)^{1/2}$ tandis que celles de l'advection ou percolation sont $x_p = vt$. Le temps critique pour lequel $x_d = x_p$ est $t_c = D/v^2$. Au delà de ce temps et pour t tendant vers l'infini, le ratio x_d/x_p tend vers zéro comme $D^{1/2}/vt^{1/2}$ et la distance concernée par la diffusion devient négligeable devant celle induite par l'advection. L'estimation de t_c donnée dans le texte repose sur les ordres de grandeurs suivants pour D et v (cf Fletcher et Hofmann, 1974, Kerrick, 1977, Guy, 1979, Norton, 1979).

Ordre de grandeur de D: en milieu aqueux et à des températures de quelques centaines de degrés, D est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$, en tenant compte que la porosité du milieu peut être de l'ordre de 10^{-1} 10^{-2}.

Ordre de grandeur de v: la vitesse de fluides aqueux en migration dans les roches périgranitiques atteint quelques centimètres à quelques mètres par an.

b) d'autre part du point de vue mathématique cela nous conduit, comme on va le voir, à une condition permettant une prévision de la structure d'ensemble de la colonne métasomatique et en particulier la localisation des fronts, ce qu'on ne pourrait pas faire avec un problème posé avec intervention de termes de transport par diffusion.

Revenons un instant sur ces deux justifications.

Dans la première, le sens que nous donnons à la nullité du coefficient de diffusion est en relation avec l'échelle à laquelle appréhender les phénomènes. Dans la réalité le coefficient de diffusion est ce qu'il est et ne tend pas vers zéro. On voudrait donc savoir quelle erreur on commet en négligeant D.

La méthode serait de comparer à l'aide de la simulation numérique (il n'y a pas d'autre moyen de résoudre le problème dans le cas général) les solutions de

$$(**) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} + pv\frac{\partial f(c)}{\partial x} - pD\frac{\partial^2 f(c)}{\partial x^2} = 0$$

et de

$$(*) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} + pv\frac{\partial f(c)}{\partial x} = 0$$

et de comparer les solutions obtenues pour un D donné.

Une approche simplifiée permet de comprendre que le passage à la limite pour D = 0 correspond à un choix d'échelle à laquelle appréhender le phénomène (figure 9').

On sait en effet que dans la diffusion les distances caractéristiques parcourues par les concentrations sont en $(Dt)^{1/2}$ (solution asymptotique de l'équation de la diffusion dans le cas d'une isotherme linéaire où toutes les concentrations ont le même comportement), alors que dans la percolation elles sont en vt.

Le rapport $(Dt)^{1/2}/vt$ tend vers zéro pour t tendant vers l'infini. On constate ainsi qu'il y a une équivalence entre D -> 0 et le fait de se placer à des temps suffisants ou encore de regarder des systèmes suffisamment grands pour que les distances induites par la diffusion soient négligeables devant celles induites par la percolation, et ceci quelles que soient les valeurs réelles de v et D.

Contrairement à ce qui est dit habituellement sur le sujet, il ne s'agit donc pas d'une simple comparaison des vitesses de diffusion et de percolation (en particulier au début d'un phénomène de diffusion où les gradients sont forts les vitesses peuvent être très grandes et en tout cas supérieures à celles de la percolation), mais d'une comparaison de v, D et du temps (ou de l'espace) choisis (donc de l'échelle).

Dans la pratique les vitesses de percolation sont de quelques centimètres voire quelques mètres par an tandis que les coefficients de diffusion des espèces en solution aqueuse sont de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$. Le temps limite au delà duquel l'advection dépasse la diffusion (figure 9') est donc égal à v^2/D qui est de l'ordre de 10^5 à 10^{11} secondes pour les valeurs numériques adoptées. Les épaisseurs correspondantes pour les skarns (sachant qu'il y a encore un ratio de l'ordre de 10^3 entre la vitesse du fluide et celle des compositions solides) sont entre 10^{-4} et 1 cm: avec les valeurs numériques adoptées et dans la situation la plus défavorable, des skarns centimétriques constitueraient la limite de validité de notre hypothèse. Dans ce cas on peut encore négliger l'effet de la diffusion à condition d'envisager des skarns d'épaisseur plurimétrique par rapport auxquels des changements de compositions à l'échelle centimétrique peuvent être regardés comme des discontinuités. La faible porosité des skarns va aussi dans le sens de la réduction de l'effet de la diffusion.

On pourra dire que la seconde justification que nous avons donnée pour négliger l'intervention de la diffusion procède d'un autre esprit: à la limite, elle consiste à dire: peu importe ce qu'il y a dans le modèle, pourvu qu'il nous permette de prévoir à l'arrivée avec une bonne précision ce qui est observé. En réponse je dirais que ce type d'argumentation, si il est utilisé dans d'autres domaines de la physique et si il est vrai en partie dans notre cas (la justification de notre démarche vient aussi a posteriori comme on va le voir), ne peut être dissocié du premier point: en effet, comme on pourra s'en rendre compte (se reporter aussi à l'Annexe 10) je m'efforce de donner un contenu "physique" au passage à la limite effectué dans la démarche mathématique.

Il ne faut pas enfin cacher que d'autres modèles pourraient être invoqués: ainsi l'association du transport par diffusion et d'une cinétique non-linéaire peut être responsable d'un comportement ondulatoire pouvant expliquer la migation d'un front (Nicolis comm. pers.; voir aussi dans la littérature les travaux sur les "ondes chimiques", e.g. Nicolis et Prigogine, 1977, Pacault et Vidal, 1982). Je n'ai pas examiné cette possibilité de facon approfondie (un argument écartant dans un premier temps cette idée serait celui de la bonne ouverture du système, révélée tant par l'évidence d'éléments chimiques apportés de l'extérieur que d'éléments évacués, qui fait apparaitre de facon nécéssaire un flux de convection comme dans notre modèle, la cinétique et la diffusion pouvant être négligées pour les raisons développées précédemment.

Ces différents points vont être éclairés par la discussion qui suit.

Si l'on veut donc une bonne représentation des discontinuités, cela nous demande d'aller plus avant encore du point de vue mathématique, au delà des développements de Korzhinskii. Montrons les grandes lignes de cette démarche qui va nous conduire, dans les lignes qui suivent, à des considérations que l'on pourra qualifier d'internes au modèle: si, malgré mes efforts, le lecteur trouve cela trop technique il pourra se reporter directement au début de la section suivante consacrée au "raisonnement direct sur l'isotherme".

Le problème posé par (2) est appelé un problème de type hyperbolique: les problèmes hyperboliques constituent une classe de problèmes fréquents en physique et qui sont associés à des situations où l'on étudie la propagation de divers paramètres physiques à vitesse finie (signalons qu'il y a, du point de vue mathématique les cas où les vitesses sont infinies, comme dans les problèmes de type diffusion, dits paraboliques, ou encore les cas où les vitesses sont imaginaires comme dans les problèmes elliptiques): la caractéristique essentielle des problèmes hyperboliques est de présenter des solutions avec chocs, comme les ondes de chocs de la dynamique des gaz.

On voit que si les dérivées $\partial/\partial x$ et $\partial/\partial t$ deviennent infinies comme c'est le cas dans les discontinuités ou chocs, l'équation de départ (2) cesse d'être valable. Il nous faut donc reposer le problème dès le départ et en particulier nous placer dans un cadre fonctionnel acceptant des solutions discontinues: on se place pour cela dans le cadre fonctionnel dit des distributions, qui permet de généraliser la notion de fonction à des applications discontinues. Les formulations correspondantes des bilans de type (2) sont alors nouvelles (nous ne les écrivons pas ici) et sont appelées en mathématiques formulations faibles: leurs solutions seront les solutions faibles (l'adjectif faible signifie que l'on amoindrit en somme la notion de fonction par rapport au cas habituel).

Dans le cadre précédent, il apparait un fait nouveau qui est le suivant: on perd l'unicité de la solution du point de vue mathématique; c'est à dire que plusieurs fonctions peuvent être solution de la même équation et pour les mêmes

conditions initiales (dans le cas des solutions discontinues).

Le problème doit alors être complété par une condition de sélection, pour extraire de ces diverses solutions la bonne solution physique: c'est, comme on va le voir, la "condition d'entropie" qui joue ce role; nous allons donner ici son expression et montrer comment elle se relie à la thermodynamique et comment elle s'insère dans la démarche mathématique.

Une première facon d'obtenir la condition d'entropie est d'appliquer le 2° principe de la thermodynamique à notre problème; le bilan entropique s'écrit ici

$$(4) \qquad P(S) = \frac{d_i S}{dt} = \frac{dS}{dt} - \frac{d_e S}{dt} = \rho \frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-\rho)\frac{\partial S_s}{\partial t} + \rho v \frac{\partial S_f}{\partial x} \geq 0$$

où $P(S)$ ou encore $d_i S/dt$ désigne la production d'entropie par unité de volume, $d_e S/dt$ le flux entropique du aux échanges avec l'extérieur du système, S l'entropie totale du système qui se décompose en deux parties qui apparaissent dans (4): S_f et S_s sont les entropies volumiques de la phase fluide et de la phase solide respectivement. Le bilan de type (4) regroupe en fait deux équations: une pour le solvant et une autre pour le soluté: on montre facilement qu'elles peuvent se ramener à une seule. D'autre part il faut souligner, dans la suite des remarques faites au début de ce chapitre, que cette production d'entropie ne contient par de termes interfaciaux.

Pour les mathématiciens, bilan et condition d'inégalité (4) sont obtenus, non à partir du bilan entropique que l'on peut écrire dans le cadre de la thermodynamique, mais directement à partir du bilan matière (2) augmenté d'un terme de diffusion, et multiplié par la dérivée d'une fonction "entropie". On fait tendre ensuite le coefficient de diffusion vers zéro et l'on obtient à la limite une inégalité du type (4): dans cette approche, on a simplement besoin de l'existence d'une fonction de concavité de signe constant pour obtenir à la limite l'inégalité cherchée. Cette fonction de concavité de signe constant est la fonction entropie (pour une fonction d'une variable la constance du signe de la concavité s'exprime simplement par le fait que la dérivée seconde de la fonction entropie est toujours négative, comme conséquence du second principe - voir Annexe 10).

Cette démarche consistant à partir d'un bilan avec diffusion se justifie par le souci de s'enraciner sur une représentation adaptée au problème physique, le passage à la limite pour D, coefficient de diffusion, nul se

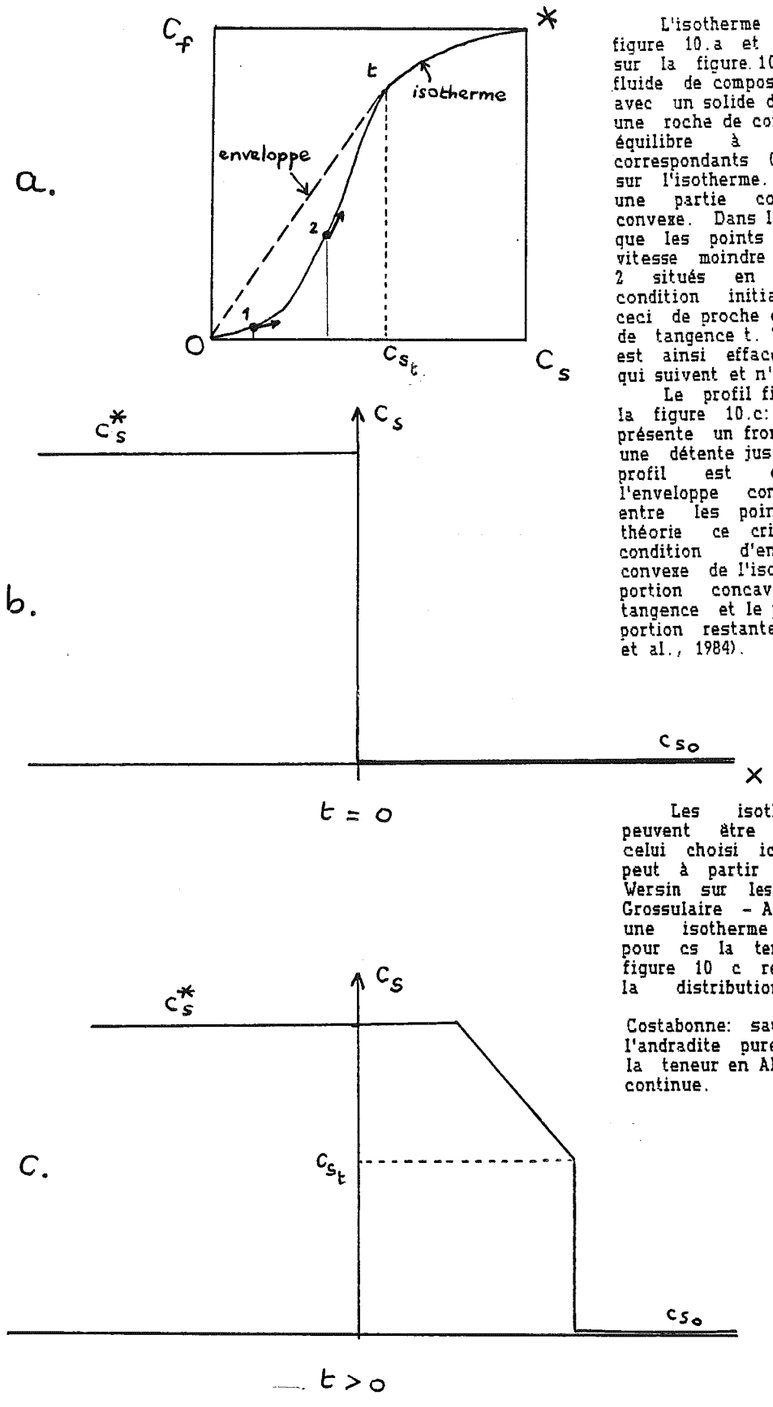


FIGURE 10: L'ENVELOPPE DE L'ISOTHERME ET
LA LOCALISATION DES FRONTS

L'isotherme est représenté sur la figure 10.a et la condition initiale sur la figure 10.b. On fait rentrer un fluide de composition cf* (en équilibre avec un solide de composition cs*) dans une roche de composition cs0 (fluide en équilibre à cf0). Les points correspondants 0 et * sont représentés sur l'isotherme. L'isotherme comprend une partie concave et une partie convexe. Dans la partie convexe on voit que les points tels que 1 ont une vitesse moindre que des points tels que 2 situés en amont (du fait de la condition initiale décroissante). Et ceci de proche en proche jusqu'au point de tangence t. Toute la partie de 0 à t est ainsi effacée par les compositions qui suivent et n'apparait pas.

Le profil final est représenté sur la figure 10.c: le profil stationnaire présente un front entre cs0 et cst puis une détente jusqu'à cs*. On voit que ce profil est obtenu en prenant l'enveloppe concave de l'isotherme entre les points extrèmes. Dans la théorie ce critère est relié à la condition d'entropie (la portion convexe de l'isotherme est instable, la portion concave entre le point de tangence et le point * est stable et la portion restante métastable; voir Guy et al., 1984).

Les isothermes expérimentales peuvent être de forme comparable à celui choisi ici. En particulier, on peut à partir des données de Engi et Wersin sur les grenats de la série Grossulaire - Andradite (1987) dessiner une isotherme analogue. En prenant pour cs la teneur en grossulaire la figure 10 c rend bien compte alors de la distribution des grenats à

Costabonne: saut de composition entre l'andradite pure et une grandite dont la teneur en Al évolue ensuite de facon continue.

comprenant comme le choix d'une échelle à laquelle appréhender le phénomène. Le problème limite est le problème hyperbolique (sans terme de diffusion) que l'on se choisit (première analyse dans Conrad, Cournil et Guy, 1983).

Dans le déroulement de cette démarche mathématique, on utilise la relation de compatibilité suivante

$$\frac{\partial S_f}{\partial c_f} = \frac{\partial S_s}{\partial c_s} \tag{5}$$

Cette relation exprime l'équilibre fluide - solide, ce qui est précisément une de nos hypothèses de départ; dans (5) l'équilibre correspond à un échange athermique et sans variation de volume. Ces conditions peuvent paraitre restrictives mais l'on peut aussi bien écrire la condition (4) pour la fonction G énergie libre de Gibbs (G est une fonction de concavité de signe constant, en l'occurence une fonction convexe; l'inégalité change alors de signe mais cela ne modifie pas la démarche) auquel cas la nouvelle relation (5) écrite pour les dérivées de G_s et G_f exprime simplement l'égalité des potentiels chimiques.

Au total, on montre (résulat des mathématiciens) que la condition (4) assure l'unicité de la solution de (2) écrit au sens des distributions et que la solution avec choc obtenue lorsque cela se présente, est la limite de la solution du problème avec diffusion lorsque le coefficient de diffusion D tend vers zéro. Ceci résoud le problème que nous nous sommes posés plus haut.

RAISONNEMENT DIRECT SUR L'ISOTHERME
CONDITION DE COURBURE DU TRAJET D'EVOLUTION

Une conséquence intéressante de cette démarche est que la contrainte de type (4) conduit à une condition qui permet de déterminer la localisation des chocs sur l'isotherme, tout en régissant l'organisation de l'ensemble des différentes vitesses des concentrations: on montre en effet que la condition d'entropie sous sa forme faible, écrite pour la transformation d'une roche homogène par un fluide de composition constante (cas de ce que l'on appelle le problème de Riemann) peut s'exprimer simplement en termes des vitesses des concentrations et revient à dire: une suite peut avoir un sens physique et rester stable (en donnant à ce mot à la fois son sens physique et thermodynamique) si les vitesses les plus rapides des concentrations sont en avant.

Pour prédire la suite des compositions que l'on va pouvoir observer, cette

condition conduit à prendre l'enveloppe concave de l'isotherme entre les points extrêmes (fluide source et matériau de départ) lorsque les conditions initiales sont décroissantes (c'est à dire lorsque le fluide a un niveau de concentration supérieur à celui de la roche dans laquelle il pénètre; voir l'exemple de la figure 10) et l'enveloppe convexe dans le cas où les conditions initiales sont croissantes; en fin de compte la condition s'exprime uniquement à partir des données d'équilibre et explicite la condition de stabilité donnée par Korzhinskii sur la base d'un raisonnement intuitif. Cette condition fait apparaitre la possibilité de discontinuités (que nous appelions "quantification" au début du texte) et permet de comprendre l'ensemble d'un système de zones et des différents fronts qu'il contient comme cela est expliqué dans la légende de la figure 10. Ce résultat permet de prévoir la suite des compositions des grenats de Costabonne, le saut de composition compris entre andradite et grandite riche en grossulaire. Redisons que ce type de prévision serait impossible si l'on avait gardé les termes de diffusion.

Pour les lecteurs mathématiciens, signalons que la condition de Rankine-Hugoniot des problèmes hyperboliques est l'analogue de la loi donnant la vitesse des fronts, la condition de trajet de concavité donnée le long de l'isotherme étant quant à elle équivalente à la condition d'Oleinik.

Au total, dans le modèle (et la réalité), percolation et diffusion apparaissent associées, la première étant responsable des forts gradients caractéristiques du phénomène et la seconde ayant au niveau du modèle le role "caché" qui permet d'approcher la solution physique. On oppose classiquement métasomatose de diffusion et métasomatose de percolation. Si la diffusion "pure" existe, nous pouvons dire ici que la percolation pure n'existe pas, ou seulement à la limite, à condition de rajouter une condition de sélection.

Il y a enfin une autre facon d'envisager les fronts: c'est de dire que les concentrations correspondantes ont une probabilité nulle dans la colonne métasomatique. Le modèle développé permet de calculer simplement les différentes probabilités des concentrations dans une colonne, c'est à dire leur étalement spatial par rapport à l'épaisseur de l'ensemble des roches transformées; ces probabilités sont proportionnelles à la dérivée seconde de la fonction enveloppe de l'isotherme entre les points extrêmes (fluide source et roche de départ); on vérifie bien que dans le cas des chocs la dérivée seconde est nulle (portion rectiligne de l'isotherme) et la probabilité correspondante est nulle; on peut dans cette situation en principe faire des statistiques prédictives sur les "chances" d'avoir telle ou telle concentration dans

l'ensemble des roches transformées. (Dans la suite des exemples sur les grenats, on peut dire que, mis à part l'andradite, les grenats de faible teneur en Al ont une très faible probabilité d'apparaitre: leur existence peut être restreinte à une fine portion de roche d'épaisseur millimétrique (par comparaison à l'épaisseur métrique des skarns), où ils peuvent toutefois être détectés).

INTERET QUALITATIF DU MODELE

Faisons quelque publicité pour cette approche et revenons sur l'ensemble du modèle.

Le modèle de Korzhinskii classique repose sur des hypothèses simples et fournit une première représentation visuelle qualitative du phénomène, ce que ne donnent pas toujours les modèles informatiques plus complexes trouvés dans la littérature. Il permet donc de retrouver certains traits essentiels offerts par la réalité; en particulier le fait que les transformations peuvent se faire de facon "quantifiée": les roches transformées montrent des étapes discrètes sous la forme d'autant de zones dans l'espace ou autant d'événements dans le temps à un endroit donné. (Il ne faut pas oublier que le modèle permet aussi de comprendre des variations continues si cela se présente).

Son intéret majeur est de fournir un outil intellectuel permettant d'appréhender comme un tout un phénomène qui se traduit par l'apparition d'événements distincts. On trouve dans divers domaines de la géologie des situations de ce type devant lesquelles on est souvent conduit à invoquer autant de causes distinctes, alors qu'il est possible au contraire de les comprendre à l'intérieur d'un processus unique (sans dire pour autant que c'est toujours l'explication adéquate).

Les apports essentiels du modèle actuel par rapport à l'état où il était après Korzhinskii sont, comme il a été dit,
- la possibilité de considérer des conditions initiales quelconques, ce qui a permis de montrer que l'apparition de discontinuités pouvait être inéluctable (même à partir de conditions initiales continues); la structure proposée par Korzhinskii peut ne représenter que la forme "finale" d'une évolution
- l'explicitation de la condition de courbure faisant apparaitre la nécéssité de chocs,
- l'articulation de cette condition de choc avec le reste du formalisme (pour ceci il était nécéssaire de poser le problème dans le cadre des distributions afin de représenter les discontinuités comme telles) et
- la signification thermodynamique de cette condition.

La simulation numérique n'est possible que lorsque toutes les étapes sont explicitées et en particulier celle qui régit le choix des "bonnes" solutions discontinues. La traduction numérique de la condition d'entropie permet de construire des schémas numériques bien adaptés à la simulation de la propagation de discontinuités.

L'approche que nous avons menée donne à mon sens la clé pour aborder des cas variés d'apparitions de discontinuités en géologie, et en particulier à chaque fois qu'il y a un déplacement différentiel entre deux entités avec tendance à l'équilibre chimique entre elles, et ce pour des conditions initiales qui peuvent être tout à fait continues. Sur ces questions le modèle a une valeur générale. On signale un peu plus loin quelques illustrations de ce point de vue. Ainsi l'étude des systèmes d'échange de plusieurs constituants chimiques qui nous rapproche des cas réels, ou encore les problèmes de migration de magmas à travers les roches, accompagnée de fusion ou solidification, ou ceux relatifs à la diagénèse des roches sédimentaires, avec éventuellement variation de porosité etc.

Au total il faut voir l'approche présentée comme une première étape, à la limite comme un programme de recherche: l'analyse correcte des discontinuités telle qu'elle est proposée est un passage indispensable pour aborder des cas plus complexes et nouveaux (pour lesquels les raisonnements à la main ne sont plus praticables). Dans l'avenir, il faudrait envisager une fusion des approches (comme celle de l'équipe de Helgeson) qui prennent bien en compte les équilibres chimiques pour des systèmes de plusieurs constituants avec celle du modèle de la chromatographie qui rend bien compte des aspects spatio-temporels des transformations (signalons la thèse récente de A. Coudrain-Ribstein sur le sujet).

APPARITION DE DISCONTINUITES EN SEDIMENTOLOGIE-DIAGENESE ET MAGMATISME

On discute dans l'Annexe 16 de possibles applications du modèle précédent dans les domaines suivants.

- dans le domaine de la diagénèse des roches sédimentaires: la consolidation d'une roche suppose en effet l'expulsion de l'eau qu'elle contenait; cette eau la traverse donc. Ceci se fait suffisamment lentement pour qu'il y ait des échanges chimiques entre le fluide en migration et la partie solide et l'on se retrouve dans le cadre métasomatiste qui nous est familier. Ceci a pour conséquence que des discontinuités entre différentes entités minéralogiques, qui pouvaient être mélangées au départ, vont pouvoir se créer, discontinuités (ou "strates") qui n'auront donc pas une valeur relative au dépot. L'on est en droit de soupconner que ceci peut apporter un nouveau regard sur la notion de stratification. (Les travaux de B. Beaudoin et son équipe (comm. pers.) semblent mener à des conclusions analogues).

- dans le domaine de la formation des roches magmatiques où des migrations relatives solides - liquides fondus ont lieu dans de multiples situations: anatexie (expulsion d'une phase liquide), transport et cristallisation des magmas, tous exemples où il peut y avoir un mouvement différentiel entre des cristaux et le liquide fondu. On est en droit d'attendre des quantifications, c'est à dire la séparation des roches en entités de compositions nettement distinctes, qui, vues les échelles où se font les phénomènes, peuvent concerner des volumes importants. Ceci pourrait apporter un nouvel élément, à faire intervenir parmi les autres processus couramment invoqués, dans les discussions sur les magmas, leur diversité et leur mise en place dans un endroit donné. (Ainsi on peut imaginer par exemple qu'un magma basique en provenance du manteau supérieur pénétrant à la base de la croute plus acide puisse s'équilibrer avec elle au cours de son ascension en formant des zones de chimismes contrastés, séparées par des limites nettes comme dans une colonne métasomatique). En relation avec ces phénomènes on peut proposer un modèle faisant intervenir des variations possibles de la porosité (rapport volumique liquide / liquide + solide) en vue de simuler les effets de la fusion ou de la solidification (voir Annexe 16). On parle dans la littérature de "mantle metasomatism", ou encore l'on étudie le comportement "chromatographique" des éléments traces au cours des migrations de magmas à travers les roches. Nous insistons ici sur le fait que, dans ces processus, des discontinuités de composition entre des entités différentes peuvent apparaitre.

SIMULATIONS NUMERIQUES

Comme je l'ai dit plus haut, le formalisme mathématique complet ouvre la voie pour la simulation numérique de l'évolution spatio-temporelle d'une colonne métasomatique. Rappelons en effet que les équations aux dérivées partielles que nous avons à traiter n'ont pas dans le cas général de solution mathématique exacte calculable (analytique) et qu'il faut recourir à leur estimation de proche en proche à partir de la condition initiale. Ceci se fait par le calcul informatique qui permet ce que l'on appelle la simulation numérique. (L'équation dite de Burgers où $c_f = c_s^2$ est le seul cas où l'on ait une solution analytique avec une fonction pourtant non-linéaire).

L'absence générale de solution calculable "directement" tient essentiellement à la non linéarité que présente l'équation aux dérivées partielles de départ et qui est contenue dans le terme $f(c_s)$. Cette non linéarité relève principalement du comportement des éléments majeurs. Pour un partage linéaire d'un élément trace entre le solide et le fluide exprimé par

une loi de type $c_f = a.c_s$ où a est une constante, la solution est simplement la fonction $g(x - at)$ obtenue par translation du profil initial $g(x_0)$ (cette relative simplicité fait que l'on peut plus facilement simuler le comportement "chromatographique" des éléments traces comme on commence à le voir faire dans la littérature; la connaissance d'un simple coefficient a est aussi plus aisée que celle de l'ensemble d'une courbe isotherme). L'apparition de discontinuités est en relation directe avec la non linéarité.

Deux méthodes différentes de simulation numérique adaptées à une bonne représentation des discontinuités ont été suivies.

Dans la première, on remplace l'équation aux dérivées partielles du problème par un schéma aux différences finies, après discrétisation de l'espace et du temps. Cela signifie que l'on regarde les valeurs des concentrations à intervalles finis d'espace et de temps et que l'on remplace l'équation de départ par une condition qui règle les différences entre les concentrations aux différents temps et aux différents intervalles d'espace du réseau. Le schéma de Godunov a été utilisé. A chaque étape, c'est à dire pour calculer la valeur de la fonction à un temps t + 1 si on la connait à un temps précédent t, on est amené à résoudre un problème de Riemann (c'est à dire le problème de relier deux états constants de part et d'autre d'une discontinuité) et l'on doit déterminer la fonction inconnue sur les cotés du pavé de discrétisation (on appelle pavé de discrétisation le petit rectangle délimité dans le plan (x,t) par deux intervalles de temps et deux intervalles d'espace voisins). Le choix des valeurs inconnues fait intervenir la condition d'entropie dont il a été question plus haut, et la valeur au pas suivant est déterminée à travers une intégration de l'équation de départ dans le pavé de discrétisation.

Diverses expériences numériques ont été effectuées et permettent d'obtenir les profils des concentrations dans l'espace à différents temps. Ceux-ci sont calculés à partir de différents types d'isothermes et de conditions initiales rentrés par l'utilisateur. On peut y voir un grand nombre de comportements comme l'apparition et la propagation de fronts, l'apparition de paliers, le lessivage d'hétérogénéités etc. (un exemple est donné sur la figure 11).

Au point où nous en sommes, on peut déjà dire que ces différents résultats sont en accord qualitatif avec ce qui est observé dans la réalité. En regard de ces différentes expériences numériques, on peut en effet citer des exemples de comportements qualitatifs observés sur le terrain. La simulation peut être faite quantitativement dans les cas où l'isotherme est connu, comme ici dans le

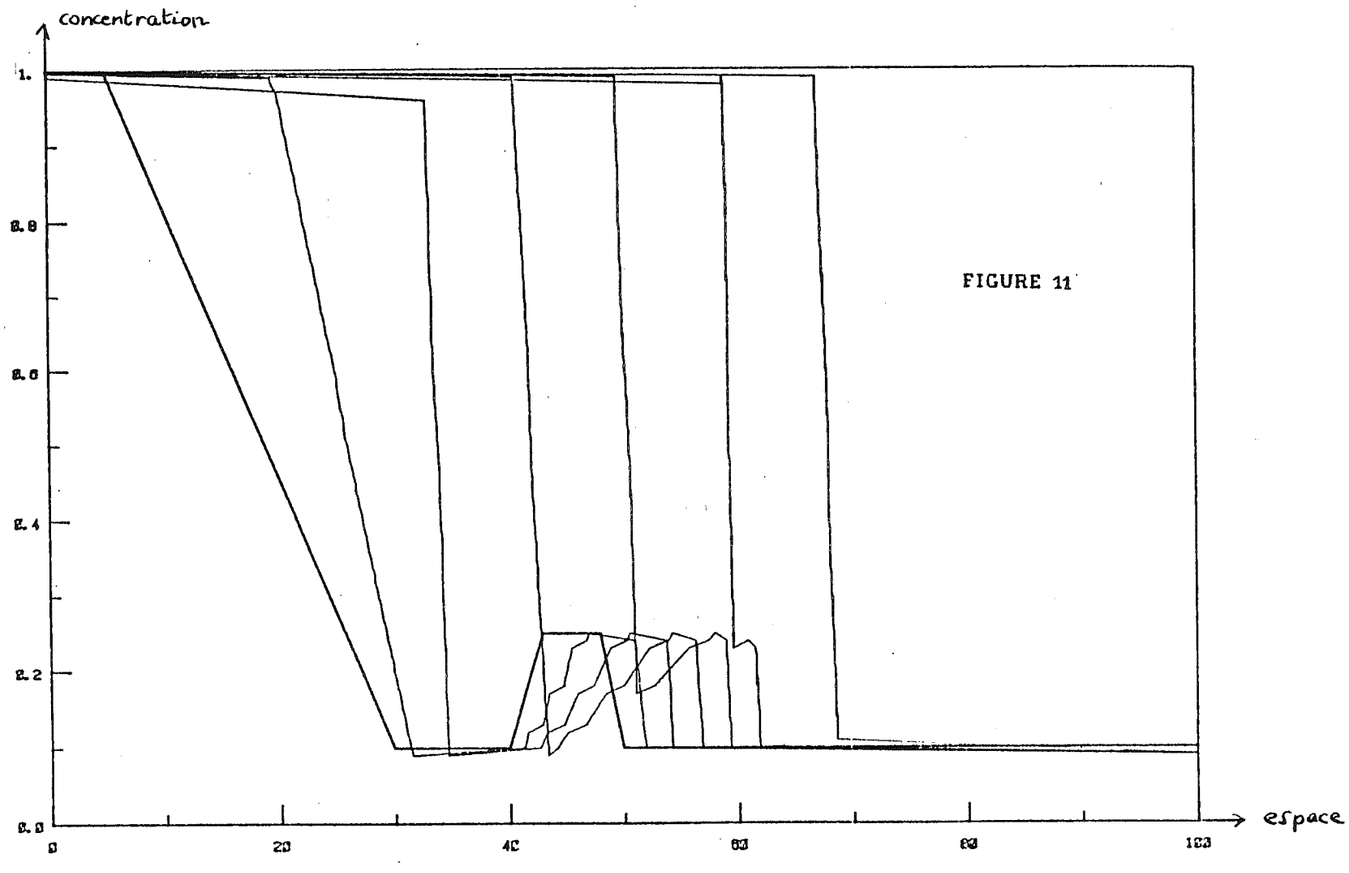


FIGURE 11: EXEMPLE D'EXPERIENCE NUMERIQUE
Le profil initial relie de facon continue un domaine où la composition est basse (roche de départ au niveau de concentration 0.1) à un domaine amont où elle est élevée (le fluide qui percole a une concentration de 1); une hétérogénéité a été représentée dans la roche de départ sous la forme d'une petite arche. L'isotherme choisi est convexe (du type de celui de la figure 9b, isotherme III).
Conformément à ce qui est attendu, on voit l'apparition et la propagation d'un front. L'hétérogénéité se déplace en s'adoucissant légèrement et en devenant disymétrique: un front apparait sur son flanc droit, une détente sur son flanc gauche. Elle avance moins vite que le front principal qui va l'absorber et en faire disparaitre la trace.
Etabli à partir des travaux de Valour (1983); méthode de transport écroulement (le schéma de Godunov est programmé dans Kalaydjian (1983). Les programmes informatiques ont bénéficié du travail des stagiaires: M. Savard et D. Fuxova). Le modèle numérique du cas à porosité variable est établi dans Collet (1987).

cas des grenats.

