HAL
open science

Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H, 18O/16O, 13C/12C, 34S/32S) des Skarns du Quérigut. Comparaison avec les Skarns à scheelite des Pyrénées

Pierre Toulhoat

▶ **To cite this version:**

Pierre Toulhoat. Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H, 18O/16O, 13C/12C, 34S/32S) des Skarns du Quérigut. Comparaison avec les Skarns à scheelite des Pyrénées. Sciences de la Terre. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1982. Français. NNT : . tel-01038095

HAL Id: tel-01038095

https://theses.hal.science/tel-01038095v1

Submitted on 23 Jul 2014

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

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

THESE

présentée pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6

Spécialité : GEOLOGIE

Mention : PETROLOGIE

par Monsieur Pierre TOULHOAT

PETROGRAPHIE ET GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES (D/H, $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$, $^{34}S/^{32}S$) DES SKARNS DU QUERIGUT COMPARAISON AVEC LES SKARNS A SCHEELITE DES PYRENEES

Soutenue le 16 AVRIL 1982 devant la Commission composée de :

M.	G. GUITARD	Président
M.	M. FONTEILLES	Directeur de thèse et rapporteur
MM.	B. GUY S.M.F. SHEPPARD J. VERKAEREN	Examinateurs

THESE

présentée pour l'obtention

du

DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6

Spécialité : GEOLOGIE

Mention : PETROLOGIE

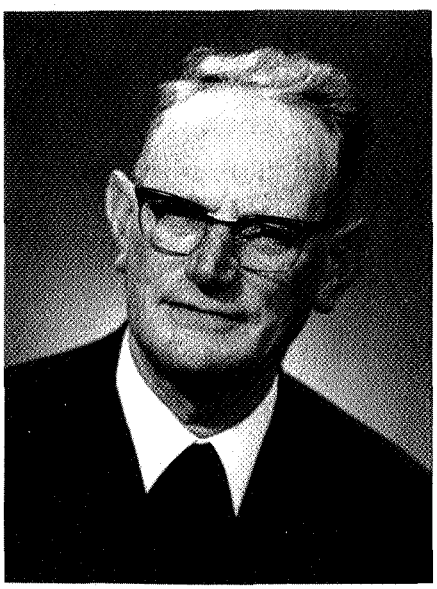
par Monsieur Pierre TOULHOAT

PETROGRAPHIE ET GEOCHIMIE DES ISOTOPES STABLES (D/H, $^{18}O/^{16}O$, $^{13}C/^{12}C$, $^{34}S/^{32}S$) DES SKARNS DU QUERIGUT COMPARAISON AVEC LES SKARNS A SCHEELITE DES PYRENEES

Soutenue le 16 AVRIL 1982 devant la Commission composée de :

M.	G. GUITARD	Président
M.	M. FONTEILLES	Directeur de thèse et rapporteur
MM.	B. GUY	Examinateurs
	S.M.F. SHEPPARD	
	J. VERKAEREN	

Cette thèse est dédiée au Frère François le Bail, qui fut professeur au Likès, et animateur du cercle géologique au sein duquel mon intérêt pour les sciences de la terre s'affirma.



AVANT PROPOS

Cette thèse a été réalisée en grande partie au laboratoire de Géologie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne.J'aimerais ici remercier tous les chercheurs et techniciens qui m'ont aidé à mener à bien ce travail.Je remercie également les équipes du CRPG de Nancy,du BRGM d'Orléans,de L'UCL de Louvain la Neuve ainsi que toutes les personnes qui ont pu me conseiller ou m'encourager pendant ces trois ans.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un programme de recherches financé par la C.C.E.

INTRODUCTION / RESUME

Le complexe granitique de Quérigut(Est de la zone axiale des Pyrénées) a été étudié par de nombreux auteurs,dont le premier et sans doute le plus illustre fut A.Lacroix.Son encaissant,varié,car formé de calcaires,de dolomies,de micaschistes,de gneiss,a été étudié de manière plus ponctuelle.

Nous nous sommes intéressés à ce secteur car,contrairement à ce qui se passe autour d'autres granitoides pyrénéens comme Salau et Costabonne,on n'avait pas trouvé de skarns minéralisés en scheelite,alors que l'encaissant semblait a priori favorable(contacts granitoides intrusifs/calcaire).Les skarns existent néammoins,sont même parfois minéralisés,mais leur ampleur est dans la plupart des cas très limitée,n'offrant aucun espoir d'exploitation fructueuse. Cette énigme a constitué le fil conducteur de notre travail.

L'introduction présente le cadre géologique (lithostratigraphie,structure et métamorphisme),principalement dans le secteur du col de Paillères.Ceci s'explique pour les raisons suivantes:
-c'est un secteur clef pour comprendre les relations entre la structure de l'encaissant et la mise en place du granite,de par sa situation dans l'angle NW du massif,
-c'est là que se localisent les skarns les plus intéressants.

Le premier chapitre est constitué par une analyse pétrographique détaillée des différents types de skarns.Dans chacun des cas étudiés des données sur les structures,les textures,les compositions chimiques des minéraux et des roches sont fournies.Le cas échéant,nous donnons quelques interprétations thermodynamiques,et précisons à l'aide de la géochimie les parts respectives des phénomènes de diffusion et de percolation.

Le second chapitre présente une étude des modifications affectant les granitoides lors de l'interaction avec un encaissant carbonaté,ciconstance nécessaire à la formation de skarns.Différents secteurs sont décrits,des minéraux et roches analysés.Ces données nous permettent de proposer une origine magmatique des faciès contaminés,qui n'est pas sans conséquences quant à la genèse des skarns.

Dans le troisième chapitre,nous étudions les fluides qui ont circulé lors de la formation et de l'altération des skarns.L'étude microthermométrique des inclusions fluides nous a permis de constater que la physico-chimie des fluides(salinité,proportion des constituants majeurs H_2O,CO_2,CH_4)est étroitement liée à la présence ou absence et à la nature de la minéralisation des skarns.

Le quatrième chapitre aborde l'étude des rapports isotopiques de l'oxygène,de l'hydrogène,du carbone et du soufre.Nous nous sommes intéressés successivement et comparativement aux skarns des principaux gisements de scheelite des Pyrénées(Costabonne et Salau) dont l'étude a déjà été bien amorcée de ce point de vue par B.Guy en 1979.Quérigut sert ici de référence pour les skarns principalement

.../...

non minéralisés.Ceci nous a permis de mettre en évidence différentes origines de fluides intervenant dans la genèse des skarns(origine magmatique,météorique,métamorphique)ainsi que de préciser la dynamique de formation de certains skarns particuliers(Soucarat).L'étude précédemment citée avait surtout permis d'appréhender l'origine des matériaux constitutifs de certaines paragenèses(carbonates,sulfures)car elle était basée sur l'étude des seuls isotopes de C,O dans les carbonates et S dans les sulfures.La nôtre vient naturellement en développement et en complément car elle prend en compte les silicates,constituants précoces et par là essentiels des skarns.

Nous nous efforçons enfin dans la conclusion générale de résoudre l'énigme présentée au début,c'est à dire le fait qu'il n'y ait pas de skarns minéralisés en scheelite en abondance à Quérigut. Mais ce travail permet également de décrire et de comprendre de nouveaux skarns,les particularités des skarns stériles,la genèse des faciès "contaminés" des granitoides,et de progresser dans la connaissance de l'intéressant phénomène hydrothermal que constitue un skarn.

SOMMAIRE

pages

Résumé. 3

INTRODUCTION

A) CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE 11

A.1. Travaux existants
A.2. Problèmes posés
A.3. Description de la séquence lithostratigraphique
A.4. Corrélations et essais de datation

B) CADRE STRUCTURAL 19

B.1. Principe de la méthode
B.2. Description et individualisation des phases tectoniques
B.21. phases précoces
B.22. phases tardives
B.3. Relation entre les phases tectoniques et la mise en place du granite

C) EVALUATION DES CONDITIONS DU METAMORPHISME DE CONTACT 31

C.1. Rappel des travaux antérieurs
C.2. Stabilité du corindon
C.3. Conditions thermodynamiques dans les enclaves de la partie Sud
C.4. Conditions imposées par l'étude des skarns
C.5. Comparaison avec d'autres contextes et conclusion

CHAPITRE I : ETUDE PETROGRAPHIQUE DES PRINCIPAUX SKARNS

A) SECTEUR DU COL DE PAILLERES 35

A.1. Cadre géologique
A.11. Soucarat
A.12. Lisse d'Embarre

pages

A.2. Description pétrographique et composition des minéraux

A.21. Soucarat

A.22. Lisse d'Embarre

A.3. Approche géochimique de la genèse des skarns

A.4. Evaluation des conditions physicochimiques de formation des skarns

A.41. Skarns de faible épaisseur à grenat wollastonite

A.42. Cornéennes rubanées à grenat

A.43. Cornéennes pélitiques

B) LES SKARNS A MAGNETITE DE BOUTADIOL 74

B.1. Localisation et description des grands ensembles

B.11. Localisation géographique

B.12. Contexte géologique

B.13. Description des grandes lignes du gisement

B.2. Description pétrographique

B.21. Le marbre

B.22. La zone à pyroxènes et sulfures

B.23. La zone à magnétite

B.24. La zone à minéraux alumineux

B.25. Les veines sécantes riches en ferropargasite

C) AUTRES SKARNS 88

C.1. Skarns magnésiens

C.2. Grenatites et grenatopyroxénites stériles

C.3. Quelques indices minéralisés

CHAPITRE II : LES FACIES "CONTAMINES" DES ROCHES GRANITOIDES DU MASSIF DE QUERIGUT

A) INTRODUCTION 93

B) DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE DE QUELQUES FACIES CARACTERISTIQUES 94

B.1. Contacts dolomies-granites

B.11. Contact dolomie massive/granite monzonitique

B.12. Contact dolomie impure/granite clair

B.2. Contacts grenatopyroxénite/granite monzonitique

Pages

B.3. Contacts de la région de Paillères-Lisse d'Embarre

B.31. Secteur de la Lisse d'Embarre
B.32. Secteur de Soucarat

B.4. Secteur de Boutadiol

B.41. Faciès à hornblende et biotite
B.42. Faciès à hornblende et pyroxènes
B.43. "Pegmatites" à pyroxènes hornblendes
B.44. Filons de ferropargasite

C) CARACTERES COMMUNS DE CES FACIES 105

C.1. Développement de ferromagnésiens calciques
C.2. Abondance du sphène
C.3. Existence de textures magmatiques
C.4. Existence de faciès contaminés plus ou moins différenciés
C.5. Localisation préférentielle des différents types de faciès

D) CHIMISME DES MINERAUX DANS LES FACIES MODIFIES 107

D.1. Pyroxènes
D.2. Amphiboles
D.3. Biotites
D.4. Evolution de la composition des plagioclases

E) ESSAIS D'INTERPRETATION A LA LUMIERE DE QUELQUES ANALYSES CHIMIQUES 125

E.1. Les deux lignées de granitoïdes de Quérigut
E.2. Position des faciès contaminés par rapport aux deux lignées
E.3. Modèle métasomatique de l'origine des faciès contaminés leucocrates
E.4. Peut-on trouver un modèle satisfaisant
E.5. Relations entre les faciès contaminés et les skarns
E.6. Typologie des granites et fertilité

CHAPITRE III:PHYSICO-CHIMIE DES FLUIDES

pages

A) ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES DANS LES SKARNS 133

A.1. Techniques analytiques

A.11. Préparation des échantillons
A.12. Utilisation de la surplatine à écrasement
A.13. Utilisation de la platine chauffante

A.2. Skarns à Boutadiol

A.21. Zone à minéraux alumineux
A.22. Zone à grenat et magnétite
A.23. Zone à pyroxènes et sulfures
A.24. Interprétation pour l'ensemble de la zonation

A.3. Skarns et cornéennes rubanées de Soucarat

A.31. Caractéristiques morphologiques à température ordinaire
A.32. Etude microthermométrique des inclusions de type A
A.33. Etude microthermométrique des inclusions de type B

B) DONNEES SUR LA COMPOSITION DES FLUIDES FOURNIES PAR L'ETUDE THERMOOHIMIQUE 153

B.1. Rapport Fe/Fe+Mg

CHAPITRE IV: ETUDE DES ISOTOPES STABLES

A) ETUDE DU RAPPORT D/H DANS LES SILICATES 155

A.1. Technique analytique

A.11. Prélèvement des minéraux
A.12. Passage sur ligne
A.13. Mesures

A.2. Contexte de l'échantillonnage

A.21. Quérigut
A.22. Costabonne
A.23. Salau
A.24. Aspres

pages

A.3. Résultats bruts et premiers commentaires

A.4. Evaluation du δD des fluides en équilibre avec les minéraux

A.41. Principe

A.42. Quelques problèmes inhérents à cette méthode

A.43. Courbes de fractionnement utilisées

A.44. Secteur de Quérigut

A.45. Secteur de Salau

A.46. Secteur de Costabonne

A.47. Secteur des Aspres

B) ETUDE DU RAPPORT $^{18}O/^{16}O$ DANS LES SILICATES 168

B.1. Technique analytique

B.11. Prélèvement des minéraux

B.12. Passage sur ligne

B.13. Mesures

B.2. Contexte de l'échantillonnage

B.3. Premiers commentaires des résultats bruts

B.4. Evaluation du $\delta^{18}O$ des différents fluides

B.41. Principe

B.42. Problèmes inhérents à la méthode

B.43. Cas des skarns stériles

B.44. Cas des skarns fertiles et des granites

B.45. Essai de reconstitution des différentes sources

C) ETUDE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{13}C/^{12}C$ et $^{18}O/^{16}O$ DANS LES CARBONATES 176

C.1. Techniques analytiques

C.11. Prélèvement des minéraux

C.12. Passage sur ligne

C.13. Mesures

C.2. Contexte de l'échantillonnage

C.21. Skarns rubanés de Soucarat

C.22. Filonnets des skarns à grenat et wollastonite de Soucarat

C.23. Skarns à magnétite du secteur de Boutadiol

C.24. Skarns magnésiens de Counozouls

C.25. Cherts à wollastonite d'Escouloubre

C.26. Intercalations siliceuses dans un marbre noir

C.27. Autres contextes

Pages

C.3. Présentation des résultats bruts

C.4. Discussion des résultats

C.41. Marbres métamorphiques

C.42. Calcites hydrothermales

C.43. Skarn magnésien de Counozouls

C.44. Carbonates situés autour des accidents siliceux ou des cherts

C.45. Skarns minéralisés de Boutadiol et de la Lisse d'Embarre

C.46. Skarns non minéralisés, rubanés, de Soucarat

C.5. Comparaison avec d'autres skarns

D) ETUDES DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{34}S/^{32}S$ DE QUELQUES SULFURES 191

D.1. Techniques analytiques

D.2. Contexte de l'échantillonnage

D.3. Résultats et commentaires

E) ESSAI DE SYNTHESE DE L'ENSEMBLE DES RESULTATS CONCERNANT LES ISOTOPES STABLES 192

E.1. Principaux types de fluides ayant pu intervenir et dynamique de leur circulation

E.11. Fluides magmatiques

E.12. Fluides métamorphiques

E.13. Fluides météoriques

E.2. Distinction entre skarns minéralisés et non minéralisés

E.21. Skarns minéralisés

E.22. Skarns non minéralisés

TENTATIVE DE CONCLUSION GENERALE 195

ANNEXES

ANALYSES CHIMIQUES DE GRANITOIDES 199

ANALYSES DE MINERAUX A LA MICROSONDE 204

CONTEXTES ET RESULTATS DES ANALYSES ISOTOPIQUES 253

BIBLIOGRAPHIE 262

INTRODUCTION : LE CADRE GÉOLOGIQUE

A. CADRE LITHOSTRATIGRAPHIQUE

Nous décrirons, ici les formations géologiques de l'encaissant du nord ouest du massif, et principalement de la région du Col de Paillères.

Les affleurements sont de bonne qualité dans les versants, mais les hauteurs (2000m) sont plates et recouvertes d'herbe , rendant la cartographie difficile.

La D 25 permet d'avoir de bonnes coupes depuis le lieu dit Soucarat jusqu'au col.

A.1. TRAVAUX EXISTANTS

Aucune étude géologique détaillée de ce secteur n'a été publiée. Cavet a signalé des conglomérats et les a attribués au Caradoc (1960), Leterrier (1972) a trouvé des conglomérats associés à des quartzites noirs dans le sud du massif et les attribués au Viséen. La thèse d'Aparicio (1975) et celle de Marre n'ont pas donné de résultats nouveaux sur la stratigraphie de la région. Plus récemment, Raymond (1981) s'est penché sur le Dévonien situé plus au nord.

A.2. PROBLEMES POSES

Il s'est agi bien sûr d'établir la succession stratigraphique précise existant dans la région, et de déterminer son âge, dans la mesure du possible. Rappelons que la tectonique est intense, et que le métamorphisme de contact se fait sentir. Les seuls fossiles immédiatement déterminables sont des Favosites attribuables au dévonien moyen, dans la partie supérieure de la série, mais des recherches de conodontes sont en cours. Nous essaierons de comparer la série de

notre secteur à celles qui sont connues dans d'autres endroits des Pyrénées, en particulier à Salau (JL. Kaélin, thèse en cours).

A.3. DESCRIPTION DE LA SEQUENCE LITHOSTRATIGRAPHIQUE

Nous nous sommes basés sur trois coupes, permettant de reconstituer une colonne valable à l'échelle du secteur étudié. L'une est située au sud du Pla de Mounégou, et permet de voir la base de la série (quartzites rubanés), l'autre, du col de Paillères au col des Trabesses permet d'observer les conglomérats et les "barégiennes"; une autre dans la montagne de Gargaillet et au nord du pic de Pourrassa, permet d'observer la partie supérieure de la série.

Nous allons détailler successivement les différents niveaux représentés sur la figure n° 1

1) Quartzites finement lités blanc et noir

Ce niveau affleure bien au sud du Pla de Mounégou et surmonte la série schisto gréseuse du Tarbesou, attribué à l'Ordovicien, qui recouvre elle même les gneiss du massif de l'Aston. Il est constitué d'une dizaine de mètres de quartzites assez durs, à patine brune ferrugineuse, tenace. On y observe un litage blanc et noir infracentimétrique, fortement microplissé. Un niveau analogue, dans une position analogue se retrouve plus à l'ouest, au sud du col de Chioula; et dans la série du secteur de la mine de Salau (série rubanée de JL. Kaélin).

2) Schistes

Ces schistes affleurent assez mal, sur le rebord du Pla de Mounégou. Ils sont friables, légèrement gréseux, et assez riches en muscovite.

3) Calcaires roux

On voit apparaître au-dessus des schistes une passée calcaire dont la partie supérieure est caractérisée par une couleur rousse et un aspect "carié".

4) Calcaire noir en plaquettes

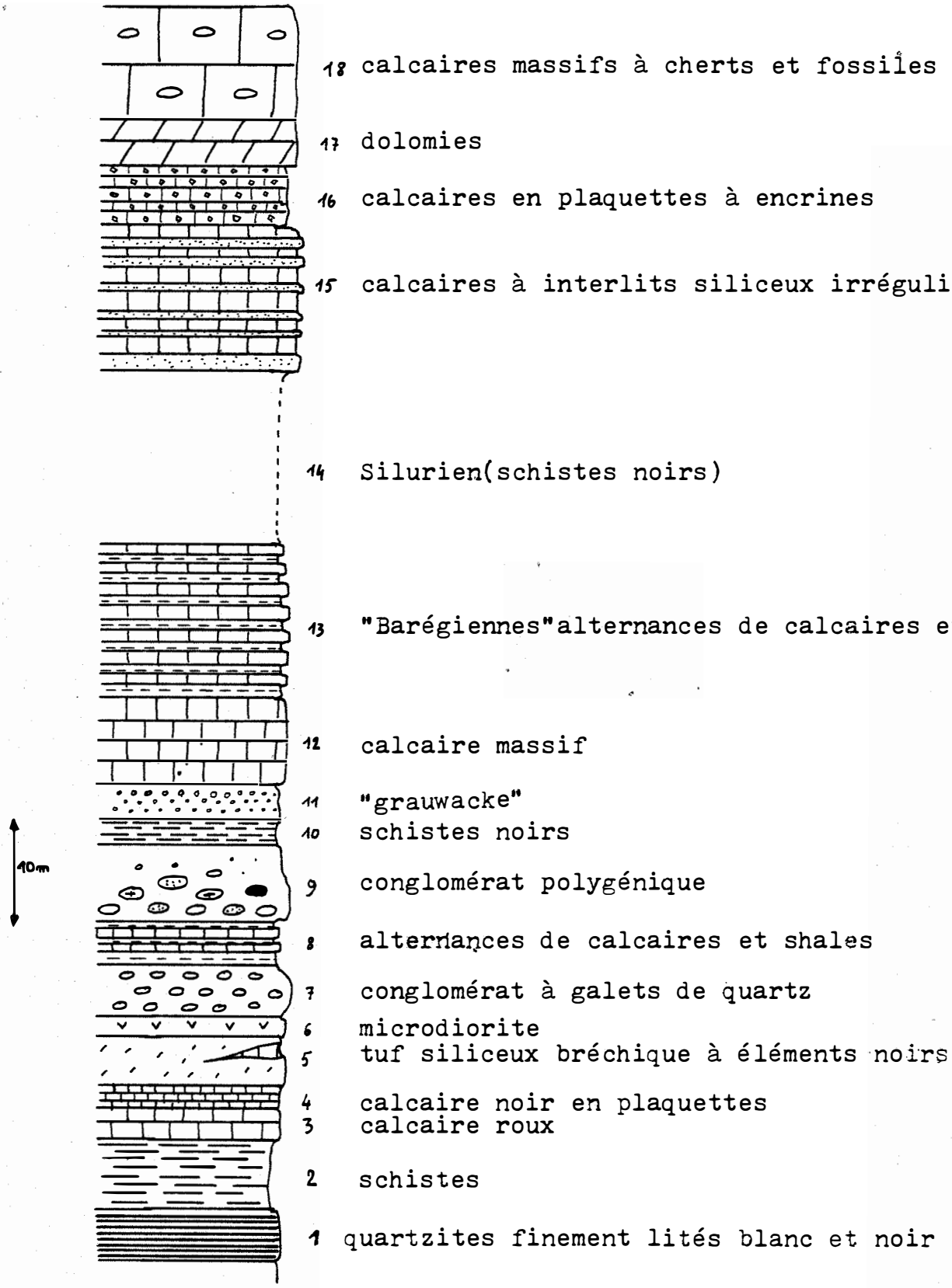


Fig. n° I Colonne stratigraphique de la région du Col de Paillères

5) "Tuf" siliceux bréchique à éléments noirs

Cette roche assez curieuse affleure bien dans la déviation du col de Paillères. Elle est de couleur blanche, contenant des microgéodes de quartz, blanc laiteux, et des passées ou lentilles de niveaux noirs, recoupés par des filonnets de minéraux magnésiens (trémolite et chlorite). Nous nous interrogeons sur la nature de cette roche, qui pourrait être liée à l'activité volcanique qui va se révéler plus haut dans la série.

6) Microdiorite

Cette roche se présente en sills de 1m de puissance associés à quelques filons annexes. Elle est tenace, à grain fin, et de couleur verte à l'affleurement.

7) Conglomérat à galets de quartz

Un premier niveau de conglomérat apparaît. Il contient de nombreux galets de quartz centimétriques ou même, décimétriques. Il est pratiquement monogénique.

8) Alternances de calcaires et shales

Sur quelques mètres on peut observer des alternances de shales et calcaires assez sombres, en lits centimétriques à décimétriques.

9) Conglomérat polygénique

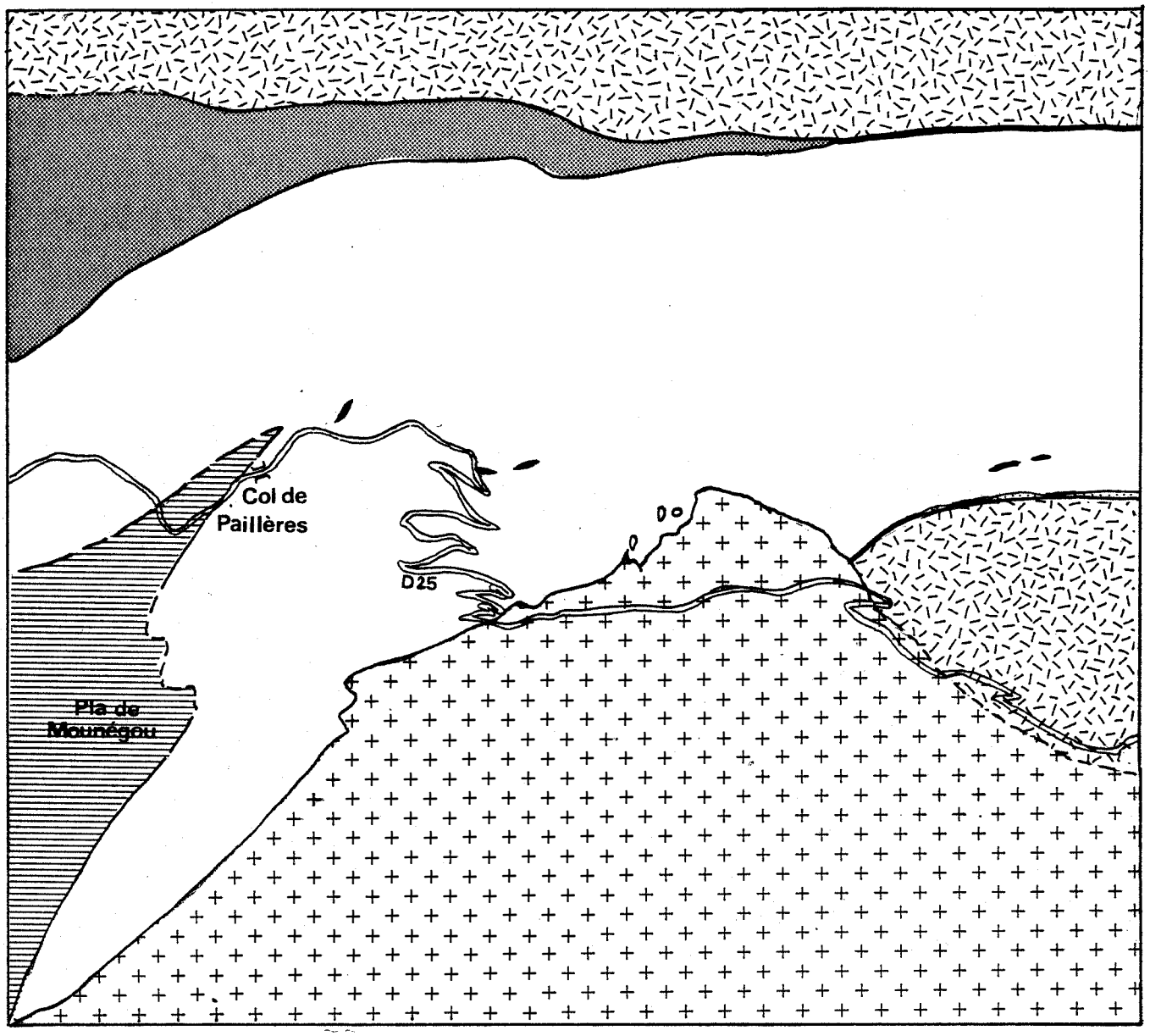
Ce niveau conglomératique est le plus remarquable. A la base, il contient de nombreux galets de quartz, de quartzite blanc, de granite, de gneiss, et quelques fragments de schistes noirs assez quartzeux, riches en matière organique. La matrice devient de plus en plus abondante vers le haut, et contient des feldspaths clastiques, ainsi que de la calcite, qui laisse des cavités après sa disparition lors de l'altération superficielle.

10) Schistes noirs

On a là un mince niveau de schistes noirs, légèrement carbonatés.

11)"Grauwacke"

Cette roche, de couleur beige et de grain assez grossier est riche en clasts de plagioclases. On peut y observer des polarités sédimentaires.



Ordovicien inférieur et moyen
Ordovicien supérieur
Conglomérat
Silurien (schistes noirs)
Dévonien inférieur et moyen
Granite
Filon de quartz blanc

Fig. n° 2 Carte géologique simplifiée du secteur étudié.(L'échelle est le I/25000°.)

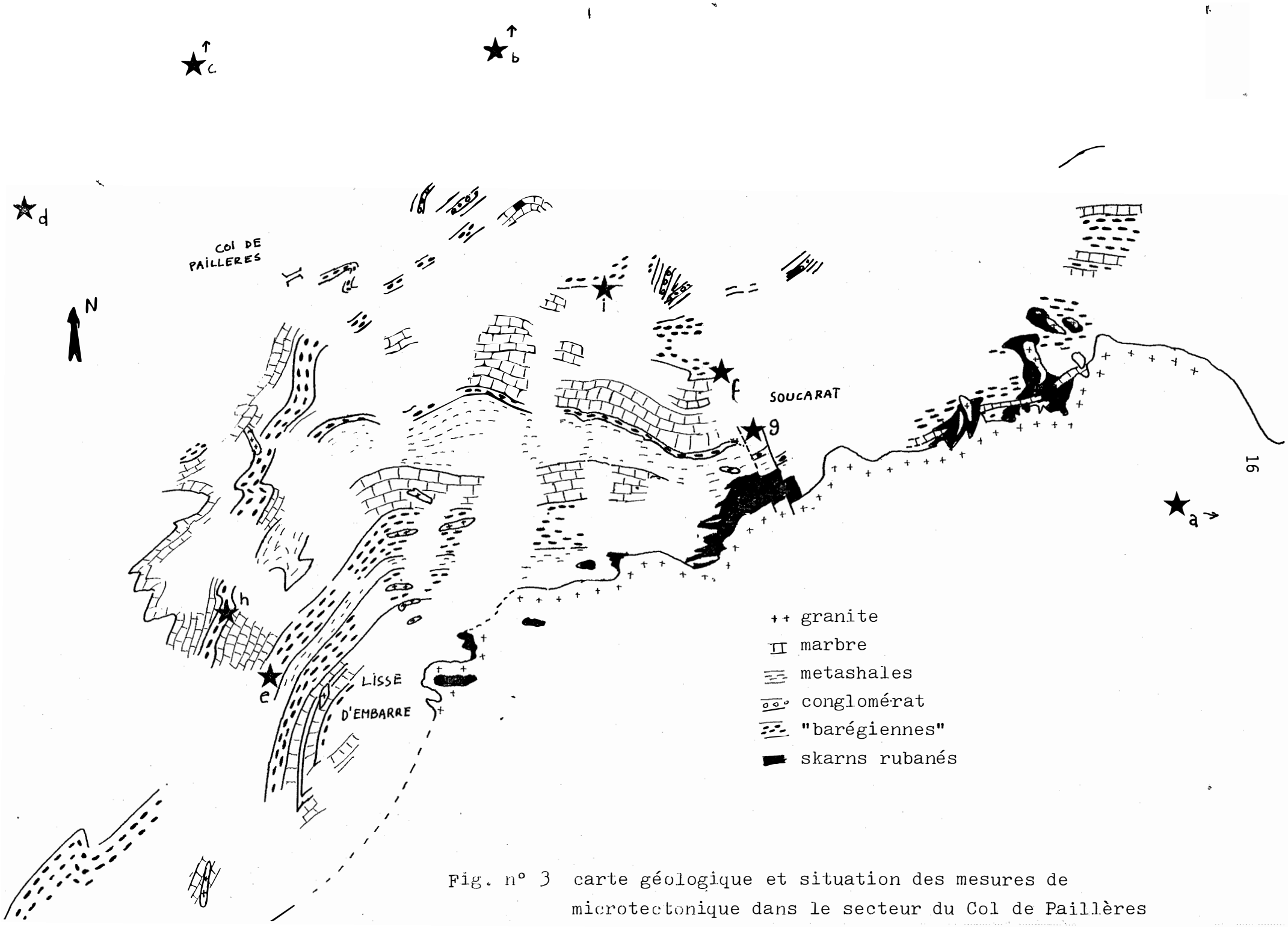


Fig. n° 3 carte géologique et situation des mesures de microtectonique dans le secteur du Col de Paillères

12) Calcaire massif

Ce niveau calcaire est dans l'ensemble massif, bien que l'on puisse parfois y repérer quelques niveaux lités pouvant contenir des encrines.

13) "Barégiennes"

Par analogie avec les alternances de calcaires et shales de Barèges (Pyrénées occidentales) que l'on retrouve fréquemment dans la zone axiale, nous avons appelé ainsi ces roches rubanées caractéristiques. Quand on se rapproche du contact, on voit un certain nombre de modifications affecter ces roches, allant jusqu'à la formation de skarns rubanés. Certains niveaux sont plus franchement carbonatés, mais du fait de la tectonique intense, nous n'avons pas établi de lithostratigraphie précise de ces "Barégiennes", souvent considérablement épaissies par de nombreux replis.

14) Silurien

C'est à ce niveau que se placent les principales incertitudes de notre travail. Le Silurien Ampéliteux, avec à la base des shales bleutés est bien visible à l'ouest du col de Paillères et disparaît à l'Est. On sait que ce système est très capricieux dans les Pyrénées et peut avoir des épaisseurs extrêmement variables. On a cependant rarement pu démontrer si les causes en étaient tectoniques ou paléogéographiques. Nous pensons pour notre part que la première solution est la plus plausible, car nous observons un amincissement caractéristique de ces terrains sur le flanc nord de l'anticlinal du port de Paillères.

15) Calcaires à interlits siliceux

Assez semblables aux "barégiennes", ces niveaux constituent pour nous la base du Dévonien. La différence principale est le caractère plus siliceux des intercalations, se traduisant par une couleur plus claire; d'autre part, les interlits siliceux sont le plus souvent peu épais (1 cm de lit siliceux contre 10 cm de carbonate).

16) Calcaires en plaquettes à encrines

Ces niveaux se retrouvent au sud, sur le flanc sud de la montagne de Gargaillet et au nord du pic de Ginesta. Ce sont des calcaires en plaquettes, ayant un aspect "noduleux". Des taches beiges ponctuent en effet un fond gris clair, souvent riche en débris d'encrines.

17 Dolomies

Ces dolomies assez pures, à grain grossier semblent primaires, car on les retrouve au même niveau plus à l'est, dans le secteur d'Escouloubre, et ce de manière très continue.

18) Calcaires massifs à cherts et fossiles silicifiés

Ces calcaires ont été décrits par Cavet (1957) dans le secteur d'Escouloubre. Nous les avons retrouvés dans la montagne de Gargaillet, typiques, contenant également des fragments de Favosites silicifiés.

Nous préciserons enfin que certains niveaux, en particulier les niveaux conglomérats ne sont pas continus, et forment un chapelet irrégulier, mais où l'on retrouve la même succession stratigraphique.

A.4. CORRELATIONS ET ESSAIS DE DATATION

Quelques critères, malheureusement non fondés sur la paléontologie, nous permettent d'attribuer les niveaux 1 à 13 à l'ordovicien supérieur.

- cette formation vient en contact sur la formation bien caractéristique des séries flyschoïdes de l'ordovicien inférieur et moyen.
- elle présente des niveaux conglomératiques bien différents de ceux qui existent dans le Culm, par l'absence de galets carbonatés, la proposition plus importante de matrice et l'absence d'une série turbiditique associée.
- on voit la trace d'un épisode volcanogénique (tufs, microdiorite,"grauwackes clasts de feldspaths) déjà remarqué dans le sommet de l'Ordovicien (Cavet, 1957).

Cette partie de notre série se corrèle assez étroitement avec la série sédimentaire du secteur de Salau, revue récemment par JL. Kaélin (thèse en cours).

La partie supérieure (niveaux 15 à 18) est attribuable sans trop d'ambiguité au Dévonien inférieur et moyen. Les niveaux à fossiles siliceux sont suffisamment significatifs.

Nous verrons (chap.I A) que les analyses chimiques de la partie inférieure de la série sont à rapprocher étroitement d'autres analyses effectuées par M. Fonteilles (1976), sur une série attribuée sans doute possible à l'ordovicien supérieur.

B. CADRE STRUCTURAL

Les seules données existant sur la structure de l'encaissant du granite de Quérigut sont les thèses de Laffont (1971) pour la partie Est et, Aparicio (1975) pour l'ensemble du massif. Cependant, l'optique de ces études est plutôt une histoire locale de la déformation, alors que nous nous sommes plutôt intéressés à l'aspect géométrique des éléments structuraux et de leurs interférences. Les questions clefs sont les relations ente les phases tectoniques et la mise en place du granite.

Nous avons étudié et cartographié en détail le secteur du col de Paillères, situé dans le coin NW du massif. Ce secteur nous semblait de premier abord favorable, la direction du contact s'infléchit par rapport aux structures majeures, permettant donc de mieux distinguer les effets éventuels du granite sur ces structures.

B.1. PRINCIPE DE LA METHODE

Nous avons mené de front une cartographie du secteur et une étude microtectonique consistant en une mesure des éléments structuraux principaux, puis un report sur diagramme de Schmidt (Hémisphère inférieur) pour mieux comprendre les relations géométriques et les superpositions de phases. L'hypothèse du cylindrisme des plis s'est confirmée au cours de l'établissement des différents diagrammes.

B.2. DESCRIPTION ET INDIVIDUALISATION DES PHASES TECTONIQUES

Dans le secteur étudié, nous avons reconnu six phases tectoniques. Nous allons les présenter successivement à l'aide de diagramme réalisés en différents affleurements que nous localisons sur une carte (fig.n°2,3).

B.21. Phases précoces

Elles sont au nombre de trois.

La phase 1 est marquée par des plis moyennement ouverts, décamétriques. Ils sont recoupés par une schistosité 2, que l'on pensait au départ de l'étude plan axial, mais qui se dispose en dehors du grand cercle. Le plan axial du pli est néanmoins voisin de S_2, un peu moins penté (fig.n° 5). Ce diagramme a été construit dans la partie S Est de la région étudiée.

Plus au nord, dans des niveaux carbonatés famenniens , on remarque des plis décamétriques recoupés par deux schistosités, assez difficiles à distinguer par des critères objectifs. On y distingue une schistosité , ainsi que la stratification disposées sur des grands cercles, dont l'intersection est une autre schistosité (fig. n° 6). On peut encore y voir les phases 1 et 2.

La phase 3 est surtout intense à l'Ouest de la région étudiée (en moyenne 45S60) (fig.n° 7). Les axes sont dispersés par des plissements antérieurs On peut la voir reprendre la phase 2, à la limite des deux zones d'influence prépondérante de ces deux phases (fig. 8). Dans les alternances calcaire/shales, elle constitue de beaux plis à tendance isoclinale avec une schistosité peu palpable, surtout près du granite. Par contre, dans les schistes siluriens, elle donne lieu à une schistosité fine et prononcée.

B.22. Phases tardives

Ces phases sont aschisteuses et les plis correspondants sont des plis en chaises.

Le diagramme de la figure n° 5 nous montre un pli de phase 4, dont les axes sont presque horizontaux. Ces plis peuvent reprendre la schistosité 2 (diagramme de la figure n° 5) ou la schistosité 3 (figure 8). Ils sont généralement décimétriques de plan axial 70 S45, à vergence Sud.

Deux autres phases plus tardives ,une phase 5, de plan axial environ 70 ou 60 N 40, reprend la phase 3 (figure n° 11) donnant des plis métriques à vergence N.