Dans l'analyse numérique, l'algorithme est soumis à une condition de stabilité régissant le rapport entre pas d'espace et de temps et la valeur maximale de la pente de l'isotherme, faute de quoi on voit apparaitre des oscillations numériques.

Dans la deuxième méthode dite de "transport-écroulement" (Brenier), on transporte simplement sur un intervalle de temps choisi la condition initiale par un calcul correspondant directement à ce qui est construit quand on utilise la méthode des caractéristiques: on peut ainsi obtenir une fonction multivaluée que l'on transforme en la bonne solution par "écroulement" des parties en surplomb. Ceci revient à remplacer le profil en Z de la figure 9 par un profil droit.

Des expériences numériques analogues aux précédentes ont été effectuées.

L'ECHANGE DE DEUX CONSTITUANTS

Le problème de l'échange chimique de deux constituants entre une roche et un fluide en migration a été abordé dans un esprit semblable au cas d'un seul constituant. Ce cas nous rapproche de l'analyse plus complète de nos problèmes où, comme on l'a vu, plusieurs (plus de deux!) constituants migrent en même temps (la silice, le fer, le manganèse, l'aluminium, les éléments traces etc.).

Le bilan matière comporte alors un système de deux équations qui régissent chacune la conservation de chaque constituant. On considère ici que les concentrations des deux constituants 1 et 2 dans le fluide sont liées par des lois analytiques à leurs valeurs dans le solide. La même remarque que plus haut s'applique: ces lois sont directement déterminables pour des roches monominérales. Dans le cas général, il nous suffit dans notre approche qualitative de savoir qu'un système de lois non linéaires de ce type est valable localement:

$$(6) \quad \begin{aligned} c_{f1} &= f(c_{s1}, c_{s2}) \\ c_{f2} &= g(c_{s1}, c_{s2}) \end{aligned}$$

Les concentrations invariantes qui se déplacaient dans la colonne à vitesse donnée pour le cas d'un constituant sont ici remplacées par des combinaisons des deux concentrations ou "Invariants de Riemann", qui sont les états propres de la matrice jacobienne définie par les dérivées de f et g par

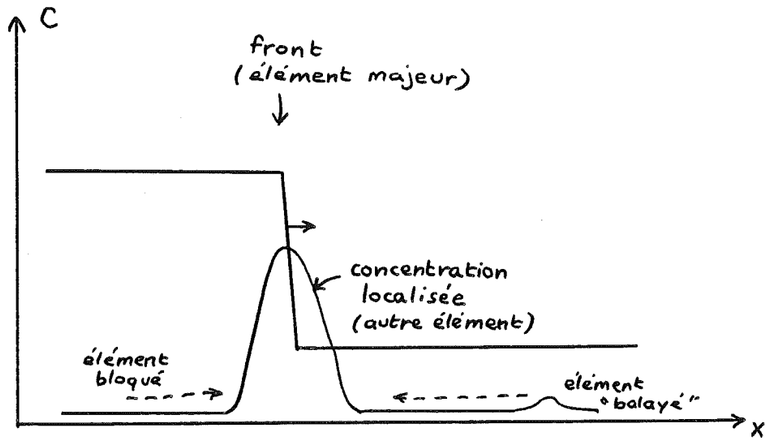


FIGURE 12: ECHANGE DE DEUX CONSTITUANTS: AUGMENTATION LOCALISEE DE LA CONCENTRATION D'UN ELEMENT TRACE DE COMPOSITION UNIFORME ET FAIBLE A L'INSTANT ZERO à CAUSE DE LA PROPAGATION D'UN FRONT CONCERNANT UN ELEMENT MAJEUR

Les lois permettant ce type de comportement ne sont pas exceptionnelles: il suffit qu'il y ait des termes non linéaires: dans un développement limité les premiers termes non linéaires pour $c_f = f(c_{s1}, c_{s2})$ sont les termes en c_{s1}^2, $c_{s1}.c_{s2}$ et c_{s2}^2. Nous avons pris de tels termes dans nos expériences numériques avec le résultat indiqué. La discussion des exemples naturels doit porter sur les coefficients qui interviennent en facteur de ces termes quadratiques.

(on trouvera dans Benhadid (1984) l'analyse numérique de ce problème; voir aussi Guy, 1987 a).

rapport aux concentrations. Les vitesses correspondantes sont les valeurs propres de cette matrice.

Dans ce cadre, disons brièvement que l'on retrouve la possible apparition de fronts. Mais un trait qualitativement nouveau par rapport au cas d'un constituant et sur lequel il convient d'insister est la possible augmentation des concentrations des constituants au cours du transport (figure 12). Ceci a une importance métallogénique et peut donner un cadre d'explication unique pour des phénomènes où un élément se trouve concentré dans un domaine restreint par la migration d'un front concernant un autre élément (front d'oxydo-réduction ou front de skarn par exemple). Le front joue alors vis à vis de l'élément concentré un role de balayage (si l'élément était dispersé dans la roche de départ) ou de barrage chimique (si l'élément est apporté dans le fluide qui percole). On peut donner l'exemple du nickel et du cobalt qui se concentrent dans la zone du pyroxène salitique dans les skarns à Costabonne (ou l'exemple des gisements d'Uranium de type "roll", ou dans le cas du tungstène, des skarns dans leur ensemble).

Dans le cas simplifié où des fronts métasomatiques sont engendrés par un élément majeur 1, on montre qu'un élément trace 2 s'incorporera ou non dans les différentes zones suivant une condition reliant ses vitesses de migration dans ces zones aux vitesses des fronts les séparant. Il est intéressant de remarquer que le fractionnement entre deux zones adjacentes peut ne pas correspondre au cas de l'équilibre. Pour les traces ces fractionnements peuvent être déterminés plus aisément dans les exemples naturels que pour le cas des majeurs si l'on a une idée des coefficients de partage, que l'on prendra constants, du constituant entre le fluide et le solide.

Des simulations numériques ont aussi été effectuées.

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

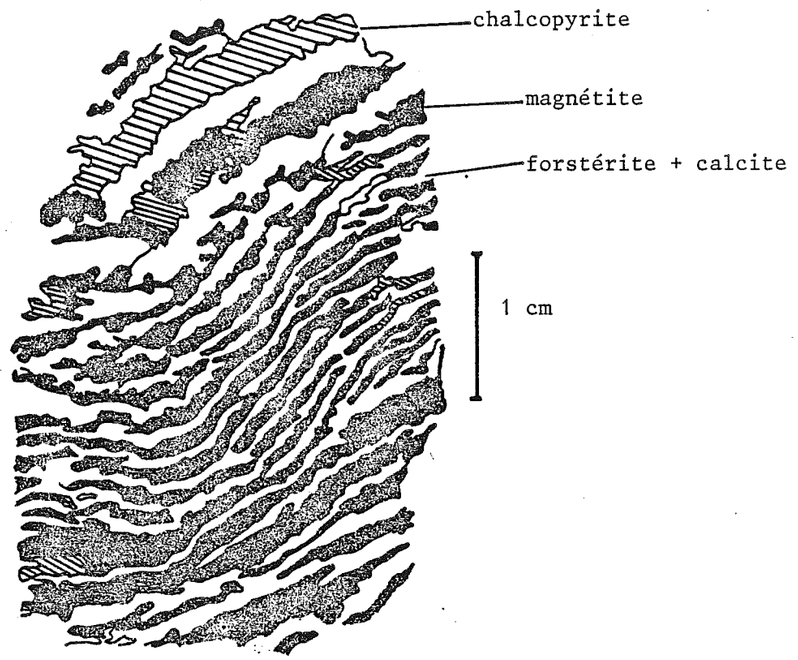
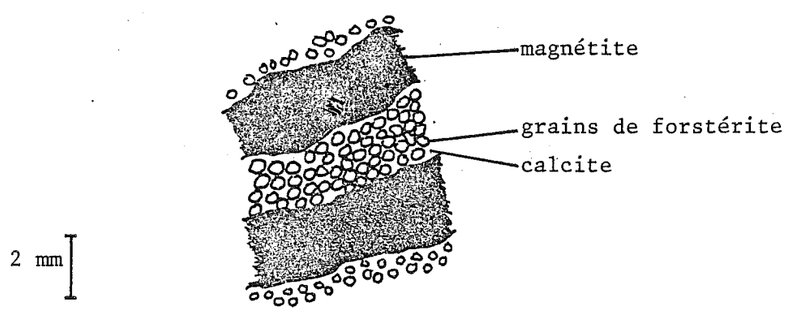


FIGURE 13: SKARN A ALTERNANCES RECURRENTES A TRAVERSELLA (ITALIE)

Les bandes sombres sont constituées de magnétite (et/ou de chalcopyrite) et les bandes claires de forstérite ± calcite; la forstérite est plus ou moins serpentinisée suivant les endroits. On rencontre aussi un mica (phlogopite) qui est plutot associé aux strates de magnétite.
Dans les secteurs où la chalcopyrite remplace la magnétite, la serpentinisation des olivines est complète. La taille des "strates" est de 1 à 3 mm.

détail



LE PROBLEME DES PRECIPITATIONS OSCILLANTES

Si les zonations de type ABCD sont la règle dans les skarns de Costabonne et d'ailleurs, et dans les roches métasomatiques, il est des cas plus rares où les minéraux formés se disposent en précipitations alternantes ou oscillantes de type A-B-A-B etc. aux dépens de substrats pourtant homogènes. Outre les cas cités dans la littérature, j'ai moi-même pu observer divers exemples sur le terrain, comme par exemple des alternances de pyroxène hédenbergitique et d'ilvaite, ou des alternances de grenat andraditique et de l'association magnétite + quartz aux dépens de marbres massifs (voir un autre exemple figure 13).

Montrons comment nous comprenons leur formation.

Nous avons parlé d'une évolution possible des systèmes de zones à Costabonne, et c'est le cas dans l'histoire de nombreux gisements hydrothermaux: ainsi au cours de l'évolution temporelle, certains minéraux peuvent reprendre des minéraux antérieurement formés et définir de facon relative une autre catégorie de minéraux: en relation avec les facons de voir classiques nous pourrons parler ici pour simplifier de minéraux primaires a, b, c, d etc. et de minéraux d'altération k, l, m, n etc., (ceux-ci se développant en altération des minéraux de la première catégorie), mais nous avons vu comment étendre cette facon de classer en l'appliquant de facon relative à plusieurs couples de groupes de minéraux tout au long de l'évolution temporelle du gisement.

Dans les minéraux mis en jeu dans une alternance, on observe en général que certains d'entre eux appartiennent pour une strate à l'ensemble k, l, m etc. précédent ("minéraux d'altération") tandis que les autres appartiennent au contraire pour la deuxième strate au premier groupe a, b, c etc. des minéraux primaires. C'est à dire: les minéraux en alternance ne semblent pas appartenir tous deux à la collection des minéraux rencontrés dans une même zonation non récurrente. Ainsi une alternance peut associer le minéral a et le minéral l en la suite a-l-a-l etc. Les textures des roches présentant de telles précipitations oscillantes sont originales et les deux groupes de minéraux y sont sur le même plan: ils apparaissent comme "équivalents" ou en compétition l'un avec l'autre, sans que l'un n'altère l'autre (au sens précédent). Ainsi alors que dans le cas habituel l se développerait en altération de a, dans une alternance, en revanche, a et l sont sur le même plan. On peut donner l'exemple du pyroxène (minéral du premier groupe) et de l'ilvaite (minéral du 2° groupe) qui peuvent être impliqués dans des structures oscillantes, ou encore de

l'andradite (1° groupe) et de l'association magnétite, calcite et quartz (2° groupe); voir aussi l'exemple de la figure 13.

A la suite de notre étude sur Costabonne et de facon générale, on peut penser que, dans l'histoire d'un gisement, les paramètres physiques (pression et température) et chimiques (composition du fluide à la source) peuvent évoluer, et que l'on peut passer du domaine de stabilité d'un minéral a par exemple au domaine de stabilité d'un autre minéral I qui va alors se développer aux dépens du premier. On peut alors observer des textures d'altération de I sur a ou une zone de I en arrière de a (voir la question de l'évolution de la zonation au début de ce texte). Mais si pour une raison ou pour une autre, les paramètres séjournent au point d'équilibre entre les deux phases a et I alors même que le fluide continue d'arriver et de transformer la roche de départ, on se trouve dans une situation "critique" dans ce sens que l'on ne sait plus bien si l'on va fabriquer a ou I puisqu'ils sont équivalents.

Il peut alors y avoir une perte de stabilité, dans le sens premier que l'évolution "ordinaire" produisant une zonation non récurrente montrant a puis I peut être bouleversée pour de légères fluctuations des paramètres faisant que l'on peut produire aussi bien a que I à la source. L'association des deux phases en strates représente une nouvelle situation d'équilibre autour de laquelle on va osciller.

Examinons quels effets perturbateurs l'on peut envisager pour expliquer cette oscillation. On doit penser à des termes habituellement négligés et qui interviennent au second ordre (cinétique de germination ou de croissance cristalline; diffusion) et dont l'importance dans les situations critiques pour établir le "couple de rappel" dans l'oscillation devient prépondérante bien qu'elle soit faible en valeur absolue.

Par rapport à l'approche présentée dans les sections précédentes, on doit rajouter aux équations de bilan de nouveaux termes faisant intervenir les termes cités de cinétique chimique et, puisque les problèmes se posent à l'échelle locale, de diffusion. Nous n'avons pas résolu le problème complet et avons simplement mené une discussion sur l'effet des termes cinétiques dans une situation simplifiée où les termes de transport sont regroupés dans un terme de production supposé donné. Dans cette approche, les termes cinétiques sont basés sur l'effet autocatalytique des surfaces sur les vitesses de croissance: celui-ci intervient en effet au premier chef dans la cinétique de croissance. L'idée est simple: si deux minéraux sont en compétition (l'ilvaite et l'hédenbergite par exemple), la croissance de l'un sera d'autant plus rapide

qu'il est plus abondant (plus sa surface est grande plus il pousse vite) mais alors, si le transport des constituants par le fluide métasomatique ne suit pas, la croissance du minéral appauvrit le milieu en les constituants qui le forment, et c'est alors l'autre minéral qui prend le relais avec le même effet, et ainsi de suite (voir Gruffat et Guy, 1984).

Dans ce modèle, l'on montre en particulier que les longueurs d'onde des oscillations sont en relation avec l'amplitude du changement chimique (exprimé en variation de concentration volumique par exemple) séparant les groupes de phases mises en jeu. C'est ce qui est observé dans la nature: les oscillations de compositions à l'intérieur d'un même minéral ont des longueurs d'onde en général de la dizaine ou centaine de microns (par exemple dans les plagioclases ou dans les minéraux de skarns comme grenat et épidote) alors que les longueurs d'onde des alternances de différents minéraux sont en général de l'ordre du centimètre. Le cas d'un seul minéral peut être traité dans le même modèle que le cas de deux minéraux, en utilisant dans les deux cas de la même facon l'isotherme de partage du constituant chimique (cas d'un constituant) entre le fluide et le solide.

Le modèle nous permet aussi de cerner le role des phénomènes de transport dans la bifurcation (c'est à dire le changement de comportement) depuis un comportement hyperbolique (propagation des fronts) vers un régime de type périodique (on est sans doute dans une situation semblable à celle décrite par la bifurcation de Hopf). Si le flux d'apport des constituants est très faible devant les termes cinétiques, on a une oscillation de longueur d'onde constante et en relation directe avec les paramètres du solide et de la cinétique. Mais s'il augmente, la longueur d'onde diminue. Il ne peut en effet y avoir oscillation que si le rééquilibrage des concentrations à un niveau constant par le fluide extérieur ne vient pas anihiler les déséquilibres locaux responsables desdites oscillations. A la limite pour un transport suffisamment efficace il n'y a pas d'oscillation possible et l'on retrouve alors un modèle d'équilibre local tel que celui de Korzhinskii.

Au total, il faut donc poser le problème des précipitations oscillantes dans le contexte d'ensemble de la formation des skarns ordinaires. La situation critique responsable des précipitations oscillantes porte à la fois sur la valeur des paramètres de transport relativement à la cinétique et sur les concentrations des constituants dans le fluide. Par situation critique il faut entendre d'une facon générale une situation où l'évolution du système peut changer de type pour des variations légères des paramètres.

Paramètres de transport: transport "peu efficace" et importance relative de la cinétique: cela est en accord avec l'observation: les structures en question se développent préférentiellement là où la diffusion semble avoir un role relatif plus important: bordure de veines, attaque de blocs entourés de veines de tous cotés.

Concentrations des constituants dans le fluide: voisinage de la valeur d'équilibre entre plusieurs phases.

Ceci peut aussi être illustré par l'analyse des évolutions reconstituées à partir de l'isotherme et sur lequel on peut dessiner des cycles limites, c'est à dire des trajectoires fermées le long desquelles le système évolue de facon périodique. La grande épaisseur des roches présentant de telles structures montre que ces structures étaient stables par rapport à la percolation; mais les raisonnements habituels sur les vitesses indiquent que la vitesse de ces "ondes" (on peut désigner ainsi la propagation de cette distribution oscillante de deux groupes de phases) était sans doute voisine de zéro. On est dans une situation où l'analyse de type Korzhinskii avec équilibre local montre ses limites.

Ces structures sont un bel exemple de self ou auto-organisation géochimique c'est à dire que l'organisation n'est pas due à une variation des conditions aux limites mais à une cause interne (voir aussi Ortoleva et al. 1988); la colonne métasomatique, qui voit une ségrégation des concentrations en différents domaines pour des conditions aux limites constantes, est déjà un exemple de ce type.

J'ai pu pour ces structures parler de structures dissipatives (Prigogine), Guy, 1981, dans la mesure où leur formation se manifeste dans un système hors d'équilibre, où de l'énergie est dissipée, et avec des "feed-back" (au niveau de la croissance cristalline ici: un minéral intervient de facon positive sur son propre développement). L'analyse numérique complète n'est pas donnée et il faut retenir de cela l'idée d'un comportement particulier à comprendre dans l'ensemble des comportements d'un système dynamique (système en évolution régi par un ensemble d'équations aux dérivées partielles).

Le lecteur aura noté, au niveau de la modèlisation, un changement d'attitude entre le traitement des fronts, où l'on a supposé l'équilibre local, et le traitement des oscillations, où l'on fait intervenir des termes de cinétique chimique (en accord avec ce qui est fait généralement sur ces questions). Il est possible que l'on puisse rendre compte de comportements oscillants sans terme de cinétique chimique, et ce dans le cadre des systèmes hyperboliques: j'ai eu connaissance récemment de travaux mathématiques sur le sujet (Bonnefille, 1987). Il faudrait en étudier la pertinence à nos problèmes.

Les ordres de grandeur respectifs des coefficients de diffusion et des coefficients cinétiques pourraient être examiné dans ce cadre (G. Nicolis, comm. pers.).

5. STRUCTURE DES SYSTEMES DE ZONES ET DES DIAGRAMMES

UNE METRIQUE DANS L'ESPACE DES POTENTIELS CHIMIQUES

Intéressons-nous maintenant à d'autres approches sur les zonations.

Dans les deux sections qui suivent, nous serons moins ambitieux que dans les sections précédentes, et ne chercherons plus à refaire toutes les étapes des skarns dans le temps: au lieu de cela nous nous contenterons d'essayer de retrouver certains éléments de la "structure" des systèmes de zones, comme simplement la séquence des phases que l'on va y rencontrer (par exemple la séquence dolomite / calcite + forstérite / diopside) et en particulier en se rapportant aux diagrammes de phases, ou encore plus simplement le nombre des degrés de liberté des systèmes de zones.

Revenons d'abord sur le problème des trajets dans l'espace de potentiels chimiques dont nous avons déjà parlé. Il convient de dire tout de suite que nous ne présentons pas ici la solution théorique définitive du tracé de ces trajets mais faisons quelques propositions préliminaires qui nous paraissent devoir intervenir dans cette problématique. On pourra considerer cette partie comme piste ouverte à la discussion.

Comme on l'a vu plus haut, les diagrammes en potentiels chimiques sont utilisés pour la prévision des zonations métasomatiques; rappelons que les potentiels chimiques sont des expressions énergétiques des concentrations, qui permettent plus aisément que celles-ci de comparer des milieux chimiques différents, en particulier dans l'étude des systèmes ouverts.

Les zonations sont définies par la suite des phases que l'on rencontre lorsqu'on passe d'un milieu chimique représentant la roche de départ à un autre représentant le fluide métasomatique, ces deux milieux étant pointés sur le diagramme. Par expérience, la séquence "prévue" est en général obtenue en tracant une ligne voisine de la ligne droite entre les deux points extrêmes. Nous en avons donné dans la section 3 deux exemples à propos des skarns sur

dolomies et des skarns sur roches silico-alumineuses. Ainsi pouvait-on prévoir des successions de zones comme dolomite / forstérite / diopside ou dolomite / trémolite / diopside dans les systèmes magnésiens.

D'une facon générale, on peut appeler problème du trajet, celui de déterminer la suite des points rencontrés sur le diagramme entre deux points extrêmes en relation avec un processus déterminé, et de justifier cette suite. Ainsi on peut se demander pourquoi la suite définie ci-dessus est la bonne sur le diagramme.

Dans notre approche, nous allons caractériser les différents chemins possibles par un caractère qui est leur longueur. Ceci repose donc sur la définition d'une métrique, c'est à dire du moyen d'affecter un chiffre au trajet séparant deux points voisins sur un diagramme.

Paradoxalement, la définition d'une métrique n'a pas encore été faite de facon explicite dans la littérature; et cela quand bien même on a pu s'attacher à définir des chemins, comme c'est le cas dans la diffusion ternaire chez les métallurgistes (travail de Kirkaldy et Brown, analysé dans Fonteilles, 1978; dans l'exemple des métallurgistes, remarquons que l'on étudie des diagrammes de composition et non des diagrammes en potentiels chimiques).

L'on se propose donc ici de définir une métrique et dans le même temps de définir le trajet entre deux points par une propriété de la longueur du chemin qui les sépare (cette longueur est l'intégrale des éléments de distance entre ces deux points). Comme on le verra, nous poserons, dans une démarche semblable à celle qu'on trouve dans divers domaines de la physique, que la distance définissant le bon trajet est la moindre distance au sens où nous l'aurons définie.

Il conviendra de relier cette possible définition d'une métrique et d'un principe de moindre distance aux comportements correspondants du système dans l'espace physique, en examinant l'accord avec les principes existants et les situations où cela s'applique.

Choix d'une métrique et postulat d'un principe de moindre distance

Pour définir une métrique on sait qu'il faut une forme quadratique définie positive. Celle-ci explicite le carré (d'où le terme quadratique) d'une distance en fonction des carrés des différences des coordonnées des deux points extrêmes; c'est en quelque sorte une expression améliorée du théorème de Pythagore, où l'on fait intervenir en facteur multiplicatif les coefficients de

la forme quadratique, responsables de la variation éventuelle de la distance en fonction de l'endroit où l'on se trouve (on parle alors du caractère non euclidien de la métrique). Le caractère défini positif de la forme provient de ce qu'elle doit vérifier les axiomes de la distance (c'est à dire: une distance est positive; la distance de A à lui-même est nulle; la distance de A à C est inférieure ou égale à la somme des distances de A à B et de B à C).

Avant de fabriquer une métrique nouvelle, il faut d'abord regarder si la thermodynamique ne nous fournit pas de forme quadratique de signe constant. On pense tout de suite à la différentielle seconde de l'entropie $\delta^2 S$ qui est négative (nous avons parlé plus haut de la concavité de la fonction entropie, ce qui traduit la même propriété). Cette différentielle a déjà d'ailleurs été utilisée par Balian et al. (1982) pour définir une métrique dans d'autres types de problèmes. Après avoir essayé cette métrique j'ai constaté qu'elle n'était pas adaptée à ce que je voulais en faire, en particulier du fait qu'elle ne donnait pas une bonne correspondance avec la réalité en ce qui concerne la valeur des paramètres évolutifs.

A ce propos précisément, on connait la matrice L_{ij} qui est définie positive (en l'absence de champ magnétique; travaux de Onsager). Rappelons que les coefficients dits phénoménologiques L_{ij} relient les flux aux forces thermodynamiques (ici les flux de matière J_i aux gradients de potentiels chimiques), flux et forces apparaissant de facon associée dans l'analyse des processus hors d'équilibre tels qu'on les rencontre dans le bilan de la production d'entropie par exemple.

Il se trouve que prendre la matrice L_{ij} comme métrique conduit à des résultats qui n'apparaissent pas absurdes (Guy, 1987 b) et nous ferons ici un tel choix.

Si l'on veut discuter un phénomène physique qui soit en correspondance avec un chemin invariant sur un diagramme, il faut supposer au moins que ce phénomène puisse être décrit par un seul paramètre (que l'on pourra mettre en regard avec l'abscisse curviligne du chemin sur le diagramme). Ceci est réalisé pour les cas suivants:

- phénomène stationnaire, c'est à dire indépendant du temps (le paramètre de description est alors une coordonnée d'espace x);
- phénomène auto-semblable comme c'est le cas du problème d'évolution de la diffusion de constituants chimiques entre deux milieux homogènes (le paramètre unique est $x/t^{1/2}$) ou le cas du problème d'évolution de la percolation pure (au sens où nous l'avons entendu plus haut) où le paramètre unique d'évolution est x/t. On verra qu'à bien des égards, on peut considérer

l'auto-similitude comme une extension de la stationnarité. (Enfin, il y aurait aussi le cas d'un phénomène en milieu homogène décrit par le seul paramètre d'évolution t, cas que nous n'examinerons pas ici).

Ayant choisi L_{ij} comme métrique, la distance entre deux points 1 et 2 de l'espace des potentiels est donnée par l'expression

$$d_1^2 = \int_1^2 \sqrt{\sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial s} \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial s}} \, ds$$

où l'on fait intervenir les coefficients L_{ij} en facteur des écarts ou (qui tout seuls représenteraient la distance "ordinaire"). Comme on l'a dit, la métrique est euclidienne si la distance entre deux points voisins est indépendante de l'endroit où l'on se trouve, c'est à dire ici si les L_{ij} sont indépendants des valeurs des potentiels. Dans le cas général les coefficients L_{ij} peuvent varier en fonction des valeurs des variables μ_i.

Nous proposons que le trajet stationnaire entre les points 1 et 2 vérifie la moindre distance entre ces points c'est à dire vérifie

$$\delta \int_1^2 \sqrt{\sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial s} \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial s}} \, ds = 0 \qquad (7)$$

où les μ_j sont les potentiels chimiques des constituants j, 1 et 2 désignant les points de départ et d'arrivée dans l'espace des potentiels, s étant l'abscisse curviligne le long du trajet de 1 à 2. Posé comme tel, (7) est relatif à une distance dans l'espace des potentiels et qui peut a priori correspondre aussi bien au cas où les abscisses curvilignes s_1 et s_2 des points 1 et 2 où sont fixées les valeurs limites des potentiels correspondraient à des abscisses fixées x_1 et x_2 à distance finie (vrai problème stationnaire) ou non (problème d'évolution autosemblable).

Raccords avec des problèmes connus

Ce qui précède se raccorde de plusieurs points de vue à ce qui est déjà connu.

a. Autres principes thermodynamiques

Dans le cas stationnaire strict, on montre que le principe (7) peut se raccorder avec le principe de minimum de production d'entropie dans le cas où les L_{ij} sont constants, et se présenter dans le cas général comme une forme équivalente du "Critére Général d'Evolution" de Glansdorff et Prigogine (1971), sous réserve alors d'une modification au deuxième ordre des lois stationnaires de la diffusion.

Dans le cadre du principe extrémal (7) les lois stationnaires de la diffusion sont en effet comprises comme l'expression locale de la moindre distance, par l'annulation des dérivées covariantes des "vitesses" $L\partial\mu/\partial x$, (pour des L_{ij} constants - métrique euclidienne - le théorème de minimum de production d'entropie exprime localement une moindre distance) et l'expression correspondante dans le cas général (L_{ij} variables) est:

$$\frac{\partial J_i}{\partial x} = \sum_j L_{ij} \frac{\partial^2 \mu_j}{\partial x^2} + \sum_{jk} \Gamma_{jk,i} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \frac{\partial \mu_k}{\partial x} = 0 \qquad i = 1 \ldots n \tag{8}$$

expression qui intégre les couplages entre les différentes variables. Les $\Gamma_{ij,k}$ sont les symboles de Christoffel associés à la métrique L_{ij}. Ces symboles font intervenir les dérivées des coefficients L_{ij} par rapports aux potentiels; dans une métrique non euclidienne, il intervient dans une dérivée, en plus de l'effet habituel de la variation de la grandeur que l'on étudie, l'effet de la variation de la métrique,: c'est le sens du deuxième groupe de termes dans (8).

L'expression (8) est nouvelle, certes, mais on remarquera qu'elle est strictement de la même forme que l'expression que l'on obtient en dérivant les flux J_i lorque les L_{ij} sont dépendant des potentiels ("cas linéaire à coefficients variables"). Qui plus est on sait que les symboles de Christoffel sont des combinaisons linéaires des dérivées partielles $\partial L_{ij}/\partial \mu_k$. La différence porte donc sur les coefficients de ces termes du second ordre: il faudra examiner l'adéquation de cette proposition dans les cas où l'on dispose de données suffisantes.

b. Problème stationnaire de diffusion

Un premier problème que l'on envisage en contrepartie dans l'espace physique est celui de la diffusion de plusieurs constituants entre deux points fixes de l'espace où leurs concentrations sont maintenues constantes: c'est là un type de condition aux limites différent du type habituel pour la diffusion (on s'intéresse en général à des milieux semi-infinis en contact: les

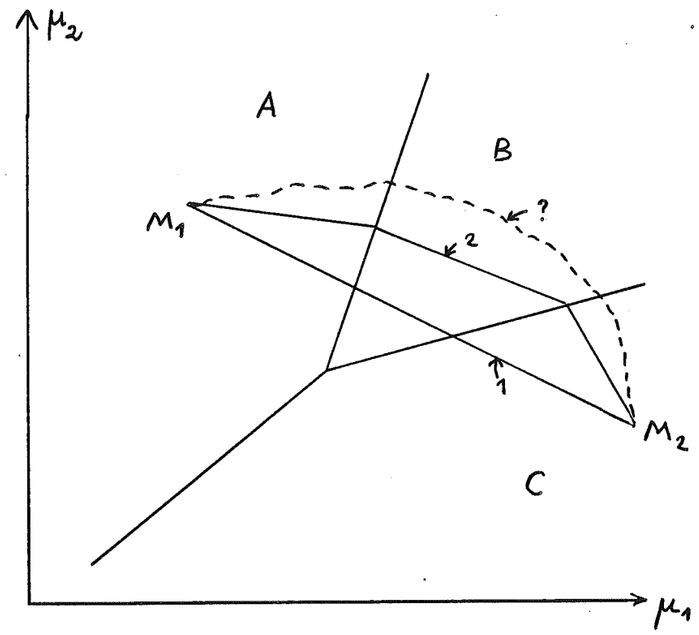


FIGURE 14: TRAJET D'EVOLUTION DANS UN DIAGRAMME EN POTENTIELS CHIMIQUES; POSSIBLE REFRACTION DU TRAJET

Diagramme de phase dans le plan (μ_1, μ_2) pour deux constituants chimiques. Problème du trajet stationnaire reliant deux points fixes M_1 et M_2 de cet espace. Trajet 1: droite (métrique constante); trajet 2: trajet réfracté (métrique différente pour les différents domaines A, B, C).