Une phase 6, que nous ne pouvons pas caler exactement par rapport aux précédentes donne des plis en chaise métriques ou décimétriques (fig. 12 et 13) et disperse la phase 3 (fig 10)

PROJECTION STEREOGRAPHIQUE ET SYMBOLES UTILISES

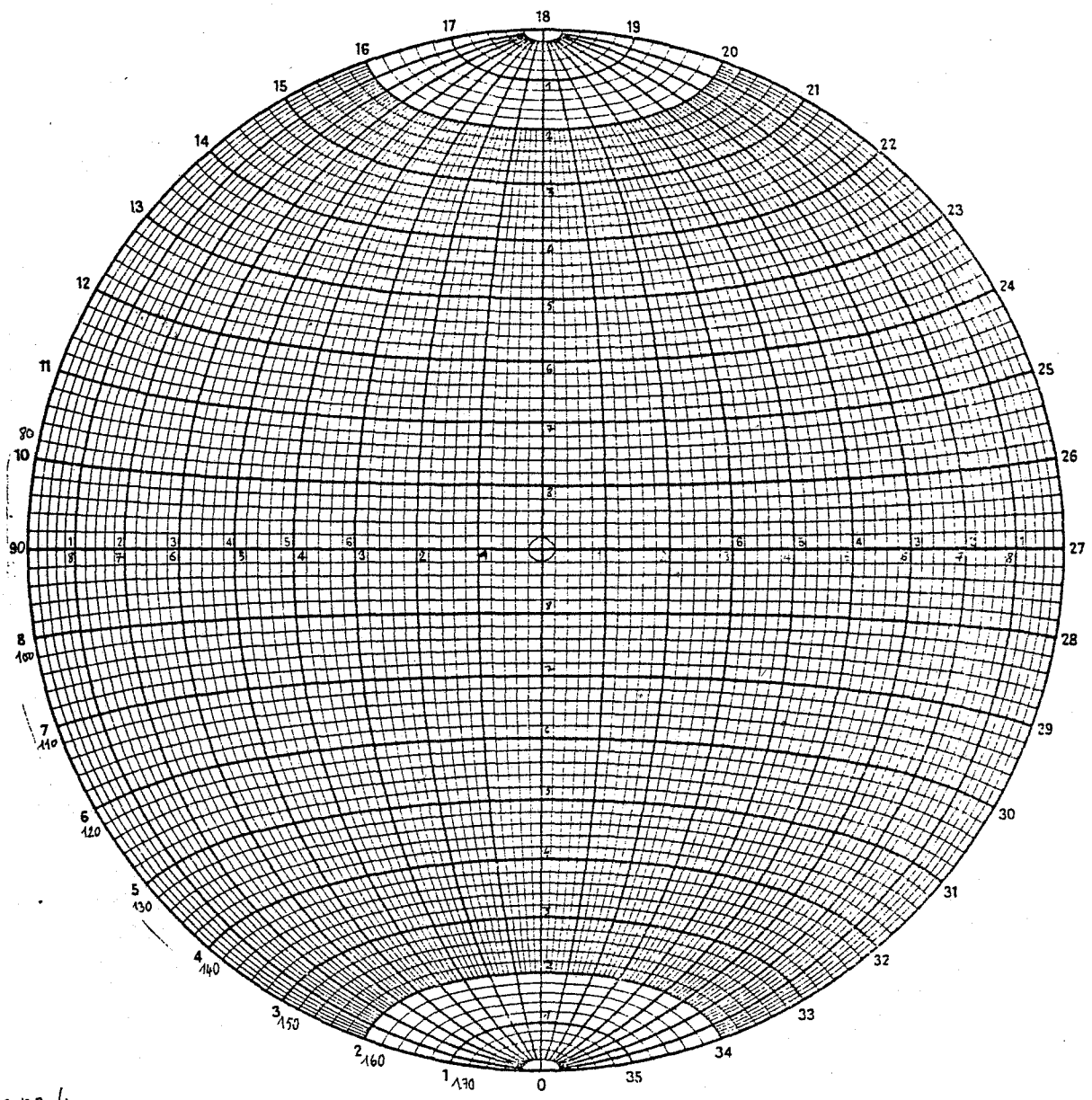


fig n° 4

——— plis effectivements mesurés

– – – – – dispersions supposées

○ stratification S_0

⊙ phase I

● phase 2

▼ phase 3

▽ phase 4

□ phase 5

✡ phase 6

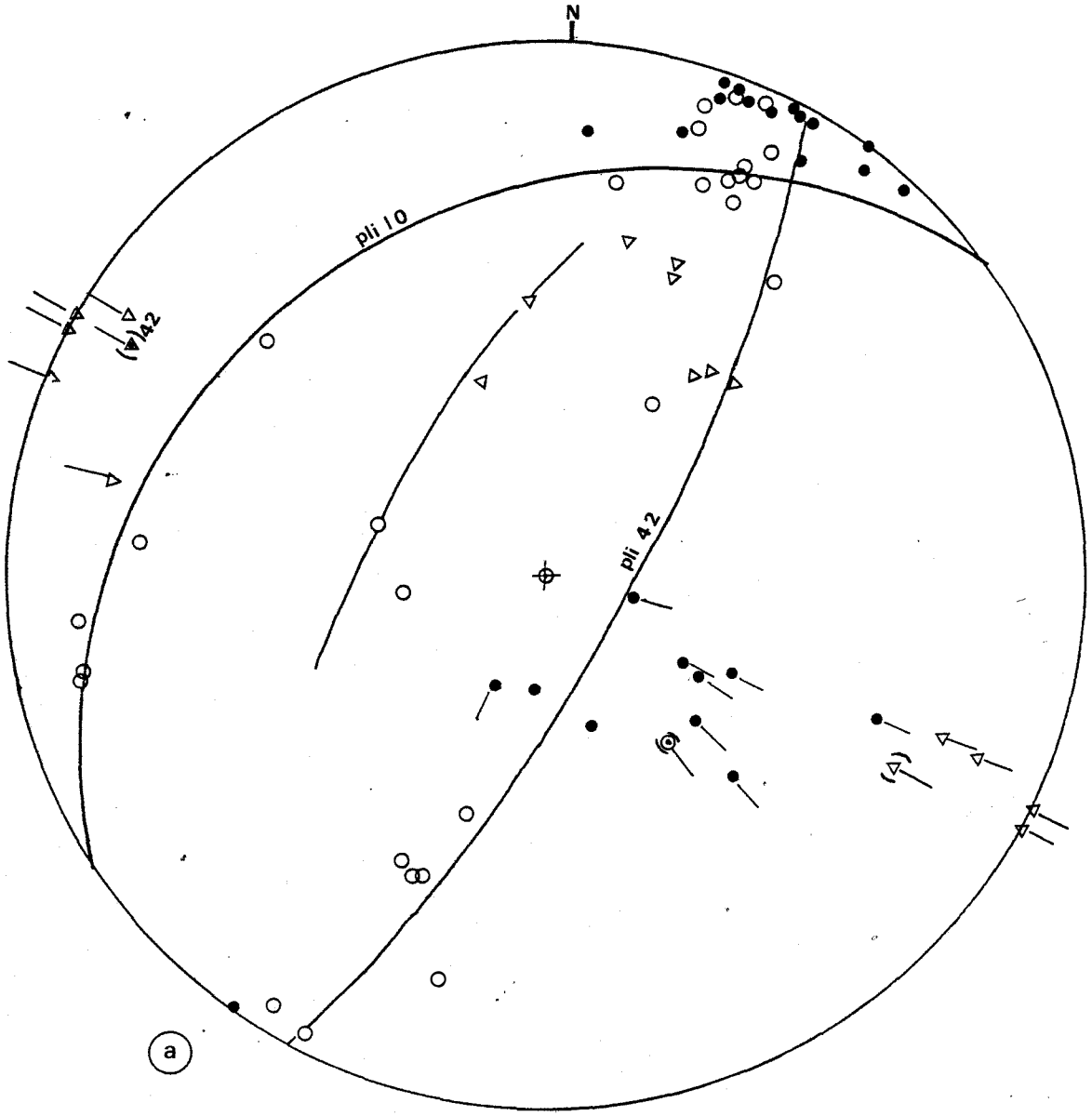


fig n°5 alternances calcaire shales métamorphiques, D 25, p.c. I377

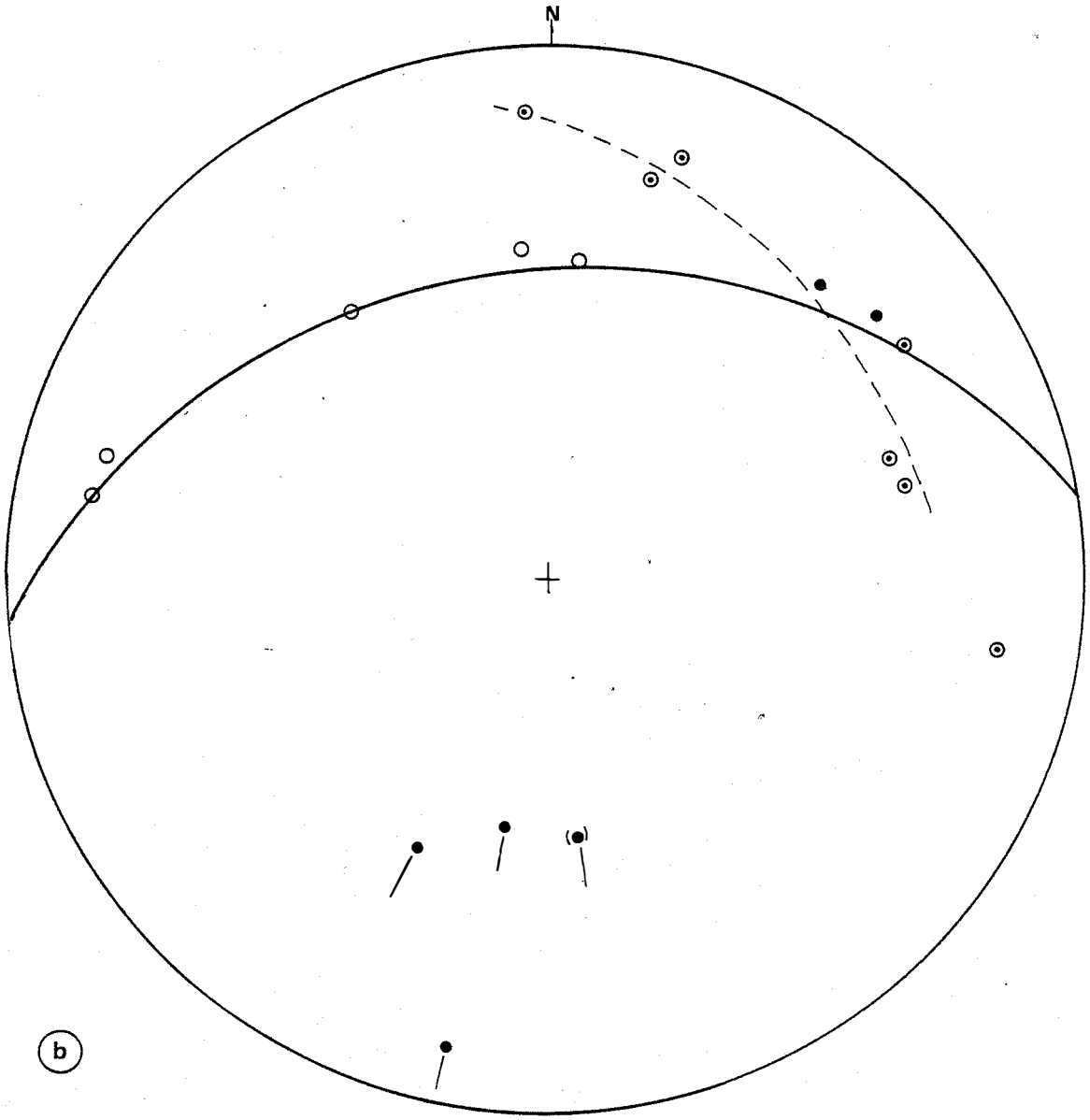


fig. no 6 Griottes famenniennes, SW du Roc de Naude

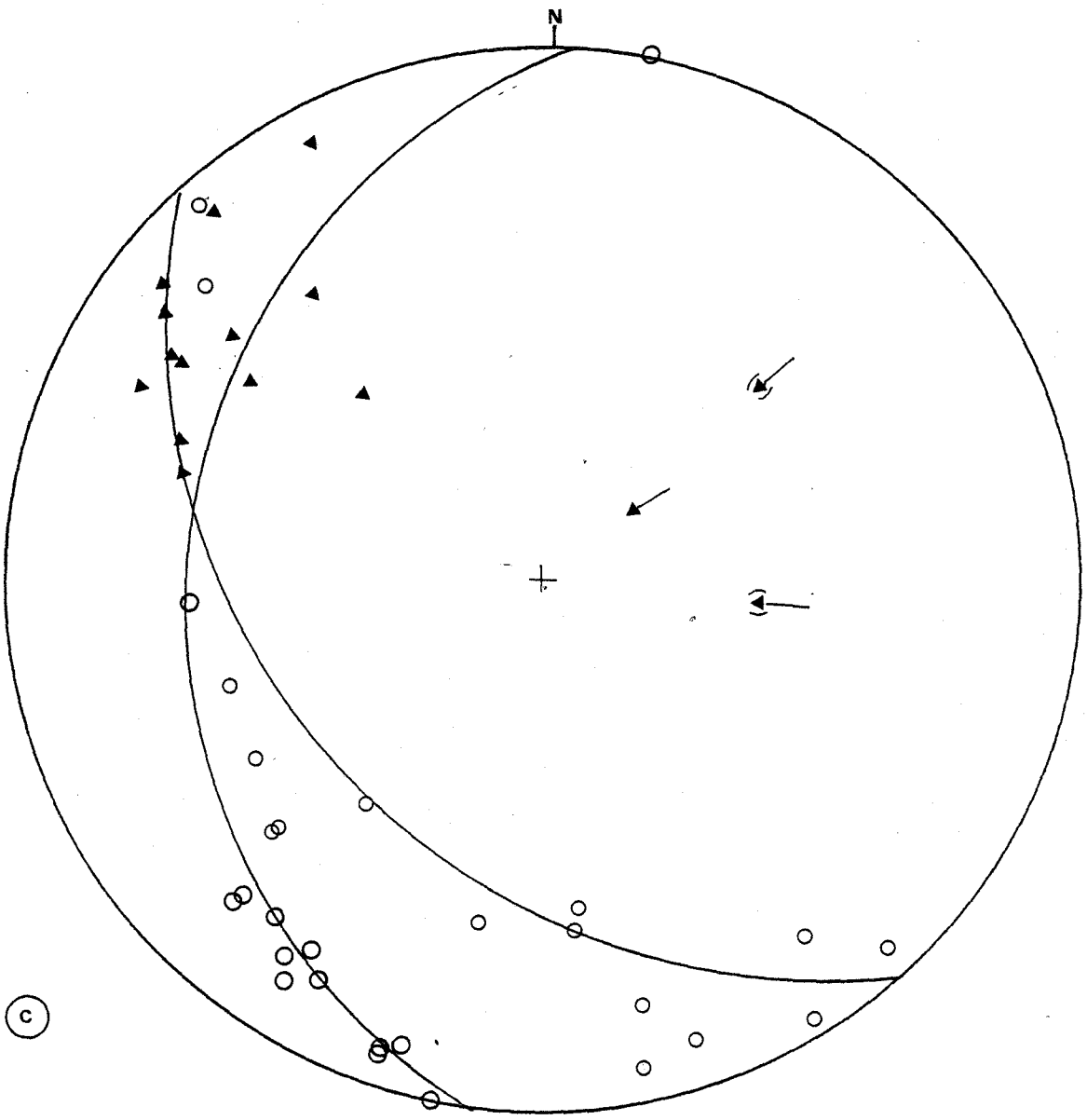


fig.n°7 alternances marno-calcaires du Dévonien inf. Bois de Tibiac

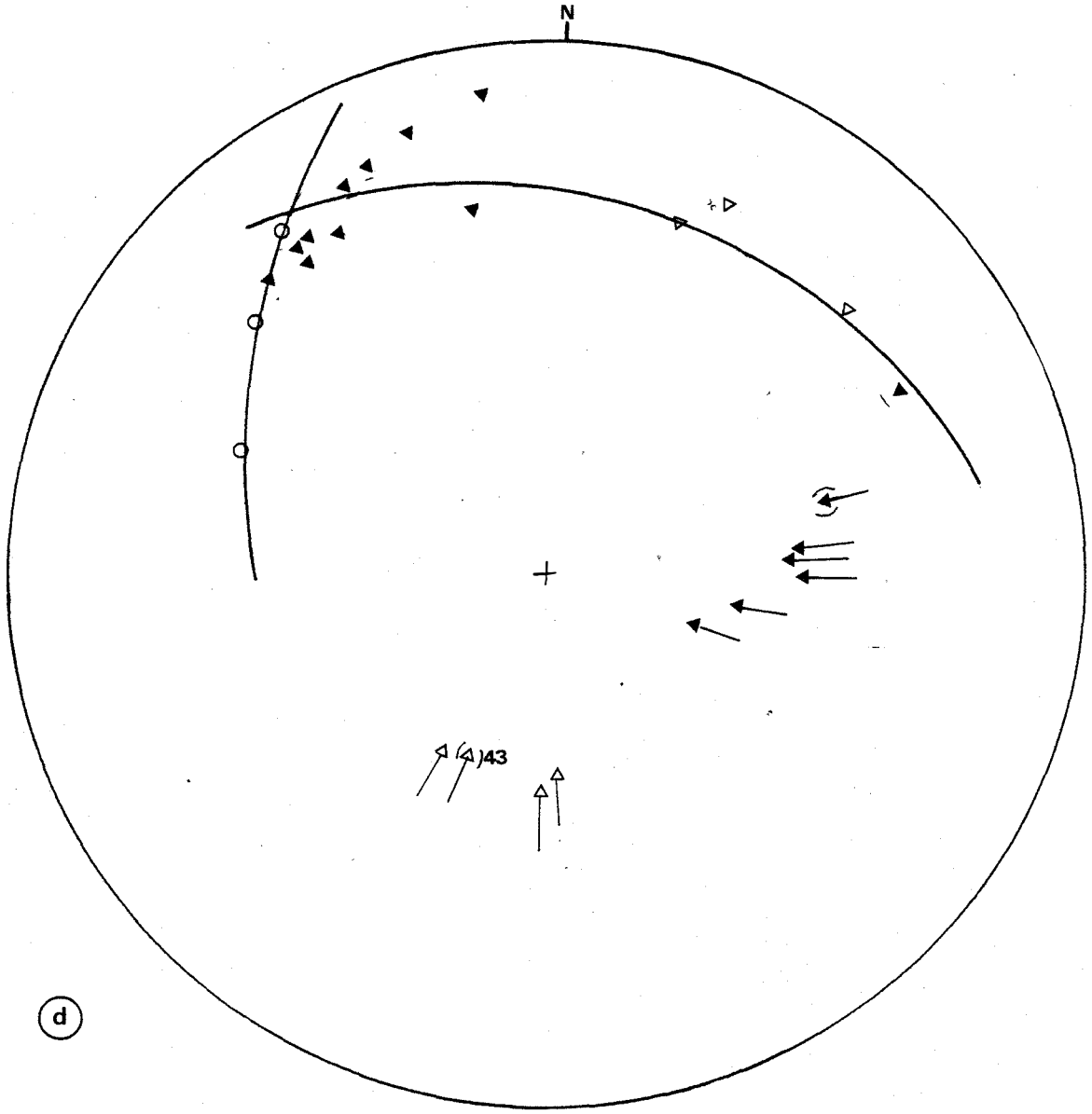


fig. 8 schistes noirs gothlandiens, Jasse de Font Nère

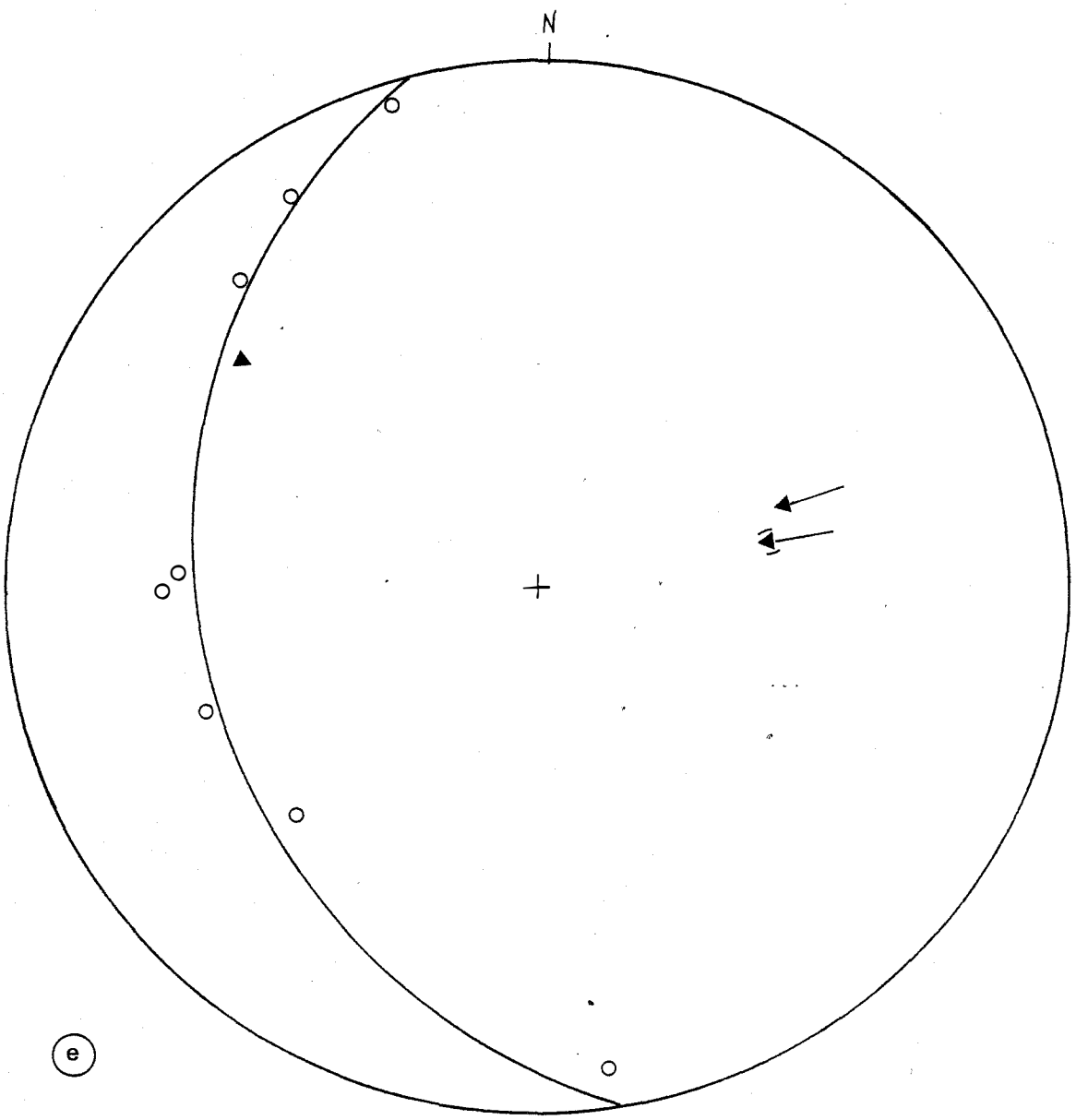


Fig no 9 plis serrés métriques dans les alternances marbre-shale du sommet de la Lisse d'Embarre.

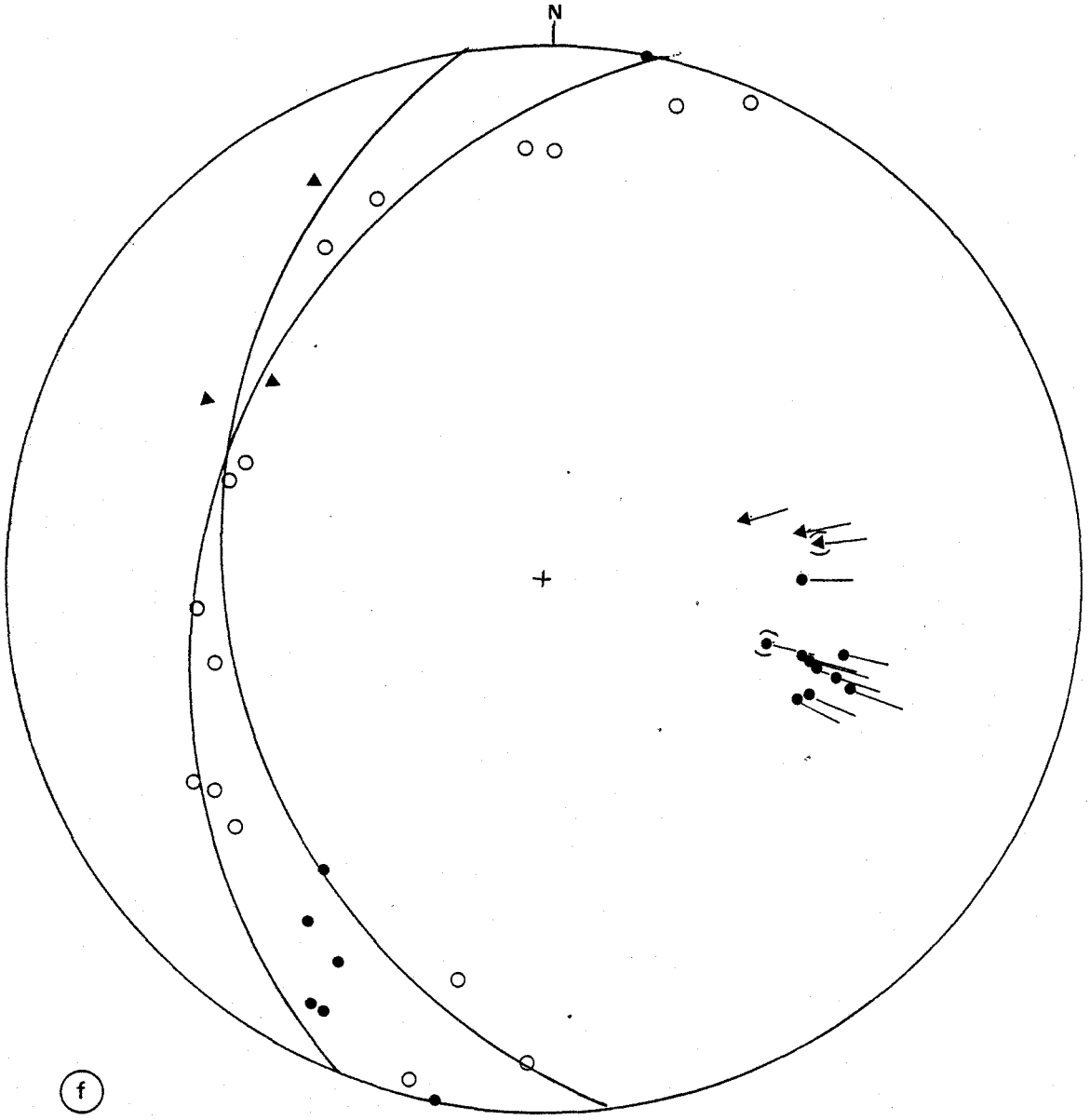


Fig no 10 alternances marbres shales ,épingle p.c. I84I sur la D25

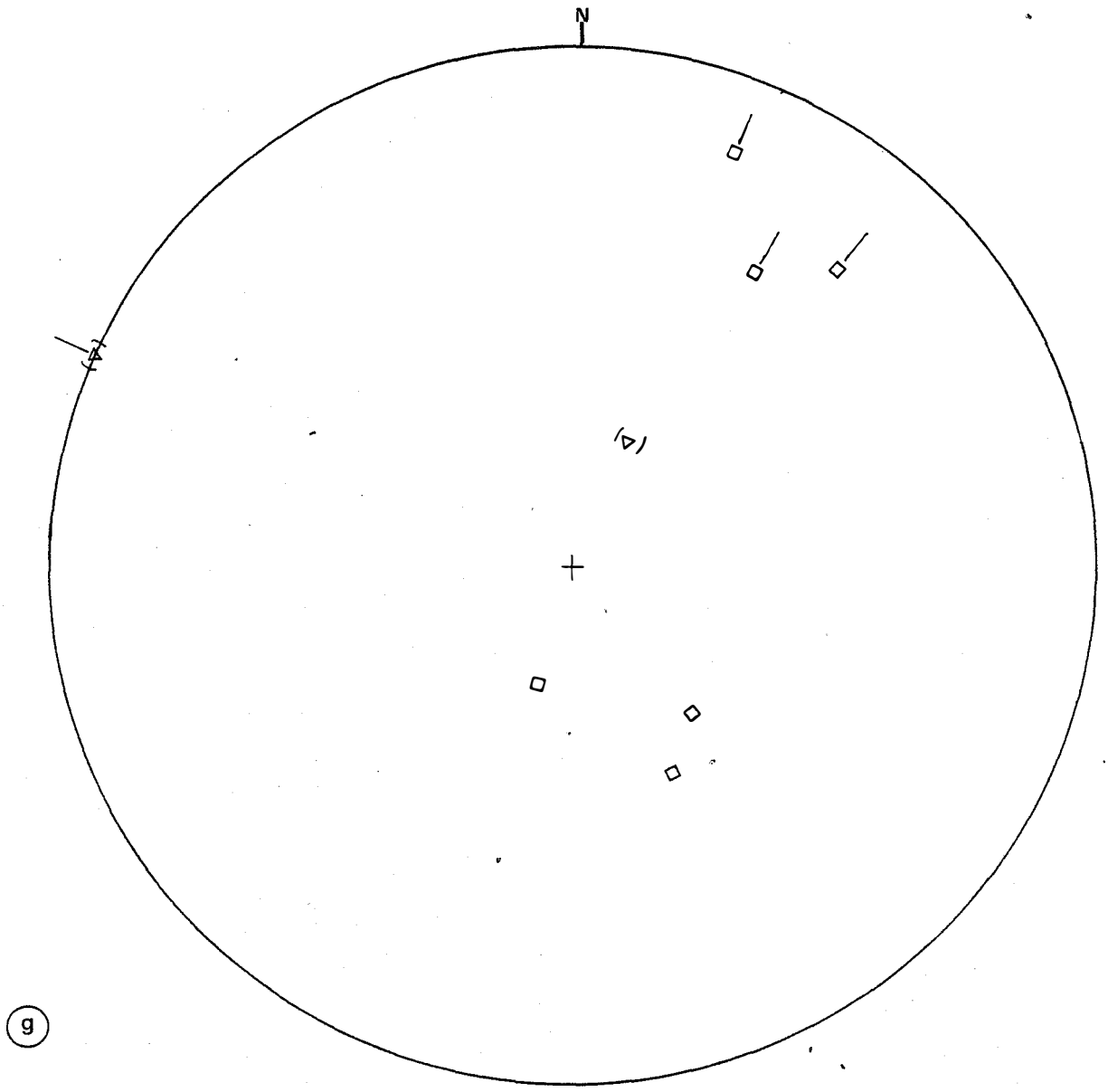


fig no 11 alternances marbre shale dans le versant de Soucarat

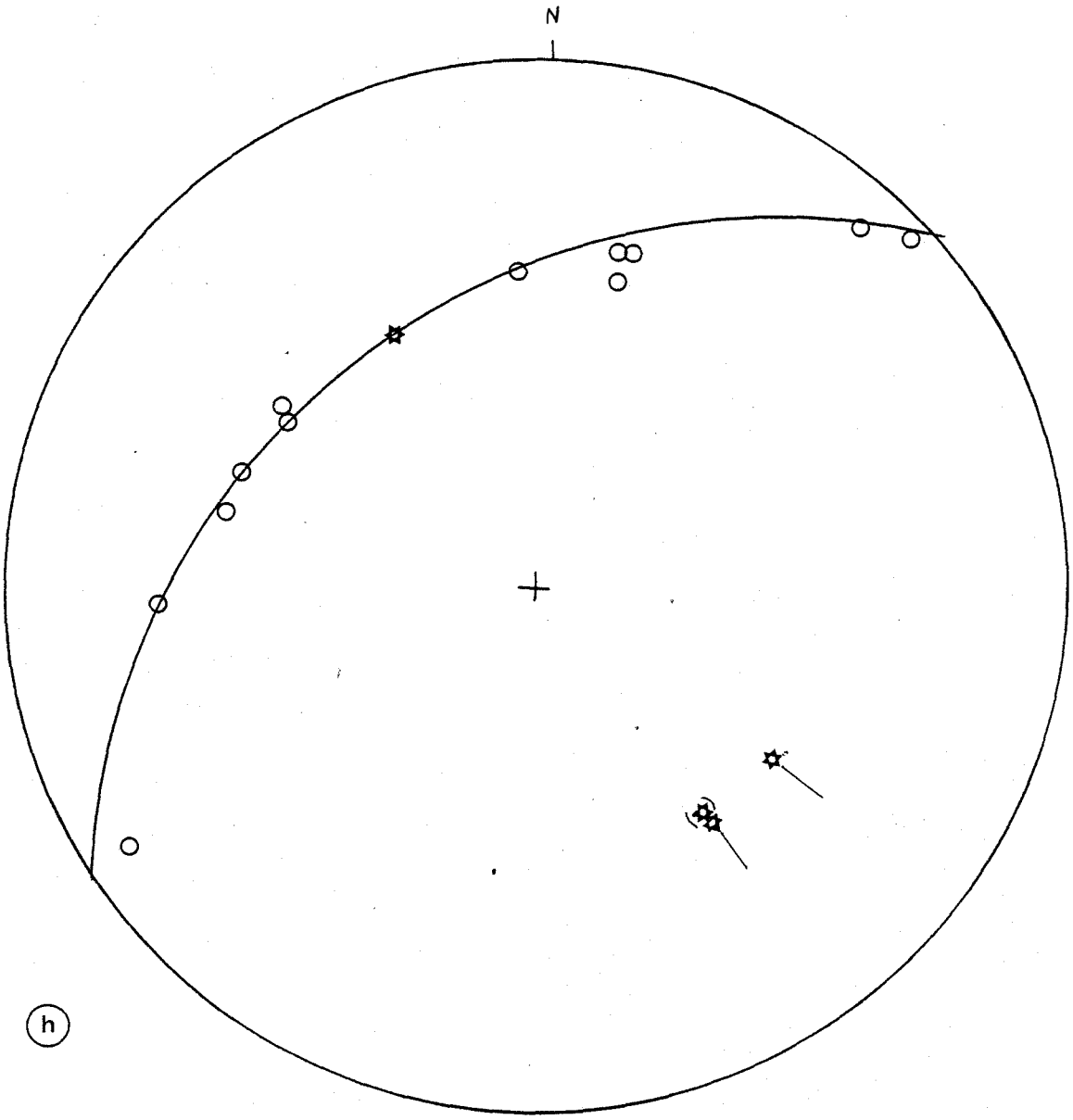


fig n°12 alternances marbres shales, ubac des Clotes

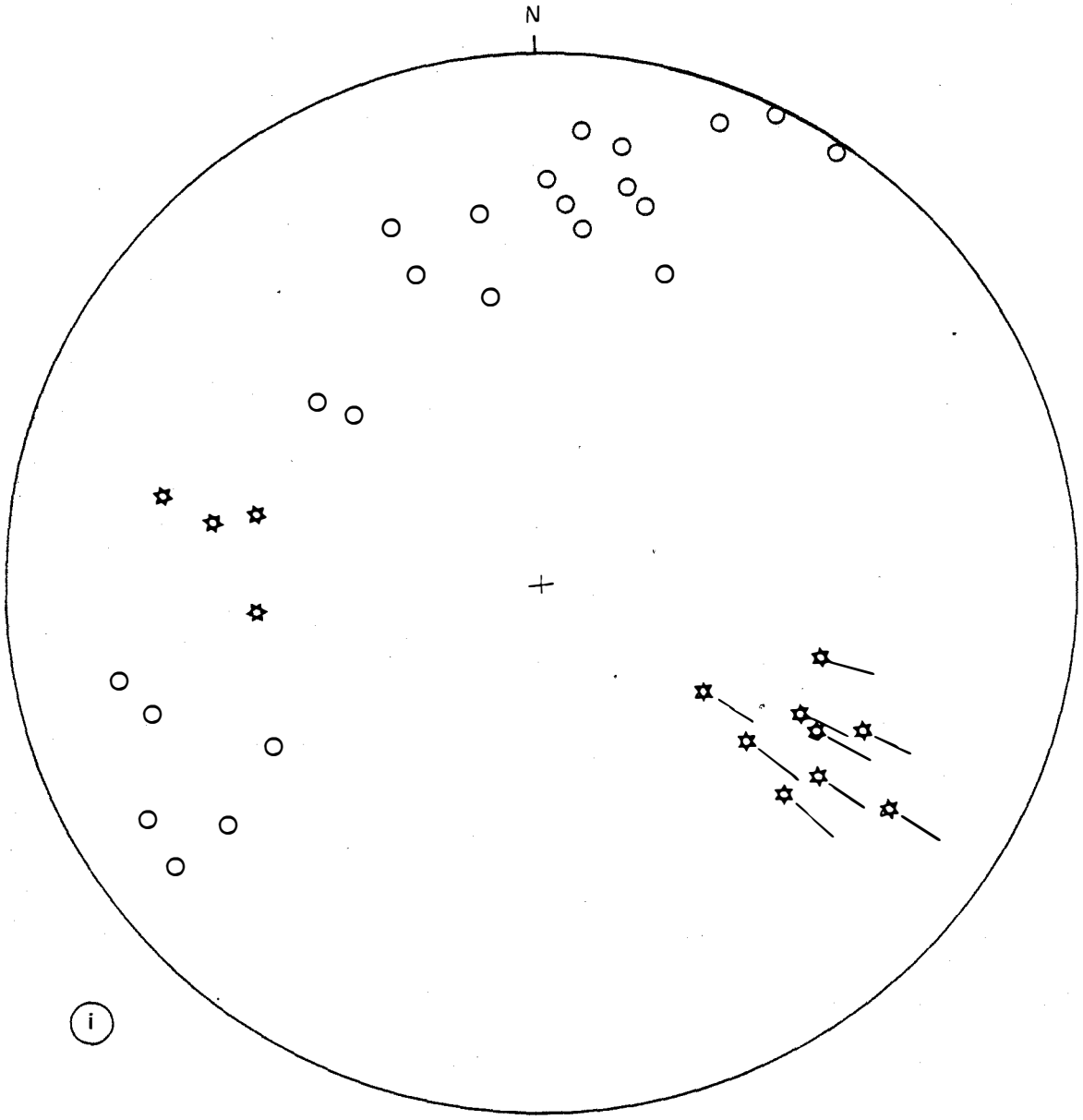


fig n°13 cornéennes pélitiques, D 25, cote I890

B.3. RELATION ENTRE LES PHASES TECTONIQUES ET LA MISE EN PLACE DU GRANITE

Nos observations et celles de M. Aparicio coïncident assez peu, tout au moins en ce qui concerne le secteur étudié. Le nombre de phases la caractérisation d'une phase, ainsi que la façon d'envisager les superpositions ne sont pas les mêmes; et il nous est pratiquement impossible d'effectuer des corrélations.

Nous pouvons d'ores et déjà affirmer que les phases S_2 et S_3 ne sont pas influencées mécaniquement par la montée du granite, et lui sont antérieures. A l'échelle du secteur étudié, nous n'avons observé aucune schistosité "moulant" le contact, et nous avons plutôt vu des schistosités conservées dans certaines enclaves sédimentaires incorporées dans le granite.

Les phases 2 et 3 sont bien distinctes et ne sont pas dues à une réorientation d'une même phase par l'intrusion du granite; elles sont d'extension régionale, se faisant sentir à quelques kilomètres du contact.

L'intrusion du granite se situerait donc après la phase 3.

Nos conclusions ne s'appliquent qu'au secteur étudié, et une analyse du pourtour du massif, bien que souhaitable, constitue un travail trop important pour faire l'objet d'un simple chapitre d'une thèse de 3ème cycle.

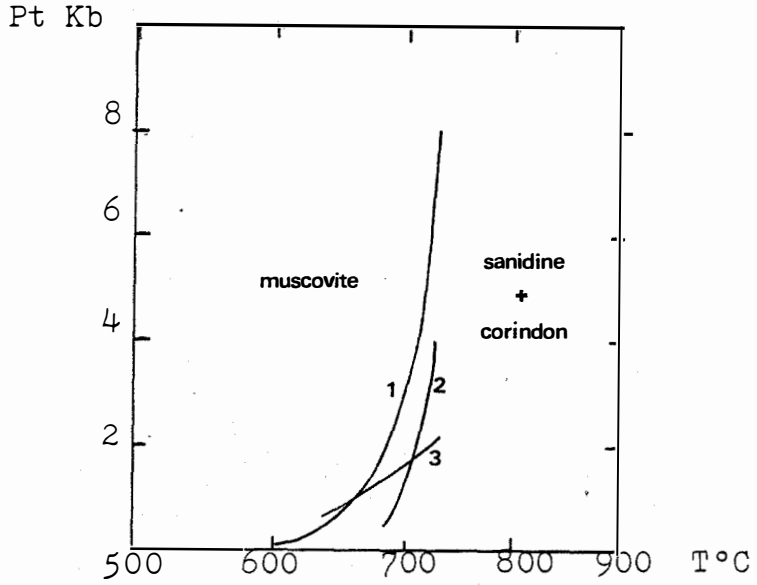
C. EVALUATION DES CONDITIONS DU METAMORPHISME DE CONTACT

C.1. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

En ce qui concerne le métamorphisme, deux conceptions s'affrontent. L'une (Leterrier, 1972) fait intervenir dans les micaschistes des enclaves du contact Sud un métamorphisme régional à biotite almandin puis à andalousite, andalousite/cordiérite ou cordiérite, suivi d'un métamorphisme de contact, avec apparition de sillimanite, destabilisation de l'almandin et la cordièrite. L'autre (Autran et Al, 1970) fait intervenir un épisode de métamorphisme de contact au sein de schistes épizonaux, les minéraux observés étant d'apparition contemporain du granite.

C.2. STABILITE DU CORINDON

Dans la partie N du contact, ce ne sont pas des silicates d'alumine qui apparaissent, mais du corindon (voir chap.2,A). On en voit fréquemment dans les niveaux pélitiques interstratifiés avec les marbres, en voie de rétromorphose en margarite et muscovite. Ces pélites sont extrêmement alumineuses (plus de 30% poids d'Al_2O_3) et le quartz n'y apparaît pas. L'apparition du corindon est



I:B. Velde,I963
2:Crowley & Roy,I964
3:Yoder & Eugster,I955

Fig. n° 14 Courbes de stabilité de la muscovite à haute température en l'absence de quartz.

peut être liée ici à la sous saturation en quartz et à la sursaturation en alumine. Par contre, dans d'autres endroits des Pyrénées Orientales, le corindon a été trouvé dans des roches à excès de silice, en reliques blindées dans des silicates d'alumine (Autran et Al, 1970). Dans ce cas, ces auteurs expliquaient sa présence par une nucléation hors d'équilibre, provoqué par une montée rapide du granite. Dans nos cornéennes, la paragénèse typomorphe est la suivante :

corindon/feldspath K/biotite

la stabilité de l'assemblage corindon/sanidine a été étudiée par plusieurs auteurs (fig.n° 14). Pour des pressions d'un à deux kilobars, la température minimale de cet assemblage est donc d'environ 650°C, car, en l'absence de quartz, nous ne pouvons pas invoquer une nucléation hors d'équilibre.

La rétromorphose en margarite est peut être contemporaine de la phase de skarnification, correspondant à des fluides chargés en Ca^{++}. On sait, d'après Chatterjee,1976, que la destabilisation du corindon par la réaction

$$\text{anorthite} + \text{corindon} + H_2O \rightleftharpoons \text{margarite}$$

se produit en dessous de 500° pour des pressions de H_2O de 1 à 2 kb.

C.3. CONDITIONS THERMODYNAMIQUES DANS LES ENCLAVES DE LA PARTIE SUD

Nous avons analysé les minéraux d'une cornéenne situé dans la grande enclave du Roc Mary. La paragénèse est la suivante :

- grenat
- biotite
- feldspath potassique
- quartz
- tourmaline

il s'agit donc d'une roche trop peu alumineuse pour qu'apparaissent des silicates d'alumine ou à plus forte raison du corindon.

Nous avons analysé le grenat et la biotite, en vue d'appliquer les thermomètres déduits du partage du Fe et du Mg entre ces deux minéraux.