On remarquera que la moindre distance définissant une droite entre les points extrèmes dans le cas d'une métrique euclidienne est en bonne correspondance avec la pratique des diagrammes telle qu'elle est rapportée dans la figure 4.

On notera que l'existence de domaines divariants à au moins une phase suppose l'existence d'au moins un troisième constituant ("inerte").
Dans le cas général le trajet est à dessiner sur un polyèdre à facettes.

concentrations sont donc fixées à $\pm$ l'infini), mais c'est l'exemple le plus simple qui permette de définir un trajet invariant sur le diagramme de phase. En effet comme on l'a dit l'invariance du chemin sur le diagramme suppose une certaine stationnarité du phénomène: on sait que celle-ci est possible au sens strict pour ce type de conditions. Ce problème est analogue au cas déjà traité dans la littérature de la conduction thermique entre deux parois maintenues à des températures constantes (mais dans une approche différente).

Si l'on cherche par les méthodes classiques le trajet défini à l'état stationnaire dans l'espace des potentiels chimiques, on montre facilement que le principe de minimum de production d'entropie, (valable à l'état stationnaire et pour des coefficients phénoménologiques L_{ij} constants), définit comme trajet dans l'espace des potentiels chimiques de ces constituants une droite: dans le cas classique on peut déjà interpréter cette droite comme la moindre distance entre les points extrêmes pour une métrique euclidienne qui apparait déjà dans la matrice L_{ij}.

Dans le cas général on adopte le principe (7) qui s'identifie avec le résultat précédent pour des L_{ij} constants.

Si les différents domaines du diagramme ont des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques différentes, le trajet d'évolution subira donc des réfractions (figure 14).

c. Problème plus général de diffusion

Une extension possible des résultats précédents concerne le cas de la diffusion entre deux milieux adjacents où les concentrations aux limites sont maintenues constantes non à distance finie mais à l'infini seulement. On sait que dans ces conditions le système évolue (il n'y a pas d'état stationnaire au sens où nous l'avons vu précédemment) mais il présente la propriété d'autosimilitude et peut être décrit par le seul paramètre $x/t^{1/2}$. Cette propriété justifie la propriété de définir encore un trajet invariant dans le diagramme de phases en potentiels chimiques (au moins dans le cas où cette autosimilitude est établie c'est à dire pour des coefficients de diffusion constants).

Dans le cas de la diffusion entre deux milieux semi-infinis et pour des coefficients constants, le trajet défini par le critère (7) est le même que dans le cas où les conditions sont fixées à distance finie (Kirkaldy et Brown,

1963, notent aussi que dans un diagramme de phase on peut définir le même trajet pour divers systèmes correspondant à divers temps d'une évolution autosemblable). Si l'on veut faire le raccord avec la production d'entropie, cela est un peu plus complexe que dans le cas stationnaire; on montre que la nouvelle production d'entropie (système en évolution) fait intervenir les dimensions du système en évolution par le terme $1/t^{1/2}$ en facteur de la production d'entropie du cas stationnaire. Les variations de ces deux fonctions sont donc proportionnelles et nulles en même temps, ce qui donne alors une sorte d'extension au critère d'extrémum portant sur la production d'entropie.

Il est intéressant de constater que Kirkaldy et Brown eux-mêmes (1963) notent que, derrière la possibilité de définir un trajet invariant dans un diagramme pour un système en évolution qui est autosemblable, doit se manifester un principe extrémum à comparer au principe de minimum de production d'entropie. C'est cette extension d'un principe extremum que nous proposons aussi ici dans le principe (7) valable pour des L_{ij} quelconques, (et en adoptant les lois de la diffusion de type (8)).

d. Application à la percolation

L'application à la percolation de cette approche ne peut se faire sans précaution puisque l'on sait que le phénomène introduit dans ce cas des discontinuités qui vont se traduire par des sauts sur les diagrammes; l'on peut aussi dire que les différents points du diagramme vont avoir des poids ou des mesures différentes. On peut tout de même chercher comment les différents points entre les sauts s'organisent. Le problème du trajet pourra être abordé dans le même esprit que dans le cas de la diffusion, c'est à dire en cherchant à définir un trajet par une condition portant sur une intégrale s'y rapportant et en l'occurence une intégrale portant sur la longueur de ce trajet.

Les développements présentés dans les sections consacrées au modèle de la chromatographie montrent que la suite des compositions rencontrées dans une colonne de percolation est telle que la production d'entropie par percolation est égale à ce qu'elle est par diffusion (c'est le sens de la condition d'entropie qui permet de sélectionner les solutions discontinues ayant un sens physique: dans le problème de percolation la production d'entropie est produite d'ailleurs uniquement par la diffusion). Il est possible que cette méthode nous permette de définir un trajet dans le cas de la percolation; on peut se poser la question de savoir si ce ne sera pas le même que celui de la diffusion, le trajet dans le cas de la percolation pouvant être discontinu du fait de l'existence de fronts (lorsque le coefficient de diffusion tend vers zéro) mais sur le même support que celui de la diffusion ? Cela semble être le cas dans les exemples réels, comme le note d'ailleurs Burt, 1972. (Dans le cas des skarns développés sur schistes, des lignes voisines de lignes droites sont dessinées par Van Marcke, 1983, sur les diagrammes en potentiels chimiques).

LA REGLE DES PHASES APPLIQUEE A UN SYSTEME DE ZONES METASOMATIQUES

On peut sentir enfin la structure d'un système de zones en en dénombrant les degrés de liberté. Les dénombrements de relations telles qu'on les fait pour la règle des phases nous donnent des renseignements structuraux; on peut les appliquer à un système de zones métasomatiques pris comme un tout. Ainsi on peut définir un système de zones par la collection dolomie - calcite + forstérite - diopside - andradite ou encore la collection quartz + biotite + feldspath (granite) - quartz + amphibole + feldspath - quartz + amphibole + épidote.

Les fronts séparant les zones correspondent à l'occurence en un même point des échanges affectant les divers constituants: leurs variations de composition sont ainsi reliées (les relations correspondantes dérivent du bilan matière écrit plus haut et expriment l'égalité des rapports $\Delta c_f / \Delta c_s$ pour tous les éléments au front, où le Δ exprime la différence de concentration de part et d'autre du front). Cette constatation, assortie de l'hypothèse de l'équilibre local fluide-roche conduit au résultat que le système de zones dans son ensemble est un système lié (figure 15).

On peut généraliser pour un tel système la notion de variance comme étant le nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer de facon arbitraire au fluide source et/ou à la roche de départ sans produire de modification dans le nombre et la nature des zones présentes. Dans les exemples que nous avons donné, on peut imaginer que la composition du granite de départ ou du fluide métasomatique circulant le long des discontinuités lithologiques fluctue sans que les systèmes de zones qui sont fabriqués ne soient changés; le nombre de tels degrés de liberté est la variance d'ensemble que nous cherchons à établir (combien de compositions d'éléments chimiques dans la dolomie et dans le fluide métasomatique peuvent-elles varier indépendamment sans altérer le système de zones?).

On montre que la variance en question est donnée par:

$$v = c + z - phi - 1$$

où c est le nombre de constituants indépendants, z le nombre de zones et phi le nombre total de phases comptées a priori autant de fois que de zones où elles

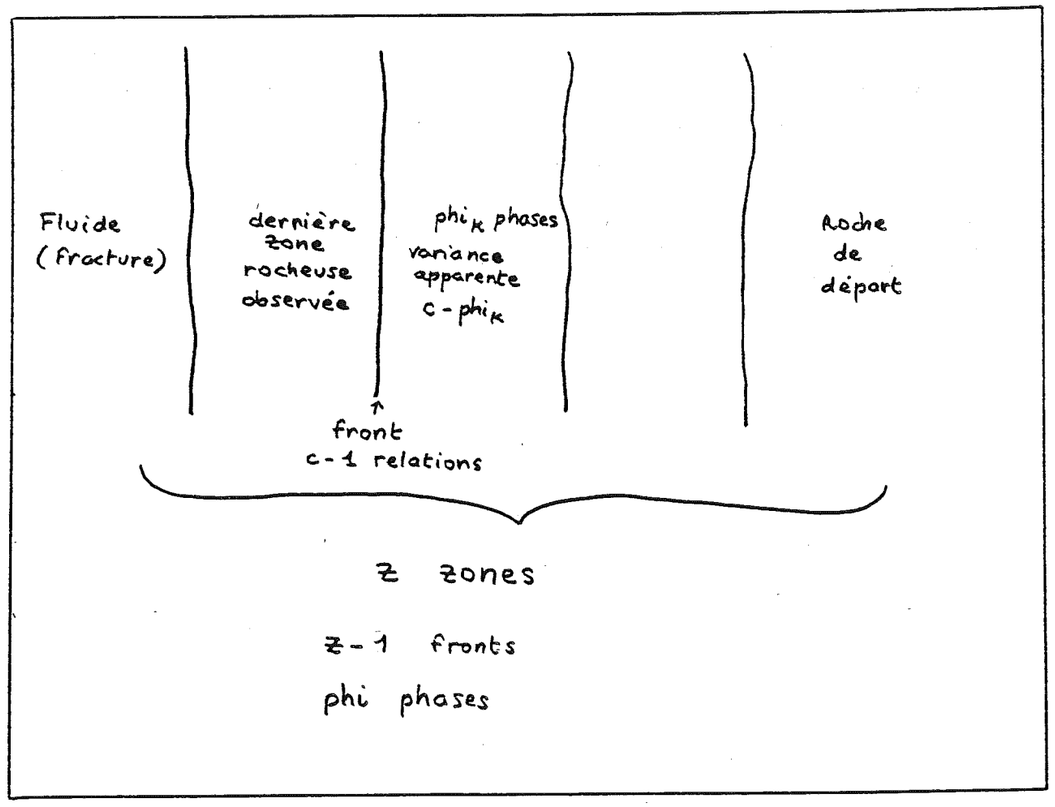


FIGURE 15: LE SYSTEME LIE DE ZONES METASOMATIQUES

sont présentes. (Il convient de remarquer que j'ai établi cette expression dans Guy (1979) mais en donnant à phi un sens erroné: j'indiquai en effet qu'il ne fallait compter chaque phase qu'une seule fois dans tout le système).

Cette règle fournit diverses contraintes en particulier sur l'excès du nombre de phases au nombre de zones et sur le nombre des constituants inertes et parfaitement mobiles. Sur ce point elle permet d'apporter des nuances par rapport à la règle exprimée par Korzhinskii pour les systèmes ouverts; le danger de cette dernière règle est en effet de faire croire que la mobilité est une propriété locale alors qu'elle est mise en évidence par l'analyse du système tout entier. On peut dire ici que:

$$phi - z \leqq c_i - 1$$

où c_i est le nombre de constituants inertes, dans un sens un peu étendu par rapport au sens habituel local. Pour dénombrer les constituants que nous appelons inertes, nous nous placons en effet du point de vue du système d'ensemble: de ce point de vue, le nombre c_i est la différence entre le nombre total c et le nombre de constituants qui sont mobiles au sens global, c'est à dire qui sont degré de liberté du système tout entier). L'application locale à une zone (z = 1) de la règle de Korzhinskii où phi = c_i donne bien phi - 1 = phi - 1.

Dans l'exemple du skarn sur dolomie, considérons la zonation: fluide - grenat - pyroxène - calcite + forstérite - dolomie: on a z = 5, phi = 6, c = 8 (Al_2O_3, MgO, CaO, FeO, Fe_2O_3, SiO_2, CO_2) et la variance d'ensemble est v = c + z - phi - 1 = 8 + 5 - 6 - 1 = 6, soient 6 degrés de liberté, à répartir entre le fluide source et la roche de départ.

Si par exemple on se fixe fCO_2 dans la dolomie, il reste alors 5 degrés de liberté du coté du fluide: on pense par exemple à $muSiO_2$, $muAl_2O_3$, muFeO et $muFe_2O_3$ (mu désigne le potentiel chimique; ces éléments ne rentrant pas dans la composition de la roche de départ, on peut penser au contraire que c'est le fluide qui les impose). Il reste par exemple une relation entre muCaO, muMgO et fCO_2 par exemple.

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

- en particulier fCO_2, muCaO et muMgO dans le fluide
- en particulier $muSiO_2$, $muAl_2O_3$, muFeO et $muFe_2O_3$ dans la dolomie en plus de muCaO et muMgO maintenant complètement déterminés. On voit alors que fO_2 est fixé par les potentiels $muFe_2O_3$ et muFeO et qu'il l'est dans tout le système de zones.

Il y aurait sans doute d'autres facons de concevoir les degrés de liberté à répartir entre le fluide et la dolomie. Si l'on voulait se fixer fO_2 de facon extérieure à la fois à la source et la dolomie, on aurait un degré de liberté de moins. On n'aurait plus de relation possible entre $muCO_2$, muCaO et muMgO dans le fluide par exemple; ou encore, on ne pourrait plus se donner qu'un relation entre $muFe_2O_3$ et muFeO à la source, sans se donner leur valeurs absolues.

Cette approche montre que le fluide n'est pas quelconque et que, de facon symétrique, certaines concentrations (en SiO_2, Al_2O_3 etc.) ne peuvent pas dans le cadre de ce raisonnement être quelconques dans la dolomie (tout au moins dans le cadre d'une formulation en terme d'équilibre local comme ici).

Au delà de ces aspects quantitatifs, cette règle exprime simplement le fait somme toute évident que le système de zones résulte des influences à la fois du fluide et de la roche, ce qui limite dans le choix du nombre de paramètres que l'on peut décider de se fixer de l'extérieur dans l'étude des

systèmes métasomatiques. Le total d'arbitraires est toujours inférieur à c - 1 (et non 2(c - 1) si le système n'était pas lié) que l'on doit "répartir" entre le fluide et la roche de départ dans une discussion sur chaque cas particulier.

La règle explique de la même facon l'apparente répercussion "vers l'amont" de l'influence de la roche de départ. Ainsi dans la grenatite qui résulte de la transformation de la dolomie, il y a encore une information héritée de la dolomie (sinon on aurait un trou après dissolution complète de la dolomie).

Avec cette section, nous avons terminé la rapide revue des travaux effectués pour l'obtention de cette thèse.

6. REFLEXIONS EPISTEMOLOGIQUES

Pour clore, revenons maintenant au début de ce texte sur notre recherche sur la "compréhension" des skarns de Costabonne.

Comme nous le disions, il faut confronter les modèles à la réalité; dans notre cas, nous avons pu essayer de confronter, au moins de facon qualitative, les modèles de la formation des fronts métasomatiques aux observations sur les skarns...

D'une facon classique, l'épistémologie de la majorité des épistémologues repose bien sur ce qu'on pourrait appeler en bref un dialogue théorie - expérience: le savant propose une théorie qui permet de faire des prévisions et il la soumet à des tests expérimentaux; il examine alors si sa théorie "résiste" ou non aux tests; dans son approche le philosophe K.Popper (1978) insiste sur le critère qu'une théorie doit vérifier pour être qualifiée de scientifique et qui est la possibilité d'être réfutée par des tests.

On peut examiner l'adéquation d'une telle épistémologie à notre démarche géologique et discuter ces questions d'un point de vue plus général (comme cela est développé dans l'Annexe 17).

- Examen de l'expérience en géologie: en étendant un peu le sens du mot, on peut dire que c'est la nature qui fait (ou a fait) l'expérience. (Claude Bernard, dans son "Introduction à l'étude de la médecine expérimentale", adopte ce même point de vue).

Mais le problème est qu'en géologie on ne sait pas toujours bien quelle expérience a été faite: une bonne part du travail du géologue est en somme "préalable" et vise à préciser dans quel contexte on se situe. Cela nous renvoie au stade de la collecte des données, stade qui n'est pas examiné comme essentiel par Popper.

- Examen des théories en géologie: à la suite à ce qui précède on ne peut dépasser que relativement rarement le stade d'une description dont les "modèles" sont en géologie une sorte de version idéalisée et épurée; tels qu'ils sont, ils sont souvent non réfutables.

Ainsi il est sur qu'avant d'imaginer la migration d'un fluide provoquant divers échanges chimiques dans les skarns, on pouvait se demander quelle est la part des différences dans les roches de départ ou encore la part de réoganisations tectoniques pour expliquer les géométries observées (l'exemple de la discussion des "skarnoides", ou skarns formés sur cornéennes calciques ou pélitiques, montre d'ailleurs toute la difficulté de cette étape). Mais, après avoir décidé que "c'est du à la métasomatose", en rester au choix du contexte d'explication rend vite stérile le dialogue entre modèle et observations (d'où la nécéssité d'essayer de formuler des modèles autonomes -mathématiques- comme on va le voir plus loin).

On notera d'autre part que, dans la confrontation théorie - expérience, le critère de scientificité proposé par Popper repose sur une conception de l'expérience qui doit en particulier avoir le caractère de reproductibilité. Or on insiste aujourd'hui sur des phénomènes obéissant à des lois simples, en parfaite continuité avec ceux que Popper examine, mais qui sont en toute rigueur non reproductibles. Ce sont les phénomènes SCI ou "Sensibles aux Conditions Initiales" qui ont la propriété d'interdire toute reproductibilité pratique (les solutions sont en effet telles que tout écart minime dans les conditions initiales entraine à plus long terme des divergences significatives de comportement).

Les phénomènes géologiques sont en général singuliers à plus d'un titre (que cette singularité se comprenne dans le cadre précédent ou qu'elle provienne d'autres raisons); et les skarns de Costabonne sont aussi uniques...

On doit pourtant pouvoir faire des théories sur des cas uniques non reproductibles comme c'est le cas des phénomènes géologiques; mais à notre sens et comme on le développe dans l'Annexe 17, deux conditions associées de scientificité sont requises:

- celle d'un bon enregistrement de l'expérience (éventuellement unique), qu'il soit fait par l'expérimentateur, ou par la nature puis l'observateur: sa qualité doit pouvoir être reconnue par plusieurs personnes,
- et celle d'une bonne "autonomie" des théories, à la facon des mathématiques: elles peuvent se rapporter à des cas uniques mais par contre on peut faire tourner le modèle autant de fois que l'on veut (c'est à dire refaire les calculs que le modèle demande de faire et qui permettent de passer d'une condition initiale à une situation

finale): c'est une nouvelle garantie pour obtenir l'accord intersubjectif, alors que l'on ne peut refaire l'expérience.

Ainsi dans notre cas, la qualité de l'enregistrement doit tenir autant à la qualité des affleurements que l'on peut montrer à diverses personnes, que celle du résultat du travail d'observation et d'acquisition d'analyses minéralogiques géochimiques etc. En face de cela la modèlisation de l'échange chimique nous assure d'un déterminisme "transportable", pourvu qu'elle soit faite en terme d'équation aux dérivées partielles adaptées, qui permettent la "répétition" des expériences numériques.

On retrouve le même dialogue théorie - expérience mais qui est limité autant par la réfutabilité des théories que par l'imperfection possible des enregistrements (des expériences).
A cette imperfection des enregistrements est liée l'impossibilité d'expérimenter sur tout, (limite qu'il nous faut bien reconnaitre! ainsi bien que l'on puisse citer à l'appui du modèle exposé plus haut dans notre texte l'existence expérimentale de fronts en chromatographie, il faut bien dire que l'on n'est sans doute pas près de refaire expérimentalement des skarns comme ils ont été faits par la nature).

Dans cette confrontation entre les événements singuliers et les "explications", on adopte en bref la démarche suivante: on essaie dans sa tête de batir un scénario qui permette de retrouver les résultats de l'expérience. Comme on l'a dit, le scénario mathématique est le meilleur car il est nécéssaire, et reproductible au sens que plusieurs personnes peuvent se mettre d'accord à son sujet (alors que l'expérience ne l'est donc plus forcément). Si on retrouve ces résultats, on garde le scénario, toujours provisoirement comme chez K.Popper; si on ne retrouve pas le résultat, il y a maintenant deux possibilités et non plus une: soit le scénario est erronné, soit l'enregistrement pour lequel on a construit la théorie a des lacunes et n'est pas adapté aux nuances que peut offrir le scénario mathématique.

A propos des skarns on peut dire que la suite des compositions des grenats est l'enregistrement d'un expérience auquel on peut se rapporter autant que l'on veut (à la condition que cet enregistrement soit de bonne qualité). D'un autre coté, on peut faire tourner le programme informatique du problème hyperbolique et comparer les profils de concentrations calculés aux profils observés.

En bref on aboutit à un dialogue entre les deux termes théorie et expérience, mais sans privilégier la perfection du verdict de l'expérience qui permet de rejeter une théorie. Tous deux sont limités. C'est toujours poppérien mais plus faible: car la faiblesse ne vient pas seulement de la loi (qui serait provisoire etc.) mais aussi de l'expérience et de son enregistrement. C'est une vision plus symétrique alors que chez Popper le verdict de l'expérience était absolu.

Et l'on est conduit sans cesse à améliorer les enregistrements des expériences (faire de nouvelles analyses...) tout comme les théories. On voit aussi mieux les limites générales de l'investigation scientifique. C'est un peu là une sorte de "boucle étrange" (Hoffsdadter). Le problème d'avoir un bon enregistrement nous ramène au début de ce travail et donne tout son sens au travail soigné de collecte géologique: si il manque des données, si l'enregistrement est en partie abimé etc. on est limité dans sa recherche (et de toute facon l'enregistrement exhaustif de tout le passé est impossible: la nature elle-même n'a pas tout enregistré).

Au total dans ces conditions, la scientificité doit pouvoir être définie, outre la possibilité de confronter l'expérience (ou plutot l'enregistrement de l'expérience) à la théorie, par quelquechose que nous pourrions appeler intuitivement le produit Q.A ou (Qualité de l'Enregistrement) x (Caractère Autonome (mathématique) du Modèle). (Dans cette "épistémologie de la trace" il n'y a pas de frontière nette entre science et histoire, si l'on adopte bien sur les nuances présentées ici sur la conception de la "science").

Note

Le travail présenté dans ce mémoire pose un autre problème qu'on peut souhaiter relier aux précédents: c'est celui de la multiplicité des modèles qui peuvent co-exister et tous prétendre se rapporter aux mêmes faits. Ainsi, sur les questions d'échanges chimiques fluides-roches les modèles sont nombreux et, par exemple, certains modèles présentés par Ortoleva et son équipe prétendent aussi bien expliquer les migrations de fronts etc. que le modèle de la chromatographie, tout en étant différents en ce qu'ils incorporent des termes de cinétique chimique et de transport par diffusion, (ce qui peut paraitre plus proche de la réalité). Comment choisir?

Une première facon de répondre est de dire que la démarche d'allers et retours entre modèles et enregistrements de la réalité est loin d'être achevée (on en est à des itérations très grossières: savoir si un modèle réfute ou non les observations est en relation avec la finesse de ce modèle autant que de celle de la description: du coté des modèles, on ne connait pas grand'chose des coefficients qui interviennent; du coté de l'observation on peut aussi reconnaitre que l'on ne connait par exemple pas en continu dans l'espace les variations fines des concentrations: on n'a que des

échantillonnages partiels). La confrontation entre les modèles et les observations ne permet pas alors de trancher entre des modèles voisins qui rendent pourtant aussi bien compte de la réalité mais "en gros".

Une autre facon de répondre à la question du choix entre différents modèles est de dire que l'on peut décider de privilégier tel aspect de la réalité et donc de faire des modèles adaptés à une partie seulement de ce que l'on peut voir. Nous avons adopté en partie ce point de vue lorsque nous avons justifié le fait de négliger la diffusion par le choix d'une échelle d'observation.

Les questions abordées dans ce texte sont développées dans les deux tomes d'annexes dont le sommaire est détaillé au début de ce mémoire. Une version par photocopie couleur de l'atlas photographique (Annexe 8) peut être fournie moyennant finance. Le terme d'annexes est préféré à celui de chapitres car sont associées des parties originales et des articles déjà publiés, avec quelques redites que je m'efforce de signaler. Les annexes sont en première approximation indépendantes et peuvent être lues dans un ordre quelconque. Chacune est précédée d'un résumé. La bibliographie des articles est le plus souvent jointe à l'article. Pour l'ensemble des annexes les références sont données à la fin du deuxième tome des annexes.

Le lecteur remarquera que l'imprimante utilisée ne met pas d'accent circonflexe sur les voyelles autres que e.

Les références qui suivent ce texte sont celles qui se trouvent citées ici et font apparaitre les contributions principales des personnes qui ont travaillé avec moi sur les questions traitées.

Ecole des Mines
158 cours Fauriel
42023 Saint-Etienne Cedex 2
Octobre 1988

REFERENCES

Autran A., Derré C., Fonteilles M., Guy B., Soler P. et Toulhoat P. (1980), Genèse des skarns à tungstène dans les Pyrénées, in Mémoire BRGM n°99, Minéralisations liées aux granitoides, 2° partie, 193-326.

Baetens E. (1988) Etude de l'environnement géologique du gisement de Costabonne (Pyrénées Catalanes), thèse Doct. Ecole des Mines de Paris, 240 p.

Balian R., Alhassid Y. et Reinhardt H. (1982) Dissipation in many-body systems: a geometric approach based on information theory, C.E.N. Saclay, 189 p. + annexes + figures.

Benhadid S. (1984) Simulation numérique des échanges fluides - roches (cas de deux constituants), Université de Saint-Etienne, Département Mathématique, Rapport de DEA, 79 p.

Bonnefille M. (1987) Propagation des oscillations dans les systèmes hyperboliques de lois de conservation, thèse Doct. Université de Saint-Etienne, 159 p.

Bucher-Nurminen K. (1981) The formation of metasomatic reaction veins in dolomitic marble roof pendants in the Bergell intrusion (Province Sondrio, Northern Italy) Am. J. Sc., 281, 1197-1222.

Burt D. (1972) Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarns, Unpubl. Ph D thesis, Harvard University, Cambridge, Mass., USA, 445 p.

Collet J.F. (1987) Simulation numérique des interactions fluides-roches par le modèle de la chromatographie modifié: cas à porosité et vitesse de fluide variables. Rapport de stage, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 100 p.

Conrad F., Cournil M. et Guy B. (1983), Bilan et "condition" d'entropie dans la métasomatose de percolation, C.R.Acad. Sc., 296, II, 1655-1658.

Coudrain-Ribstein A. (1988) Transport d'éléments et réactions géochimiques dans les aquifères, Thèse Doct. d'Etat, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg, 382 p.

Dubru M. (1986) Pétrologie et géochimie des marbres à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France),

thèse Doctorat Université Catholique de Louvain, 443 p.

Einaudi M.T., Meinert L.D. and Newberry R.J. (1981) Skarn deposits, Econ. Geol., 75 th anniversary volume, 317-391.

Einaudi M.T. and Burt D.M. (1982) A special issue devoted to skarn deposits: introduction - terminology, classification and composition of skarn deposits, Econ. Geol., 77, 4, 745-754.

Engi M. and Wersin P. (1987) Derivation and application of a solution model for calcic garnet, Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt., 67, 53-73.

Fletcher R.C. and Hofmann A.W. (1974) Simple models of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism, in Geochemical transports and kinetics, A.W. Hofmann, B.T. Giletti, H.S. Yoder and R.A. Yund editors, Carnegie Inst, Washington, pub. 634, pp. 243-259.

Fonteilles M. (1978) Les mécanismes de la métasomatose, Bull. Minéral, 101, 166-194.

Fonteilles and Guy B. eds. (1983), A summary of geochemical and structural studies on tungsten bearing skarns in the Pyrenees (1980-1982), Ecole des Mines de Saint-Etienne, 65 p.

Glansdorff P. et Prigogine I. (1971), Structure, stabilité et fluctuations, Masson, Paris, 288 p.

Gruffat J.J. et Guy B. (1984) Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques: l'effet autocatalytique des surfaces, C.R.Acad. Sc. Paris, II, 299, 961-964.

Guitard G. et Laffitte P. (1958) Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales), Sc.Terre Nancy, VI, 1-2, 57-137.

Guy B. (1979) Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France), thèse Doct. Ing. Ecole des Mines de Paris, 270 p.

Guy B. (1980 a) Conditions d'apparition de la scheelite dans les skarns de Salau et de Costabonne, Mém. BRGM n° 99, ch. 11, 303-306.

Guy B. (1980 b) Les skarns et le tungstène, Mém. BRGM n° 99, ch. 12, 307-313.

Guy B. (1981) Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine: un rapprochement, C.R. Acad. Sc., Paris, 292, II, 413-416.

Guy B. (1984) Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts: a geometrical model, Bull. Minér., 107, 93-105.

Guy B., Cournil M., Conrad F. and Kalaydjian F. (1984) Chemical instabilities and "shocks" in a nonlinear convection problem issued from geology, in Chemical Instabilities, G. Nicolis and F. Baras ed., D. Reidel, Dordrecht, 341-348.

Guy B. (1987 a) Non linear convection problems in Geology, in: Irreversible Phenomena and Dynamical Systems Analysis in Geosciences, C. Nicolis and G. Nicolis editors, D. Reidel, Dordrecht, 511-521.

Guy B. (1987 b) Trajets d'évolution dans les diagrammes de phases: un principe de moindre distance basé sur la métrique L_{ij}, 13° Journées sur les Equilibres entre Phases, Lyon , Avril 1987, J.J. Counioux et M.T. Saugier-Cohen-Adad éditeurs, Université de Lyon I, p. 49-54.

Guy B. et Verkaeren J. éditeurs (1987) Gisements de tungstène en Europe Occidentale: recherche d'outils géochimique d'applicabilité générale en prospection minière, Rapport de fin de contrat, 160 p.

Guy B., Sheppard S., Fouillac A.M., Le Guyader R., Toulhoat P. and Fonteilles M. (1988) Geochemical and isotopic (H, C, O, S) studies of barren and tungsten bearing skarns of the French Pyrenees, in: Mineral Deposits of Western Europe, J. Boissonas and P. Omenetto editors, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 53-75.

Kalaydjian F. (1983) Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales): pétrographie, géochimie (éléments majeurs, isotopes de l'hydrogène), modélisation, Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint-Etienne, 125 p.

Kerrick D.M. (1977) The genesis of zoned skarns in The Sierra Navada, California, J. Petrol., 18, 1, 144-181.

Kirkaldy J.S. and Brown L.C. (1963) Diffusion behaviour in ternary, multiphase systems, Can. Met. Quat., 2, 1, 89-117.

Korzhinskii D.S. (1970), Theory of Metasomatic Zoning, Clarendon Press, Oxford, 162 p.

Le Guyader R. (1982) Eléments-traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France), thèse Doct. 3° cycle, Univ. P. et M. Curie Paris VI, 185 p., annexes, 150 p.

Nicolis G. and Prigogine I. (1977) Self-organisation in non-equilibrium systems, Wiley, 491 p.

Norton D. (1979) Transport phenomena in hydrotherrmal systems: the redistribution of chemical components around cooling magmas, Bull. Minér., 102, 471-486.

Ortoleva P., Merino E., Moore C. and Chadam J., (1987) Geochemical self-organization I: Reaction-Transport feedbacks and modeling approach, Am. J. Sc., 287, 979-1007.

Pacault A. et Vidal C. (1982) Mise au point: structures chimiques spatiales, ondes chimiques, J. Chimie Physique, 79, 10, 691-707.

Perrin M. et Guy B. (1985) Lithostratigraphie et structure de la partie inférieure de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne (Sud du Canigou, Pyrénées Orientales fronco-espagnoles): conséquences métallogéniques, C. R. Acad. Sc. Paris, 301, II, 2, 109-114.

Popper K. (1978) La logique de la découverte scientifique, Payot, Paris, 480 p.

Santarelli F., Alderton D. et Guy B. (1988) Etude des fluides des skarns à tungstène de Costabonne (Pyrénées): analyses chimiques, minéraux fils: quelques résultats, C. R. Acad. Sc., 307, II, 1231-1236.

Toulhoat P. (1982) Pétrographie et géochimie des isotopes stables (H, O, C, S) des skarns du Quérigut (Pyrénées), thèse 3° cycle Univ. Paris VI, 268 p.

Valour B. (1983), Modèlisation et étude numérique d'un problème géologique: la

formation des skarns, thèse Doct. 3° cycle, Université de Saint-Etienne, 250 p.

Van Marcke G. (1983) Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales), thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293 p., annexes 150 p.

Synopsis:

A CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE SKARNS OF COSTABONNE AND TO THE THEORY OF METASOMATIC ZONING

SKARNS IN BRIEF

Skarns are rocks resulting from the chemical transformation of carbonatic materials through the operation of fluids rich in silica, iron, manganese, possibly aluminium and other chemical elements, under metamorphic conditions (temperatures of several hundreds of degrees Celsius, pressures of several hundreds of bars to 1 or 2 kilobars).

Because of their mode of formation, the minerals within skarns combine some chemical elements that are taken up by the carbonates such as calcium, and some elements that are added by the fluid, such as silica and so on. As a consequence the minerals within skarns are mainly calc-silicates such as garnet, clinopyroxene, epidote and so on. One may also encounter other minerals and particularly economic minerals (skarns may be tungsten, tin, iron, copper deposits, and so on).

In a given locality, other starting materials than carbonates may be transformed, such as pelitic hornfelses, calc-silicate gneisses or granites: this lead to associations of minerals that are roughly similar to those found within skarns derived from carbonates: by extension one may also call them skarns developed from these rocks.

The problems that are set by such rocks are many: one may try to estimate the physico-chemical conditions operating during their formation, the nature and origin of the fluids that percolated, the mechanisms for reaction and transport of chemical components (for example refer to Einaudi et al., 1981, Einaudi and Burt, 1982).

1. INTRODUCTION

In short, we could say that the aim, or ultimate ambition, of this work is to unterstand the skarns of Costabonne in the Pyrenees, and, beyond, to determine some characterisics of those rocks called skarns.

To achieve this aim, the work needs to follow three main steps:

- firstly, it is necessary to go to the field, be acquainted with natural facts, and describe them;

- secondly, it is necessary to reproduce the skarns within one's mind, which means to extract some facts from observation, and with them to build up a model that may be autonomous with respect to reality;

- lastly, it is necessary to compare the result of this operation to natural rocks.

In addition, these different steps should be followed a number of times so that one can make the deviation between the model and reality the smallest as possible (under the condition that the model is appropriate and allows a convergence).

To be true, one is quickly limited in this task, and for several reasons. At first, the achievment of these different steps requires that one is able to handle several scientific fields: geology, petrography, mineralogy, geochemistry for the first step; physics, chemistry, mathematics, numerical analysis and computer science for the second. All these disciplines have their language and their requirements that cannot be ignored.

On the other hand, one must admit that skarns are very complex: the parameters that are involved in the models are based on large simplifications of reality; and even in that case one is faced with the difficulty of the mathematical tools that must be built up in order to solve the problems: at present these tools are matters of research among specialists in mathematics.

Finally, time passes, and it is necessary to finish with this thesis.

This is to say that this work is provisional. It is but a first iteration of the cycle that has been hitherto described; one will find here at the same

time some points that are well established and some others that are merely hypotheses to be used for future work.

The choice that has been made, i.e. to make a rather complete overview of the different aspects, has some drawbacks: the people that are specialists in the different subjects that are considered in the sections of this thesis will suffer because of their imperfection. The author suffers too. One of the difficulties of the task was precisely to avoid being paralysed by the amount of work necessary to improve such or such part, knowing that the work concerning any part has an autocatalytic character that may be dangerous for the whole.

As a correlation, a good consequence is the possibility for the author to continue progressing, thanks to the fraternal corrections by the different people who are specialists on the subjects that are treated.

In the text that follows, the main lines of our approach are given, whereas the details are explained in the two volumes of appendices that are added to the present text.

This text is organized as follows. At first we will give a presentation of the skarns at Costabonne and we will specially focus on their spatial zoning organisation as it can be observed on the field. We will then discuss their conditions of formation and will utilize the data provided by several methods, and particularly fluid inclusions and stable isotope geochemistry.

We will then discuss the models that must be used to understand the spatial organisation of skarns into zones. This part will be two-fold. The first approach will be by far the most important. it will deal with the spatio-temporal dynamics of the system, that is to say an attempt to reconstitute the phenomenon in space and time. As a second approach, we will propose some considerations about some aspects that are connected to the overall structure of the zone systems, as they may be examined through the use of phase diagrams or through the computation of their degrees of freedom.

We will end by some epistemological remarks.

The necessity to improve the models that allow one to understand skarns, made a second aim appear. This is to establish the internal consistency of the models independantly of their equation to reality. This leads us to a work that may be described as within the models, and that does not address the main objective of the work; as such it is not written directly for the geologist reader.

But that work did require efforts, and also made the general interest of the studied models appear; we will particularly see that these models allow one to discuss the possible appearance of discontinuities for the chemical components within various geological contexts (in the case of the skarns these discontinuities are related to their patterning into zones); we will say some words about that.

2. ZONINGS AT COSTABONNE

ZONINGS AND THEIR EVOLUTION

The starting point of the work is provided by the outcrops that are located at the South of Costabonne Peak in the Pyrenees. These show several aspects of the transformation of various rocks (the paper by Guitard and Laffitte, 1958, gives their first description, see figure 0).

It will be supposed that these transformations have been operated through the action of some fluids (that are lost at present), that have pervaded the rocks. The possible conservation, within the transformed rocks, of textures of the starting rocks, and the irregularity and obliquity of the contact of the transformed rocks with the non transformed rocks, are the most direct proofs of these statements. The other proofs are more indirect and are provided by the microscopic studies, the fluid inclusion studies, the geochemical data, and the proofs that may be given a posteriori from the consistency of the overall inferred story.

One of the major characteristics of the transformations is to show a "quantification"; this word is used according to the meaning given by physicists: we mean here that the rocks that have undergone transformation show several discrete zones that are separated by fronts; these fronts may be quite sharp and express different steps in the alteration of the starting rock (refer to the example of figure 1). So, if we start with rock A, we can abruptly go to rock B that develops within A along more or less irregular cross-cutting veins. Within rock B, one can encounter rock C that develops on B in the same way as B develops on A and so on.

One quality of the locality of Costabonne lies in the quality of the outcrops: one can nearly read the zonings as easily as on the drawings of a thesis. Surely that was a stimulating side in order to study and try to understand these rocks; this is also a help when it comes to adopting the underlying model that we will expose further.

The zonings that may be seen within dolomitic rocks are among the most spectacular. Probably this is partly due to the low permeability of these massive rocks that are not completely transformed (one can always see the starting material and the first zones) and partly to the variety of the magnesian minerals that may be stable under the physical and chemical

FIGURE 0
GEOLOGICAL MAP OF THE SOUTHERN CONTACT
OF COSTABONNE GRANITE

The tungsten-mineralized skarns (in black on the map) were discovered by G. Guitard in 1951, during a systematic prospecting of the contacts of Pyrenean granites. Skarns are developed within the lower levels of the inferred Cambrian Canaveilles series that is cross-cut in the vicinity of the Costabonne Pike by the granite of the same name. The skarns overlap lithologic discontinuities between calcitic and dolomitic marbles and the other rocks that are present in the area: granites, schists, calc-silicate hornfelses (the lithologic discontinuities are supposed to have guided the solutions).

Three groups of skarns may be distinguished: so-called Southern skarns, that are developed at the South between calcic hornfelses and dolostones; Northern skarns that are developed between marbles and granite, and at last the Intermediate skarns that are developed in the upper and central part of the deposit within the calcic hornfelses. Tungsten is found as scheelite $CaWO_4$ within garnet and pyroxene skarns.

Important research works have been performed by BRGM in the years 50: digging of galeries, of drill-holes. The reserves have then been estimated at some 2500 t WO_3 in ores with 0.35 % WO_3 of average grade, not sufficient for mining.

After the works of the team of BRGM summed up in the paper by Guitard and Laffitte (1959), the research has resumed in the years 1975 (Autran et al., 1980) as it will be presented in the current text.

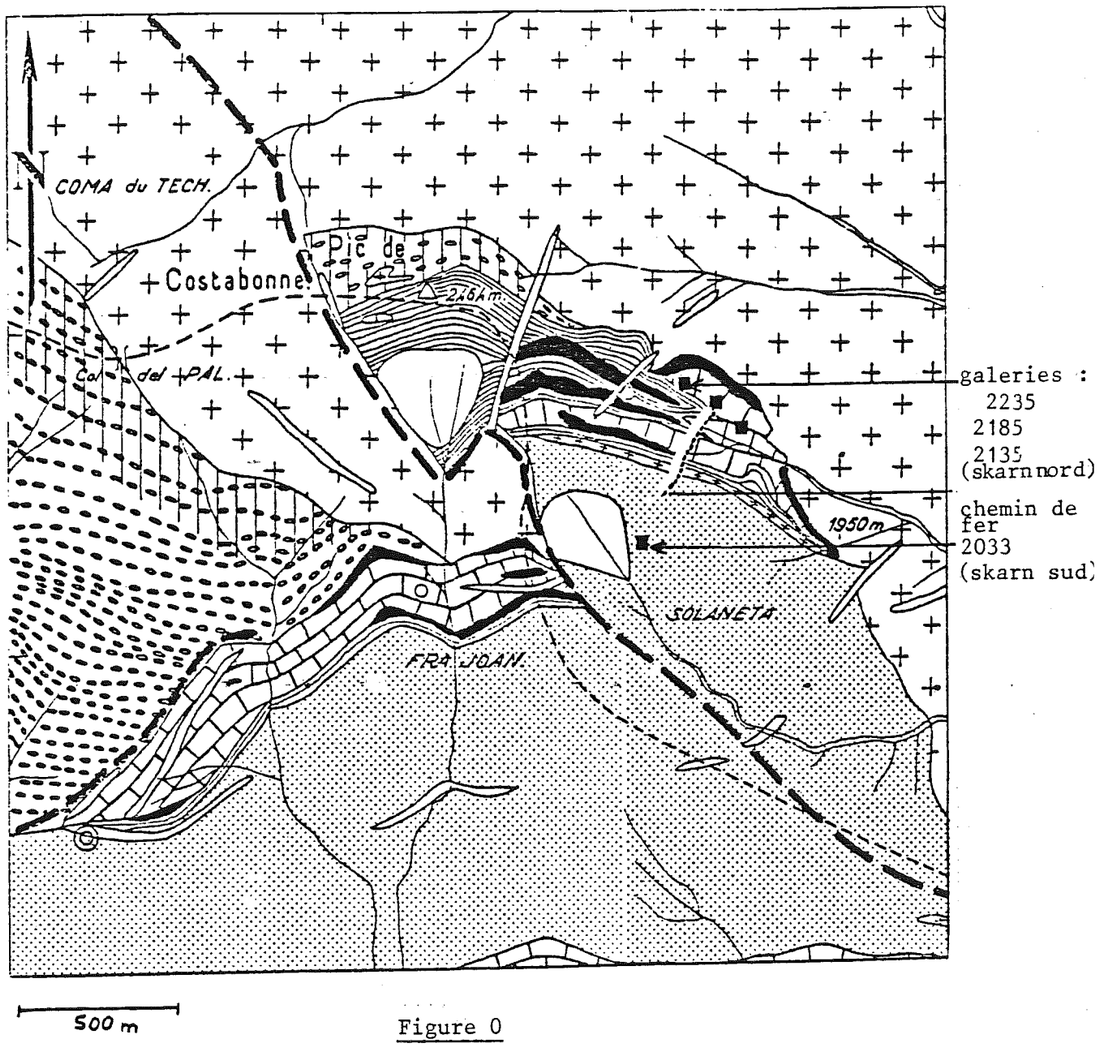
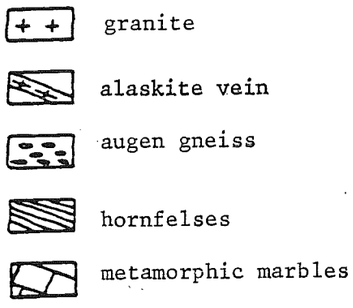


Figure 0

Geological map of the southern contact of the granite of Costabonne.
Guitard et Laffite (1960)



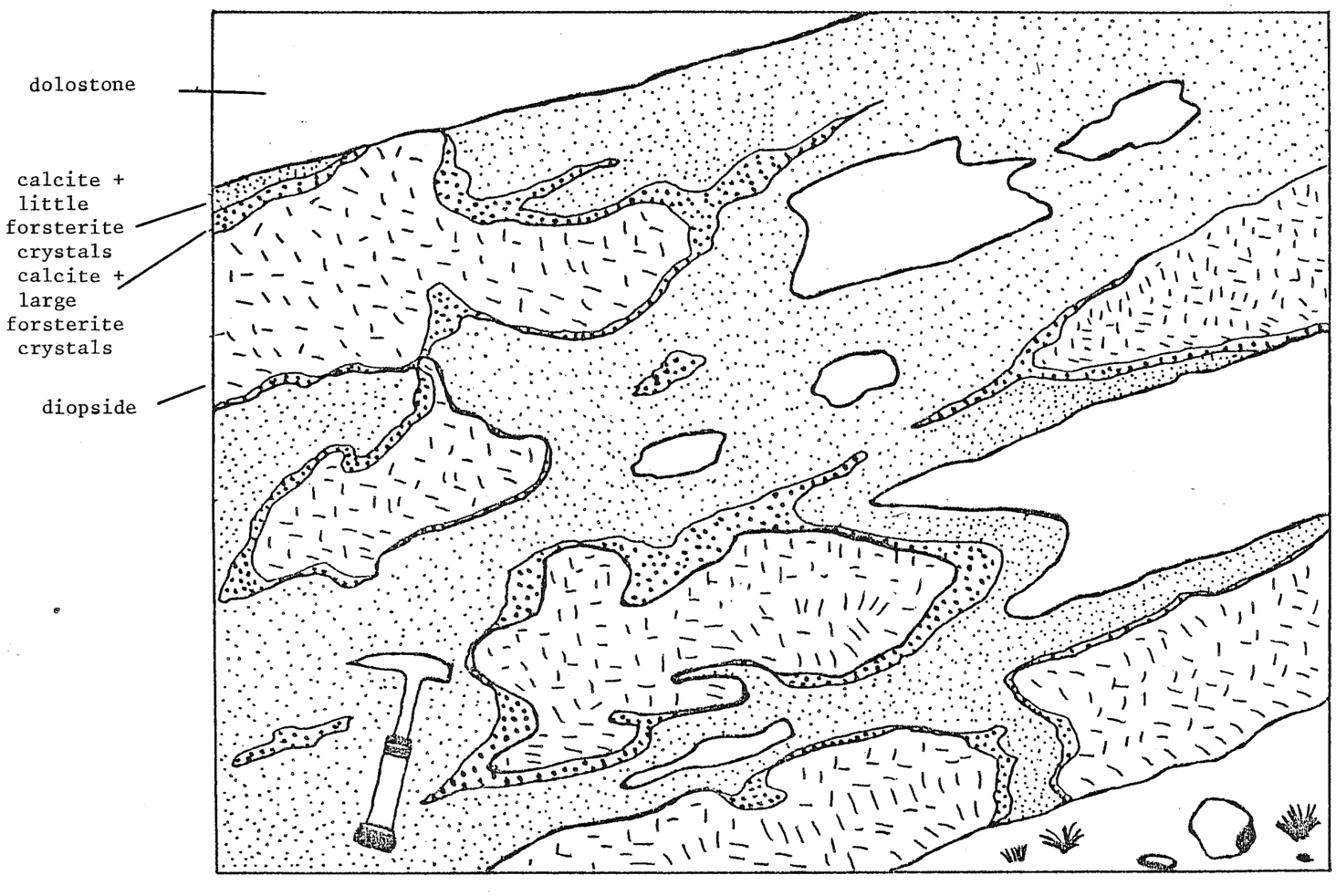


FIGURE 1: AN EXAMPLE OF A SYSTEM OF ZONES DEVELOPED ON DOLOSTONE
This drawing gives a schematic view of an outcrop of Costabonne (2200 path, Southern skarn; refer also to the photographs of table 7 in Appendix 11). Dolostone in white is transformed along a sharp front into a calcite + little forsterite crystals skarn. After a new sharp front, one can observe a skarn made up of calcite and large forsterite crystals: so the front is defined here by an abrupt change in the granulometry of the skarn. The last visible zone on the outcrop is the diopside zone (on another outcrop, an additional andradite zone is visible at the center of diopside). Hammer gives the scale.

conditions of skarn formation: forsterite, diopside, tremolite, serpentine, talc, borates etc. One will find further in Table 2 the chemical composition of the minerals that are quoted within this text.

A zoning system that developed on a dolomitic starting material was described in Guy (1979) and here I distinguished different zones, starting from the dolostone and progressing up to the most transformed rocks; these are described by their mineralogy: dolomite / calcite + forsterite / diopside / salite / andradite / grandite. An evolution in the composition of the garnets was noted, and it appeared that the andraditic garnet had had but a temporary existence in the system.

Since then, I have observed a large variety of zonings on the same dolomitic starting material: for instance, zonings without forsterite but with tremolite + calcite ahead of the diopside zone, or zonings where a ferruginous amphibole precedes garnet.

We must then try to understand the reason for this variety. According to what I had begun to say in 1979 on the basis of the several garnet generations, one must imagine that several zonings may have developed at different times and that the overall transformation has taken place under a large interval of conditions. This was not evident at the beginning: indeed we could have imagined that the conditions were variable in the different places and that no overall structure could be found for the zonings. It does seem however that it is possible to establish a classification of the different zonings that has some generality: at the scale of the deposit a unique frame of interpretation for the succession of the zoning systems seems to be applicable.

The reconstruction of this puzzle was heavy work and some other aspects have been somewhat put aside: from the mineralogical point of view, I merely utilized the determinations that had been done in my work of 1979, as well as those that have been obtained by the individuals who worked with me. These determinations refer however to the main minerals that are involved in the skarn zonations (the reader will refer to these works; in Appendix 19, one will find the whole set of the available chemical compositions of minerals). From the geochemical point of view, the problems have been but touched on. In the following appendices, I will restrict myself to visualizing the behaviours of the elements within the zonings, and this will add to their description (this is done after the work by Rozenn Le Guyader, 1982).

FIGURE 2. THE SEVERAL TYPES OF ZONINGS ON DOLOMITIC STARTING MATERIALS AND THEIR TEMPORAL RELATIONSHIPS.

Space is indicated in abscissa, time in coordinate. This drawing portrays the sequence with time of the zonings that could be observed at a given locality: during the pervasion of the fluid at the same place, zoning is evolving and overprinting itself. We can imagine here a movement of the fluid from the left where a feeding vein would exist toward the dolomite.

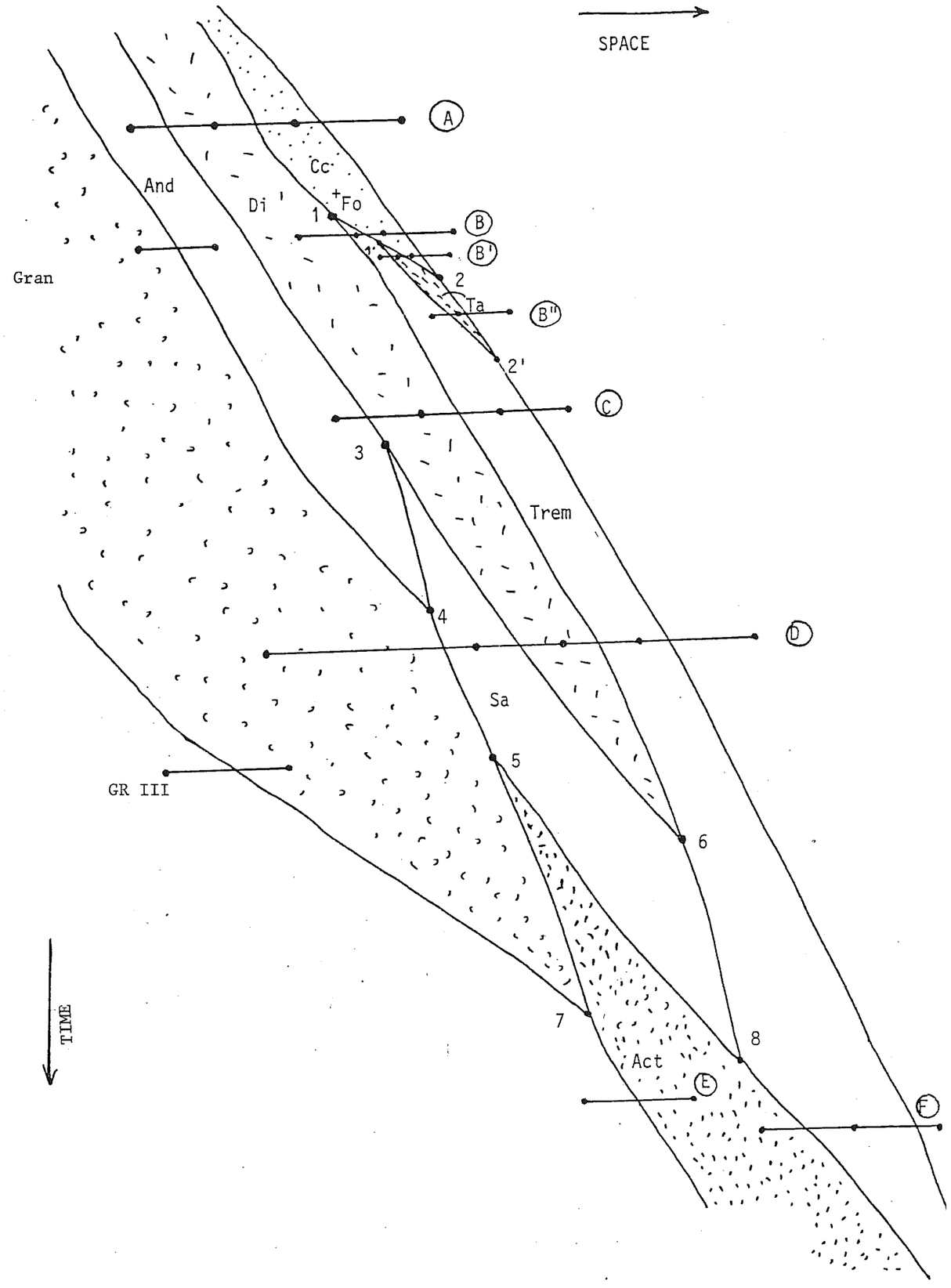
The different zonings that are portrayed here are not simultaneous: a zoning replaces the preceding zoning as one progresses downward along the vertical axis. The correlative increase with time of thickness of the zones is indicated on the drawing by the obliquity NW-SE of the different fronts. A front that ceases to progress would be indicated by a vertical limit.

If along time fluid ceases to percolate at the given locality and percolates a little farther, this drawing may also suggest the spatial relationships between several systems of zones. The vertical axis then has also a spatial meaning and in that case, the representation of the thickness growth of the transformed zones does not mean anything.

This drawing makes a synthesis of a great number of observations, each of them pertains only to a little fragment of the whole.

Spatial scale: the width of the drawing represents a few tens of centimeters to a few tens of meters. About time, it is difficult to give an estimate: according to what is known on advection velocities for the fluids and on the thermal evolution in perigranitic contexts (Guy, 1979, Kerrick, 1977, Norton, 1979) one can imagine that the length of the page, starting with the early skarns at the top to the last stages at the bottom, represents a few hundreds of thousands of years.

ABBREVIATIONS: Cc = calcite, Fo = forsterite, Di = diopside, And = andradite, Gran = garnet II of grandite type (average composition: Gro 65, And 25, Alm + Sp 10), Ta = talc, Trem = tremolite, Act = actinolitic amphibole, Sa = salite, GrIII = late garnet (III) = Grossular rich in Almandine + Spessartine.


SPACE
A
B
B'
B"
C
D
E
F
And
Di
Cc
Fo
Gran
Ta
Trem
Sa
GR III
Act
1
1'
2
2'
3
4
5
6
7
8
TIME

ZONINGS ON CARBONATIC STARTING MATERIALS

After putting some order in the observations, the salient features concerning the transformation of the dolomitic starting materials are as follows (figure 2). The earliest zoning shows the succession: dolomite / calcite + forsterite / diopside / andradite / (grandite). In a second step, one can observe the disappearance of forsterite and the appearance of a first zone of tremolite at the contact with dolostone. Andradite then disappears and a salite takes its place between the diopside and the garnet. Then a ferruginous amphibole intercalates between salite and garnet, and this mineral gets a higher Fe^{2+} + Mn content ("garnet 3"); eventually, salite and diopside disappear and the following zoning may be observed: dolomite / magnesian amphibole / ferruginous amphibole / garnet.

Ordering zonings

One can call A, B, C and so on the main zonings that have been observed (table 1). The classification of zonings that has been given in the last paragraph and that is described in figure 2 has been established thanks to field and microscopic observations. For instance zoning B that cross-cuts zoning A, as seen on the field, is later than zoning A, and so on.

This ordering of zonings allows one to order the triple points that have been numbered 1, 2, 3 and so on on figure 2, and that correspond to the disappearance of a zone from the zoning system and to the appearance of a new one.

So point 2 is subsequent to point 1, these two points being separated by zoning B and so on.

The observations do not allow one to order all these triple points. Points 3 and 4 are not separated by a zoning, but actually I cannot imagine any other way to order them: among the other possibilies, I do not think indeed that salite could intercalate between andradite and grossular, nor that diopside be followed directly by grossular during some time interval: these two situations do not appear very likely at a first inspection.

Neither are points 5, 6, 7 and 8 in order with one another. We can say anyway that point 5 (appearance of amphibole) precedes point 7 (end of garnet II and beginning of garnet III) and point 8 (end of salite). But I do not know exactly when diopside ends, and particularly with respect to the end of salitic pyroxene (additional spatially correlated mineralogical analyses would be necessary). Point 8 may be before point 7.

An evolution of zoning is thus revealed. We could speak of a temporal zoning of the zoning; this temporal zoning may sometimes appear as a spatial zoning if several systems develop nearly at the same place at the expense of one another. This point of view allows one to come out of the duality between "primary zoning" and "alteration of the primary zoning"; this is often the only rule for interpreting the parageneses in skarns, compelling one to change abruptly from a mobilist point of view (the fluid progresses, the zones develop) to a fixist point of view (the fluid ceases to percolate; the conditions change and the firstly formed minerals are transformed). In such an interpretation, and once a a "primary zoning system" has been defined, the only way to understand those minerals that do not belong to that system is imagining that they transform such minerals of the primary system.

Probably it is necessary to have a more precise view and imagine that the conditions may have varied at the same time as the fluid was still pervading, and that leads the zoning system to evolve during its development. This of course must not be another rigid rule. The appearance of oscillatory precipitations discussed further, may be understood by a critical situation within this frame. In the foregoing wordings, the word "conditions" includes the physical conditions pressure and temperature, and the chemical conditions (the composition of the pervading fluid entering the system) as well.

The salient features of the zonings developed on calcitic marbles are the following: the earliest zonings show the succession: calcite / wollastonite $\pm$ diopside / andradite / grandite. Wollastonite subsequently disappears together with diopside and andradite, and a second zoning is to be observed: salite / grandite. The intercalation of a ferruginous amphibole between salite and garnet is then evidenced, and this last mineral gets a higher content in Fe^{2+} + Mn. At the same stage or a little after, a clinopyroxene close to end-member Johannsenite may develop at the expense of the primary salitic pyroxene. Lastly a late amphibole + calcite $\pm$ quartz skarn develops directly on the marble.

One sees that the systems of zones developed on dolostones are different from those developed on calcitic marbles, mainly by the presence of magnesian silicate in their external part, that is to say on the side of the starting material. But both systems do contain ferruginous and magnesian silicates (andradite is present in the transformation of dolostone and salite in the case of calcitic marble) and this shows the limits of the widespread classification between calcic skarns and magnesian skarns: this must then be used with caution.

TABLE 1
PROVISIONAL INVENTORY OF THE METASOMATIC ZONINGS THAT ARE ENCOUNTERED AT COSTABONNE ON DOLOMITIC STARTING MATERIALS

The zonings have been ordered according to the chronology as inferred from the observations (refer also to figure 2). Some of the zoning systems may have but a transient existence within the process since they correspond to the transition between two systems.

The phases indicated between brackets have not been seen in strict continuity with the others: these are the phases that seem to follow in the context. Some of key zonings have been named A, B, C and so on.

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

(DI) / CC + FO + MAG / CC + MAG / DOL (± MAG veins)

(vallon E Fra Joan; magnetite makes the connection between the forsterite and later serpentine systems; the relationship of the magnetite marbles with the other rocks has not been well seen; one can also mention that magnetite may precipitate ahead of the forsterite front within the brucite marbles, when these rocks undergo skarnization).

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

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

B" CC + TRE / CC + TA / DOL (sample DV)

Within B' zoning forsterite may be serpentinized as it is general elsewhere. Let us mention that zonings that involve chondrodite and clinohumite are described and discussed in Dubru (1986), as well as several zonings involving brucite.

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

(The existence of a zoning with tremolite and andradite shows that andradite may last longer than forsterite; in the zonings where it may be seen, tremolite may separate from calcite and form an inner zone that is separated from dolostone by calcite; this is the same for forsterite).

GRAN / AND / SA / DI / CC + FO / DOL (B.Guy, 1979; this is not a real synchronous zonation, see remark lower)

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

(Chem. de Fer and above, Southern Skarn; quartz may precipitate in an early stage contemporaneously or a little after garnet; disappearance of andradite and appearance of salite, after forsterite has disappeared, are likely to be simultaneous, since these two transformation are linked to the behaviour of iron. The existence of a zoning system without salite and with both tremolite and diopside on one side and andradite on the other indicates that the zoning that I had described in my thesis of 1979 does not seem to be synchronous: when salite appears, forsterite has disappeared. Such a zoning could be obtained on figure 2 by cutting the zoning system by a diachronous path.

E, F GR III / ACT / TREM / CC / DOL (sample)

at the stage when garnet III develops, it is possible that pyroxene no longer does; amphibole labelled ACT may contain aluminium.

Let us mention finally the talc and/or serpentine veinlets within dolostones (the zoning dolomite / serpentine / talc may be observed) and that must correspond to the last transformations. Whereas the relationships between the other zonings are constant, the existence of zonings with talc and serpentine do not seem systematic.

SYMBOLS

AND = andradite, SA = salite, DOL = dolomite, DI = diopside, CC = calcite, TRE = tremolite, ACT = actinolitic amphibole of the serie actinolite - tremolite, TA = talc, JO = johansenite, GRAN = garnet II of grandite type and of average composition Gro 65 And 25 Alm + Sp 10, GR III = late garnet (III) grossular rich in Almandine + Spessartite, MAG = magnetite, FO = forsterite.

TABLE 2

CHEMICAL COMPOSITION OF THE MAIN MINERALS QUOTED

calcite	$CaCO_3$
dolomite	$CaMg(CO_3)_2$
forsterite	Mg_2SiO_4
diopside	$CaMgSi_2O_6$
salite	$Ca(Fe,Mg)Si_2O_6$
andradite	$Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$
grandite	$Ca_3(Fe,Al)_2Si_3O_{12}$
talc	$Mg_3(OH)_2Si_4O_{10}$
serpentine	$Mg_6(OH)_8Si_4O_{10}$
tremolite	$Ca_2Mg_5(OH)_2Si_8O_{22}$
wollastonite	$CaSiO_3$
epidote	$Ca_2(Al,Fe)Al_2Si_3O_{12}$

Some of the minerals are solid solutions between two or more end-members. Salite, a calcic clinopyroxene, is a solid solution between the magnesian end-member diopside quoted above, and the iron end-member hedenbergite $CaFeSi_2O_6$. Corresponding manganese rich end-member is called Johannsenite.

Similarly, grandite garnet is a solid solution between andradite and grossular (aluminous end-member where Al takes the place of Fe; the Mn end-member where Mn subsitutes Ca is called Spessartite). We can also mention that iron may substitute for magnesium in tremolite: this is actinolitic amphibole.

Chemical balances: the spatial succession of the different minerals that develop at the expense of each other, and at the expense of the starting dolostone, makes it appear that SiO_2 is added first (formation of forsterite then of diopside), followed by iron (formation of andradite or salite), then by aluminum (formation of grandite). Manganese may be incorporated later (garnet III, rich in Spessartite, Johannsenite).

In contrast, CO_2 is washed out. Magnesium is at first constant and is eventually washed (there is no Mg within the garnet).

One can also describe the behavior of trace elements; on the basis of the work of R.Le Guyader briefly summarized in Appendix 3, one can note the addition of other elements such as U, Ta, Ni, Co, Zn, S, beyond W itself.

ZONINGS ON GRANITIC ROCKS

The transformation of the various granitic rocks that are present on the Costabonne deposit has also been observed, and particularly that of the biotite granite.

The transformation of the biotite granite (composed of quartz, feldspars, biotite ± muscovite) is made through three main zones that are respectively defined by: a) the disappearance of muscovite; b) the transformation of biotite into amphibole and of the different feldspars into more basic plagioclase; and c) the transformation of plagioclase into garnet and of amphibole into pyroxene (these two transformations do not occur on the same front but they are very close in space). Subsequently, epidote may develop on plagioclase before it is itself transformed into garnet, and this reveals an evolution of the zoning.

Transformations b) and c) occur on sharp fronts that define two main zones of endoskarns: external zone with quartz, plagioclase and amphibole (pyroxene is subordinate, at variance with what is found in many skarns described in litterature), internal zone with garnet and/or epidote.

ZONINGS ON CALC-ALUMINOUS SILICATE HORNFELSES

As compared to the transformations that are visible within calcitic or dolomitic marbles or granites, the transformation of hornfelses exhibits some differences. This comes mainly from the fact that the starting material can no longer be considered as homogeneous (that is to say with uniform composition and mineralogy), contrary to what we have considered in the previous cases.

At Costabonne, there is a variety of hornfelses with calcic silicates that have been produced by the action of regional or contact metamorphism on rocks that were mostly composed of various proportions of carbonatic, pelitic and sandstone end-members. Hornfelses may be homogeneous, or show centimetric to decimetric alternations of carbonates and sandstone + pelite beds.

To understand these rocks one needs to disentangle several problems.