Trois sortes de biotites ont été analysées :

- des biotites de petites tailles, dispersées dans la roche (83',90',1")
- des biotites incluses dans les grenats (86')
- des biotites de rétromorphose du grenat (91', 92')

le grenat lui, a été analysé en plusieurs points, pour évaluer le zoning, toujours possible (85', 87', 88', 89') nous avons utilisé pour notre calcul la moyenne des 3 analyses du premier groupe de biotites, et la moyenne des 4 analyses de grenat.

Le thermomètre de Ferry et Spear (1978) est exprimé par la relation suivante :

$$0 = 12\ 454 - 4{,}662T_k + 0{,}057P_{bars} + 3RT\ Ln\ \frac{(Mg/Fe)grenat}{(Mg/Fe)biotite}$$

pour des grenats dont le rapport (Ca+Mn) (Ca+Mn+Fe+Mg) est inférieur à 0,2 et pour des biotites dont le rapport $(Al^{VI}+Ti)/(Al^{VI}+Ti+Fe+Mg)$ est inférieur à 0,15, nos minéraux suivent ces conditions, et on obtient la condition d'équilibre suivante :

$$12{,}197T = 12454 + 0{,}057P$$

soit pour

$$P = 1kb,\quad T = 1026k \text{ ou } 753°C$$

$$P = 2kb\quad T = 1030k \text{ ou } 757°C$$

les incertitudes propres au thermomètre et aux mesures peuvent être évaluées à ± 50°C, mais il est difficile de vérifier si l'équilibre a été effectivement atteint. Faute de temps, nous n'avons pas pu effectuer de transversale sur l'ensemble du contact, et une évolution de températures aurait été plus significative qu'une mesure isolée.°

C.4. CONDITIONS IMPOSEES PAR L'ETUDE DES SKARNS

Le chapitre I aborde les conditions thermodynamiques régnant lors de la formation des inclusions fluides, et délivre des températures légèrement inférieures. L'étude des inclusions fluides par contre (chap.IV) permet d'arriver à des températures supérieures à 700°C (enclaves de Boutadiol, skarns de la zone externe).

C.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES CONTEXTES ET CONCLUSION

Le métamorphisme de contact du complexe de Quérigut se caractérise par rapport à celui de Salau (Soler, 1977) par des températures plus élevées, mais faute d'une étude plus approfondie, nous ne pouvons pas réellement prendre part dans la controverse exposée en C_1, tout au moins en ce qui concerne le contact sud. Pour le contact nord, il n'existe aucune trace d'un métamorphisme régional important. Par contre, dans les séries ordoviciennes occidentales, couverture du socle gneissique de l'Aston, qui s'avance en coin dans le sud ouest du massif, les deux métamorphismes se superposent. Mais nous ne pensons pas, comme le fait Leterrier, que cette superposition s'étend à l'ensemble du massif, ni qu'il y ait un quelconque "effet de socle" autour du granite.

°On peut noter également les fortes teneurs en TiO_2 des biotites (2,I9 à 3,9I %) allant dans le sens de températures élevées.

CHAPITRE I

ÉTUDE PÉTROGRAPHIQUE DES PRINCIPAUX SKARNS

A. SECTEUR DU COL DE PAILLERES

Il nous avait paru intéressant d'étudier, dans ce secteur un ensemble de grenatites rubanées, qui affleurent de manière spectaculaire dans une petite carrière, au lieu-dit Soucarat sur la D.25.

Une étude plus approfondie du secteur nous a permis de découvrir des skarns à scheelite, de faible développement, au pied du Pic de la Lisse d'Embarre.

Nous avons donc mené en parallèle l'étude de ces deux skarns, dont l'un seulement est minéralisé, la comparaison en semblant prometteuse.

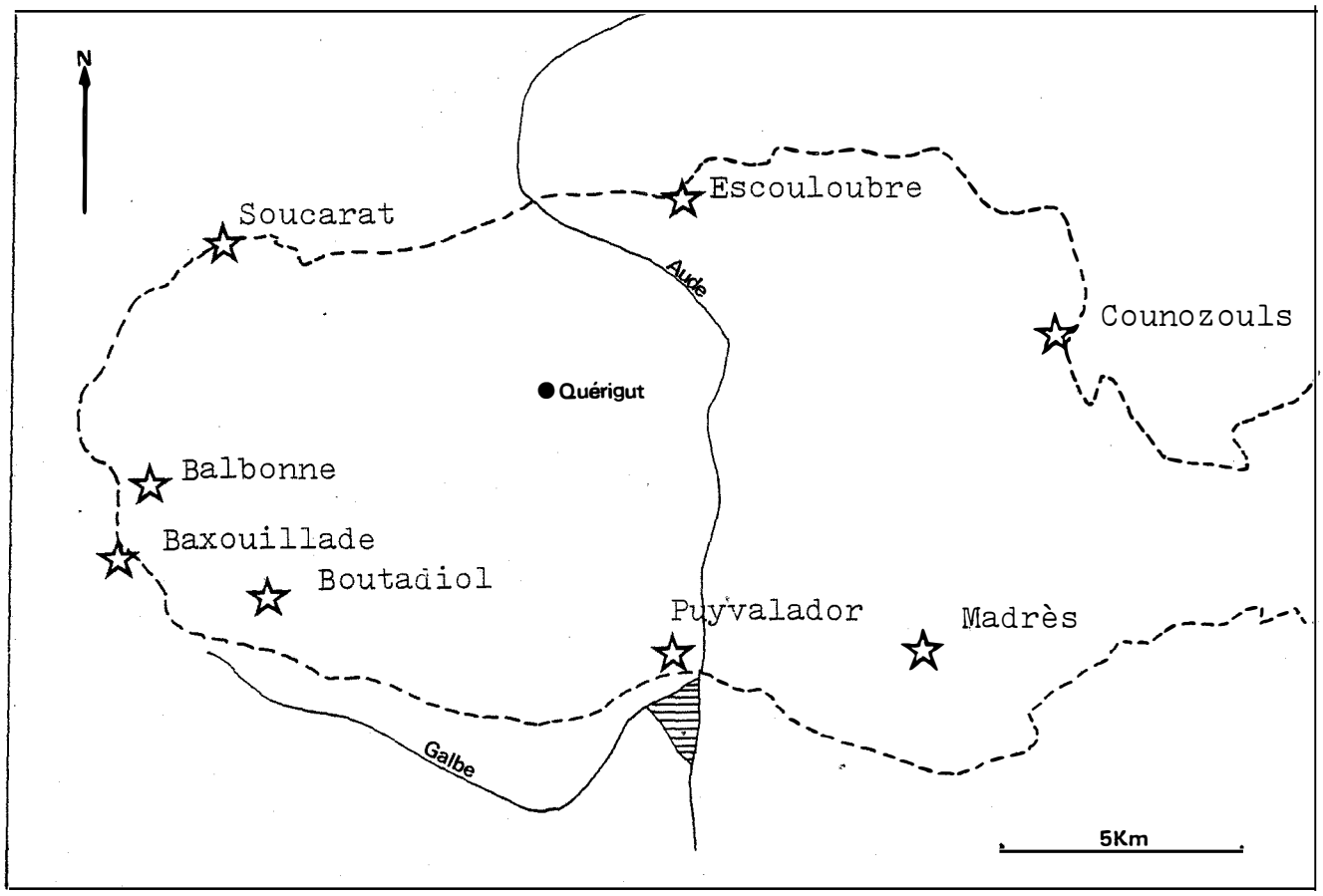
A.1. CADRE GEOLOGIQUE

Les données cartographiques et lithostratigraphiques sont rassemblées dans le premier chapitre.

A.11. Soucarat

Le contact avec la masse principale du granite est proche (20 à 30 m) mais est masqué par des éboulis et des formations morainiques. Par contre, on peut observer des apophyses plurimétriques de granite. L'encaissant est ici une roche rubanée, présentant des alternances et des récurrences à différentes échelles.

On a grossièrement une succession de niveaux de marbres, de cornéennes pélitiques parfois claires, parfois sombres, et de ce que nous appelons skarns rubanés, constitués d'alternances régulières de grenats, de métashales plus ou



---- Limites du massif granitique

Fig. n° 15 Localisation des principaux secteurs étudiés dans ce chapitre.

moins transformés, et de fins lits de marbre.

La coupe de la figure 16 permet de visualiser l'aspect de ces alternances, toujours rigoureusement symétriques.

Nous allons principalement décrire et étudier les skarns rubanés à grenat.

A.12. Lisse d'Embarre (fig. 21)

Les petits skarns affleurent dans une petite falaise situé à l'ouest d'un petit lac asséché en été. La situation par rapport au granite est à peu près la même que précédemment ; cependant, le granite est modifié sur une plus grande distance : des amphiboles, et non plus quelques pyroxènes, apparaissent dans les faciès

Le marbre ici représente une proportion plus importante de l'encaissant, au détriment des cornéennes pélitiques. Les skarns rubanés à grenat existent, mais sont plus diffus que dans le cas précédent.

Le skarn sombre minéralisé apparaît à un contact entre le granite modifié riche en amphibole et des skarns rubanés sur une vingtaine de centimètres de puissance.

A.2. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE ET COMPOSITION DES MINERAUX

A.21. Soucarat

Vus de plus près, les skarns rubanés à grenat de Soucarat s'organisent en zones, disposées de manière quasiment invariable (voir fig. n°17).

L'épaisseur des zones peut varier entre 2 et 30 cm.

Zone 1

Cette zone, parfois absente, apparaît gris sombre à l'oeil nu. Elle peut faire entre 2 et 10 cm d'épaisseur. Le minéral dominant est le microcline, formant un agrégat mosaïque de cristaux de 100 µm de diamètre. On y trouve de la biotite, de la muscovite en paillettes dispersées, quelques oxydes de Fe, Ti (hématite, rutile), et surtout des cristaux subautomorphes de corindon, parfois légèrement bleutés. Ces cristaux de corindons sont altérés et différents minéraux se retrouvent en une auréole concentrique autour des grains attaqués.

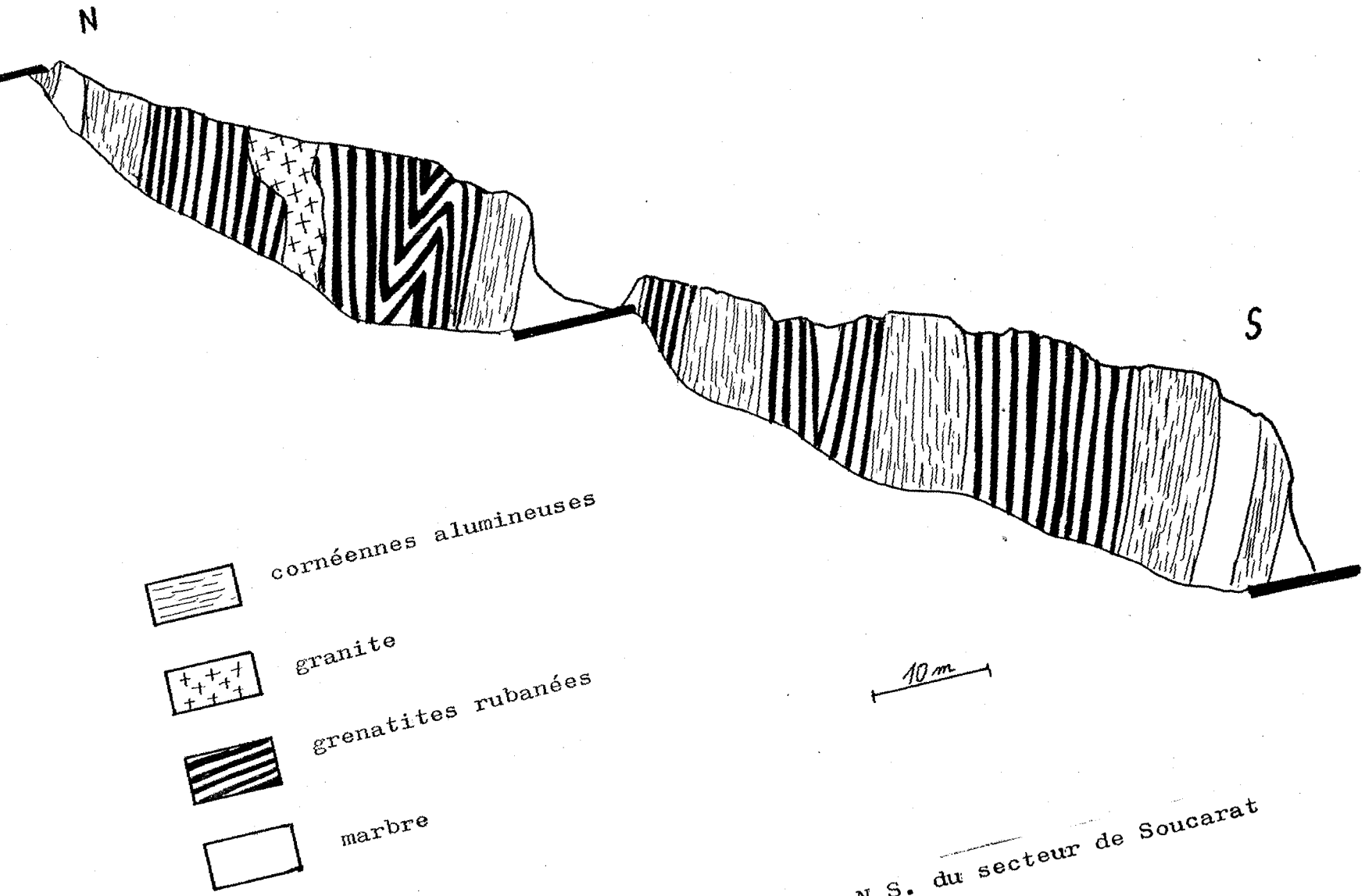


Fig n. 16 Coupe N.S. du secteur de Soucarat

on peut tout d'abord observer une mince couronne de margarite ; puis de la muscovite (ces deux minéraux ont été distingués à la microsonde électronique) puis, apparaissant nettement dans les parties externes de cette zone, de la clinozoïsite (photo n°18 et n°19).

Cette roche peut être une ancienne pélite intercalée dans des niveaux calcareux, mais l'extrême abondance de l'Al_2O_3 (sur-saturation) l'absence de quartz, de plagioclase et l'ubiquité du microcline attestent d'une composition extrême de la roche de départ.

Zone 2

Cette zone est constitué de microcline et de clinozoïte. La clinozoïsite peut par endroit renfermer quelques inclusions de muscovite. D'autre part, les corindons ont laissé la place à des fantômes en forme de baguettes, entièrement constitués de clinozoïsite. Ceci montre qu'elle dérive de la zone précédente, par apport de Ca

$$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 2\,CaO \rightleftharpoons$$

$$Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + \frac{1}{2}K_2O + \frac{1}{2}H_2O$$

Le sphène apparaît à la place du rutile, la biotite n'est plus présente.

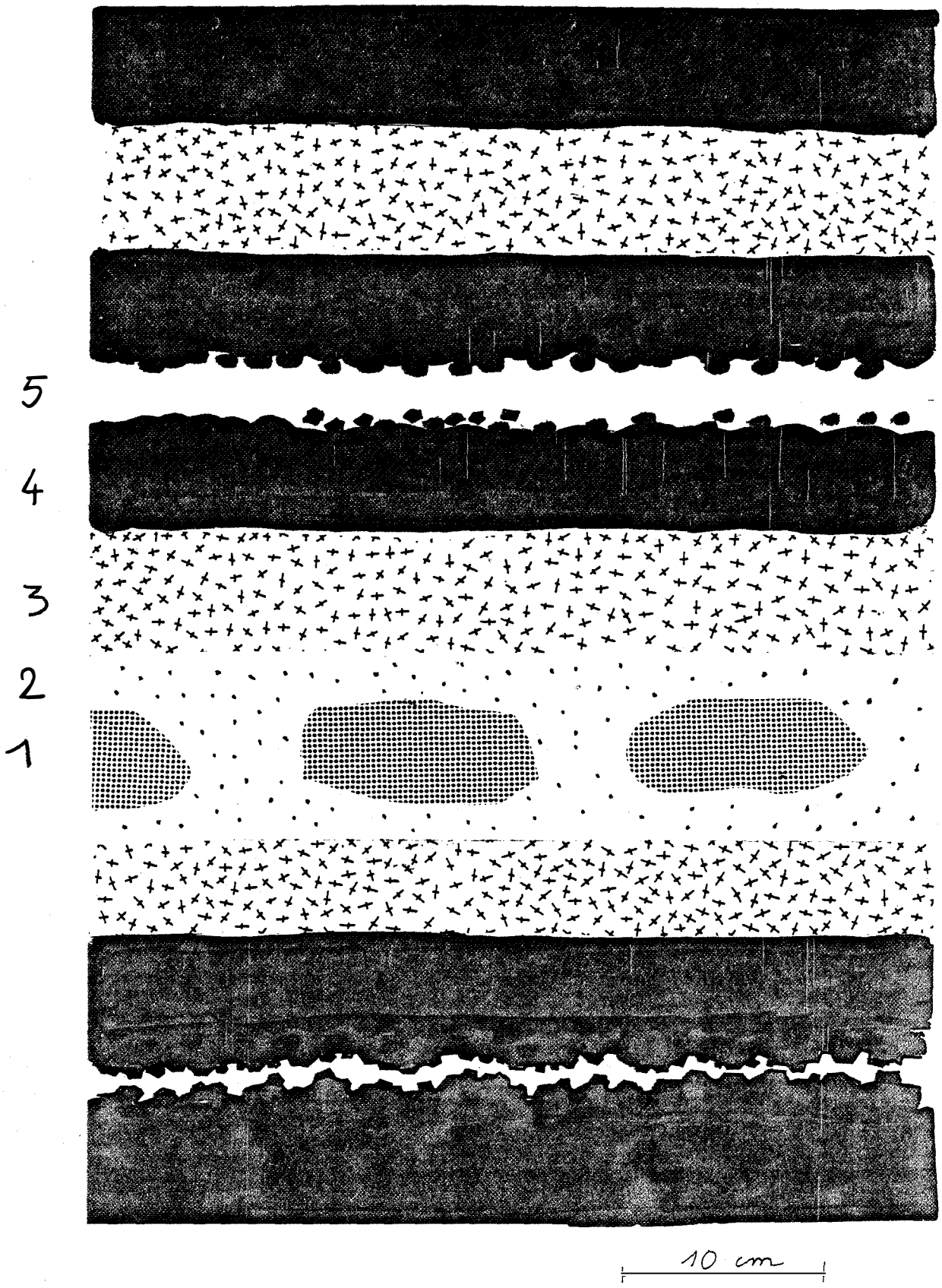
Zone 3

Cette zone est essentiellement constituée de clinozoïsite et de diopside (vert très pâle à l'oeil nu). Le diopside est soit dispersé, soit rassemblé en lits parallèles à la lithologie, le plus souvent au contact entre la zone 3 et la zone 4. Comme ce phénomène est sporadique, nous hésitons à faire de ce diopside une zone à part entière.

On peut y observer parfois des géodes tardives à calcite, actinote, prehnite.