1. A diffusion of chemical components between the carbonatic and pelitic beds, in the localities where these beds exist separately, may be induced by contact metamorphism due to granite; by itself this process produces ordered calc-silicate bands. For instance the following succession is often observed: carbonatic rock / garnet and/or idocrase / diopside + plagioclase / amphibole +

feldspars ± quartz / quartz biotite pelite. Depending on the starting material, only some of the items of this sequence may be observed.

2. Transposition phenomena that result from syn-schistous deformation and precede diffusion, may add to the complexity of the relationships between the different bands we have just described in 1.; this led us in particular to misinterpret the more or less transposed beds, in the places where these are still connected to the original beds, as vein networks (diopside "veins" within the amphibole + feldspars rocks) and to infer that a metasomatism of external origin had operated.

3. Skarnization may overprint and give rise to banded skarns with amphibole + epidote, amphibole + garnet, or pyroxene + garnet associations, so far as the transformation of amphibole + feldspar hornfelses is concerned. The diopsidic bands that could exist within these are converted into garnet and keep in the skarns the more or less complicated geometry they had in the hornfelses.

Locally, the homogeneous pelitic rocks, as opposed to the foregoing rocks, are transformed and this can lead to a garnetite. The main transformations that are distinguished are: the disappearance of muscovite, the transformation of biotite into amphibole, the disappearance of potassic feldspar and the formation of calcic plagioclase, the transformation of amphibole into pyroxene and of plagioclase into garnet (Van Marcke, 1983).

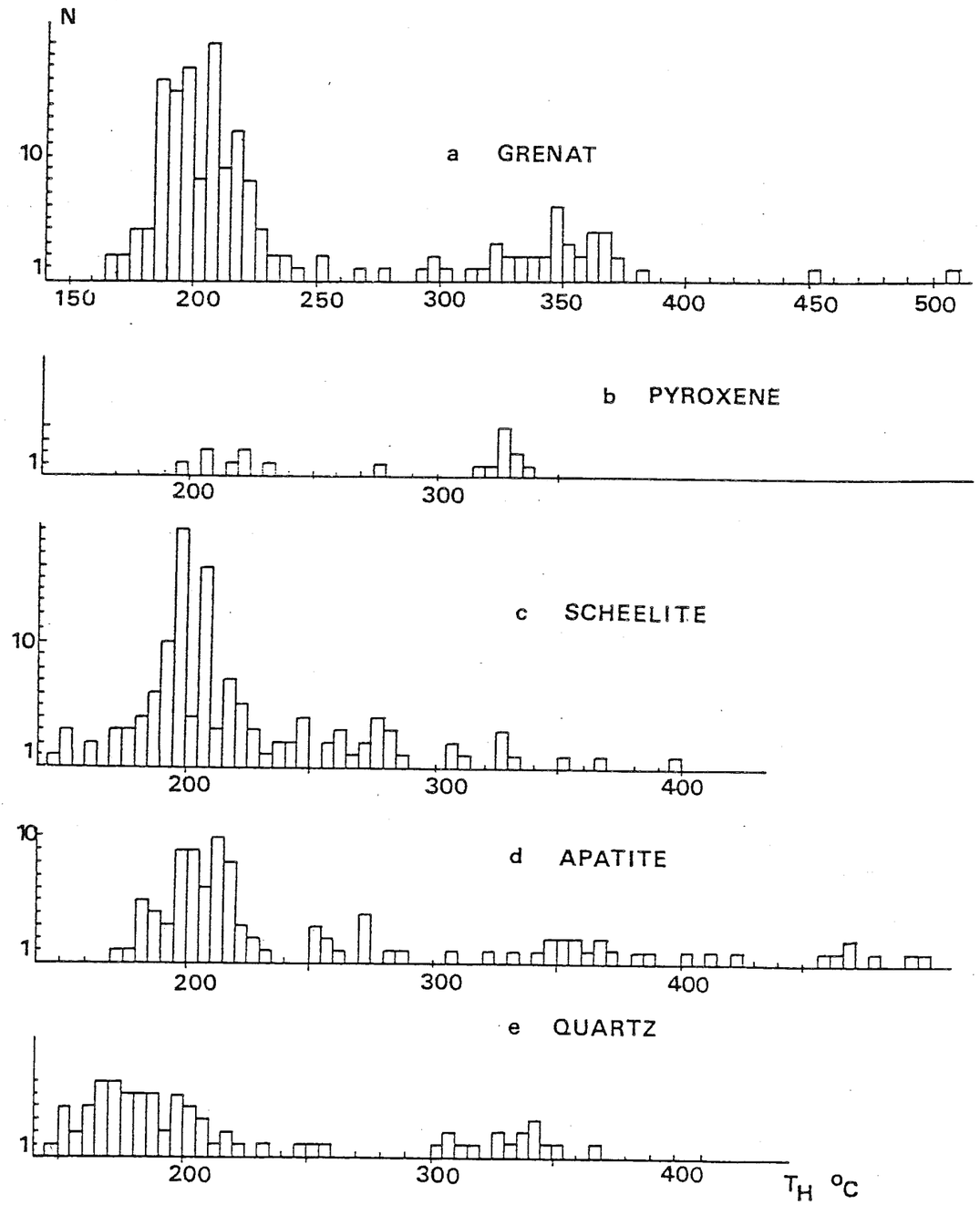
For a time we thought that the whole of the rocks with calcic silicates and of the banded skarns of the deposit were derived from the transformation of pelitic schists without carbonatic component; this mistake can be explained by two associated reasons.

The first lies in these transpositions we have described and that may produce rocks that may appear like infiltration skarns (hornfelses with pseudo-veins of diopside in amphibole).

The second lies in the fact that a similar chemical and mineralogical sequence is followed when one goes from a schist bed to a calcitic bed in an hornfels, as when a schist is converted into skarn. This sequence is chiefly guided by an increase of the calcium content. So, the amphibolic hornfelses with more or less irregular diopsidic bands could be interpreted as the first zone of a skarn developped on a schist, where the hornfels amphibole was understood as resulting from the transformation of a schist biotite, the diopside pseudo-veins corresponding to the next zone; the garnet zones could also be understood within the same sequence.

Actually, the knowledge we have of the lithostratigraphy and of the structure of the deposit, as well as the observations we have just recollected, lead us to say the transformation of homogeneous pelitic rocks is rather limited (refer also to the work of E. Baetens, 1988, and to Perrin & Guy, 1985).

FIGURE 3: HOMOGENIZATION TEMPERATURE HISTOGRAMS FOR THE FLUID INCLUSIONS CONTAINED IN SEVERAL MINERALS
In addition to the work of the author, this drawing makes the synthesis of the works of the following students: G. Le Loc'h, N. Fauré et J.L. Varenne.



3. CONDITIONS OF FORMATION CARACTERISTICS AND ORIGIN OF THE FLUIDS

In order to appreciate the conditions that prevailed during the formation of the rocks we have just described, we must combine information from several sources, including the study of fluid inclusions, the thermochemical analysis of paragenesis and the isotope geochemistry (we also made some experimental results that are presented in Appendix 7).

In order to make the previous description more complete, we must add that the skarns may undergo an alteration wherein the preexisting minerals are dissolved and quartz, calcite, sulphides, scheelite, amphibole and chlorite are deposited. In the following sections we will most often oppose, as in the classical way, the "primary skarns" to the "alteration parageneses": we will not consider the distinctions between the different systems of zones that we have made beforehand, so far as these distinctions are too accurate with respect to the groups that are distinguished for the estimation of the conditions of formation. But one must at least keep in mind that the "alteration minerals" develop along a long interval within the development of skarns. Petrographic observations show that quartz may develop together with garnets in an early stage, then with amphiboles, and lastly with sulfides (development of amphibole initiates before that of sulfides). An early scheelite may grow together with garnets (1st stage scheelite) then this mineral may be associated with amphiboles and sulfides (2nd stage scheelite), refer to Guy, 1979, 1980 a. Apatite may grow at different stages within the history of skarn development.

THERMOMETRIC STUDY OF FLUID INCLUSIONS

Fluid inclusions are little cavities within minerals; these are filled with a small quantity of the fluid from which the crystal has grown. After cooling of the rock, the content of the inclusion may hold two phases: in addition to aqueous fluid, some vapor may have formed during retraction of the liquid of the inclusion. On these inclusions, one may perform phase transition temperature measurements: homogenization of the content of the inclusion by heating, fusion of ice -first and last melting: these measurements give informations on the minimum of the formation temperature as well as on the chemical species within the inclusion (one may have an idea of the salinity of the fluid).

A microthermometric study of fluid inclusions has been undertaken. This concerned the inclusions contained in the garnet and pyroxene crystals and in the quartz, scheelite and apatite crystals of different stages that are encountered within the skarns.

Homogenization temperatures range from 150° to 500 °C (figure 3). The highest values are encountered within the andraditic garnets and some apatite crystals (T as high as 500°C), then lower values in andraditic and granditic garnets and apatite and scheelite (T_h > 350°C). This confirms the petrographic analysis that shows that the andraditic garnet is among the earliest minerals, together with apatite, at a stage where scheelite is not yet

present.

In the quartz crystals where high homogenization temperatures have been found (T_h = 300-350°C), still higher temperatures have been found but not measured with accuracy because they decrepitated at T between 400 and 450° (i.e. ruptured due to internal pressure increase on heating). The corresponding quartz crystals are only those contained within some poorly transformed garnetites or pyroxenites; their being early was not self-evident but could be suspected by the fact that they can contain numerous isolated automorphous garnet and pyroxene crystals that they protect from later alteration. From thermometric results, this characteristic is assessed and we can conclude that, in some skarns, quartz may very closely follow garnet and pyroxene at a stage where these minerals do not undergo any alteration. This can be taken as an argument for presuming equilibrium assemblages such as garnet + quartz or pyroxene + quartz that have a lower variance than garnet or pyroxene alone.

CONDITIONS OF FORMATION

Isotopic temperatures

The several stable isotopes of a same chemical element have not exactly the same partition coefficients for the exchange between fluids and minerals. These coefficient are temperature dependant. During the chemical reactions between fluids and rocks, there can thus be fractionations between these isotopes.

The isotopic compositions give us information at the same time on the source of the elements and on the type of exchanges that may have taken place along the path of the fluids in the crust. The isotopic δ represents the per mil deviation of the composition of the compound (mineral for instance) to a standard. For oxygen and hydrogen this standard is the SMOW ("standard mean ocean water), and

$$\delta^{18}O = 10^3 . (R_{sample} - R_{smow}) / R_{smow}$$

where R is the ratio of the rare isotope to the common in the sample or in the standard, here

$$R = {}^{18}O/{}^{16}O.$$

Isotopic fractionations between sulfide pairs on minerals that have precipitated within the external zones on dolostones (pyrite and sphalerite accompanying tremolite) provide temperatures in the range 350 - 400°C: these temperatures are higher than those obtained on the sulfides that have precipitated within geodes in the internal zones (T = 180 - 250°C).

A calcite - serpentine pair indicates a temperature of about 300°C. Lastly, some calcite - dolomite pairs provide temperatures of about 180°C for a hydrothermal dolomitisation phase. These two last cases are relevant to late alteration phenomena within the skarn development.

Analysis of parageneses

Analysis of parageneses does not suffice by itself to determine a parameter such as temperature, since in skarns one generally deals with assemblages with a low number of phases and low variance. The triple points such as those indicated on figure 2 may however be more easily located on the diagrams: they correspond to the time when a phase disappears from the system of zones and is replaced by another (for instance, end of forsterite and beginning of tremolite, taking talc apart: for this point Dubru (1986) indicates T = 500°C, P = 2 kb).

Let us combine some of the preceding results in order to estimate the conditions of skarn formation. We can propose the following reasoning.

a. determination of the isotopic temperatures of the principal alteration stage (amphibole and first sulfides stage): about 400°C;

b. determination of the pressure that is necessary to bring to the last value the temperature of fluid inclusions that is supposed to correspond to this stage (these are the inclusions whose homogenisation temperature is around 200°C; the salinity is approximately 20% eq. NaCl as estimated by cryometry): it is concluded that pressure was about 1.7 to 2 kb; this estimate is not in contradiction with the information that can be gained from geology (sedimentary cover); these values also fit with the analysis of parageneses, for temperature and pressure as well.

c. if one keeps the same pressure for the first stage, and this can be discussed, we utilize again the thermometric information that is given by the fluid inclusions of the hottest stages: we can then have an estimate of the first temperatures: these could reach 650 to 700°C. These temperatures are close to the temperatures corresponding to the end of solidification of granite in the same conditions of pressure as indicated before; the early skarns indeed closely follow the solidification of granite and the whole reasoning sounds coherent.

One can give some precision to the values for pressure if we notice that this has probably diminished from the early stages when the rocks underwent fracturing and when veins developed (fluid pressure is then close to lithostatic pressure) till the latest stages when hydrostatic regime was probably reached (it allowed the incorporation of meteoritic waters in the system as is suspected on the basis of hydrogen isotopes – see further): the fluid pressure estimated above does not correspond to the (lithostatic) early

stage and the value of 1.7 to 2 kb is thus a minimum estimate for the first stage. In contrast, the pressure during the last stages was probably lower than the above estimate.

These results tell us that at Costabonne, skarn formation began at high temperature (680°C) and that a large temperature interval existed till the latest stages (end of evolution around 200°C). The existence of periclase (Dubru, 1986) at a stage that we may suppose to predate by little skarn development, is also an indication of the high temperature of the early stages and in agreement with the temperature estimate for the early stage (for a pressure of the same magnitude and for a low XCO_2, estimated by phase analysis and confirmed by fluid inclusion study, see below).

STUDY OF CHEMICAL COMPOSITION OF FLUID INCLUSIONS

The salinity of fluids (in the minimum system NaCl, $CaCl_2$ and H_2O) is variable and may range from 5 to 25 % or more eq. NaCl; it seems to increase with the lowering of temperature.

Other chemical information can be gained on the inclusions: the fluids contained in the quartz crystals from various skarns and endoskarns have been analysed by flame spectrometry, after crushing. In the same time the daughter minerals contained in the inclusions have been studied under scanning electron microscope (see Santarelli, Alderton & Guy, 1988).

The fluid in skarns are characterized by high Ca contents whereas Mn, Mg and Zn are moderate to low. The fluids in the transformed granites show correlated increases for the ratios Ca/Na and Mn/Na and a decrease in the K/Na ratio: this is in agreement with the chemistry of host rocks (the formation of endoskarn after granite is indeed characterized by an increase in the Ca and Mn contents and a decrease in K content (refer to Appendix 2)) and expresses the large opening of the system. The general absence of CO_2, that is not detected whereas the decarbonatation of the marbles yield enormous quantities of that gas, is another confirmation that skarn formation takes place in an open system. (this remark will be useful in the discussion on the type of circulation that had percolating fluids).

The elements that are detected in daughter minerals are Na, Ca, Mn, Cl, Si; the presence of Al is noticeable. These elements are present within chlorides (NaCl, $CaCl_2$), carbonates (calcite), and silicates (particularly micas and probably muscovite). The NaCl and $CaCl_2$ contents are high.

When combined with the results of whole rock geochemical studies, these

results allow one to have an idea of the nature of the elements that were transported within the fluids and added to the starting materials (see also the caption of figure 2).

CHEMICAL AND PHYSICAL PARAMETERS CONTROLLING THE ZONINGS AND THEIR EVOLUTION

The understanding of the thermochemical factors that control the zonings requires an associated discussion on the different chemical parameters (concentrations of the components in the solution) and, because of the zonings no parameter can presumably be held constant for an entire zonation.

The zonings cannot be explained by temperature gradients; the systems of zones are indeed observed within small distances and with complex geometry to which no likely gradient may be adjusted. We will thus make our reasonings while keeping T constant in space, at least by steps.

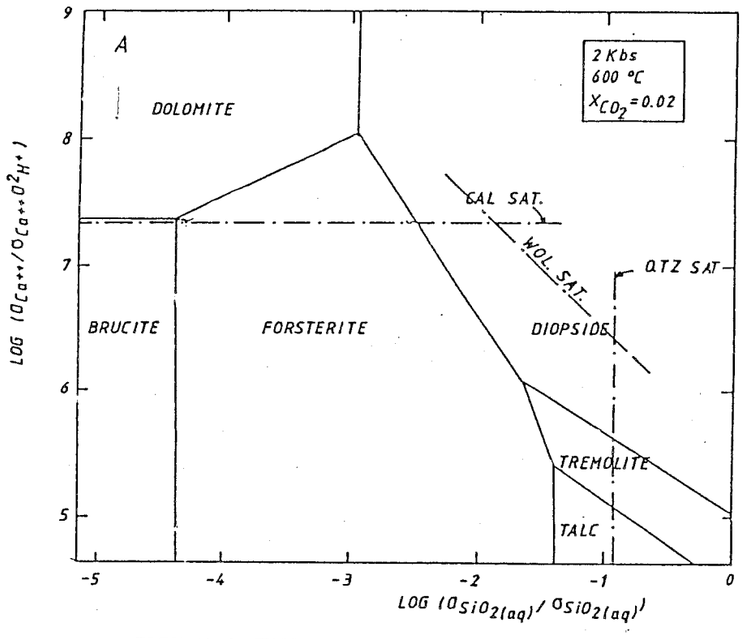
The discussion of the relationship between oxygen fugacity levels and temperature within the early skarns at Salau and Costabonne indicates that the parameter fCO_2 is not constant along the whole zonation and that it has a gradient that can be connected to the decarbonatisation process (Appendix 7). Its level within skarns remains low (XCO_2 around 0.05).

The study of chemical potential (or of similar type) diagrams indicates that gradients for the chemical potential of SiO_2 prevailed within the skarns developed on dolostone, and that gradient for CaO potential was obtained in the skarns on granite and schist (refer also to Van Marcke (1982) and Dubru (1986); the use of equilibrium diagrams for phenomena that are out of equilibrium deserves some caution as will be recalled in section 5). The presence of gradients is shown by the spatial positions of the different parageneses on the diagram.

From a geochemical point of view, the more striking features and in correspondance with the chemical potential gradients for SiO_2 and CaO are the increase of the silica content within the skarns on dolostone and of the lime constant within the skarns on granites or schists.

The chemical transformations and the zonings can be correlated with these gradients: the different assemblages that define the zones are imposed by different levels of the parameters that vary in space.

In addition the relatively high CaO content of the external fluid with respect to granites and its high SiO_2 content with respect to marble is



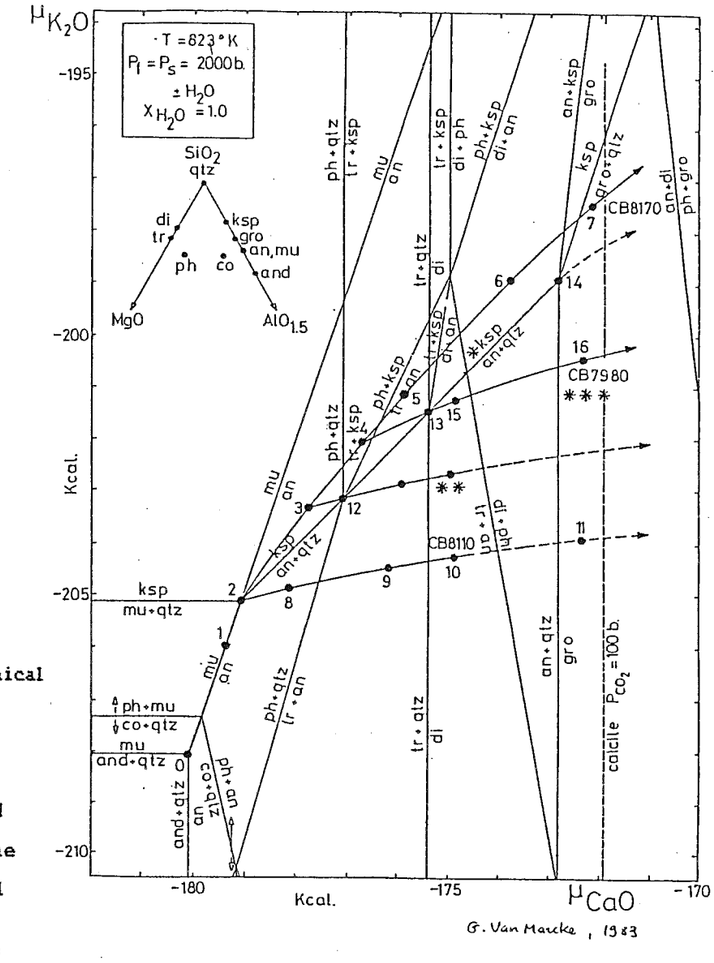


FIGURE 4: TWO EXAMPLES OF CHEMICAL POTENTIAL DIAGRAMS

On figure 4.a we have given a diagram whose axes are homogeneous to the chemical potentials of SiO2 and CaO (Dubru, 1986). This is adapted to the discussion of the transformation of dolostones. This is done by the operation of a fluid that has a high content in silica and relatively lower Calcium content with respect to the starting rock. So, starting from the dolostone, one progresses toward South-East, that is by increasing the chemical potential of SiO2 and by decreasing that of CaO: we reach diopside tremolite talc rocks.

On figure 4.b., the axes of the diagram are the chemical potentials of CaO and K2O (Van Marcke, 1983). This diagram is suited to the discussion of the transformation of schists and of granites. When compared to the starting medium, the metasomatic fluid is richer in Ca, and perhaps slightly richer in K2O. In consequence, the transformation path is directed from West to East and is horizontal or goes slightly upwards, and goes from the biotite and feldspars field to the pyroxene and garnet fields.

As is seen in the study of natural cases, the observed transformations may be understood by drawing in the diagrams straight lines that connect the starting point and the arrival point. It must be stressed that, in the case of the diffusion problem, the system follows the entire path whereas in the case of percolation, all the points are not equally represented in space, since the phenomenon makes composition gaps appear. Nevertheless in this second case, experience shows that the overall logic can still be understood in these diagrams, and this indicates that the different points that picture the percolation zones must lean on the same type of path as for diffusion (refer to Burt, 1972). The explanation of so-called diffusion and percolation models is given further.

evidenced, and at the same time a more or less accurate evolution path can be drawn on the diagram (figure 4).

In parallel, the knowledge on the solubilities of the chemical elements in hydrothermal solutions allows one to have an idea of the quantity of fluid that percolated the system. This discussion is given in Guy (1979): solubilities are small (10^{-2} to 10^{-3} in weight ratio) and one can estimate that the volume of water is 10^2 to 10^4 larger than the volume of the skarns that have been created.

Finally, the study of these different diagrams indicates that the temperature decrease seems to be one important factor for explaining the evolution of the zonation described in the first sections of this text (this is particularly clear in the case of the diagrams (T, chemical potential of SiO_2) refering to skarns on dolostone, Bucher-Nurminen, 1981, Dubru, 1986; the substitution of forsterite by tremolite is explained by this temperature decrease.

GEOCHEMISTRY OF STABLE ISOTOPES (C, O, H, S)

The study of stable isotope geochemistry (C, O, H, S) supports an hypothesis that could be made when considering the large formation temperature interval inferred from the study of fluid inclusions: a variety of fluids must have pervaded at Costabonne.

The isotopic compositions of carbon and oxygen in carbonates, of oxygen and hydrogen in silicates and of sulfur in sulfides, have been measured on several skarn and host rock samples, at Costabonne but also in other Pyrenean localities. This work has been undertaken by several researchers of our group and I present here the elements of a synthesis.

Several types of waters are to be seen (figures 5 and 6):

1) - magmatic waters (that is to say with characteristics homologous to local magmas or to the such called waters in literature) seem to participate in the first stages of tungsten mineralized skarn formation; these are recognized by the $\delta^{18}O$ ratios of silicates, the $\delta^{18}O$ ratios in early skarn calcites (fractionations calculated at T = 400 - 450°), the δD ratio of some early hydrated minerals (amphiboles) and of the waters contained in fluid inclusions in early quartz. $\delta^{13}C$ ratio of the preceding calcites and $\delta^{34}S$ ratio of

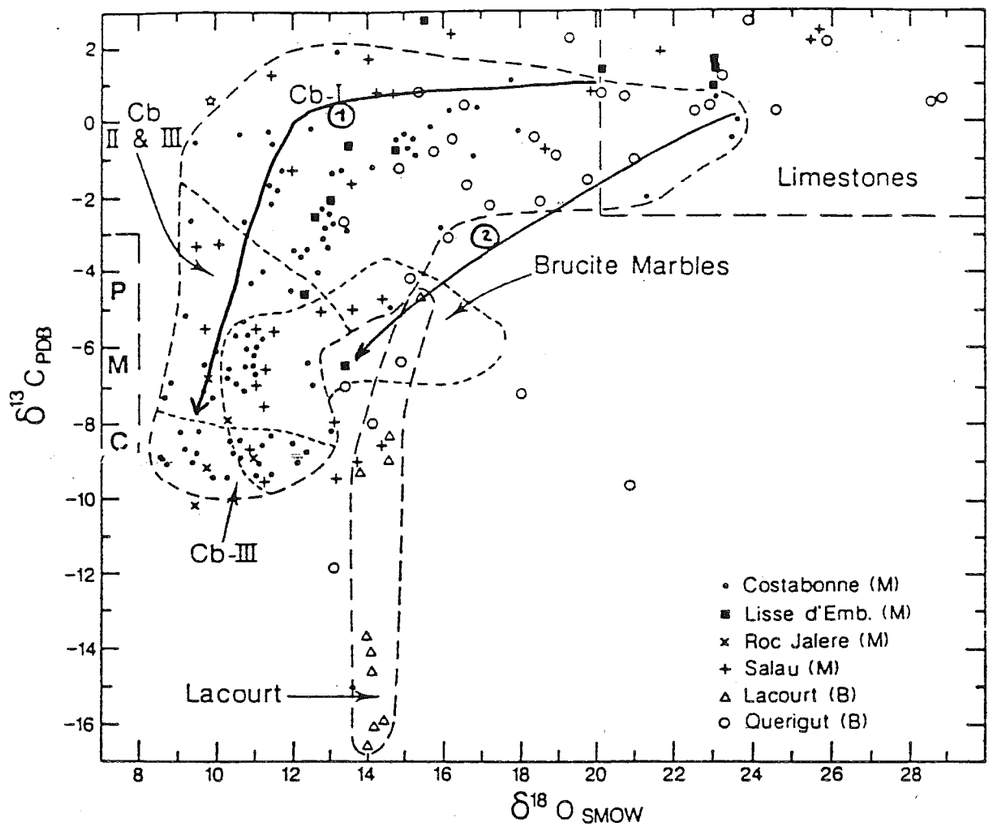


FIGURE 5: ISOTOPIC COMPOSITION ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) OF CARBONATES AT COSTABONNE AND OTHER PYRENEAN SKARNS

The boxes for limestones and primary magmatic carbon (PMC) are given for reference. Fields labeled Cb-I, Cb-II and Cb-III are for Type I, Type II and Type III calcites respectively from Costabonne: Type I: calcite within the metamorphic marbles far from and close to the skarns; Type II: calcite in the external part of the skarns; Type III: calcite in the inner part of the skarns.

The field labelled brucite marble is based in part on additional data (not plotted) from Dubru (1986: A.M. Fouillac, analyst). Note that open symbols are for tungsten barren skarns. Note also that trends 1 and 2 have been figured (see text) and refer to mineralized (M) and barren (B) skarns respectively. It turns out indeed that, within a given locality or at the scale of the Pyrenees, several types of skarns may be present, and all of them are not mineralized. We tried to characterize them from an isotopic point of view.

From Guy et al. (1988).

The isotopic analyses have been done in BRGM and CRPG.

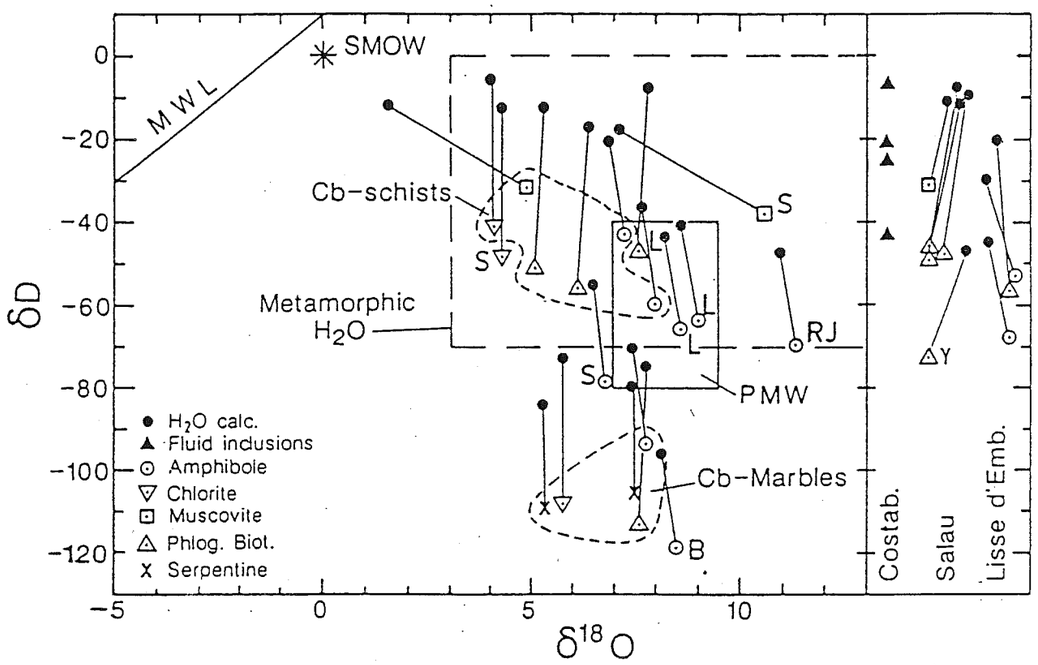


FIGURE 6: PLOT OF δD VERSUS $\delta^{18}O$ FOR HYDROUS MINERALS, FLUID INCLUSIONS AND CALCULATED ISOTOPIC COMPOSITION OF WATERS FROM PYRENEAN SKARNS. The primary magmatic water field (PMW), metamorphic water field and meteoric water line (MWL) are given for reference. The fields labelled Cb-marbles and Cb-schists are for skarns developed in marbles and schists from Costabonne. The mineral data in the Cb-schist field are from van Marcke de Lummen (1983; A.M. Fouillac, analyst). Lines connect calculated isotopic composition of water with mineral data; see text for discussion. In the right part of the drawing, the values for δD alone have been reported.
Abbreviations: B = Boutadiol; L = Lacourt; RJ = Roc Jalère; S = Salau; γ = granite.
From Guy et al. (1988); refer also to Toulhoat (1984), Kalaydjian (1984), Van Marcke (1983), Dubru (1986).

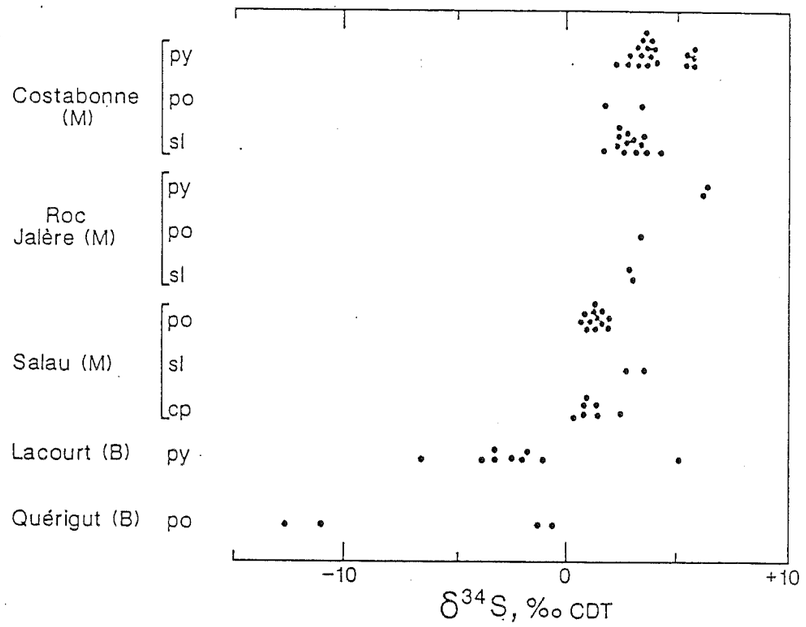


FIGURE 8 COMPILATION OF $\delta^{34}S$ VALUES OF SULFIDES FROM PYRENEAN SKARNS.
Abbreviations: py: pyrite, po: pyrrhotite, sl: sphalerite, cp: chalcopyrite. From Guy et al. (1988).

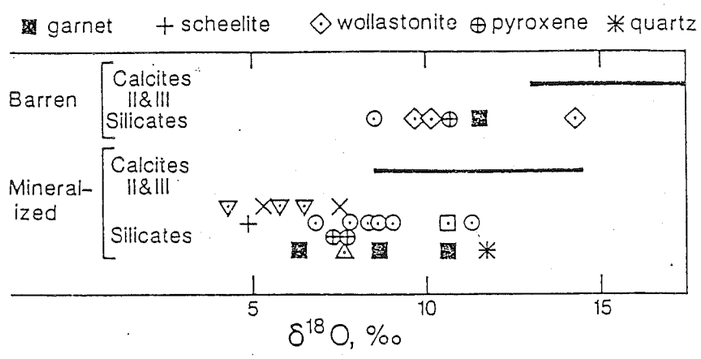


FIGURE 7 COMPARISON OF $\delta^{18}O$ VALUES OF MINERALS FROM BARREN AND MINERALIZED SKARNS.
The garnets are all from stage I except the one at $\delta^{18}O$ = + 10.6 which is from a late garnet vein at Salau (M). Type II and III calcites are not separated on the figure because the $\delta^{18}O$ values are comparable.

On average, and for all the minerals undistinguished, the $\delta^{18}O$ ratios for barren skarns are higher than those for mineralized skarns, and are not lower than + 8, at variance with mineralized skarns where the δ18O value may be as low as + 4.
The symbols that are not defined here are defined in the preceding figure.
From Guy et al. (1988).

sulfides could also suggest a granitic or endogenous origin for the elements S and C.

The corresponding values for the parameters of these magmatic waters are the following: the $\delta^{18}O_{smow}$ ratio lies in the interval (+ 6.5, + 9.5), and this corresponds to ratios within the same interval for silicate minerals, or slightly higher for carbonate minerals (group CBII-CBIII, figure 5), because of the fractionation between water and minerals; δD ratios lie in the interval (- 40, - 80), and corresponding minerals have lower δD ratios (- 70 to - 100, figure 6). The intervals for the ratios $\delta^{13}C$ and $\delta^{34}S$ for endogenous carbon and sulfur are respectively (-4, -9) and (-3, +3), and this corresponds to the values of the $\delta^{13}C$ ratio of skarn carbonates in the interval (-4, -10) (CBII and CBIII groups, figure 4), and of the $\delta^{34}S$ ratio of skarn sulfides in the interval (0, + 4) (figure 7).

It must be stressed however that, on the sole basis of the $\delta^{18}O$, δD and $\delta^{34}S$ values, a metamorphic origin cannot be excluded for the waters nor for the sulfur. On the other hand, the interpretation for the $\delta^{13}C$ ratio values may be found in a decarbonatisation process accompanying skarnization, but this remains problematic (see discussion in Appendix 5).

The metasomatism by a fluid external to the sedimentary host rocks may be traced within the carbonates; in the ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) plane, a trend connects the two end-members (metasedimentary and skarn carbonates respectively) and the shape of which is characteristically hyperbolic (trend 1, figure 5).

2) - metamorphic waters are detected within some non W mineralized skarns; on average their $\delta^{18}O$ ratios are higher than in the waters described in the preceding paragraph. This can be seen in carbonate minerals (figure 5) and several silicate minerals (refer to figure 8; the corresponding values are not reported on figure 6 for they refer to anhydous silicates and the δD ratio of the equilibrium water is unknown). The values of the $\delta^{18}O$ ratio for these waters and for the corresponding minerals are higher than + 9. In some of these W barren skarns an organic carbon with low $\delta^{13}C$ ratio is to be seen ($\delta^{13}C$ ratio in calcite lower than - 9). The corresponding trends in the ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) plane (figure 5: trend 2) may be parallel to trend 1, but with a higher $\delta^{18}O$ ratio, or may have a different shape closer to a straight line between the extreme points (instead of the hyperbolic two fold shape): this may reveal a distillation process connected to metamorphic decarbonatation, in which case

the addition of external oxygen must be more restricted.

3) - meteoritic waters of two types are manifested (calculations made for T < 350°C):

- the first one has been detected in several tungsten mineralized skarns that we have studied, both through the δD and $\delta^{18}O$ ratios of hydrated minerals and the $\delta^{18}O$ ratio of some late carbonates; this type corresponds to tropical (hot climate) waters. The δD values of these waters lie in the interval (0, - 20) (for the minerals the values lie in the interval - 30, - 60), the values of the $\delta^{18}O$ ratios are rather scattered and cover the interval (+ 2, + 9) for the waters as well as for the minerals (figure 6). In the carbonates, these low $\delta^{18}O$ ratio waters are detected by the late low temperature calcites ($\delta^{18}O$ ratio for calcite around + 10, giving a $\delta^{18}O$ ratio for H_2O around + 4 because of the fractionation).

- the second type of meteoric water is detected at Costabonne through the δD ratio of hydrated minerals and corresponds to cold waters that must have been recharged at high altitude (δDH_2O ratio in the interval (- 80, - 100), and δD minerals in the interval - 100 to - 120). The two groups are coexistent; the second group seems to be present in the late alteration of the skarns developed only on marbles, whereas the waters of the first type are preferentially detected in the alteration of the skarns developed on the granite and the silico-aluminous rocks.

The chronology of the two types of meteoritic waters is difficult to establish. We can propose that the first type (δD ratio in the interval 0, -20) predates the second (δD ratio in the interval - 80, - 100). The waters of the first type are indeed found everywhere in the hydrated parageneses of the skarns of various types, whereas that of the second type are rarer and are found only in some of the latest minerals such as serpentine in the skarns formed on dolostone.

The late metasomatic dolomitisations that can be observed in several places at Costabonne could be related to meteoric waters ($\delta^{18}O$ ratio around + 11, $\delta^{13}C$ ratio around - 1 for the carbonates, corresponding to low $\delta^{18}O$ waters (+ 2 for T around 200°C, the carbon being inert)).

METALLOGENY OF TUNGSTEN

The foregoing results bring some elements to the metallogeny of the tungsten

contained in the skarns; our research group has dealt with this problem in the past years. The work on tungsten bearing skarns in the Pyrenees seems to indicate some overall isotopic caracteristics akin to the mineralized skarns: a magmatic component in the fluids that are responsible for the transformations seems to be present and could also suggest a granitic origin for tungsten, at least for the early stages of mineralization (these stages do not correspond to the ores of economic grade but may represent the bulk of the metal content that may have been redistributed and concentrated in the subsequent stages).

The works that have been achieved by other authors lead these people to stress the role of the sediments as the source of metals, rather than the granites and their evolution. As it has indeed been said, the interpretation of the stable isotope data is not incompatible with a metamorphic origin for the fluids and for sulfur (as seen on δD, $\delta 18O$ and $\delta 34S$ ratios). The difference between the mineralized and the non-mineralized skarns could lie in the metamorphic sources themselves, the mineralized skarns being more closely related to silicate rocks (granites and schists) whose $\delta 18O$ ratios are lower, than that of the carbonate rocks, the influence of which would be greater in the case of the barren skarns.

If it is important to notice that a metamorphic origin cannot be excluded from the data, we can recall that there are no skarns connected to other intrusive rocks than granitoids, and stress the parallelism between the isotopic values obtained on the waters in the mineralized waters and in the granitoids, and the contrast that may be locally seen between the values of the parameters within the mineralizations and within the adjacent metamorphic enclosing rocks (for the $\delta 18O$ and $\delta 34S$ ratios for instance). We can finally mention the geochemical studies on the magmatic evolution and the tungsten pre-concentration that this evolution is likely to produce (works of Fonteilles, Raimbault, Garcia for instance).

The geochemical link between tungsten ores and granitoids may also be seen on other types of tungsten mineralizations than skarns, i.e. veins and stratiform deposits. Our group has initiated the search for "geochemical tests" that would help to detect the caracteristics of fluids of inferred similar origin and bringing tungsten in different environments. This requires the examination of a large number of deposits (skarns, veins and greisens, stratabound deposits) and with various methods. I do not dwell upon these topics: the reader will find some elements in the collective reports of our group (Autran et al., 1980; Guy, 1980 b; Fonteilles et Guy, 1983; Guy et Verkaeren, 1987).

As a summary of this chapter on the conditions of formation, the reader will have noticed that the fluid inclusion and geochemical studies allowed us to have an idea on the chemical composition of the fluids that pervaded the rocks, on the variation with space of that composition due to reaction with rocks, on the change with time of the physical parameters P and T, and on the source of the fluids.

4. THE APPEARANCE OF THE ZONINGS IN THE MODEL

THE APPEARANCE OF FRONTS

One can speak differently about the zonings and look for a mathematical model wherein the story of a rock is portrayed, since the moment where it was not transformed till the appearance and development of a system of zones. Although in our sense the model must at first be distinct from natural examples, we will be able to give some ideas on its natural counterparts. In our problem here one may for instance want to depict how different skarn zones may develop on dolostones such as indicated on figure 1 or 2.

To do that, I started to utilize the so-called one chemical component model of chromatography as set forth by the Russian author Korzhinskii (1970). This model will be described in the following lines, and one will see progressively how it has been adjusted.

The question I had in mind was that of the very appearance of the sharp fronts and of the zones: indeed in my opinion, the model as proposed by Korzhinskii did not explain the appearance of the fronts but rather the stability of a system of zones already established, since the beginnning.

In order to model this problem, the reality that we have described is thoroughly simplified, inasmuch as only one chemical component is at first considered, as it has been said. This component could for instance be Iron (or the ratio XFe = Fe / Fe + Al) if one tries to understand the different garnet zones, the ratio Fe^{II} / Fe^{II} + Mg for the study of pyroxene or amphibole zones, or the silica concentration if one is interested in the external zones of the skarns developed on dolostones. One may already see a limit to the model: the choice of a single component does not allow the study of complete columns but only parts of them, since these columns involve the simultaneous migration of several components. Let us go ahead anyway.

The rock is made up of two phases: a solid phase s (which can be constituted of several minerals) and an intersitial fluid phase f which pervades the solid with a velocity called v. The porosity of the rock is

called p.

The Korzhinskii's model is founded on very simple assumptions:

a) the transport of the chemical component is made through convection, that is to say through the movement of the interstitial fluid: there is no diffusion nor dispersion (the word convection is taken in the sense of the physicists (barycentric movement) as opposed to diffusion; we can also speak of advection). The defence of this choice to neglect diffusion will be given further. If one goes back to figure 2, one may imagine that a fluid moved within the dolostone from left to right, starting from a fracture or a contact with another rock. In several places in the above text, we gave some justifications to the hypothesis of the action of an external fluid (fluid inclusions, confrontation with experimental works, and, a posteriori, self-consistency of the scheme that may be constructed). Concerning the movement of the fluid from the inner part of the skarns toward the metasedimentary rocks, one may use two lines of evidence: on one hand the geometry of the transformed rocks and the relationships of the zones with one another indicates a polarity of the system; on the other hand, the chemical analyses suggest the marked opening of the system and the leaching of some elements outside the skarns (among these results the absence of CO_2 in the fluid inclusions may be important).

b) Second assumption: a local equilibrium between the fluid and the solid is achieved: the kinetics are not taken into account. The temperatures of formation of several hundreds of degrees give a justification to this assumption. One must also discuss the velocities for the fluid movement: these are not easy to estimate: one needs to make assumptions on the permeability and the pressure gradients at the moment the rocks formed (a discussion for this problem is given in Guy, 1979): the conclusion is anyway that the fluid migration is slow (of the order of a few centimeters per year), and this is an additional support for the local equilibrium hypothesis.

Behind this hypothesis of local equilibrium lies the fact that the interfaces between solid and liquid are not taken into account: so the medium is falsely porous since fluid and solid co-exist at each point. In order to assess rigorously the validity of such a representation, one should re-write the different equations given further in the text, involving interfaces, and then study their limit when the size of the solid grains approaches zero. One can imagine here that the porous medium is composed of solid laminae infinitely thin and between which the fluid pervades.

The two assumptions adopted here are connected to the fact that the problem of the appearance and propagation of zones is set at a "geologic" scale where the elementary volumes considered already have some centimeters or decimeters of extension, such as is the case for our skarns on dolostones (as opposed to the millimetric mineralogic scale where diffusion and kinetics do matter).

The solid-fluid fractionation at equilibrium of the component is supposed to be known; this is called the isotherm and given under the form

(1) $c_f = f(c_s)$

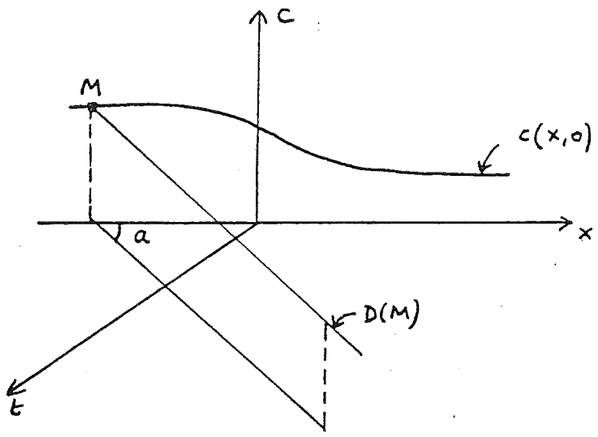
where c_s and c_f refer to the volumic concentrations of the component in the solid and the fluid respectively. Such a law could for instance rule the partition of iron and aluminium between garnet and an aqueous chloride solution. Such laws are encountered in literature, for exchange as well as for sorption or adsorption problems. Concerning the garnets we may have an idea on such a law by using the works of Eingi and Wersin, 1987.

If the solid part of the rock is made up of several phases, we will consider that a law of this type may still be written: the value of cs then involves the compositions and proportions of the different minerals; the expression may lose its generality, but we only need to know, in a first qualitative approach, that, starting with some initial condition, a non linear law similar to (1) may be written at each step of the transformation process (this point is discussed in appendix 10). To solve the problem one then needs to tackle a system of equations taking into account mass-action laws, but that does not alter the "hyperbolicity" of the transport equation (see further) and so does not alter the qualitative characteritics of the phenomenon.

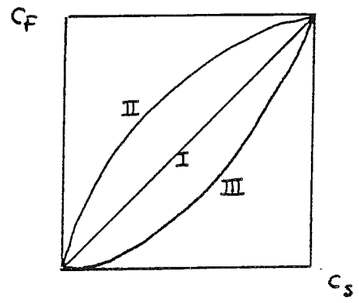
The mass-balance for the component along its transport reads:

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

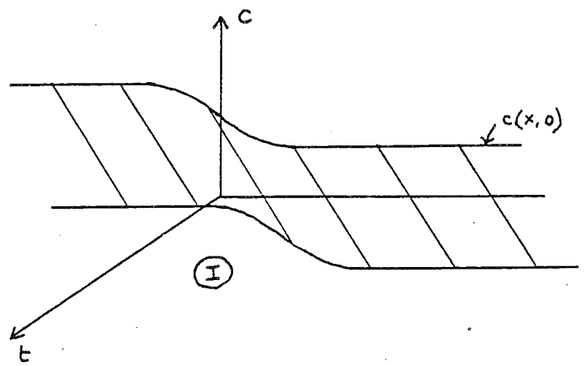
with p, porosity, and v, velocity, held constant (v is the mean microscopic velocity, pv is the Darcy velocity). Equation (2) states that the temporal variation ($\partial/\partial t$) of the bulk content of the component within a given section of the rock is due to the difference ($\partial/\partial x$) between the amount of the component that enters this section and the amount that is subtracted from it during one unit of time. The overall amount of the component per unit volume of rock is $pc_f + (1-p)c_s$, and by derivation with respect to time, the two first terms of (2) appear. And so far as the flux of the component is concerned, it is carried only by the fluid and is equal to pvc_f, and by subtracting its value



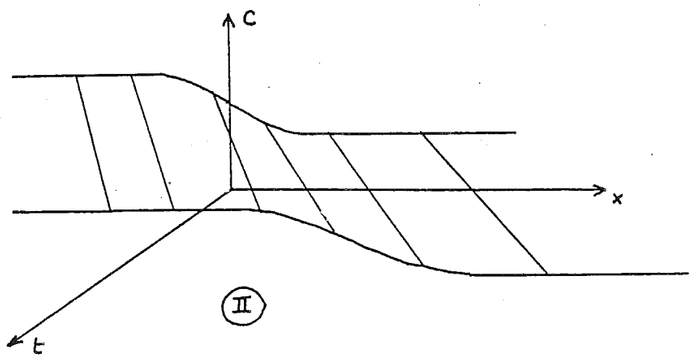
a.



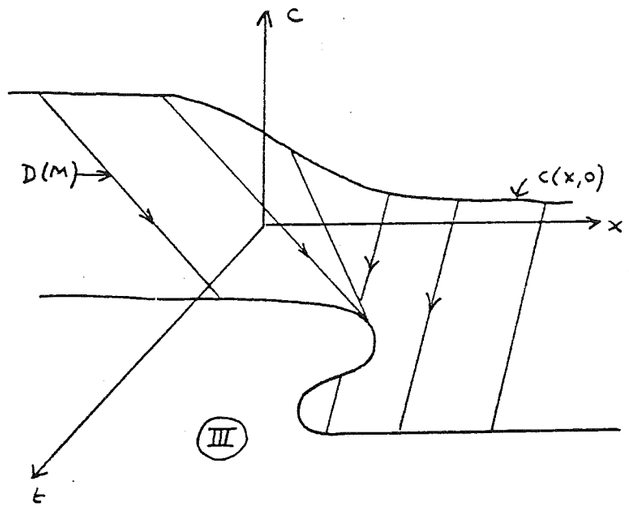
b.



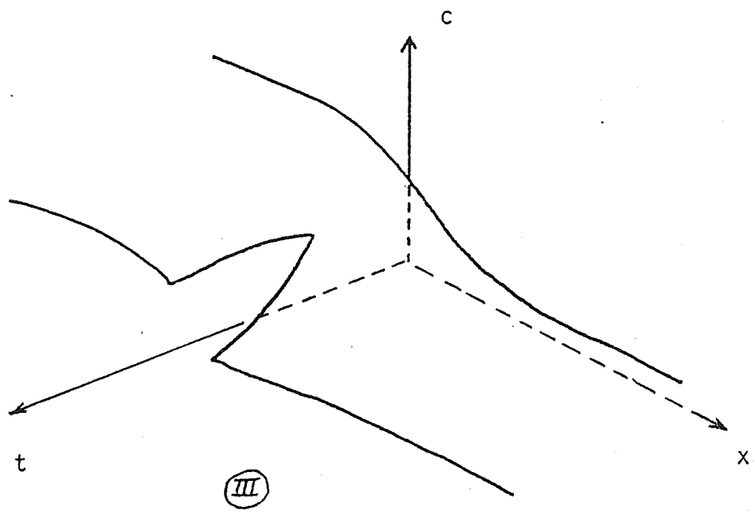
c.



d.



e.



f.

FIGURE 9: DEFORMATION OF SURFACE C(X,T) AND APPEARANCE OF A TRIPLE SOLUTION (CONVEX ISOTHERM, INCREASING INITIAL CONDITION).

9.a. Construction of the surface c(x,t). This surface is built by the lines D(M) that lean on the initial profile c(x,0) and the slope of which in the plane (x,t) is dx/dt = pvf'(c_M) = tga, where f is the isotherm.

9.b. Choice of isotherms. Three types of isotherm are chosen here (natural isotherms are combinations of them): I: linear isotherm; II: concave isotherm; III: convex isotherm.

9.c. Construction of the solution surface in the case of isotherm I. All the concentrations have the same velocity and the initial profile is transported similarly to itself.

9.d. Construction in the case II. In this case, the higher concentrations progress at a lower velocity than the lower concentrations that are ahead of them and the initial profile is softened while progressing (one also speaks of a détente).

9.e. Construction of the solution for the initial condition and isotherm given in figures 9.a and 9.b. The initial profile connects two domains of different compositions that are in disequilibrium. When the interstitial fluid moves, the concentrations are transported along lines D(M): the initial profile is steepened and the surface is folded.

9.f. Final surface after cutting in the multivalued surface. In the plane (c,x) the portion of straight line that cuts in the Z shaped profile limits two domains that have equal area (after the mass-balance, see Guy 1984 and appendix 10). The appearance and propagation of a front are clearly portrayed.

at two abscissa, the third term in o/ox appears (the rigorous derivation of this equation is made through an integral and at the limit). If the porosity is small, the chemical component is mainly contained within the solid phase and equation (2) may be written in the simplified form:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} + pv\frac{\partial f(c_s)}{\partial x} = 0 \qquad (2')$$

where we have used eq. (1).

We thus look for the solution of these equations (1) and (2) or (2'), that is to say we are searching for the unknown function $c_s(x,t)$ fulfilling these equations. We would hope for instance that this function gives us some features we have found in observing reality, such as the appearance and propagation of fronts; this must be obtained when we start from an initial condition where a fluid pervades an homogeneous rock with which it is in disequilibrium. We may thus try to predict the sequence of the compositions of garnets - including a composition jump between andradite and a grandite - in the metasomatic column of Costabonne. The solution must be unique for it simulates a physical phenomenon.

If we carry our attention on a particular composition

$$c_s(x,t) = c_{s0} \qquad (3)$$

we can show that we can associate a velocity dx/dt with this composition, for its progress in the metasomatic column. For instance we might wish to know the velocity of a garnet whose composition is defined by XFe = 0.4. In a first approximation (case when p is small), this velocity is proportional to the slope $dc_f/dc_s = f'(c_s)$ of isotherm (1) at the corresponding point (and so the experimental results quoted above would allow one to know this velocity relative to the velocities of other compositions). This velocity is easily calculated by expressing dx/dt after (3) where an implicit function x(t) is defined, and by using (2').

This is an important result and allows one to get a simple geometric visualization of the problem in the space (x, t, c): for this the so-called method of characteristics is applied to the partial differential equation (2'). This method allows one to construct geometrically the solution c(x,t) in the space (x, t, c), by applying to the initial condition a family of horizontal straight lines with a slope $dx/dt = f'(c_s)$ (refer to the examples of figure

9). We can then consider any kind of initial conditions, and this is new with respect to Korzhinskii.

If we start from a continuous profile, as for instance that given by the diffusion between two contrasting chemical media, it can be shown that, according to the respective signs of the concavity of the isotherm and of the slope dc/dx of the initial condition $c(x,0)$, the initial profile may smoothen, transport similarly to itself or, on the contrary and that was unexpected, it can get steeper, fold and evolvee to a triple solution (figure 9 e). By triple solution it is meant that, for a given time and abscissa, the model provides three values for the concentration.

This triple solution reveals the morphological peculiarity of the system (taking the word morphology in the sense of Thom, that is to say in connection to the shape of the geometrical surface $c(x,t)$ solution of the problem as set by the partial differential equation (2) or (2')): there the appearance of fronts or shocks comes into play, and these are obtained, as we will see, by cutting the surface within the zone with triple solution. The word shock is used with reference to the problems of gas dynamics where shock waves appear (and for similar reasons, on the level of mathematical equations as well as of the physical behaviour, which is essentially a conflict of velocities. So in our model we have found the appearance of the fronts and of the zones, being due to the conflict of the velocities of the different compositions. Let us go into deeper details.

THE SEARCH FOR DISCONTINUOUS SOLUTIONS

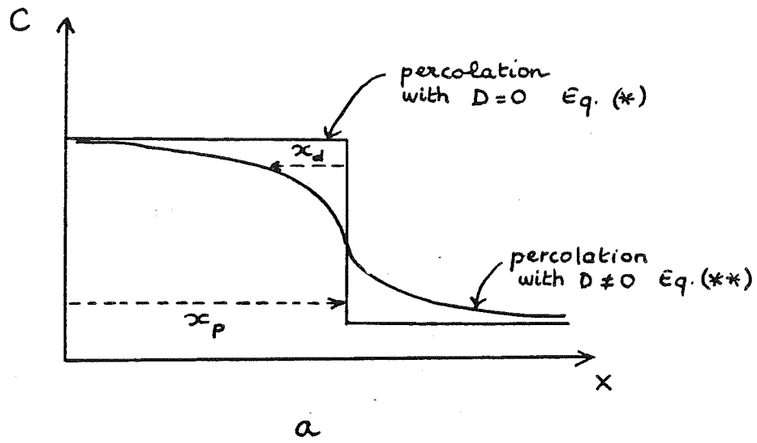
The triple solution a priori reveals that there is a weak point in the way the problem is set: if the problem is set with intervening diffusion as a possible mechanism for the transport of the components, such a situation does not appear because diffusion is opposed to infinite gradients that appear before the surface $c(x,t)$ is folded, as shown on the figures. We decide however to keep equation (2) or (2') and adapt to the multi-valued function, a solution having a discontinuity or shock, considering this shock as a real discontinuous solution in the mathematical sense, and not merely as a strong gradient as would be the case with diffusion terms in the equation.

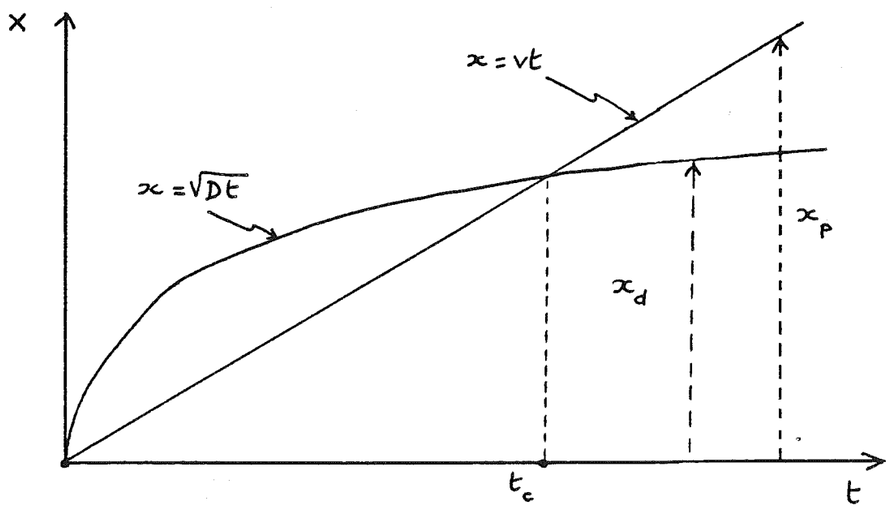
There are two types of reason for such a choice: on the one hand, the abrupt changes of composition are actually an essential characteristic of the phenomenon at the geological scale and it is interesting to picture them as real dicontinuities; on the other hand, as we will see, this will lead us, from a mathematical point of view, to a condition that allows us to predict the

FIGURE 9'

SPACE AND TIME SCALES IN DIFFUSION

AND ADVECTION TRANSPORT





The characteristic distances induced by diffusion are $x_d = (Dt)^{1/2}$ (asymptotic development) whereas those induced by advection or percolation are $x_p = vt$. The critical time for which $x_d = x_p$ is $t_c = D/v^2$. Beyond that time and for t going to infinity, the ratio x_d/x_p goes to zero like $D^{1/2}/v.t^{1/2}$ and the distance concerned by diffusion becomes negligible toward that induced by advection. The estimate of t_c given in the text lies on the following orders of magnitude for D and v (refer to Fletcher and Hofmann, 1974, Kerrick, 1977, Guy, 1979, Norton, 1979).

Magnitude of D: in aqueous media and at temperatures of several hundreds of degrees D is of the order 10^{-4} to 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$, taking into account the porosity of the medium that can average 10^{-1} to 10^{-2}.

Magnitude of v: the velocity of aqueous fluids pervading perigranitic rocks ranges from cm to m per year.

overall structure of the metasomatic column, and particularly to locate the fronts, and that could not be done for a problem where diffusion intervenes as a means for transport.

Let us discuss these two reasons.

So far as the first one is concerned, we can say that the meaning given to the nullity of the diffusion coefficient, is related to the scale at which we can appraise phenomena. In reality, this diffusion coefficient has a definite value and does not go to zero. One would thus whish to know the magnitude of the error that is obtained when D is neglected.

The method would be to perform a numerical simulation (there is no other means to solve the problem in the general case) and compare the solutions of

$$(*) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} + \rho v \frac{\partial f(c)}{\partial x} = 0$$

and of

$$(**) \qquad \frac{\partial c}{\partial t} + \rho v \frac{\partial f(c)}{\partial x} - \rho D \frac{\partial^2 f(c)}{\partial x^2} = 0$$

and to compute the difference in the solutions as a function of D.

In a simplified approach, we can understand that the limit with D = 0 corresponds to the choice of a scale at which one appraises reality (see figure 9'). One knows indeed that the characteristic lengths induced by diffusion are in $(Dt)^{1/2}$ (asymptotic solution of the diffusion equation in the case of a linear isotherm where all the compositions have the same behaviour), whereas in the percolation process the lengths are in vt. The ratio $(Dt)^{1/2}/vt$ goes to zero when t goes to infinity. We thus ascertain that there is an equivalence between D -> 0 and the situation when times are large enough or when the spatial dimensions of the system are large enough for the distances induced by diffusion to be negligible toward those induced by percolation. And this is true whatever the actual values of v and D.

Contrary to what is usually said on the subject, it does not a matter of comparing diffusion and advection velocities (and at the begining of a diffusion process the concentration gradients are high and the velocities may be large and in any case larger than those induced by advection), but comparing v, D and time (or space): so it is a choice of scale.

The actual values for the advection velocity v are in the range of centimeters to meters per year, whereas the diffusion coefficients of aqueous species are in the range 10^{-4} to 10^{-6} $cm^2.s^{-1}$. The critical time (see figure 9') beyond which advection overtakes diffusion is equal to D/v^2: with the above values one sees that this time lies between 10^5 to 10^{11} seconds. The corresponding lengths for the skarns (knowing that there is an other ratio of the magnitude 10^3 or so between the velocity of the fluid and that of the solid compositions) are between 10^{-4} and 1 cm. In the worst case the centimetric skarns are the limit for the validity of our assumptions (in that case the effect of diffusion may still be neglected provided one considers skarns at plurimetric scale wherein an abrupt change of composition at the centimeter scale will be considered as a discontinuity.

It can be said that the second reason we gave for neglecting diffusion is associated with another understanding. At the extreme it says: we do not bother about what there is in the model, provided it allows us in the end to predict with a good accuracy what is observed. As an answer I will say that this kind of reasoning, if it is used in other parts of physics, and if it partly applies to our case (the justification of our approach will also come a posteriori as it will be seen) cannot be separated from the first point: as one will understand indeed (refer also to Appendix 10) I applied myself to give a physical content to the reasoning at the limit done in the mathematical approach.

At last, one must not conceal that other models could be advocated. For instance the association of transport through diffusion and of a non linear kinetics would also be responsible for a wave behaviour that could simulate a front migration (Nicolis, pers. comm.; refer also to the works on chemical waves in literature, e.g. Nicolis and Prigogine, 1977, Pacault et Vidal, 1982). I did not take this possibility into consideration (one reason to dismiss this possibility in a first approach would be to recall the good opening of the system, evidenced by the fact that some elements are

added from outside and others washed out, and this makes an advection flux necessary as in our model. Kinetics and diffusion could be neglected for the reasons that have been given above.

These different points will be enlightened in the following discussion.

If one thus wishes to have a good portrayal of discontinuities, going further than Korzhinskii from a mathematical point of view is required. Let us indicate the main lines of the argument: this will lead us in the following paragraphs to considerations that can be described as inside the model: if the reader senses this too technical, in spite of my efforts, he will directly move to the beginning of next section, devoted to the "direct reasoning on the isotherm".

The problem as set by (2) is called a hyperbolic problem: hyperbolic problems are a class of problems that are frequently dealt with in physics and that are associated to situations where the propagation of physical quantities with a finite velocity is studied (let us recall that, from a mathematical point of view, ones distinguishes the cases where the velocities are infinite, as in diffusion problems, or parabolic problems, or the cases where the velocities are imaginary as in the elliptic problems): the main characteristic of hyperbolic problems is to offer solutions with shocks, as shock waves in gas dynamics.

We can see that if the derivatives $\partial/\partial x$ and $\partial/\partial t$ become infinite as is the case in the discontinuities or shocks, the starting equation (2) ceases to be valid. We then have to reformulate the problem from the beginning and in particular to set the problem within a functional framework that may allow discontinuous solutions: for this the functional framework of distributions is chosen where the functions may be generalized to dicontinuous applications. The corresponding formulations for the mass balance such as in (2) are then new (we do not write them here) and are called weak formulations in mathematics. The solutions will be the weak solutions (the word weak expresses the fact that the significance of a function is weakened with respect to the ordinary case).

Within this new framework, a new result appears: the mathematical unicity of the solution is lost, and the solution may be an infinity of functions for the same equation, and for the same initial and boundary conditions, in the case of discontinuous solutions.

The problem must then be completed by a selection condition, in order to extract the proper physical condition. As will be shown, the so-called "entropy condition" plays this role; we will give here its formulation and show how it is connected to thermodynamics and how this fits in the mathematical approach.