Zone 4

Cette zone est essentiellement constitué de grenats grossulaires, comprenant 8 à 12 % de composant andradite (An 61, 62, ENS_1, ENS_2). Les autres



I : K feldspath,corindon,muscovite,biotite.
2 : K feldspath,clinozoïsite.
3 : clinozoïsite.
4 : grenat.
5 : marbre

Fig. n°17 rubanement dans les cornéennes à grenat de Soucarat

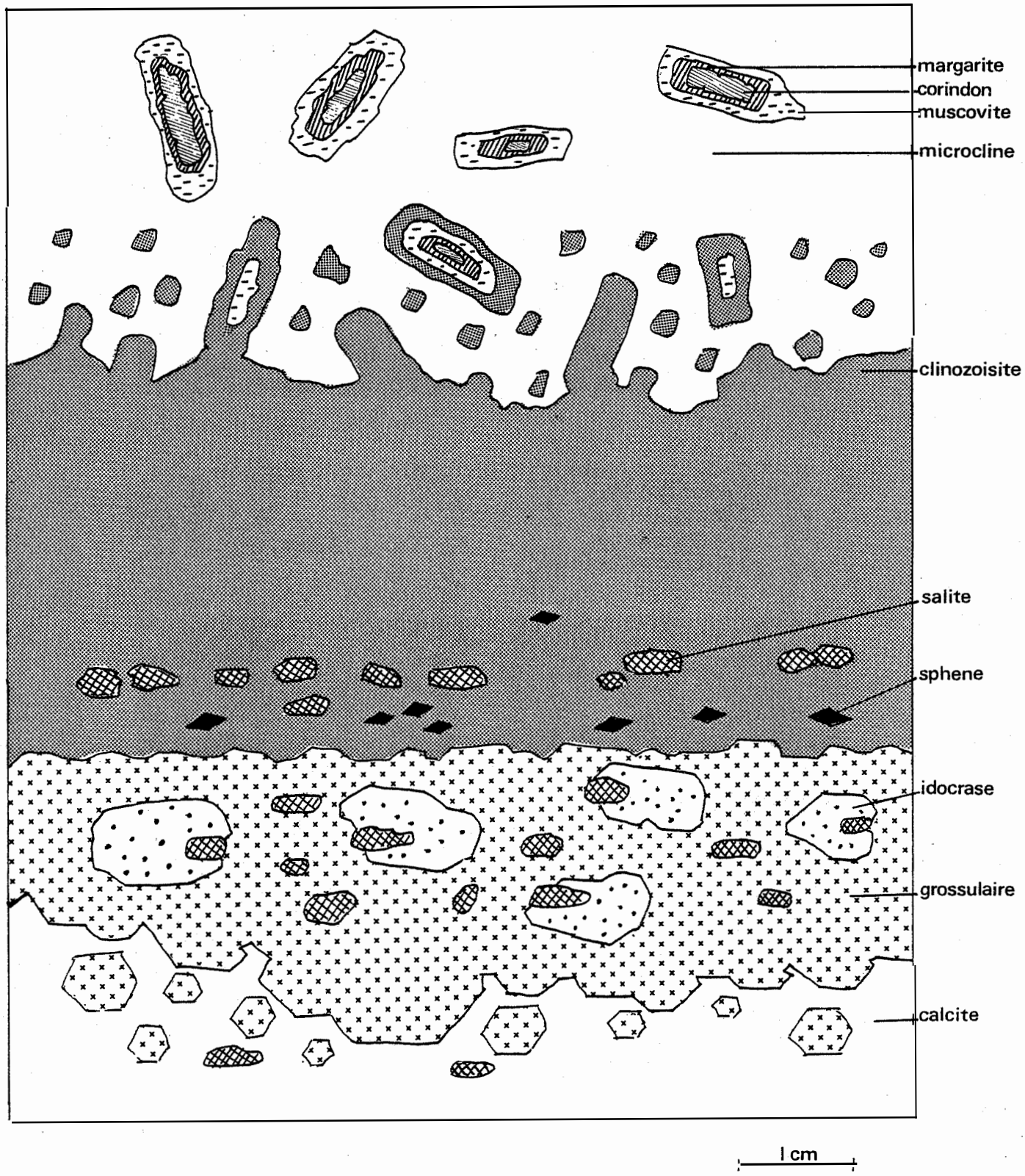


Fig. n° 17bis Détail de la zonation dans les cornéennes rubanées à grenat de Soucarat.

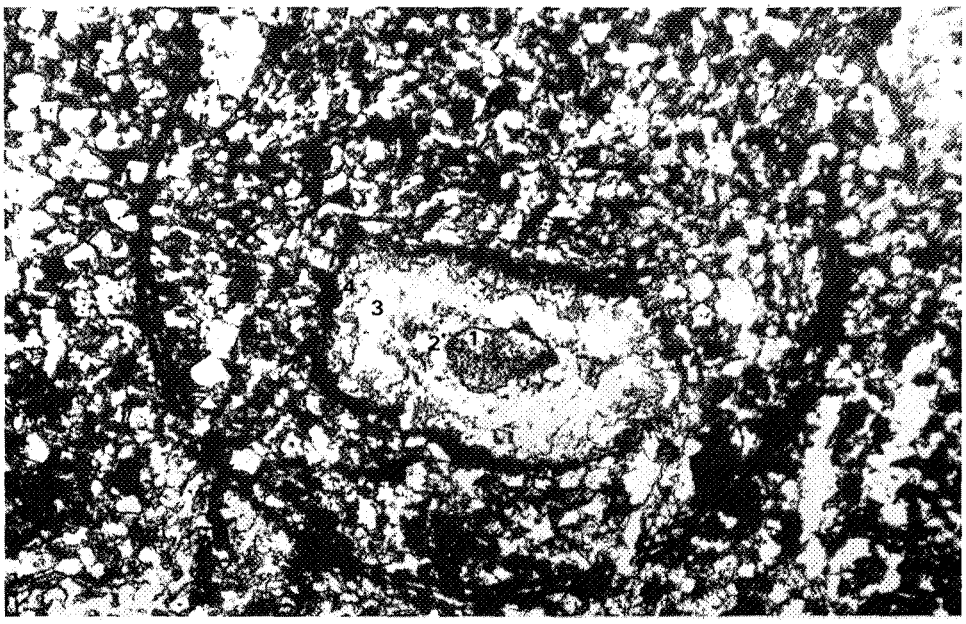


Fig. n°.18 zonation autour d'un grain de corindon
I:corindon
2:margarite
3:muscovite
4:clinozoïsite

0,1mm

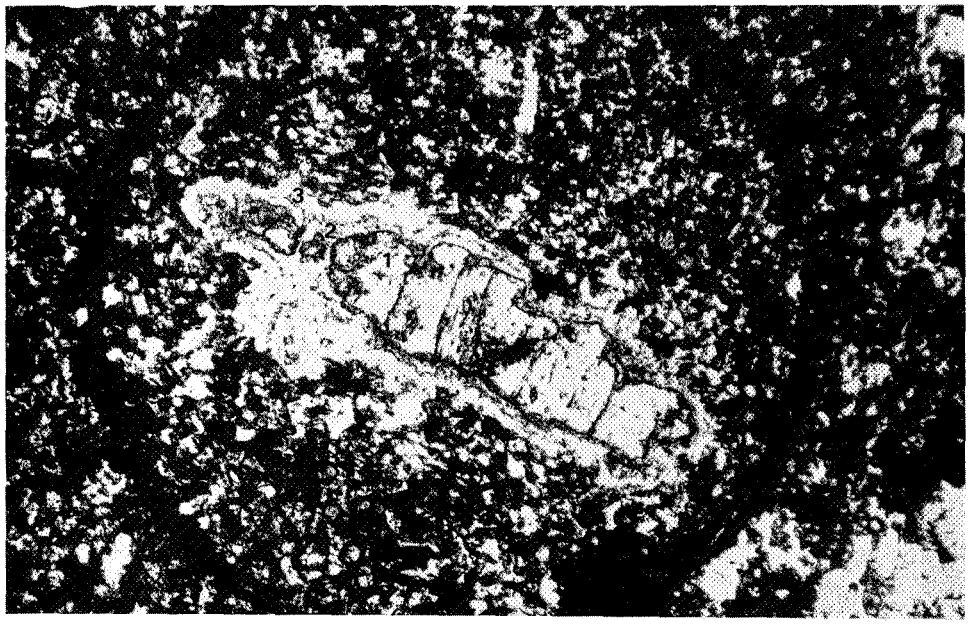
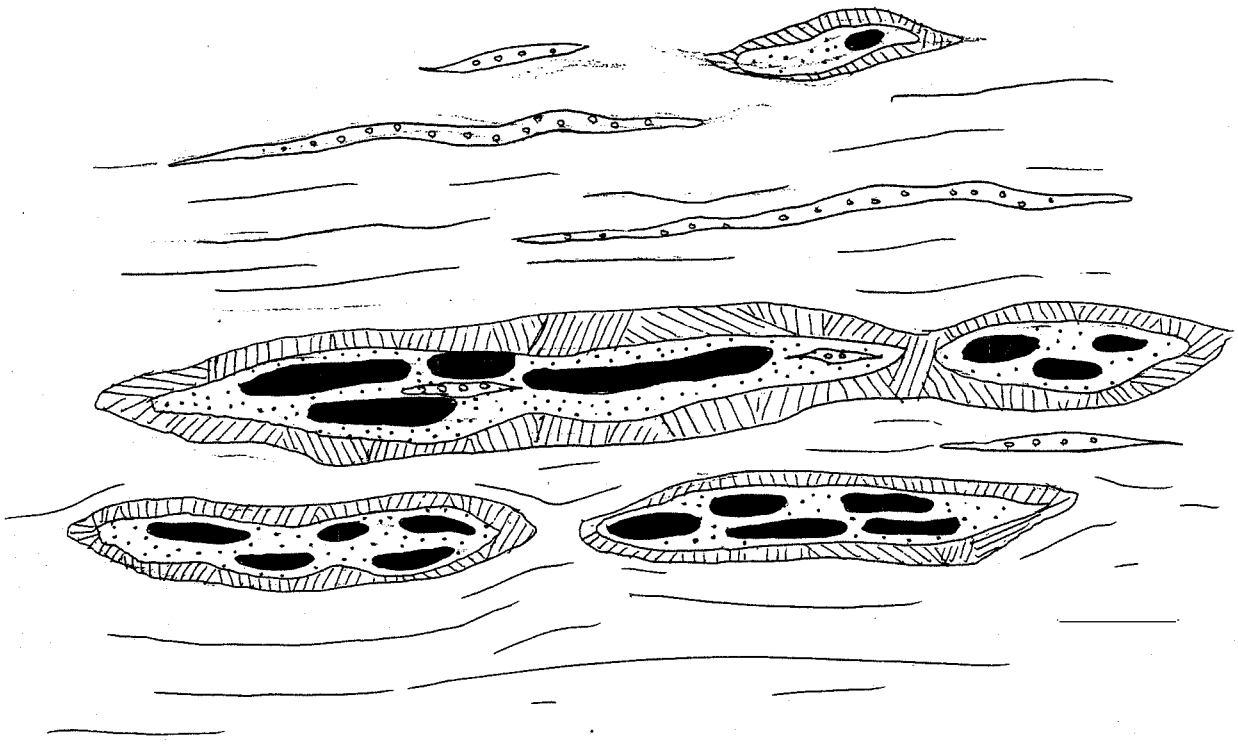


Fig. n°.19 même chose sur un autre grain de corindon



grandeur nature

grenat
idocrase
wollastonite
lits impurs plissotés à diopside, clinozoisite, microcline ou parfois quartz

Fig.n°20 aspect des petits skarns inclus dans les bancs métriques de marbres.

minéraux sont des salites (An 63, ENS_3, ENS_6), englobés dans les grenats, et des taches sporadiques d'idocrase. De nombreuses fractures tardives, perpendiculaires au litage hachent cette grenatite, et contiennent de la calcite, du quartz, de la prehnite en proportions variables.

Zone 5

C'est un marbre comportant parfois quelques petites impuretés en lits composées de diopside et de microcline.

La transition avec la zone 4 est assez graduelle, car le grenat peut se développer en cristaux automorphes, devenant de plus en plus serrés pour constituer la grenatite de la zone 4.

Il peut arriver que cette zone 5 disparaisse de certaines alternances ou en soit représentée que par un très fin lit de calcite situé au centre de la zone 4 (voir fig. n°17).

On peut également observer dans certains niveaux de marbres plus épais de petits skarns à grenat, wollastonite, idocrase, dont l'ampleur ne dépasse pas 2 cm (fig.20), c'est semble-t-il ce type de skarn qui a été décrit par M. Aparicio (1975).

Il faut remarquer que c'est seulement dans ce contexte très particulier qu'apparait la wollastonite.

Ce type de petits skarns existe également à Py, dans le Canigou (Guitard, 1969), à Salau (Fonteilles et Machairas, 1968) à Costabonne (B. Guy, com. pers.). Ils correspondent à la notion de skarns du premier type, non minéralisés, de faible épaisseur, peu ferrifères (voir Phan Kieu Duong, 1969).

Les caractères géométriques et pétrographiques de ces skarns nous amènent à nous poser un certain nombre de questions sur leur mode de formation. En particulier, il semble important de savoir s'il y a eu des apports ou des départs importants d'éléments par l'intermédiaire d'un fluide (percolation) ou s'il y a eu simple diffusion entre deux milieux incompatibles dans un fluide composé de CO_2 et H_2O. On est tenté en effet d'expliquer le caractère non minéralisé de ces skarns par une formation en régime de diffusion essentiellement ne s'accompagnant donc d'aucun apport en particulier de Fe, W, Cu, etc...

Nous verrons plus loin que cette hypothèse ne permet pas d'interpréter une partie des observations et des données géochimiques.

A.22. Lisse d'Embarre

* Description pétrographique

Les petits skarns, minéralisés en scheelite, constituent avec l'indice de Baxouillade (Besson, com. pers.) les seules occurences de scheelite de la périphérie du complexe granitique de Quérigut. Nous n'en avons plus retrouvé ailleurs.

Ces skarns sont complexes et ne se disposent pas suivant de belles veines zonées comme dans de nombreux autres cas , la lithologie et la structure sont assez tourmentées. Par moment, ces skarns présentent des analogies avec les skarns de Soucarat (alternance de lits de grenat et d'épidote, restes de pélites moins transformées). Cependant, les épidotes localement vert vif, la couleur et l'abondance de pyroxènes vert sombre indiquent le caractère ferrifère de ces skarns.

Les skarns massifs sont peu épais (20 cm au maximum) et renferment principalement de la ferrosalite en cristaux assez irréguliers, zonés; du quartz et un peu de calcite, apparemment tardifs constituent la gangue. La scheelite est soit idiomorphe dans le pyroxène, soit xénomorphe dans des filonnets. On peut également trouver quelques sulfures, de la blende principalement, ainsi qu'un peu de chalcopyrite.

Les skarns rubanés sont plus abondants, et peuvent parfois ressembler aux skarnoïdes de Salau ou Costabonne. Ils sont constitués de lits, souvent discontinus de grenato pyroxénite, accompagnés d'épidote ferrifère, alternant avec des lits soit encore quartzo-feldspathiques, soit carbonatés, contenant alors quelques grenats isolés, ainsi qu'une assez grande quantité de petits pyroxènes riches en fer. On peut remarquer autour de certains lits grenatiques des intercroissances de quartz et de calcite en lames parallèles, plus ou moins envahies par de petits pyroxènes. Ceci suggère très fortement que de la wollastonite entourait le grenat comme dans certains skarns de Soucarat et qu'elle a été ensuite destabilisée en quartz et calcite ; le pyroxène ferrifère se développant alors en partie aux dépens de la calcite (fig. 22).

$$Ca\ SiO_3 + CO_2 \rightleftarrows Ca\ CO_3 + SiO_2$$

puis

$$Ca\ CO_3 + FeO + 2\ SiO_2 \rightleftarrows Ca\ Fe\ Si_2O_6 + CO_2$$

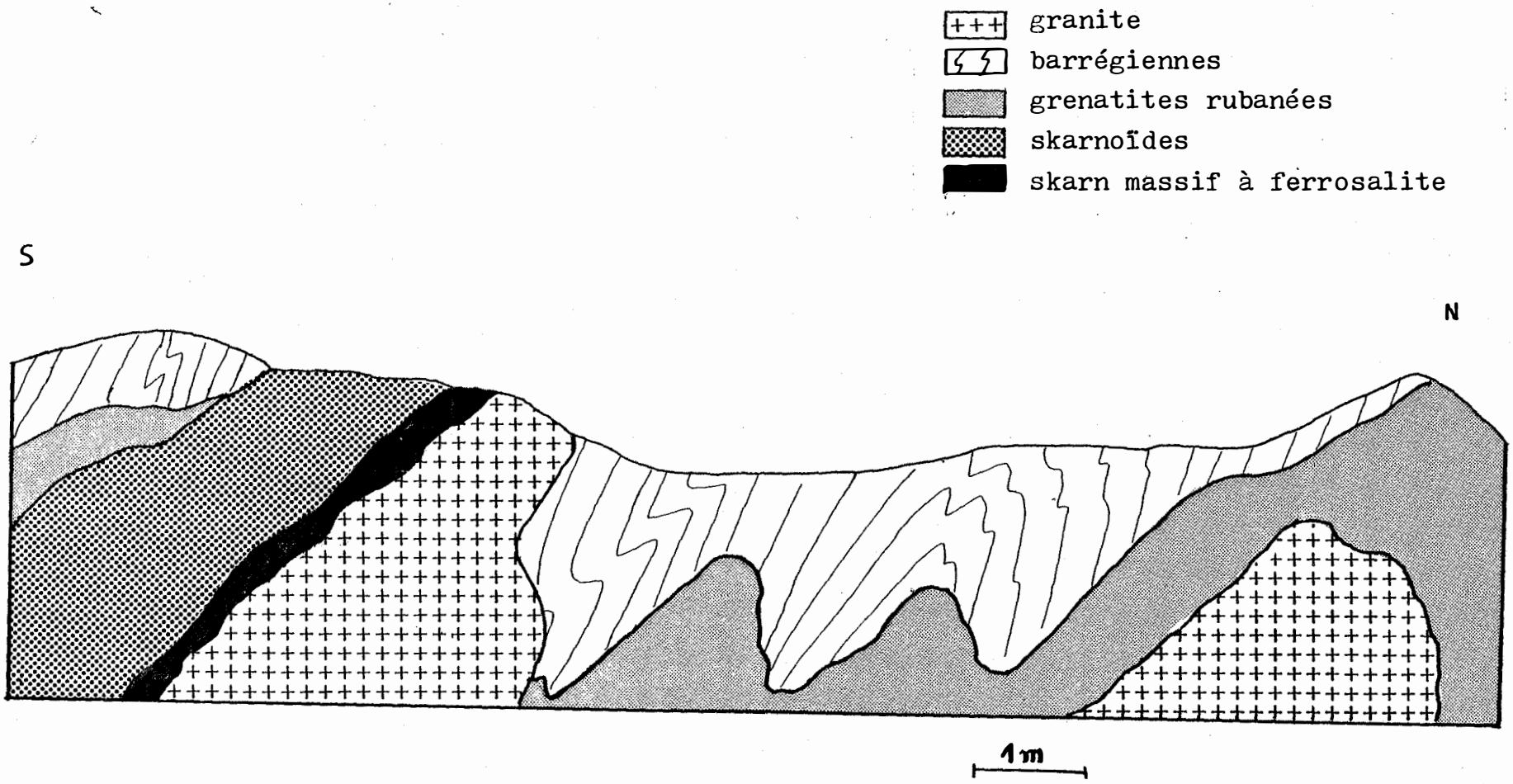


Fig. n° 21 Coupe N S de la bordure W du petit lac de la Lisse d'Embarre

On peut interpréter le zoning de certains pyroxènes comme le témoin de la nucléation de la ferrosalite par de la salite préexistante.

Ceci est à notre sens un bon indice permettant d'imaginer la genèse de ces skarnoïdes en 2 temps.

1°) Skarns "clairs" à grossulaire/wollastonite (Cf. Soucarat).

2°) Skarns sombres à ferrosalite.

On peut d'ailleurs voir ces phénomènes à Salau où l'on voit des skarnoïdes se développer aux dépens de cornéennes calciques suivant un système de zone guidé par la lithologie et des fractures (Soler, 1977).

Ces skarnoïdes ont subi ensuite une phase d'altération hydrothermale localement assez développée, à quartz, épidote, trémolite, adulaire à Baryum et scheelite xénomorphe.

* Composition des minéraux

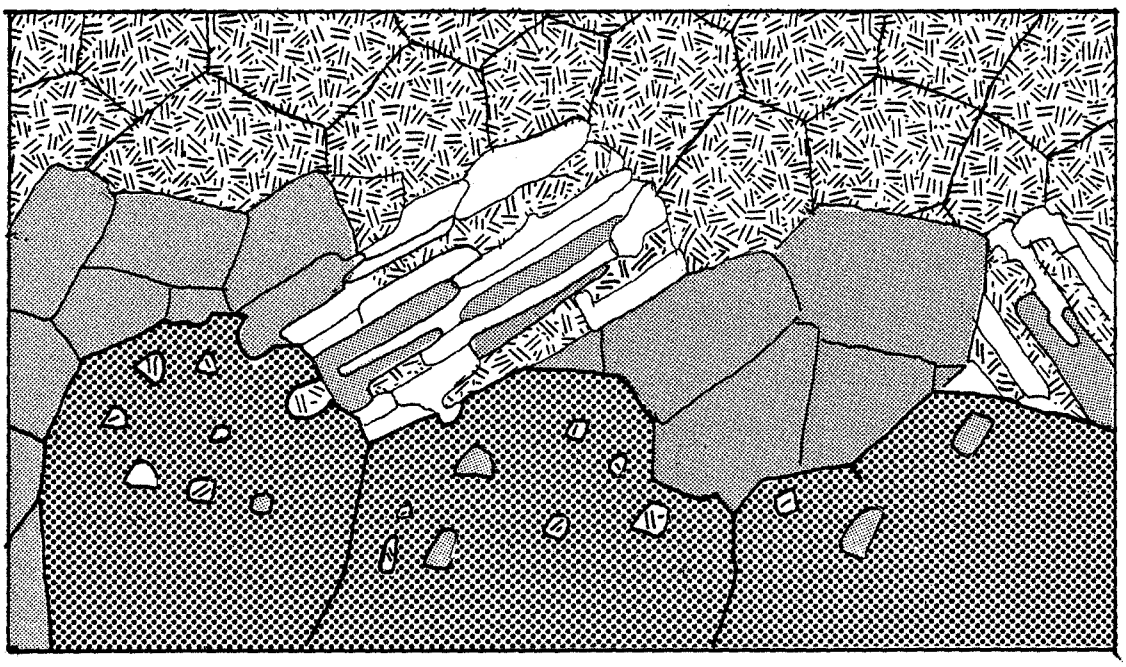
- Le pyroxène est une ferrosalite, et non pas une salite comme à Soucarat. Sa composition varie entre 60 % Héd. au centre et environ 80 % Héd. à la périphérie. Les petits cristaux dispersés semblent être tous proches de 80 % Héd. (An. ENS 12-1 à 12.5, ENS 13.1 à 13.3, ENS 13.6, 13.9, 13.11, 14.1, 14.2). Cependant, quand les pyroxènes sont disséminés dans le marbre, ils sont nettement moins ferrifères (Héd. 30 à 40) et se rapprochent des valeurs obtenues à Soucarat (An 28, 29, 31, 33, 37). On peut remarquer d'autre part une assez bonne corrélation entre les teneurs en FeO et MnO des pyroxènes. Ceci signifie que Fe et Mn, apportés par le fluide, s'incorporent de manière proportionnelle dans les pyroxènes.