A first way to derive the entropy condition is to apply the second principle of thermodynamics to our problem; entropy balance here reads:

$$(4) \quad P(S) = \frac{d_i S}{dt} = \frac{dS}{dt} - \frac{d_e S}{dt} = p\frac{\partial S_f}{\partial t} + (1-p)\frac{\partial S_s}{\partial t} + pv\frac{\partial S_f}{\partial x} \geq 0$$

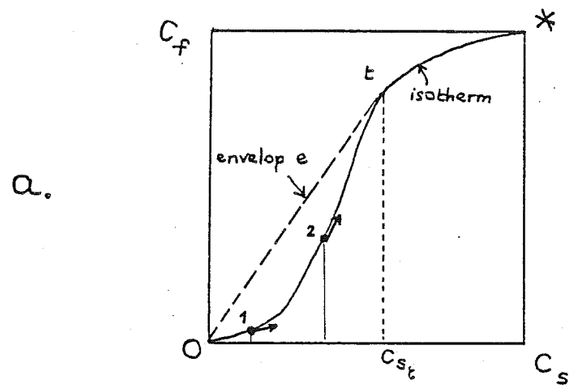
where $P(S)$ or d_iS/dt refers to the entropy production, d_eS/dt the entropy flux due to the exchange with the outside of the system, S the total entropy of the system which decomposes into two parts which appear in (4): S_f and S_s are the volumic entropies of the fluid phase and solid phase respectively. The balance as written in eq. (4) actually sums up two equations: one for the solvent and another for the solute. It can be easily shown that they can match into a single equation. On the other hand, following the remarks that have been made at the beginning of this chapter, one must stress that this entropy production does not involve interfacial terms.

For mathematicians, the balance and the inequality (4) are not obtained after the entropy balance as it may be written in the framework of thermodynamics, but directly after mass balance (2) with an additional diffusion term, and multiplied by the derivative of an "entropy" function. The diffusion coefficient then goes to zero and in the limit an inequality of type (4) is obtained: in such an approach, one only needs to have a function the concavity of which has a constant sign if we want to derive the relevant inequality at the limit. This function with a concavity of constant sign is the entropy function (for a function with a single variable, the constancy of the concavity is merely expressed by the fact that the second derivative of the entropy function is always negative, as a consequence of the second principle of thermodynamics).

The approach by which we start with a mass-balance having a diffusion term, is justified by our worry which stems from a representation that is adapted to the physical problem: we understand the transition to the limit where D is equal to zero as a choice of a scale at which we describe the phenomenon. The limit problem is the hyperbolic problem (with no diffusion term) that we choose to study (see a first analysis in Conrad, Cournil and Guy, 1983).

Within such an analysis, the following compatiblity relation is used:

$$(5) \quad \frac{\partial S_f}{\partial c_f} = \frac{\partial S_s}{\partial c_s}$$



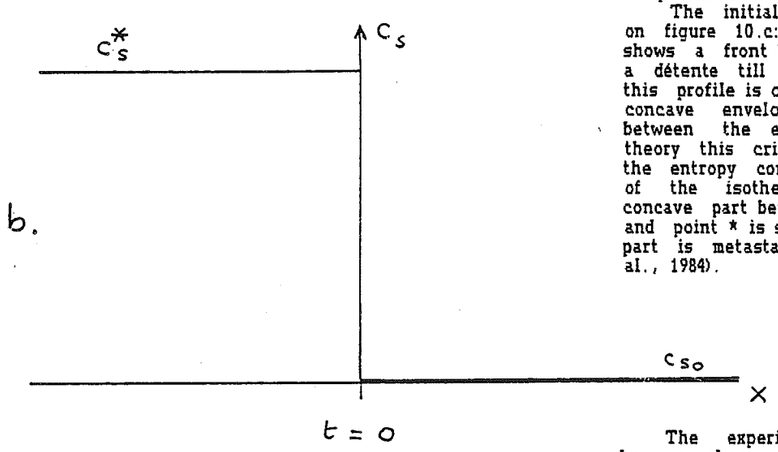
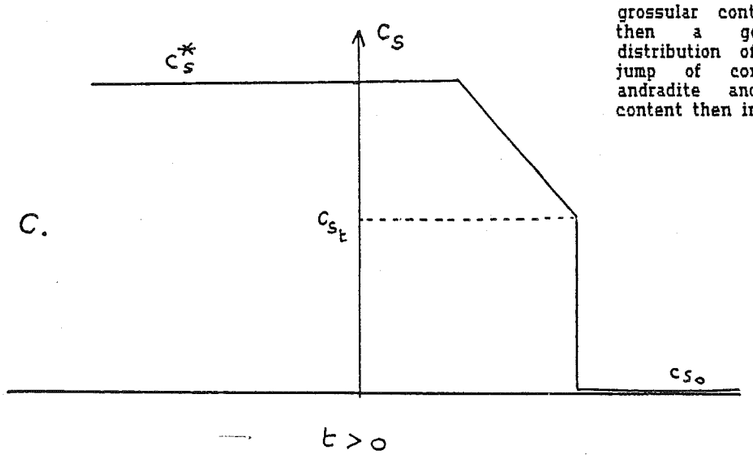


FIGURE 10: THE ENVELOPE OF ISOTHERM AND THE LOCATION OF FRONTS

The isotherm is portrayed on figure 10.a and the initial condition on figure 10.b. A fluid of composition cf* (in equilibrium with a solid of composition cs*) enters a rock of composition cs0 (equilibrated with fluid at cf0). The corresponding points 0 and * are represented on the isotherm. The isotherm has a concave part and a convex part. In the convex part one sees that the points such as 1 have a lower velocity than points such as 2 that are upstream (because of the decreasing initial condition). And this situation is the same till the point of tangency t. All the curve between 0 to t is thus obliterated by the following compositions and does not appear.

The initial profile is portrayed on figure 10.c: the stationary profile shows a front between cs0 and cst then a détente till cs*. One can see that this profile is obtained by drawing the concave envelope of the isotherm between the extreme points. In the theory this criterion is connected to the entropy condition (the convex part of the isotherm is unstable, the concave part between the tangency point and point * is stable and the remaining part is metastable; refer to Guy et al., 1984).

The experimental isotherms may have a shape similar to that chosen here. One may particularly draw the same type of isotherm on the basis of the data of Engi and Wersin on the garnets of the series Grossular - Andradite (1987). Taking for cs the grossular content, figure 10 c gives then a good account for the distribution of the Costabonne garnets: jump of composition between pure andradite and a grandite whose Al content then increases continuously.



This relation expresses that an equilibrium between the solid and the fluid is fulfilled, and that is precisely one of our starting hypotheses. In eq. (5), the equilibrium is written for an athermic exchange and with no volume variation. These conditions may appear to be restrictive but the condition (4) may be written for the G function, or Gibbs free energy (G is a function with a concavity of constant sign, here a convex function. The inequality then has the other sign but that does not change the approach), in which case the new equation (5) merely expresses the equality of chemical potentials.

On the whole, it is shown (after the results of the mathematicians), that condition (4) assures us of the uniqueness of the solution of (2) written in the sense of distributions and that the solution with a shock, when one takes place, is the limit of the solution of the problem with a diffusion term when the diffusion coefficient goes to zero. This solves the problem we have set hereabove.

DIRECT REASONING ON THE ISOTHERM
THE CURVATURE CONDITION OF THE EVOLUTION PATH

An interesting consequence of this approach is that a constraint of type (4) leads to a condition that allows one to locate the shocks on the isotherm, and rules the overall organisation of the different velocities of the compositions. It can be shown indeed that the entropy condition, when it concerns an homogeneous rock and a source fluid with constant composition (case of what is called the Riemann problem), can be expressed simply in terms of the velocities of the compositions and is equivalent to say: a sequence of compositions can have a physical sense and be stable (this word having both its physical and thermodynamical sense) if the faster compositions progress first.

When one wants to predict the sequence of compositions that is to be observed, this condition for instance comes to taking the concave envelope of the isotherm between the two extreme points (source fluid and starting material) when the initial conditions have a negative slope (that is to say when the fluid has a higher concentration than that of the rock which it pervades; refer to figure 10).

In the end this condition is only expressed with equilibrium data and clarifies the stability condition that was found through a qualitative

reasoning by Korzhinskii. This condition makes appear possible discontinuities (we called this "quantification" at the beginning of the text) and is a tool for understanding the whole of a system of zones and of the different fronts it contains. This is explained in the caption of figure 10. This result allows us to predict the sequence of the garnet compositions at Costabonne, including a jump. (Let us repeat that this kind of forecast would be impossible if the diffusion terms had been kept).

Speaking to readers that are mathematicians, we can mention that the Rankine-Hugoniot condition of hyperbolic problems is analogous to the law that expresses the velocity of fronts and that the curvature condition on the isotherm is equivalent to the Oleinik condition.

On the whole, in the model (and in reality), percolation and diffusion appear to be associated, the first being responsible for the strong gradients that are characteristic of the phenomenon and the second having in the model the "hidden" role to approach the physical solution. Classically diffusion metasomatism is opposed to percolation metasomatism. If pure diffusion metasomatism does exist, we can say here that pure percolation metasomatism does not exist, or only at the limit, provided an additional selection condition is added.

At last, there is another way to understand the fronts: it is to say that the corresponding compositions have a zero probability to appear within the metasomatic column. The model that has been developed allows one to calculate easily the different probabilities in a metasomatic column, that is to say their spatial spreading with respect to the whole of the transformed rocks. These porbabilities are proportional to the second derivative of the function that is the envelope of the isotherm between the extreme points (source fluid and starting rock). Within such a framework it is in principle possible to make statistical predictions as to know the chance of finding such composition within the bulk of transformed rocks. (Following the above example on garnets we may say that except for andradite, the low aluminum garnets have a very small probability of appearing: their existence may be restricted to a thin portion of the rock of millimeter scale (compared to the metric size of skarns), where they may be detected anyway).

QUALITATIVE INTEREST OF THE MODEL

Let us make some comments on the interest of such an approach and let us dwell upon the overall model.

The model of Korzhinskii in its classical formulation is founded on simple hypotheses and provides a qualitative and visual representation of the phenomenon, and that is not always the case for the more complex informatic models that are found in the literature. It thus allows us to picture some conspicuous features that are displayed by reality. And particulary the fact that the transformations show a quantification: the rocks are transformed along discrete steps that define different zones in space or different events in time at a given locality. (It must not be forgotten that the model also allows us to understand continuous variations of composition).

Its major interst is to provide an intellectual tool that allows us to understand as a whole a phenomenon that expresses itself in the form of distinct events. In several fields of geology several situations of that type are to be found, and facing them, one often puts forward many distinct causes, whereas it is possible on the contrary to understand these within a single process (this does not mean that this is always the proper explanation).

The main present improvements to the model with respect to the state it was after Korzhinskii are, as it has been said,
- the possibility to consider arbitray initial conditions, and this permitted us to show that the appearance of discontinuities could be unavoidable, even starting with continuous initial conditions; the structure as proposed by Korzhinskii may be but a final shape of an evolution;
- the explanation of the curvature condition that shows the necessity of shocks,
- the connection of this condition on shocks with the rest of the theory (to achieve this, it was necessary to set the problem in the framework of distributions in order to picture the discontinuities as such) and
- the thermodynamic significance of this condition.

The numerical modelling is only possible after all these steps are made clear, and particularly that which rules the choice of the proper discontinuous solutions. The numerical translation of the entropy condition allows one to construct numerical schemes that are adapted to simulating the propagation of discontinuities.

To me, the approach that we have followed gives a clue in studying several instances where discontinuities appear in geology, and particularly whenever there is a differential movement between two entities with a tendency to local equilibrium between them, and for initial conditions that may be quite continuous. On these matters, the model has a general interest. Some illustrations of that point of view are given later on. As for instance the case of the exchange of several chemical components, that is closer to real instances, or problems of magma migration across rocks, together with fusion or solidification processes, or the problems that pertain to the diagenesis of rocks, with a possible porosity variation, and so on.

On the whole the present approach must be considered as a fisrt step or at the limit as a mere program for research: the correct analysis of the discontinuities as it is proposed is compulsory before some new and more complex problems, are studied and for which the reasoning "by hand" are no longer feasible. In the future, we must envisage a fusion of the present approach with that of Helgeson's group: this last approach gives a good account of the chemical equilibria for systems of several components, whereas the model of chromatography gives a good account of the characteristics of the phenomenon in space and time (refer to the recent thesis by A. Coudrain-Ribstein on the subject).

APPEARANCE OF DISCONTINUITIES IN SEDIMENTOLOGY-DIAGENESIS AND MAGMATISM

In Appendix 16, the possible applications of the model are set forth in the following fields.

- in the field of diagenesis of sedimentary rocks: during the consolidation of a rock the water that it contained is indeed expelled; so this water pervades the rock. This is done slowly enough to allow chemical exchanges between the pervading fluid and the solid part of the rock and one finds the metasomatic framework we are acquainted with. The consequence is that discontinuites between different mineralogic entities, that could be mixed at the beginning, are likely to appear, and these discontinuities are not connected to deposition. We can thus suspect that this may bring a new insight on the meaning of stratification. (The works by B. Beaudoin and his group seem to lead to similar conclusions, pers. comm.).

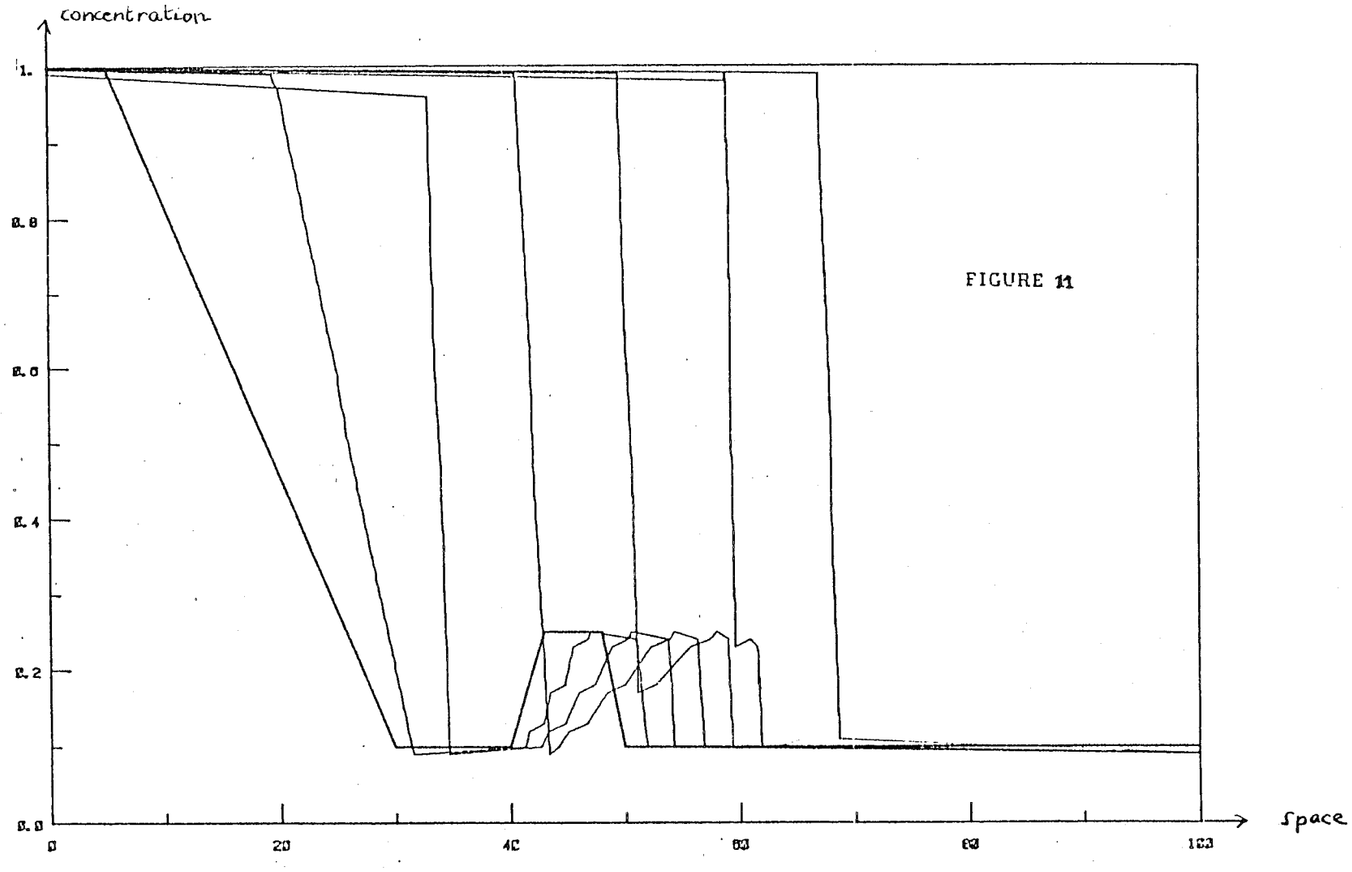


FIGURE 11: AN EXAMPLE OF NUMERICAL EXPERIMENT.

The initial profile connects by a continuous curve a domain where the composition is low (starting rock at level 0.1) to an upstream domain where it is high (the pervading fluid has a concentration of 1). An heterogeneity has been represented in the starting rock in the form of a little bump. The chosen isotherm is convex (of the type of figure 9b, isotherm III).

In agreement to what is expected, one sees the appearance and propagation of a front. The heterogeneity moves and slightly softens and becomes assymetrical: a front appears on its right side, a détente on its left side. It progresses at a lower velocity than the main front: this will absorb it and make it disappear.

Established after the works of Valour (1983), "transport-écroulement" method (Godunov scheme is used in Kalaydjian, 1983). The computer programs have benefited from the help of M. Savard and D. Fuxova in their training period in School of Mines. The numerical model of the case with variable porosity is established in Collet (1987).

- in the field relevant to the formation of magmatic rocks where differential migrations of solids and molten liquids are to be seen in several situations: anatexis (wherein a liquid phase is expelled), transport and crystallization of magmas, in which cases a differential movement between crystals and a molten liquid is expected. We are in a position to expect that quantification may occur, that is to say the parting of the rocks into several entities with sharply different compositions, and that may concern large volumes of rocks, due to the scales where such phenomena take place. This could bring a new idea whose application may be considered among the other processes that are currently invoked in the discussion about magmas, their diversity and their setting in a given locality. We can thus imagine that a basic magma coming from the upper mantle may reach the more acidic base of the crust and pervade it and equilibrate with it by steps along its ascent, and create zones of contrasting chemical compositions separated by sharp boundaries as in a metasomatic column.

In connection with these phenomena we can set forth a model where possible porosity (volumic ratio liquid / liquid + solid) variations may be envisaged in order to simulate the effects of fusion or solidification (see Appendix 16).

One begins to see in the literature papers on "mantle metasomatism" or on the "chromatographic" behaviour of trace elements during the migration of magmas through rocks. We stress here that composition discontinuities may appear within such processes and create distinct geologic items.

NUMERICAL SIMULATIONS

As I said beforehand, the complete mathematical formalism opens the way to the numerical simulation of the space-time evolution of a metasomatic column. Let us recall indeed that the partial differential equations we have to deal with have no mathematical analytical solution and that one has to estimate these by steps starting from the initial condition. This is made thanks to computer calculation through what is called numerical modelling. (The Burgers equation with $c_f = c_s^2$ is the only non-linear case where an analytical solution is obtained).

The general absence of direct solution basically lies in the non-linearity of the partial differential equation and that is embodied in the term $f(c_s)$. This non-linearity is mainly relevant to the behaviour of major elements. For a linear fractionation of a trace element between the solid and the fluid as expressed by a law of the type $c_f = a.c_s$ where a is a constant, the solution is simply the function $g(x - at)$ and obtained by translating the initial profile $g(x_0)$ (this relative simplicity has the consequence that it is easier to simulate the chromatographic behaviour of trace elements, as one begins to see in the literature; the knowledge of a simple coefficient a is also easier than the whole of an isotherm curve). The appearance of discontinuities is directly connected to the non-linearity.

Two different methods for the proper numerical simulation of discontinuities have been followed.

In the first one, the partial differential equation is replaced by a finite difference scheme, after discretization of space and time. This means

that the values for the concentration are considered only on finite time and space intervals and that the partial differential equation is replaced by a condition that rules the differences between the concentrations at the different space and time nodes of the net. The Godunov scheme has been utilized. At each step, that is to say in order to calculate the value of the function at time t + 1 when it is known at preceding time t, one is led to solve a Riemann problem, (i.e. the problem to connect to constant states on both sides of a discontinuity) and one has to determine the value of the unknown function on the sides of the discretization block (this is the little rectangle that is defined in the (x,t) space by two contiguous time and space intervals). The choice of the unknown values is done thanks to the entropy condition, and the value at the following step is found through integration of the starting equation within the discretization block.

Several numerical experiments have been performed and allow one to picture the spatial concentration profiles at different times. These are calculated on the basis of several types of isotherms and initial conditions that are chosen by the user of the program. One can see a large variety of behaviours such as the appearance and progression of fronts, the appearance of plateaux of composition, the washing of heterogeneities and so on (an example is given on figure 11).

At this point, we can already say that these different results show a qualitative agreement with what is observed in reality. In front of the several numerical behaviours we can indeed specify qualitative behaviours as observed in the field. From a more quantitative point of view the simulation may be carried on in the cases when the isotherm is known, as in the case of garnets.

In the numerical analysis the algorithm is subject to a stability condition that rules the ratio of the space step to the time step to the maximum value for the derivative of the isotherm, and if not satisfied, numerical oscillations may appear.

In the second method called "transport-écroulement" (transport and collapse, Brenier), the initial condition is merely transported during some chosen time interval through a calculation that directly corresponds to what is constructed when one utilizes the method of chacacterisitics. A multi-valued function may thus be obtained; this is then transformed in the proper solution by collapsing the overhanging parts. This comes to replacing the Z profile of figure 9 by a straight profile.

Numerical experiments similar to the preceding have been performed.

THE EXCHANGE OF TWO COMPONENTS

The understanding of the exchange of two components between a rock and a pervading fluid has been gained through an approach similar to the one component case. This brings us a little closer to natural instances where, as we have seen, several components migrate at the same time (silica, iron, manganese, trace elements and so on).

Mass-balance is then a system of two equations; each of them rules the conservation of each of the two components. One considers here that the concentrations of components 1 and 2 in the fluid are connected by analytical laws to their values within the solid. The same statement as above applies: these laws are directely within reach for monomineralic rocks. In the general case, it suffices for the moment in our qualitative approach to know that a system of non linear laws of that type may apply locally:

$$(6) \quad \begin{aligned} c_{f1} &= f(c_{s1}, c_{s2}) \\ c_{f2} &= g(c_{s1}, c_{s2}) \end{aligned}$$

The invariant compositions that were progressing in the column at a given speed for the case of one component are here replaced by combinations of the two concentrations that are called "Riemann Invariants", and that are the eigen states of the jacobian matrix that is defined by the derivatives of f and g with respect to the concentrations. The corresponding velocities are the eigen values of this matrix.

Let us say briefly that fronts still may appear within this frame. We can however stress a new feature with respect to the one-component case: this is the possible increase of the concentrations of the components along their transport (figure 12). This has a metallogenic importance and may provide a unique framework to explain such phenomena where an element is concentrated in a limited spatial domain because of the migration of a front concerning another element (for instance oxydo-reduction or skarn front). With respect to the element that is concentrated the front then plays the role of a sweep (if the element was scattered in the starting rock) or of a chemical dam (if the element is transported in the pervading fluid). We can give the example of Nickel and Cobalt that are concentrated in the salitic clinopyroxene within the Costabonne skarns, or of uranium roll deposits, (or of the case of tungsten within skarns as a whole).

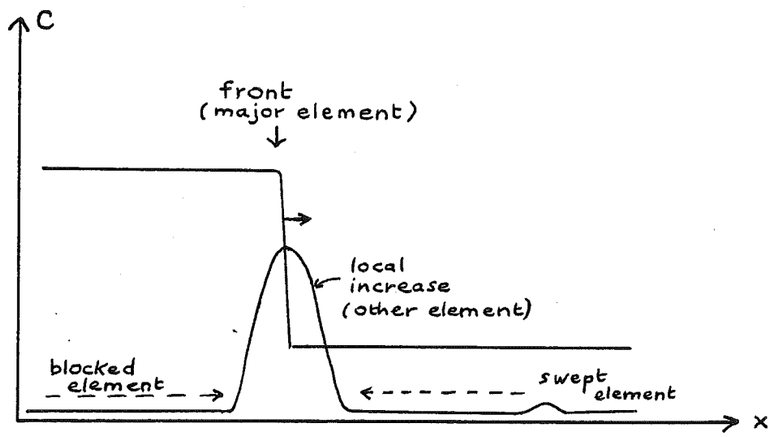


FIGURE 12: EXCHANGE OF TWO COMPONENTS: LOCALIZED INCREASE OF THE CONCENTRATION OF A TRACE ELEMENT OF LOW AND UNIFORM COMPOSITION AT TIME ZERO BECAUSE OF THE PROPAGATION OF A FRONT PERTAINING TO A MAJOR ELEMENT.

The laws that allow that type of behaviour are not exceptional: one only requires non linear terms: in the limited development, the first non-linear terms for $c_f = f(c_{s1}, c_{s2})$ are the terms in c_{s1}^2, $c_{s1} \cdot c_{s2}$ and c_{s2}^2. We have taken such terms in our numerical experiments and with the result that has been indicated. The discussion on natural examples must bear on the coefficients that appear as multiplicative factors to these quadratic terms.

(one will find in Benhadid (1984) the numerical analysis of this problem; refer also to Guy, 1987 a).

In the most simple case where metasomatic fronts are created by a major element 1, we can show that a trace element 2 may incorporate or not within the different zones according to a condition that connects its migration velocities within these zones to the velocities of the fronts that separate these zones. Interestingly, the fractionation between two contiguous zones may not be the same as in the equilibrium case. The natural kinetic fractionation factors may be more easily determined for trace elements than for major elements, provided one has an idea of the equilibrium fractionation between the solid and the fluid (that can be taken as constant).

Numerical simulations have also been performed.

Beyond the case of the chemical exchange of several components, the same theoretical framework will be useful to examine a great variety of interesting cases that may differ notably from the first problem: thermic, kinetic, volumic effects, and that may or may not be coupled to the chemical effects.

THE PROBLEM OF OSCILLATORY PRECIPITATIONS

If zonings of the type A-B-C-D and so on are the rule in skarns and metasomatic rocks, rarely there are cases where the new minerals are patterned in alternating or oscillating precipitations of the type A-B-A-B and so on, at the expense of starting materials that are homogeneous however. In addition to the instances that are described in the literature, I have seen several cases in the field, such as alternations of hedenbergite and ilvaite, or alternations of andraditic garnet and of the association magnetite + quartz at the expense of massive marbles (see another example in figure 13).

Let us explain how their formation may be understood.

We have spoken of a possible evolution of the zone systems at Costabonne, and this is the case in the history of many hydrothermal deposits: in the course of the temporal evolution, some minerals may thus develop at the expense of previously formed minerals, and by comparison they then define another class of minerals: in connection with the usual way of speaking and to be short, we will be able here to speak of primary minerals a, b, c, d and so on, and of alteration minerals k, l, m, n and so on (these later minerals develop in alteration of the minerals of the first class). But we have seen how to extend this way of classifying, and apply it relatively to several couples of minerals along the whole temporal evolution of the deposit.

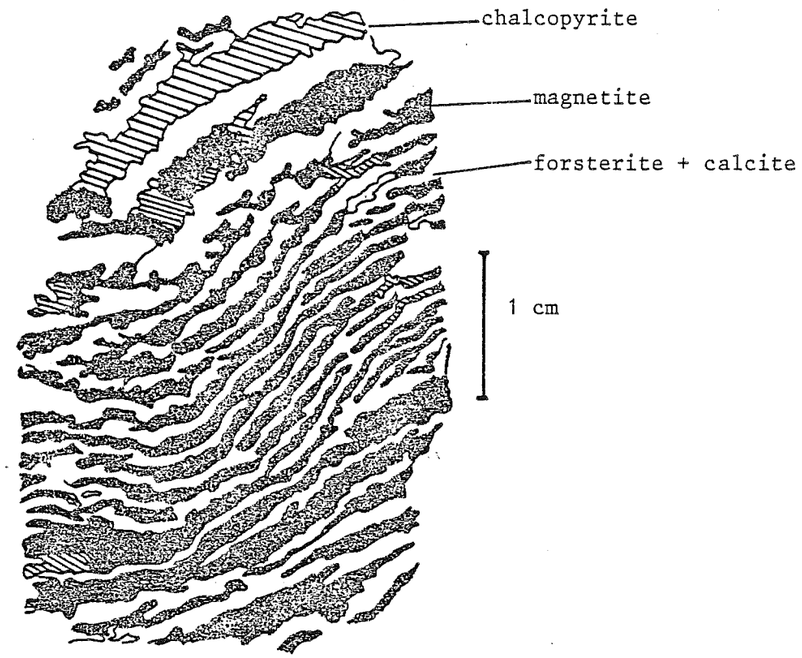
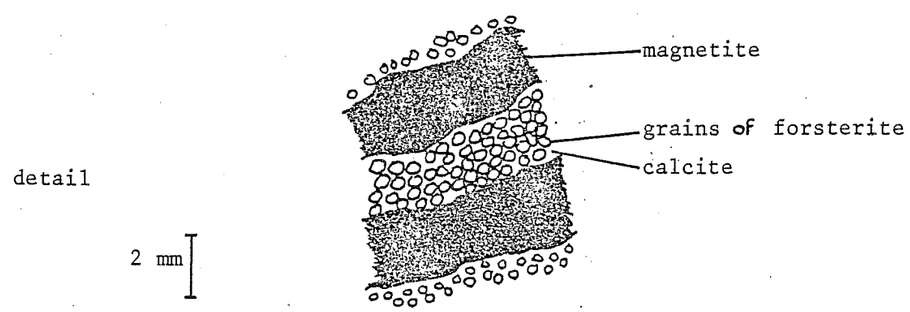


FIGURE 13: SKARN WITH RECURRENT ALTERNATIONS AT TRAVERSELLA (ITALY)

The dark bands are made of magnetite (and/or chalcopyrite) and the light bands of forsterite ± calcite; forsterite is more or less serpentinized according to the places. One also finds a mica (phlogopite) that is rather associated to the magnetite strata.
In the places where chalcopyrite replaces magnetite, the serpentinization of olivines is complete. The size of strata is of 1 to 3 mm.



So far as the minerals involved in an alternating structure are concerned, one generaly observes that some of them belong: for one type of strata to group k, l, m and so on ("alteration minerals"); whereas on the contrary the others belong to the first group a, b, c and so on of "primary minerals" (second type of strata). In other words, the groups of minerals taking part in the alternative structure do not seem to belong both to the collection of minerals that are met within a single non alternating zonation. An alternating structure may for instance associate mineral a and mineral l in the sequence a-l-a-l and so on. The textures of the rocks that display such oscillatory precipitations are original and the two groups of minerals are on the same level: they appear as equivalent or competing with each other and none grows in alteration of the other in the preceding definition. Thus whereas mineral l would usually develop altering a, in an alternating structure, a and l are on the same level. We can give the example of pyroxene (mineral of the first group) and ilvaite (mineral of the 2nd group) that can be involved in oscillatory patterns, or also of andradite (1st group) and of the association magnetite, calcite and quartz (2nd group); refer also to the example of figure 13.

Following our study of Costabonne skarns and more generally, we can imagine that in the story of a deposit, the physical parameters (pressure and temperature) and the chemical parameters (composition of the fluid at its source) may evolve and that one can cross the stability field of mineral a and reach the stability field of another mineral l that can then develop at the expense of the first mineral. We can then observe textures that show the alteration of a by l, or a zone for l following the a zone (refer to the development about the evolution of zoning at the beginning of this text). But if for any reason the parameters stay at the equilibrium point of both phases while the fluid is still entering the system and transforming the starting rock, we are led to a critical situation in the sense that one does not know in advance whether a or l will develop, since they are equivalent.

In such a situation a loss of stability may occur, in the first meaning that the ordinary evolution that produces the non repetitive zoning a then l, may be upset; little fluctuations of the parameters may then produce a or l at the source. The association of both phases in strata represents a new equilibrium situation around which the oscillation occurs.

Let us examine the perturbative effects that can be envisaged to explain this oscillation. We must think of terms that are usually neglected, and that intervene at the second order (kinetics of germination or of crystal growth, diffusion), and the importance of which in the critical situations may be

dominant to establish this return couple although it is small in absolute magnitude.

With repect to the approach that has been developed in the preceding sections, we must add new terms in the mass-balance equations: these are the terms representing the chemical kinetic effects and also the diffusion terms, since the problem is set at local scale. The complete problem is not solved and in our approach we merely discussed the role of kinetic terms in a simplified situation. In our model, these terms are based on the autocatalytic effect of surfaces upon the growth kinetics. This effect is indeed most important with respect to crystal growth. The idea is straightforward: if two minerals compete with each other (e.g. ilvaite and hedenbergite), the development of one mineral will be faster if it is more abundant (the larger the surface, the faster the growth); but then, if the transport of the components by the metasomatic fluid does not follow at the same speed, the growth of the mineral impoverishes the fluid in the components with which it is formed, and then the other mineral takes its turn with the same effect and so on (refer to Gruffat & Guy, 1984).