Ces différents faits sont explicités dans la figure n° 23

- Le grenat est légèrement plus andraditique qu'à Soucarat (And 13 % à 20 %) (analyses ENS 13.5, 13.7, 13.8, 13.10, 14.3, 14.4, 14.5, 15.4, 13"). Nous n'avons pas pu mettre en évidence une zonation de composition dans ces grenats.

- Les épidotes sont proches des pistachites, ayant un rapport $Fe^{III}/Al - 2 + Fe^{III}$ de 0,74 à 0,81 (il est de 1 pour la pistachite) (analyses ENS 10, 11, 12).

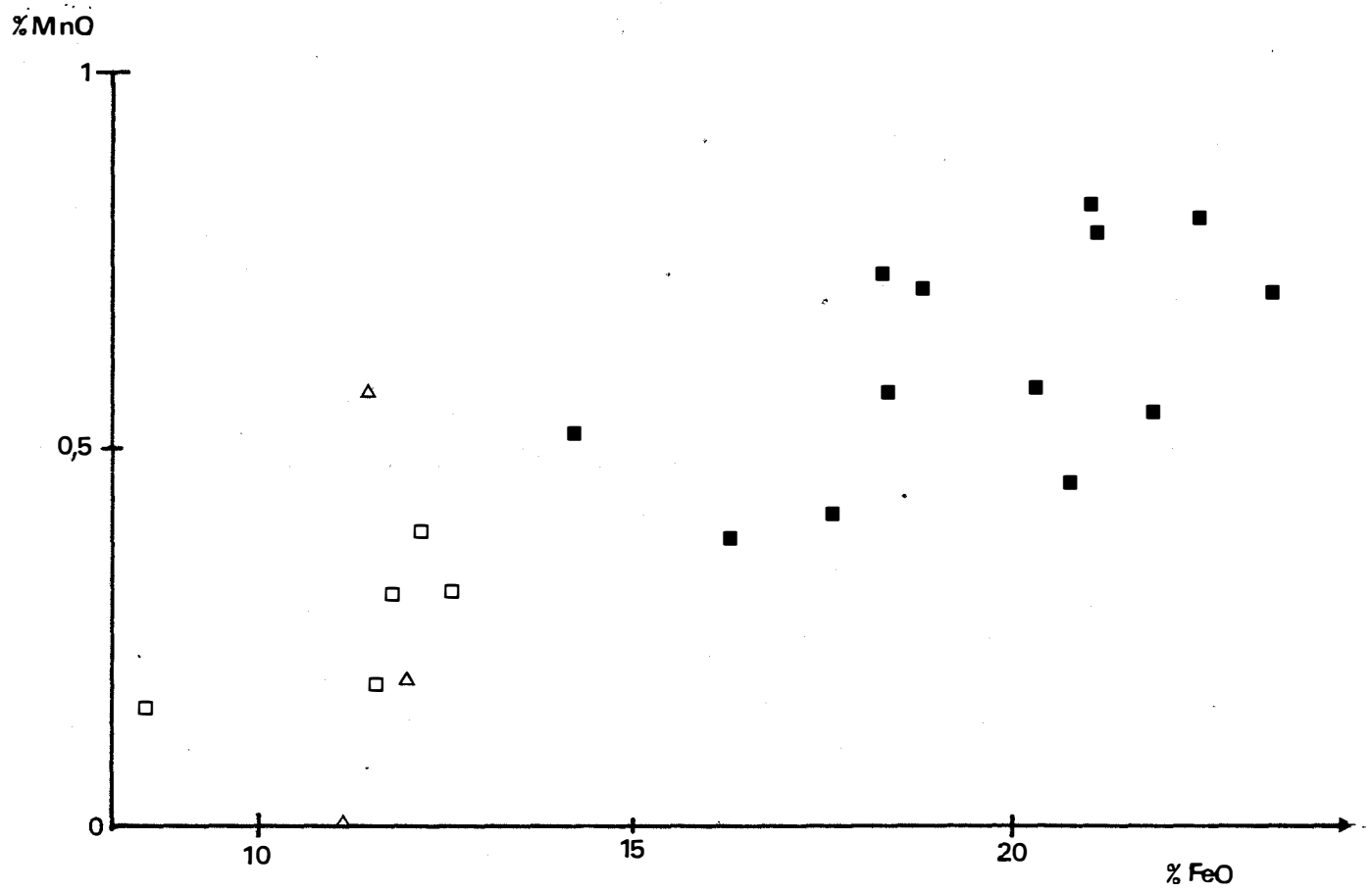
- Nous avons également analysé les adulaires à Ba hydrothermales associées à la chlorite. Des teneurs de 1 à 1,5 % de BaO ont été détectées (An. ENS 13 et 15).



0,1 mm

grenat
pyroxène
calcite
quartz

Fig. n° 22 fantômes de wollastonite dans une grenato-pyroxénite (Lisse d'Embarre)



■ skarns et skarnoïdes,Lisse d' Embarre
□ marbres,Lisse d'Embarre
△ grenatites rubanées,Soucarat

Fig. n°23 diagramme FeO/MnO des pyroxènes du secteur de Paillères (pourcentage pondéral)

	SOUCARAT	LISSE D'EMBARRE
I	grossulaire wollastonite salite idocrase	grossulaire (wollastonite) salite
II		ferrosalite scheelite I
III	calcite quartz prehnite	calcite quartz ferrotrémolite scheelite II adulaire à Ba
comp. du grenat	and. 8 à I2 %	and. I3 à 20 %
comp. du pyroxène	héd. 30 %,(Mn)=0,22 à 0,50	héd. 60 à 80 %,(Mn)=0,40 à 0,80 dans les skarns et skarnoïdes héd. 30 à 40 %,(Mn)=0,I7 à 0,4I dans les marbres

Fig. n° 24 tableau comparatif de la minéralogie des skarns de Soucarat et de la Lisse d' Embarre.

Nous avons récapitulé les données pétrographiques et minéralogiques de Soucarat et de la Lisse d'Embarre dans le tableau n° 24

* Relations du skarn avec les faciès de granite modidiés

Nous revidndrons plus en détail dans le chapitre 3 sur les faciès modifiés des granitoïdes.

Ici, cependant, on peut caler l'épisode ferrifère de la formation du skarn par rapport à l'évolution du granite.

En effet, le faciès de bordure du granite est ici à grandes hornblendes noires. Au contact avec les skarns massifs à hedenbergite, ces hornblendes se trouvent chemisées par une pellicule de ferrosalite, tandis que le granite est partiellement albitisé.

Ceci prouve que le skarn ferrifère est postérieur à l'épisode d'apparition des hornblendes dans le granite modifié. On voit bien la distinction entre faciès modifié ou contaminé, vraisemblablement au stade magmatique, et endoskarn, c'est à dire développement de skarn aux dépens d'un granite déjà cristallisé.

Ces phénomènes sont illustrés par les photos n°s 52 et 53

A.3. APPROCHE GEOCHIMIQUE DE LA GENESE DE CES SKARNS

Des études assez nombreuses ont traité de ces problèmes de diffusion entre niveaux incompatibles, particulièrement entre calcaires et métashales : Vidale 1969, Thompson 1974. Le développement des zones décrites dans tous les cas a été attribué en général à des phénomènes de diffusion, suivant différentes modalités (volume constant, Al constant, etc...). L'origine de ces zones par une composition chimique particulière héritée de l'encaissant a été rapidement éliminée à juste titre, pour de nombreuses raisons (symétrie des arrangements zonaux, caractères parfois sécant sur les structures des contacts de zones, etc...). Notre approche a été légèrement différente. Nous avons analysé par voie humide et en fluorescence X chacune des zones globalement et avons étudié le rapport de deux éléments réputés inertes, l'aluminium et la titane, dans ces différentes zones, ainsi que dans des roches pélitiques variées de l'encaissant.

A.31. Résultats des analyses chimiques (tableaux 34, 35, et 36)

Nous allons tout d'abord nous intéresser à la roche de départ, non modifiée. Les données les plus complètes sur le chimisme de séries paléozoïques de la région ont été rassemblées par Fonteilles (1976), mais principalement sur l'Agly, massif Nord Pyrénéen.

Un certain nombre de critères que nous avons présentés dans le chapitre I nous permettent de penser que le caradoc est présent dans la région du Col de Paillères

On constate que, sur un certain nombre de diagrammes binaires SiO_2 Al_2O_3, SiO_2 Fe_2O_3t SiO_2 MgO, les parties pélitiques non modifiées se placent de manière remarquable dans le champ de la série de Força Réal Est, tranche 1, défini par Fonteilles, et d'âge caradoc. La figure n°28 permet de nous rendre compte de ces convergences, par rapport aux autres séries cambro ordoviciennes. Seul le diagramme SiO_2/CaO nous permet de constater une différence. Par rapport à la série de Força Réal Est, nos roches sont fortement enrichies en CaO, ceci peut être contemporain de l'établissement de la zonation.

On peut en conclure que les roches de la zone I s'insèrent assez bien, vers les basses teneurs en SiO_2, dans les tendances évolutives de la série de Força Réal Est, mis à part un enrichissement en CaO.

Nous allons dans les paragraphes suivants analyser et tenter d'interpréter les analyses chimiques des échantillons représentatifs des différentes zones.

A.32. Commentaires globaux de l'évolution du chimisme des différentes zones; fig n° 30

- SiO_2

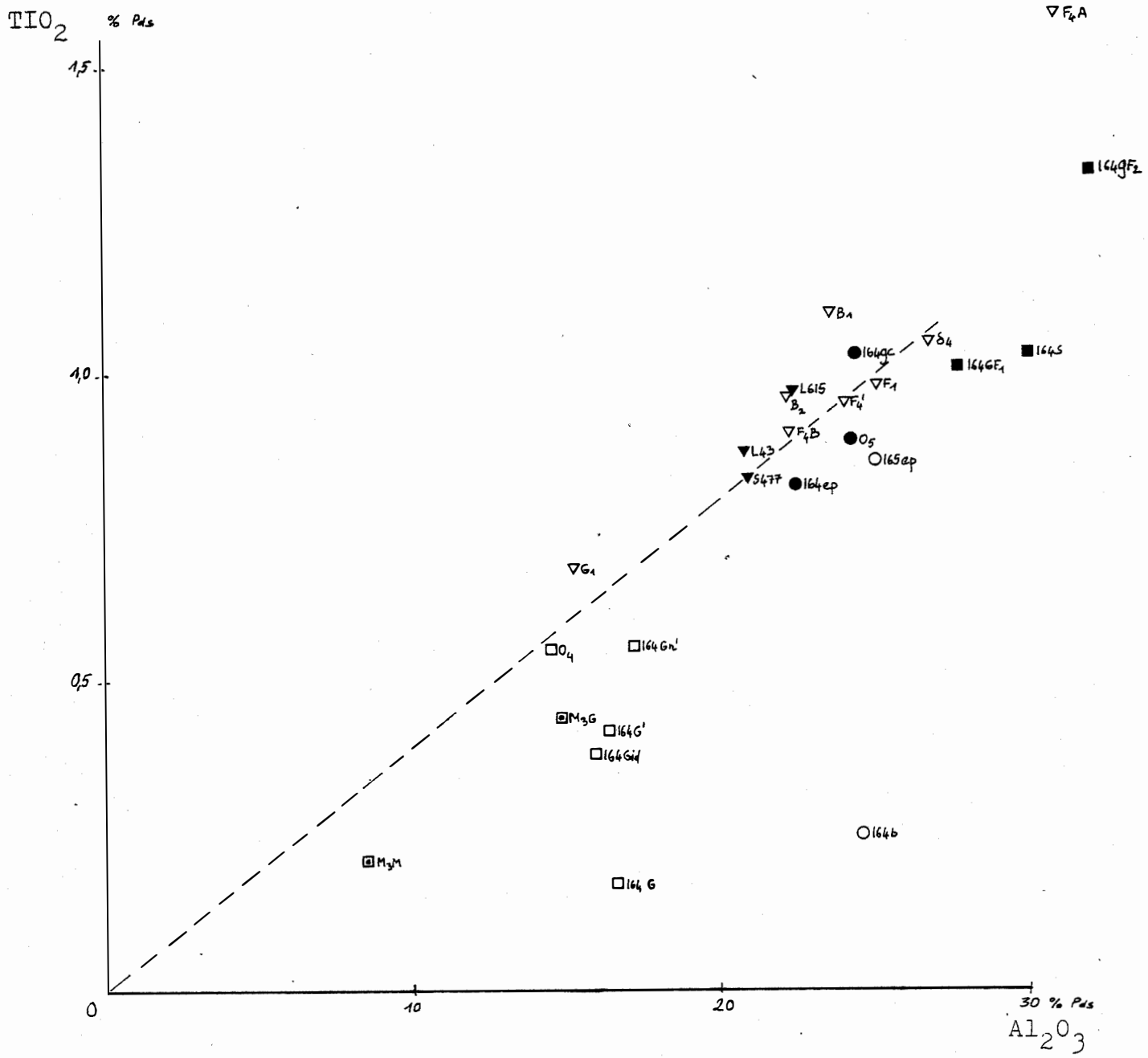
  La teneur en SiO_2 est fluctuante, avec une moyenne de 47,80% dans la zone 1, plus constante dans la zone 2 (moyenne 47,48%). Elle chute dans la zone 3 et la zone 4 (environ 40%).

- Al_2O_3

  Dans la zone 1, la teneur est très forte, voisine de 30%, dans les zones 2 et 3, elle est voisine de 25%, tandis que dans la zone 4, elle descend à 16%.

- Fe_2O_3t

  Les teneurs en Fe_2O_3t fluctuent entre 3 et 7%, mais semblent augment lorsque l'on se déplace vers le marbre (2.1 — 2.4).



---- droite de Goldschmidt(α=I/25)

- ■ zone I
- ● zone 2
- ○ zone 3
- □ zone 4

- ▽ Cornéennes de Soucarat
- ▼ Schistes gothlandiens(Leterrier)
- ⊡ Grenatites rubanées de Balbonne

Fig. n° 25 diagramme Al_2O_3 / TiO_2 ,interprétation de la zonation de Soucarat

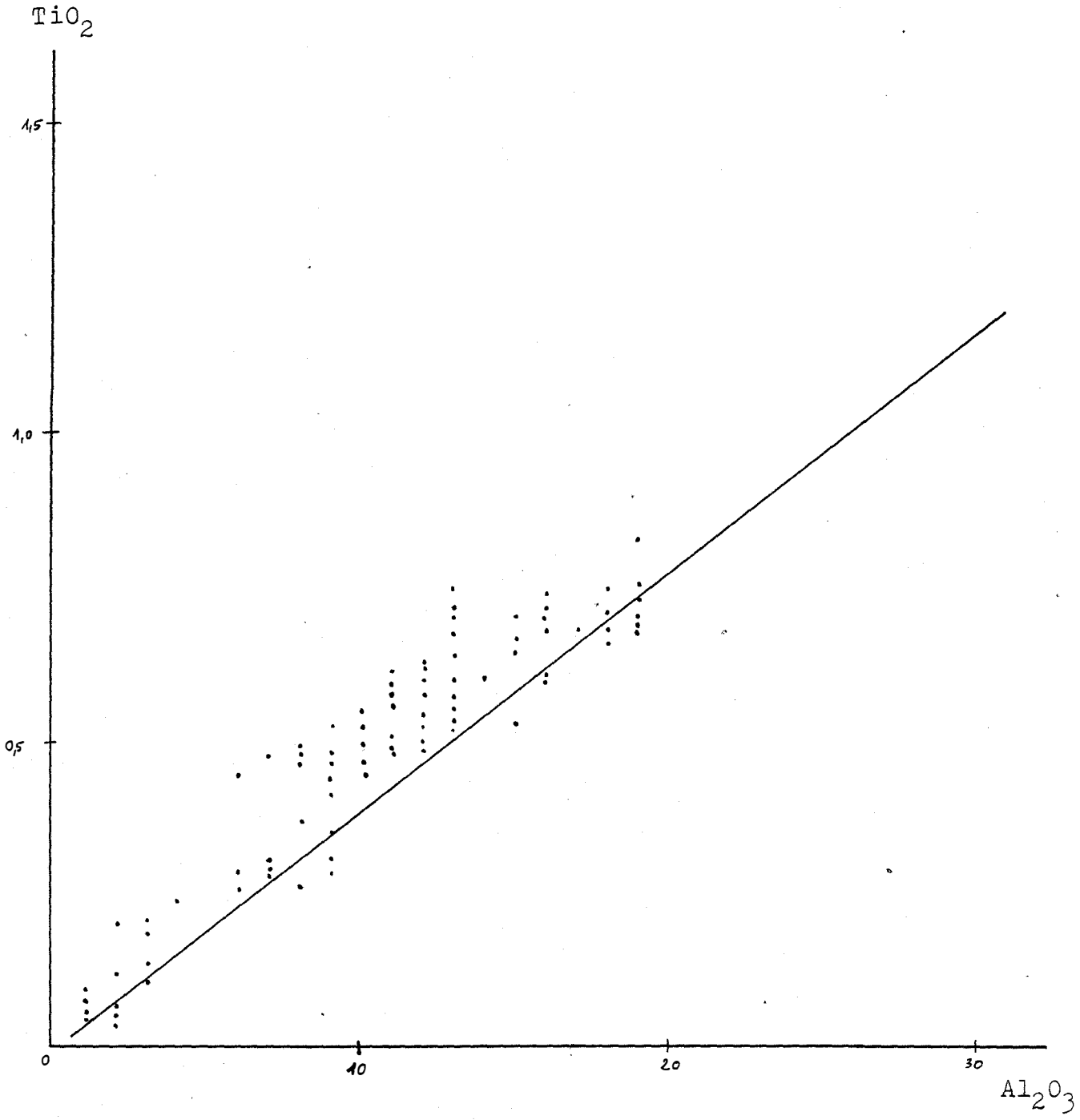


Fig. n°26 Corrélation Al_2O_3/TiO_2 pour des sédiments pléistocènes atlantiques(Ericsson,& al,I96I),comparaison avec la droite moyenne de Goldschmidt(I954)

- MnO

Les teneurs en MnO augmentent lorsque l'on se déplace vers le marbre, et sont grossièrement corrélées avec les teneurs en Fe_2O_3.

- CaO

La teneur en CaO croît de manière très nette en allant vers le marbre.

- MgO

Elle fluctue entre 0 et 2,75%.

- Na_2O et K_2O

Ces deux oxydes évoluent de la même façon. Ils ne sont abondants qu'en zone 1 et 2, correspondant à l'existence dans ces deux zones de feldspath alcalin et de muscovite. Dans les zones 3 et 4 les teneurs sont faibles (< à 1 %).