In this model, we show among other things that the wave length of the oscillations are proportional to the amplitude of the chemical change (measured by a variation of volumic concentration, for instance) that separates the groups of phases that are involved. This is observed in nature: the composition oscillations within a single mineral have a wave-length of the order of tens or hundreds of microns (for instance in plagioclase or in skarn minerals such as garnet or epidote), whereas the wave-length of the alternations of different minerals are usually centimetric. The case of one mineral may be treated in the same model as the case concerning two minerals, by using in both cases and in the same way the fractionation isotherm of the chemical component between the fluid and the solid.

The model also allows us to approach the role of transport phenomena with respect to the bifurcation (i.e. the change of behaviour) from an hyperbolic behaviour (propagation of fronts) to a periodic regime (we are probably in a situation very similar to the Hopf bifurcation). If the flux to which the components are added is very small as compared to the kinetic terms, there is an oscillation with constant wave-length and directly correlated to the parameters of the solid and of kinetics. But if the flux increases, the wave-length decreases. For there can be oscillation only if the equilibration of the concentrations at a constant level because of the external fluid does not suppress the local disequilibrium that is responsible for the very oscillations. At the limit, if the transport is efficient, no oscillation is

possible and one find a local equilibrium model such as Korzhinskii's model.

On the whole, one must then set the problem of the oscillatory precipitations in the overall context where ordinary skarns are formed. Generally speaking, in a "critical situation" the type of evolution of the system may change for slight variations of the parameters. The critical situation that is responsible for the oscillations is defined at the same time by the magnitude of the transport parameters compared to kinetics and by the concentrations of the components within the fluid.

Transport parameters: poorly efficient transport and relative importance of kinetics: this is in agreement with observation: the structures under question preferentially develop in the places where diffusion has a more important relative role: at the border of veins, around blocks that are completely surrounded by veins.

Concentrations of the components in the fluid: they must lie close to the equilibrium value between several phases.

This can also be illustrated by the analysis of the evolution as it can be reconstructed on the isotherm where limit cycles may be drawn, that is to say closed trajectories along which the system evolves in a periodic fashion. The large thickness of the rocks that display such structures shows that these structures were stable with respect to percolation. But the classical reasoning bearing on the velocities of the compositions indicates that the velocity of the waves (we can name in this way the propagation of the oscillatory distribution of two groups of phases) was probably close to zero. One is faced with a situation where the analysis of Korzhinskii's type reaches its limits.

These structures are a beautiful example of geochemical self-organization, so far as the organization is not due to a variation of the external conditions but is due to an internal cause (refer also to Ortoleva et al., 1988). The metasomatic column, where a segregation of the compositions into different domains is operated, is already an example of that type.

Speaking of these structures, I used the word dissipative structures (Prigogine), Guy, 1981, so far as their formation is manifested in a system that is out of equilibrium and with a dissipation of energy, and with feed-backs (here at the level of crystal growth: a mineral positively intervenes in its own development). As we noticed the complete numerical analysis is not given and one must mainly retain the idea of a peculiar behaviour that must be understood in the frame of a single dynamic system where several types of behaviour may occur (a dynamic system is here defined by a set of partial differential equations).

The reader will have noticed a change in the attitude in the modeling, between the treatment of fronts where local equilibrium has been inferred, and the treatment of oscillations where chemical kinetic terms are involved (in accordance with what is usually done on these matters). It may be possible that oscillatory behaviours be accounted for without chemical kinetic terms, and this may be the case within the frame of hyperbolic systems. I recently encountered mathematical works on the subject (Bonnefille, 1987): the relevance to our problems should be assessed.

The orders of magnitude of diffusion coefficients with respect to chemical kinetics coefficients could be inspected in that frame (G. Nicolis, pers. comm.).

5. STRUCTURE OF THE ZONE SYSTEMS AND OF DIAGRAMS

A METRICS IN THE SPACE OF CHEMICAL POTENTIALS

Let us now consider other approaches to the systems of zones.

In the two next sections, we will be less ambitious than in the preceding sections and we will no longer try to reproduce all the temporal steps of skarn development as we did; we will instead be contented with the finding of some elements of the structure of the zone systems: such as the mere sequence of the phases one is likely to encounter (e.g. the sequence dolomite / calcite + forsterite / diopside), particularly through inspection of phase diagrams, or more simply the counting of the degrees of freedom of the zones systems.

Let us first examine the problem of drawing evolution paths in the chemical potential space, about which we have already spoken. We stress that we do not offer the complete theoretical solution for the problem of drawing these paths, but we merely express some preliminary propositions that must intervene on these matters, to our sense. This part will be considered as a direction of research and open to discussion.

As it has been seen above, the chemical potential diagrams are used to predict the metasomatic zonings; let us recall that the chemical potentials are energetic expressions for the concentrations of the components, that allow us to compare different chemical media more easily than with the concentrations, and particularly in the study of open systems.

The zonings are defined by the sequence of phases that are encountered when one progresses from one chemical medium that portrays the starting rock, to another that represents the metasomatic fluid, these two media being indicated on the diagram. As it can be seen from experience, the predicted sequence is generally obtained by drawing a nearly straight line between the two extreme points. In section 3, we gave two examples concerning skarns developed on dolostone and silico-aluminous rocks. We could thus predict such sequences of zones as dolostone / forsterite / diopside or dolostone /

tremolite / diopside in the magnesian systems.

Generally speaking, we can call the path problem that of defining the sequence of points that are encountered on the diagram when connecting two extreme points and concerning a given process, and of justifying that sequence. One may thus wonder why the above sequence is the right one on the diagram.

In our approach, we are going to characterize the different paths by one characteristic: their length. This is founded on the definition of a metrics, that is to say of the means to assign a figure (distance) to the path that separates two neighbouring points on the diagram.

Paradoxically, the definition of a metrics has not yet been done explicitly in the literature, although some paths have been defined, as it is the case in ternary diffusion in metallurgy (refer to the work by Kirkaldy and Brown, analysed in Fonteilles, 1978; in the example of metallurgists, let us notice that the studied diagrams are composition diagrams and not chemical potential diagrams).

We thus intend here to define a metrics, and in the same time to define the path that connects two points, by a property of the length of this path (this lengh is the integral of the distance elements between the two points). As it will be seen, we will propose, following an approach that is similar to that followed in many examples in physics, that the distance that defines the appropriate path is the least distance in the sense we will have defined it.

We will have to make the link between this possible definition of a metrics, and of a least distance principle, to the corresponding behaviours of the system in the physical space, by checking the agreement with the principles that already exist, and with the situation where these are valid.

Choice of a metrics and postulate of a least distance principle

In order to define a metrics, it is known that a defined and positive quadratic form is needed. This gives the expression for the square of a distance; this distance is expressed as a function of the differences -to the square- (so the word quadratic) of the coordinates of the two extreme points; in other words, this is an improved expression for the Pythagorus theorem, and where the coefficients of the quadratic form intervene as multiplicative factors, and are responsible for the possible variation of the distance with the place where we are (we then speak of the non-euclidian character of the

metrics). The positive and definite character of the form is based on the fact that it must verify the axiomatics of a distance (i.e.: a distance is positive; the distance of A to itself is equal to zero; the distance from A to C is lower than, or equal to, the the sum of the distances from A to B and from B to C).

Before inventing a new metrics, one must be sure that thermodynamics does not give us any quadratic form with constant sign. We at once think of the second differentiate of the entropy, $\delta^2 S$, which is negative (we have spoken above of the concavity of the entropy function, and this expresses the same quality). This differentiate has already been used by Balian et al. (1982) to define a metrics in other types of problems. After having tried this metrics, I saw that it was not adapted to the use I wanted, and particularly because it did not agree with reality so far as kinetic parameters are concerned.

On that very point, one knows the L_{ij} matrix, and this is definite and positive (in the absence of an electromagnetic field; work of Onsager). Let us recall that the so-called phenomenological coefficients L_{ij} connect the fluxes to the thermodynamic forces (here these are the mass fluxes and the gradients of chemical potential respectively); both fluxes and forces appear together in the analysis of non equilibrium phenomena as they appear within the entropy production balance.

It turns out that the choice of the matrix L_{ij} as defining a metrics leads to results that are not absurd (Guy, 1987 b) and we will adopt it here.

If one wants to discuss a physical phenomenon that corresponds to an invariant path on a diagram, one must at least suppose that this phenomenon may be described by a single parameter (that will be fitted to the curvilinear abscissa of the path along the diagram). This is achieved in the following case:

- stationary phenomenon, that is time independant (the descriptive parameter is then a space coordinate x);
- self similar phenomenon, as is the case for the evolution problem of the diffusion of chemical components between two homogeneous media (the unique parameter is then $x/t^{1/2}$), or the case of the evolution by pure percolation (in the sense we have adopted above) and where the unique parameter for the evolution is x/t. We will see that, in many respects, the self similarity may be sensed as an extension of stationarity. (At last, there would be the case of a phenomenon taking place in homogeneous medium, and described by the sole evolution parameter t, a case we won't take into consideration here).

Having chosen L_{ij} as a metrics, the distance between two points 1 and 2

of the potential space is given by

$$d_1^2 = \int_1^2 \sqrt{\sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial s} \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial s}} \, ds$$

where the L_{ij} coefficients are involved as multiplicative factors to the differences of the coordinates (that would alone define the ordinary distance). As it has been said, the metrics is euclidian if the distance between two neighbouring points is independant on the place where it is calculated, that is here if the L_{ij} coefficients do not depend on the values of the potentials. In the general case, the L_{ij} coefficients may vary with the values of the variables μ_i.

We propose that the stationary path between points 1 and 2 conforms to the least distance between these points, that is to say follows

$$\delta \int_1^2 \sqrt{\sum_{ij} L_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial s} \cdot \frac{\partial \mu_j}{\partial s}} \, ds = 0 \qquad (7)$$

where the μ_j are the chemical components of components j, and 1 and 2 refer to the starting and final points in the space of potentials, s being the curvilinear abscissa along the path from 1 to 2. As it is set, (7) is a distance in the space of potentials and it can a priori correspond to the case where the abscissa s_1 and s_2 of points 1 and 2, where the limit values for the potentials are fixed, are in correspondence with fixed abscissa x_1 and x_2 (true stationary problem), or not (self-similar evolution problem).

Connection with classic problems

To many respects, what precedes may be compared to what is already known.

a. Other thermodynamic principles

In the strict stationary case, we can show that principle (7) may be identified to the principle of the Minimum of Entropy Production in the case where the L_{ij} coefficients are constant, and may appear in the general case as an equivalent expression for the General Criterion of Evolution of Glansdorff and Prigogine (1971), provided a second order modification of the stationary diffusion laws is accepted.

In the frame of the extremal principle (7), the stationary laws of diffusion are indeed understood as the local expression of the least distance, through equaling to zero the covariant derivatives of the "speeds" $L\partial\mu/\partial x$ (for L_{ij} constant -euclidian metrics- the minimum entropy production already locally expresses a least distance), and this is written in the general case (L_{ij} variable) as:

$$(8) \qquad \frac{\partial J_i}{\partial x} = \sum_j L_{ij} \frac{\partial^2 \mu_j}{\partial x^2} + \sum_{jk} \Gamma_{jk,i} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} \cdot \frac{\partial \mu_k}{\partial x} = 0 \qquad i = 1 \ldots n$$

This embodies the couplings between the different variables. The $\Gamma_{ij,k}$ are the Christoffel symbols associated to the metrics L_{ij}. These symbols involve the derivatives of the coefficients L_{ij} with respect to the potentials. In a non-euclidian metrics, in addition to the ordinary effect of the variation of the quantity that is studied, the effect of the variation of the metrics is involved. This is the meaning of the second group of terms in (8).

Equation (8) is certainly new, but one will notice that it is strictly similar to that obtained by taking the derivatives of the fluxes J_i when the L_{ij} coefficients are dependant on the chemical potentials (linear case with variable coefficients). Moreover one knows that the Christoffel coefficients are linear combinations of the partial derivatives $\partial L_{ij}/\partial \mu_k$. The difference then bears on the coefficents of these second order terms: the relevance of this equation will have to be examined in the cases where sufficient data are available.

b. Stationary diffusion problem

A first problem that may be envisaged as a counterpart in the physical space is the problem of the diffusion of several components between two fixed points in space, where their concentrations are held constant. This is a type of boundary condition that is different from the ordinary case for diffusion (where two semi-infinite media are put in contact), but is the most simple case that may allow us to draw an invariant path on the phase diagram. As has indeed been said, the invariance of the path on the diagram is based on something like a stationarity of the phenomenon: it is known that this is possible for that type of condition. This problem is analogous to the already studied (but through a different approach) case of the thermal conduction between two walls

whose temperatures are held constant.

If one looks for the path that is defined in the space of chemical potentials in the stationary case and through the classical calculations, it can be easily shown that the principle of the minimum of entropy production, that is valid in the stationary case and for constant phenomenological coefficients L_{ij}, defines a straight line path in the space of chemical potentials. In the classical case, one can already interpret this straight line as the least distance between the extreme points and for an euclidian metrics that already appears in the L_{ij} matrics.

In the general case (L_{ij} variable), the principle (7) is adopted, and this is identical with the preceding result for constant L_{ij}.

If the several domains of the diagram have different thermodynamical and kinetic characteristics, the evolution path will have refractions (figure 14).

c. More general diffusion problem

A possible extension of the preceding results concerns the case of diffusion between two neighbouring media where the concentrations are held constant, not at finite distance, but only in the infinite. It is known that in this case the system evolves (there is no stationary state in the sense we have seen beforehand) but it displays the property of being self-similar and can be described by the single parameter $x/t^{1/2}$. This property justifies the property of defining an invariant path in the diagram of chemical potentials (at least in the case where this self-similarity is established, that is to say for constant diffusion coefficients).

In the case of the diffusion between two infinite media in contact and for constant diffusion coefficients, the path as defined by criterion (7) is the same as for the case where the conditions are held constant at a finite distance (we only need a change of variable; this is already mentionned by Kirkaldy and Brown, 1963). If one wants to establish the link with the entropy production, this is a little more complex than in the stationary case. It can be shown that in the new entropy production (for the evolving system) the dimension of the evolving system appears, through the term $1/t^{1/2}$ in a factor of the entropy production of the stationary case. The variations of these two functions are thus proportional and equal to zero at the same time, and that gives a kind of extension for the criterion concerned with the entropy

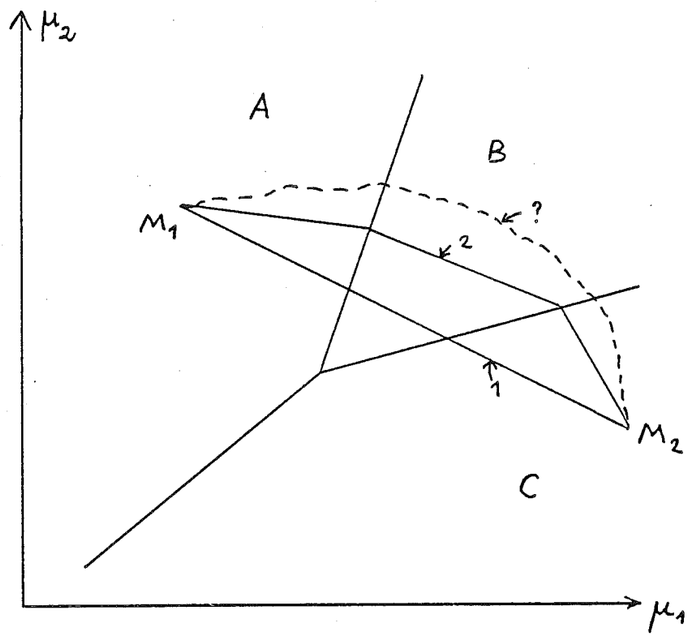


FIGURE 14: EVOLUTION PATH IN A CHEMICAL POTENTIAL DIAGRAM; POSSIBLE REFRACTION OF THE PATH.

Phase diagram in the plane (μ_1, μ_2) for two chemical components. The problem is to find the stationary path that connects the two fixed points M_1 and M_2 of this space. Path 1: straight line (constant metrics); path 2: refracted path (the metrics is different for the different domains A, B, C).

One will notice that the least distance that defines a straight line between the extreme points in the case of a euclidian metrics is in good agreement with the practise of the diagrams in the way it is indicated in figure 4.

production.

It is interesting to note that Kirkaldy and Brown themselves (1963) suggest that, behind the possibility of defining an invariant path in a diagram for an evolving system that is self-similar, there must be an extremum principle that must be compared to the principle of minimum entropy production. This extension of an extremum principle is proposed here in the form of the principle (7) that must be valid for arbitrary L_{ij} (and through the adoption of the diffusion laws (8)).

d. Application to percolation

The application of this approach to percolation may not be made without caution, since we know that the phenomenon is then responsible for discontinuities that will be expressed by jumps on the diagram. It can also be said that the different points of the diagram will have different probabilities. We can anyway try to find out how the different points are organized on the diagram. The problem of the evolution path will be approached in the same philosophy as in the diffusion case, that is to say by looking for a path through a condition that bears on an integral relevant to that path, and more precisely bearing on the length of that path.

The developments that are presentd in the sections devoted to the model of chromatography show that the sequence of the composition that is to be found within a percolation column, is such that the entropy production through percolation is equal to the production through diffusion (this is the meaning of the entropy condition that allows one to select the discontinuous solution that has a physical sense). It is possible that this method will allow us to define a path in the case of percolation. We can ask the question whether this will be the same path as in the case of diffusion, this path beeing possibly discontinuous in the percolation case because of the existence of fronts (when the diffusion coefficient goes to zero) but on the same trace as in the case of diffusion ? This seems to be the case in natural examples, as already noted by Burt (1972). (In the case of the skarns developed on schists, lines close to straight lines are drawn on chemical potential diagrams by Van Marcke, 1983).

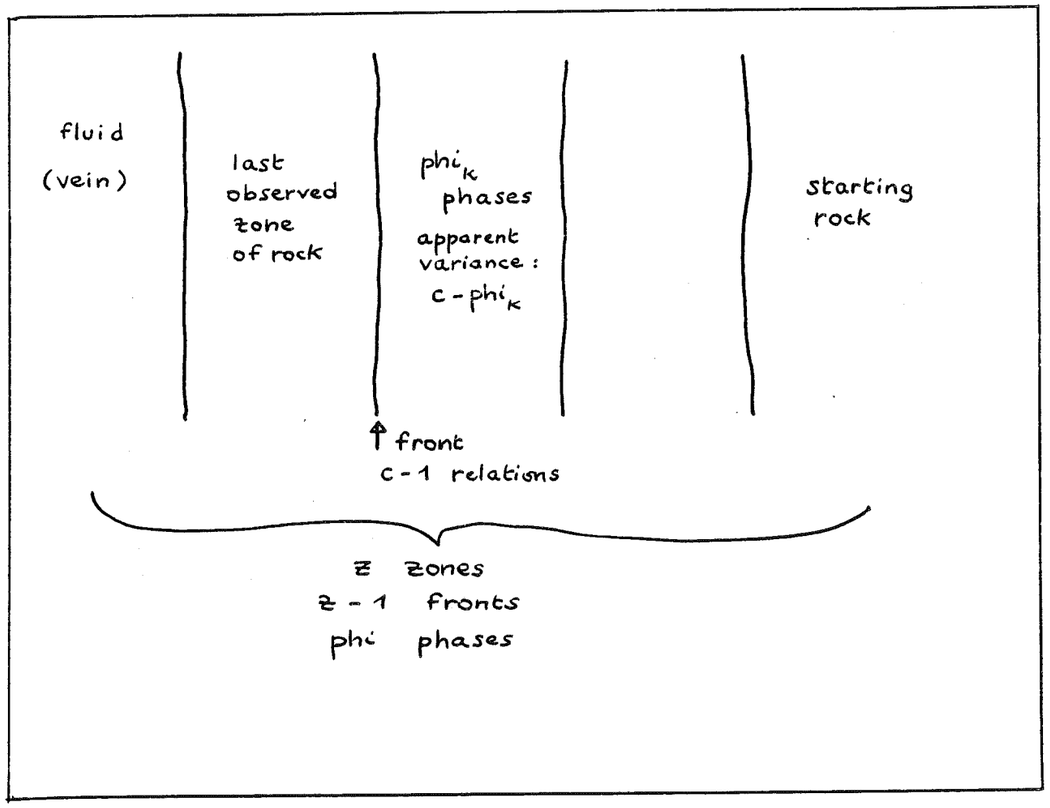


FIGURE 15: THE CONNECTED SYSTEM OF METASOMATIC ZONES.

THE PHASE RULE APPLIED TO A SYSTEM OF METASOMATIC ZONES

One can sense at last the overall structure of a system of zones by counting its degrees of freedom. The enumeration of the relations in the way it is done for the phase rule gives us what we could call structural information. We can apply it to a system of zones taken as a whole. For instance we could define as a system of zones the collection of phases: dolomite, calcite + forsterite, diopside, andradite or by the collection: quartz + biotite + feldspar, quartz + amphibole + feldspar, quartz + amphibole + epidote.

The fronts that separate the zones correspond to the occurrence at the same point of the chemical exchanges that concern the several components: so their variations of composition are related (the corresponding relations come from the mass balance and express the equality of the ratios $\Delta c_f / \Delta c_s$ for all the elements at the front, where Δ expresses the difference of the concentration between the two sides of the front; refer to the mass-balance written above). This statement, as associated to the hypothesis of local equilibrium between the solid and the fluid, leads to the conclusion that the overall system of zones is bound (figure 15).

We can generalize for such a system the notion of variance, as being the number of intensive parameters that can arbitrarily be fixed in the source fluid and/or in the starting rock, without producing any change in the number and the nature of the zones that are present. For instance we could wonder what number of parameters in the starting dolostone and in the metasomatic fluid can be varied independantly without destroying the collection dolomite, calcite + forsterite, diopside, andradite.

It can be shown that this variance is given by:

$$v = c + z - phi - 1$$

where c is number of independant components, z the number of zones and phi the total number of phases, counting them as many as there are zones where present. (We must mention that I have derived this relation in Guy (1979) but I gave to phi a meaning that was erroneous: I indeed indicated that each phase had to be counted but once).

This rule gives constraints, and particularly upon the excess of the

number of phases to the number of zones, and upon the number of inert and perfectly mobile components. On that respect, it allows one to add accuracy to the rule as expressed by Korzhinskii for open systems. The drawback of that last rule was indeed to make one believe that the mobility or inertness is a local characteristic whereas it is evidenced through the analysis of the overall system. One can say here that

$$phi - z \leq c_i - 1$$

where c_i is the number of inert components, in a wider sense than the usual local sense: when counting the number of components that we call inert, we indeed adopt the point of view of the overall system: on that point of view, the number c_i is the difference between the total number c and the number of components that are mobile in the global sense, that is to say that are degrees of freedom of the overall system. The local application to one zone (z = 1) of Korzhinskii's rule where phi = c_i gives phi - 1 = phi - 1.

Let us consider the example of the zonation on dolostone. A zoning is defined by the sequence: dolomite, calcite + forsterite, pyroxene, garnet, fluid. We have: z = 5, phi = 6, c = 8 (Al_2O_3, MgO, CaO, FeO, Fe_2O_3, SiO_2, CO_2) and the overall variance is v = c + z - phi - 1 = 8 + 5 - 6 - 1 = 6; so there are 6 degrees of freedom, that must be shared between the fluid and the wall-rock.

If, for instance, we fix fCO_2 in the dolostone, there remains 5 degrees of freedom in the fluid. We can think of $muSiO_2$, $muAl_2O_3$, muFeO and $muFe_2O_3$ (where mu is the chemical potential; these elements are not involved in the composition of the starting rock, and we can think that they are imposed by the fluid). There remains then one degree of freedom, for instance one relation between μCaO, μMgO and fCO_2 in the dolostone.

All the other parameters are then fixed by the preceding values and by the system of zones:

- particularly fCO_2, muCaO and muMgO in the fluid,
- particularly $muSiO_2$, $muAl_2O_3$, muFeO and $muFe_2O_3$ in the dolostone in addition to muCaO and muMgO. One sees that fO_2 is fixed by the chemical potentials of FeO and Fe_2O_3 and that it is fixed in the whole system of zones.

There would be other ways to conceive the degrees of freedom to share out amongst the fluid and the dolostone. If one wanted to fix fCO_2 independantly in the fluid and in the dolostone, there would be one degree of freedom less. For instance, no possible relation between $muCO_2$, muCaO and muMgO in the fluid would hold; or one could choose but one relation between muFeO and $muFe_2O_3$ at the source, without fixing their value.

This approach shows that the fluid is not arbitrary, and that, symmetricaly, several concentrations (for SiO_2, Al_2O_3 and so on) cannot be arbitrary in the dolostone (at least within the frame of that reasoning, where local chemical equilibrium is supposed to be fulfilled).

Beyond its quantitative aspects, this rule merely expresses the evident fact that the system of zones combines the influence together of the fluid and of the rock, and that gives a limitation in the choice of the parameters that one can decide to fix from the outside of the system in a metasomatic system. The total number of arbitrary factors is always lower than c - 1 (and not 2(c - 1) if the system was not bound) and these factors must be distributed between the fluid and the starting rock in a discussion bearing on each particular case.

The rule also expresses in the same way the apparent influence upstream of the starting rock: in the garnetite, which results from the transformation of

the dolostone, some information remains from this dolostone (otherwise there would be a hole after complete dissolution of the dolostone).

With this section, we have ended the quick review of the works achieved for the completion of this thesis.

6. EPISTEMOLOGICAL REFLECTIONS

To conclude, let us go back now to the beginning of this text bearing on the "understanding" of Costabonne skarns.

As we said, one must confront models and reality: in our case, we have tried more or less qualitatively to collate the models on the formation of metasomatic fronts to the observations on skarns.

As a rule, the epistemology of the majority of epistemologists is actually founded on what we could call in brief a dialogue between theory and experiment: the scientist puts a theory forward, this allows him to make predictions, and he submits the theory to experimental tests. He then checks wether his theory "resists" or not the tests. In his approach, the philosopher K. Popper (1978) stresses the criterion that a theory must fulfill in order to be called a scientific theory: the possibility to be falsified by tests.

We can examine the adequacy of such an epistemology to our geological approach and discuss these matters on a more general point of view, as this is developed in Appendix 17.

- examination of the nature of experiment in geology: by extending the meaning of the word, we can say that nature does (or has done) the experiment. (Claude Bernard, in his "Introduction to the study of experimental medicine", embraces the same view).

But the problem is that, in geology, one most often does not know what kind of experiment has been done. A good part of the work of the geologist is in a way preliminary, and aims to get some precision on the context within which phenomena have taken place. This sends us back to the step of data collecting, and this step is not examined as essential by Popper.

- Examination of theories in Geology: following what precedes, one can but seldom do better than a description of the facts, and in Geology the "models" are a kind of idealized and purified translation of these descriptions. As such the models are often not refutable.

Thus, it is sure that, before imagining the migration of a fluid that induced chemical changes within skarns, one could wonder what could be the part of sedimentary differences within the starting materials, or of tectonic reworkings, likely to explain the observed geometries (the example of the debate on "skarnoids", i.e. skarns developed on pelitic or calcic hornfelses shows the difficulty of this step). But, after having decided that "this is due to metasomatism", the choice of remaining at the mere election of the explanatory context quickly confers sterility to the dialog between model and observations.

On the other hand, one will note that, in the confrontation between theory and experiment, the criterion of scientificity as proposed by Popper is founded on a conception of experiment that must in particular be reproducible. But in the present days, some phenomena are stressed that obey very simple laws, and are in continuity with those studied by K. Popper, but that are not reproducible. These are the SCI phenomena, or sensitive to initial conditions, and they have the characteristic that any practical reproducibility is forbiden (since the solutions are such that any slight change in the initial conditions leads, sooner or later, to significant differences in the behaviour).

Geological phenomena are usually singular in many respects, whether this uniqueness is understood in the preceding framework or from other reasons. And Costabonne skarns are unique...

Nevertheless, one must be able to build theories concerning cases that are unique and not reproducible, as is the case for geological phenomena. But in our opinion, as is argued in Appendix 17, two associated conditions for scientificity must be fulfilled.

- the first is that a good recording of the facts, that may be unique, has been done (whether this recording has been done by the experimentor or by nature then by the observer): the quality of the record must be admitted by several people.
- the second is that the theories have a sufficient autonomy, in the way mathematical theories have: they can apply to unique examples but it is however possible to run the model the number of times one wishes (that is to say, one can repeat the calculations that are required by the model and that allow one to go from an initial condition to the final state). This is a new guarantee to get the intersubjective agreement since the experiments are no longer reproducible.

In our case, the quality of the recording must rely on the quality of the outcrops, that can be shown to several people, as well as on the result of the work of observation and of acquisition of mineralogical and geochemical data and so on. Facing these data, the modelling of the chemical exchange ensures us with a determinism that can be transported, provided the modelling is written with partial differential equations (that allow the repetition or reproducibility of the numerical experiments).

One finds again the dialogue between theory and experiment, but this is limited by the refutability of theories as well as by the possible imperfection of the record (the record of the experiment for which the theory is built).

To this imperfection of the records is linked the impossibility to make or remake experiments for every problem (this limit must be recognized: thus, although we can argue the experimental existence of fronts in chromatography, in order to support our model, we must admit that we are far from making experimentally skarns in the way they have been done in nature).

In short, in this comparison between singular events and explanations, the following approach is adopted: one tries in one's mind to build a scenario that allows one to find again the results of the experiment. As we said the mathematical scenario is the best possible since it is necessary and can be reproduced in the sense that several people may come to an agreement about it (whereas it may be no longer the case for the experiment). If the results are recovered, the scenario is kept, and this is still provisional as in Popper; if they are not, there are now two possibilities and not a single: either the scenario is erroneous, either the record of the facts for which a theory has been built has gaps and is not adapted to the nuances that may offer the mathematical scenario.

About skarns we could say that the sequence of the compositions of the garnets is the record of an experiment to which we can go back whenever we desire (provided this record is of good quality). On the other hand, we can run the numerical code for the hyperbolic equations and compare the calculated concentration profiles to the observed ones.

In brief, one is led to a dialogue between the two: theory and experiment, but without sensing the verdict of experiment that allows one to reject a theory as being the most important. Both are limited. This is still popperian but in a weaker sense: and the weakness does not lie only in the law (that would be provisional and so on) but also in the experiment and its record. This is a more symmetrical view than that of Popper for whom the verdict of experiment was absolute.

And one is led to go on improving the recordings of experiments (doing new analyses...) as well as theories. One sees the limits of scientific investigation better. This is a kind of strange loop (Hoffstadter). The matter of having a good record leads us back to the beginning of this work and gives all its meaning to the work of the collecting of geological facts. If some data are lacking, if the record is in part damaged, one is limited in one's research (and anyway the complete record of all the past is impossible: nature itself has not all recorded).

On the whole, in this context, we must be able to define scientificity, beyond the possibility to confront experiment (or rather the recording of experiment) to theory, by something that we could intuitively call the product Q.A. or (Quality of the record) x (Autonomous or mathematical character of the model). (In this epistemology of trace, there is no sharp limit between science and history, provided one adopts the nuances that are presented here about the meaning of science).

Note

The work presented in this report sets another problem that one would like to connect to the preceding ones: this is the question of the mulitiplicity of the models that can co-exist while pretending to pertain to the same facts. For instance, concerning the models on chemical exchanges between fluids and rocks, these are numerous: the models set forth by Ortoleva's group claim to explain the migration of fronts and so on as well as the model of chromatography, while being different in that they involve chemical kinetics terms and diffusion transport terms (what may seem closer to reality). How can we choose?

A first answer is to say that the return travel between models and records is far from being completed; at this stage we are but at very crude iterations: knowing whether a model refutes or not observations is connected to the sharpness of the model as well as that of the description. About the models, little is known on the coefficients that are involved; so far as observation is concerned, we must also admit that we have a poor knowledge of the continuous spatial distribution of the compositions: we have but local sampling. As a consequence comparison between models and observations does not allow one to choose among models that are close to one another, and that all give a good account of reality, but crudely.

A second answer to the question of the choice among several models is to say that one can give a preference to such an aspect of reality and so do models adapted to only a part of what can be seen. We partly adopted this view when we justified the neglection of diffusion by the choice of a scale for observation.

The matters that are schematically exposed in the present text are developed in the two volumes of appendices whose content is given above. A colour version of the photographic atlas on skarn zonations (Appendix 8) may be given on request and under payment. The word appendix has been preferred to the word chapter so far as some original parts are associated to already published papers, with some repetitions that I will indicate. The appendices are, in a first approximation, independant of each other and may be read in an arbitrary order. Each appendix begins with an abstract. The references of the articles are most generally joined to the article. For all the appendices, the references are given at the end of the second volume of appendices.

The references that follow the french text are those which are mentionned here and that make the main contribution of the individuals who worked with me appear.

Un grand merci à David Alderton (Royal Holloway and Bedford New College) d'avoir relu l'ensemble de la version anglaise et d'en avoir chassé les incorrections. On a aussi tenu compte de propositions de M. Ferrin.

Ecole des Mines
158 Cours Fauriel
42023 Saint-Etienne Cedex 2