- TiO_2

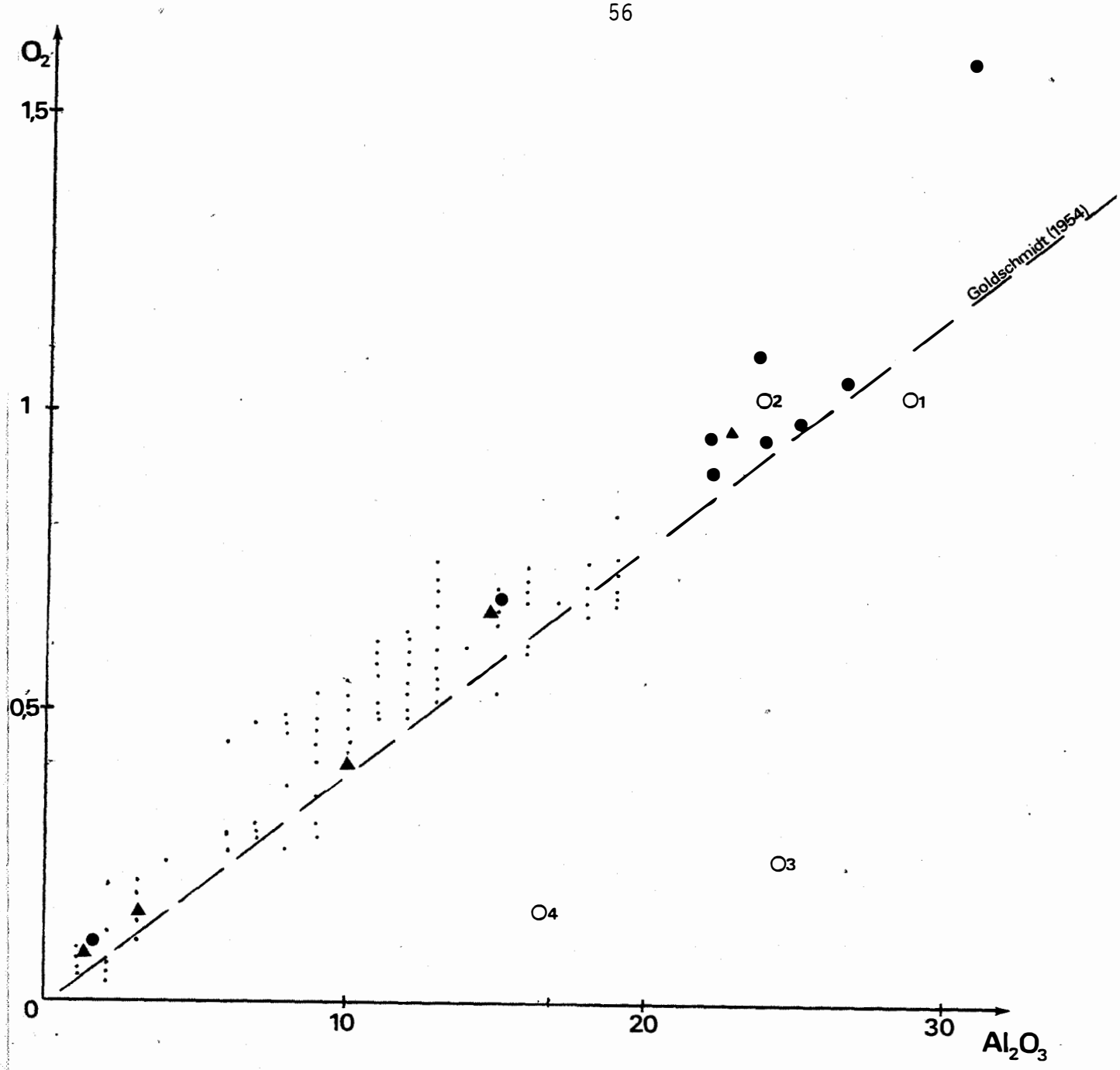
La teneur en TiO_2 se maintient autour de 0,8 à 1,3% dans les zone 1 et 2. Dans la zone 3, les deux teneurs sont différentes. Ceci peut être du à une répartition différenciée des minéraux de titan au sein de cette zone. Dans la zone 4, la teneur en titane est faible et légèrement variable.

A.33. Etude simultanée de Al_2O_3 et TiO_2

Ces deux éléments sont généralement considérés comme inertes au cours des nombreux processus métamorphiques et métasomatiques (Fonteilles, 1976) ils peuvent donc être utilisés à priori pour reconstituer les roches de départ.

Dans des séries sédimentaires, il apparaît que ces deux éléments sont fortement corrélés. Dans la figure n°26 ,nous avons représenté le nuage obtenu par Ericsson (1961) sin des sédiments carbonatés, comportant une part variable de shales-grauwackes. Le nuage est linéaire, et traduit vraisemblablement un effet de mélange entre deux pôles. Nous avons également reporté la droite de corrélation de Goldschmidt, établie pour l'ensemble des shales (1954).

Si les différentes zones que nous observons proviennent d'un mélange en proportions variables de shale-grauwacke et de carbonates, les points représentatifs doivent, dans un diagramme Al_2O_3 TiO_2, se placer sur une droite passant par l'origine (figure n° 25).



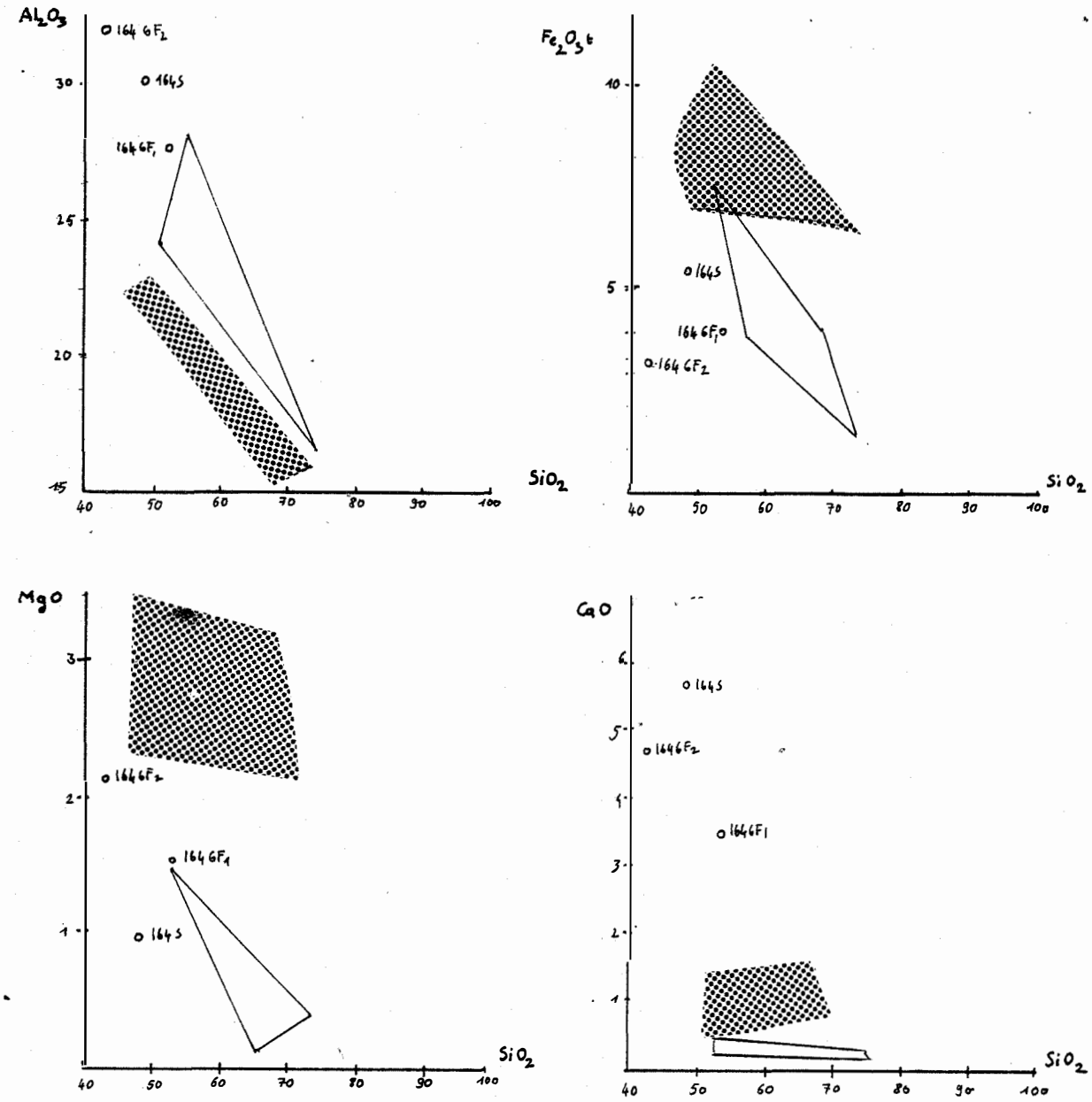
○ cornéennes rubanées

● cornéennes diverses du secteur étudié

▲ série gothlando-dévonienne (Leterrier, 1972)

• sédiments pléistocènes atlantiques (Ericson & al., 1961)

Fig. n°27 diagramme Al_2O_3 TiO_2, comparaison des différentes zones avec la droite de référence des roches sédimentaires locales et de sédiments divers.



série de Força Réal Est tranche I

autres shales Cambro-Ordoviciens de l'Agly

Fig n° 28 Comparaison entre les pelites de la zone I et différents shales de l'Agly (Fonteilles,1976)

On peut considérer que la zone 1 est constituée par un shale très alumineux, peu modifié. Nous avons reporté des interlits alumineux de barégiennes du secteur de Soucarat, cornéifiés vu la proximité du contact. La proportion Al_2O_3/TiO_2 est un peu plus forte en zone 1 par rapport à ces cornéennes. Les points représentatifs de la zone 2 ne s'éloignent pas beaucoup du groupe des cornéennes précitées Pour la zone 3, l'un des points (165 ep) se rapproche du groupe (avec un rapport Al_2O_3/TiO_2 un peu fort, tandis que l'autre est sensiblement décalé dans le champ alumineux. Pour la zone 4, l'ensemble des points est en dessous de la droite de mélange traduisant donc un surplus d'Al_2O_3 par rapport au TiO_2, pouvant correspondre soit à un départ de TiO_2, soit à un apport d'Al_2O_3. On remarque en outre une dispersion linéaire à Al_2O_3= constante, pouvant correspondre à un échantillon comportant en plus ou moins grande quantité des minéraux titanifères, souvent localisés à l'interface 3-4 (voir A 2).

A.34. Autres diagrammes binaires

Si on mélange un shale de composition analogue aux roches de la zone 1 et un marbre pur, on va obtenir pour tous les diagrammes binaires (sauf avec CaO) des droites passant par l'origine. Même en cas de décarbonatation postérieure, ces droites doivent être conservées. La figure n° 29 nous montre par exemple que l'ensemble de la zonation ne peut pas être expliqué par un mélange de ce type.

A.35. Origines possibles de la zonation

On est donc amené à supposer qu'il y a eu des transferts d'éléments soit entre différentes zones (diffusion) soit entre la roche et un milieu extérieur (fluide). Il est important de définir des contacts initiaux à l'aide des variations de teneurs d'éléments réputés peu mobiles comme le titane.

La chute de la teneur en TiO_2 de la zone 3 à la zone 4 nous fait penser que la limite initiale se trouvait là. Cependant, les petites variations de teneurs de quelques grenatites (voir A 32) peuvent plaider en faveur d'un contact initial situé au sein de la grenatite, mais néanmoins proche de l'interface zone 3 - zone 4.

De part et d'autre de cette limite, un certain nombre d'éléments ont pu diffuser; d'autres ont pu être apportés de l'extérieur, ce que nous essaierons de vérifier à l'aide de bilans.

- CaO a vraisemblablement diffusé en zone 3,2 et peut être 1 (voir A 31) à partir du marbre.
- Na_2O et K_2O ont disparu des zones 2 et 3, probablement entraînés par le fluide.
- Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3 ont vraisemblablement été apportés par le fluide en zone 4. Nous allons essayer d'établir un bilan pour appuyer cette affirmation.

A.36. Bilans à volume constant

Nous avons comparé les masses des différentes espèces dans le système pélite-marbre avant et après, établissement de la zonation, en considérant le volume de l'ensemble comme constant.

Nous avons imaginé deux cas différents : l'un présente un rapport initial V marbre / V pélite = 3/2, ce qui place le contact initial à l'intérieur de la zone 3 (figure n°31) et l'autre un rapport initial V marbre/V pélite = 1, plaçant le contact initial à l'interface 3/4 (figure n°32) :

-dans le premier cas, le gain d'Al_2O_3 pour l'ensemble du système est de 33%, de 53% pour SiO_2, de 65% pour Fe_2O_3,

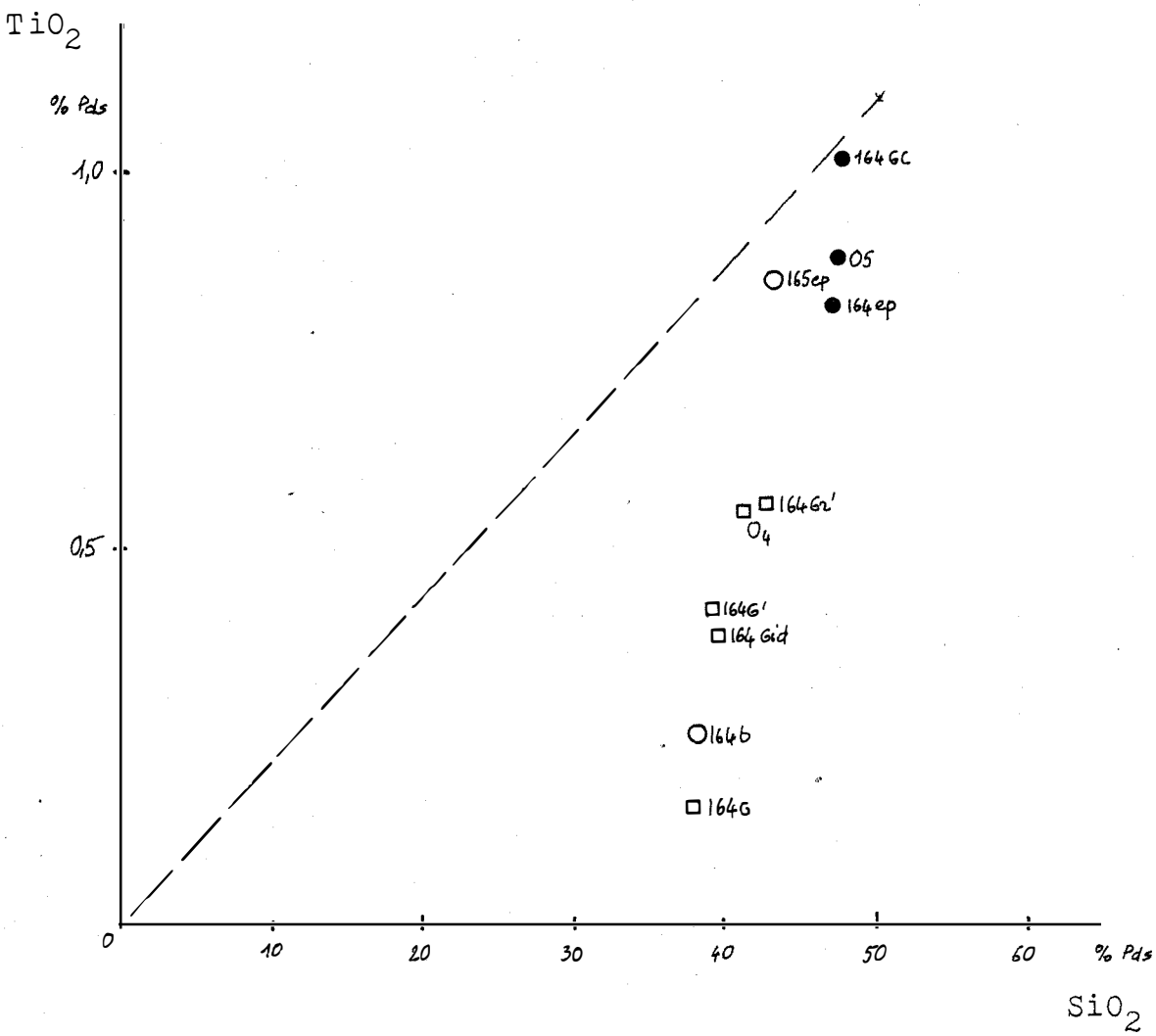
-dans le second cas, le gain est de 6,66% pour Al_2O_3, de 22,4% pour SiO_2, de 48% pour Fe_2O_3. Nous avons la rajouté CaO et K_2O. Le gain est de 13,7% pour CaO et la perte de 47% pour K_2O. Ce cas nous semble le plus probable,d'après les remarques du chapître précédent.

Les phénomènes les plus nets sont un apport de SiO_2 et un départ de K_2O. Le cas du Fe_2O_3 est finalement assez net. Rappelons que dans la zone 4 la teneur en Fe_2O_3 est corrélée à la teneur en MnO comme dans les skarns de percolation normaux.

Pour Al_2O_3, le bilan fait apparaître un faible excès (6,66%). Il semble qu'il soit apporté en zone 4, ce fait étant confirmé par la disposition des échantillons de cette zone dans le diagramme Al_2O_3-TiO_2.

Pour CaO, même si un certain apport peut être envisagé le phénomène dominant est la diffusion du marbre vers la pélite.

Ces bilans ont pour but de préciser les échanges éventuels avec le milieu extérieur, et non pas les échanges à l'intérieur de chaque zone prise isolément. La fig. n°30 permet de se rendre compte des bilans locaux, comme par exemple la compensation de l'apport de CaO par une perte de SiO_2, de Na_2O et de K_2O.



—— droite de mélange entre une pélite (50%SiO_2,I,2%TiO_2) et un marbre pur

Fig. n°29 Diagramme binaire SiO_2 / TiO_2 pour les zones 2,3,4.

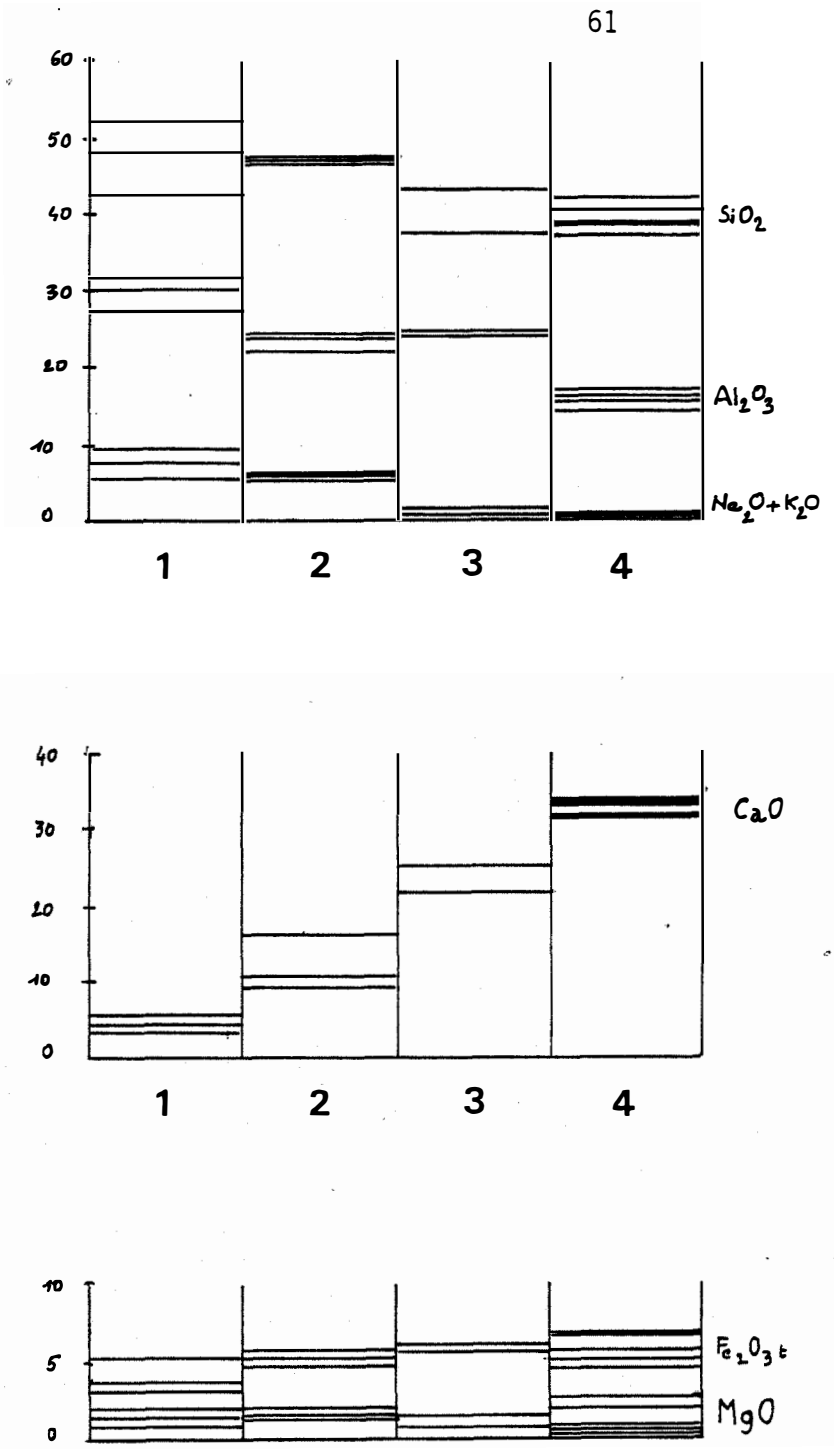


Fig. n°30 Evolution des teneurs des principaux constituants dans les différentes zones des skarns rubanés de Soucarat. (en % pondéraux)

A.37. Modèle de formation (figure n° 36)

Cette étude géochimique nous permet donc de proposer le modèle suivant :

- un fluide percole le long des discontinuités lithologiques apportant SiO_2, Fe_2O_3, MnO et Al_2O_3 contribuant à la formation d'une zone de grenat grossulaire (zone n°4). La circulation de ce fluide permet une diffusion transversale du CaO, modifiant le chimisme de la pélite. Les alcalins sont lessivés par le fluide et disparaissent dans la zone la plus proche du fluide, de même que CO_2 libéré lors de la formation de la grenatite.

Des arguments supplémentaires d'ordre cartographique étayent notre modèle. En effet, un examen et une cartographie détaillée du secteur ont mis en évidence que le développement des grenatites rubanées n'est pas uniforme. Elles n'existent que lorsque le contact granite encaissant est perpendiculaire à la lithologie. Ceci s'explique, car la perméabilité est plus importante parallèlement à la lithologie. Une simple diffusion dans un fluide interstitiel aurait donné une répartition régulière des grenatites autour du contact, quelle que soit sa forme.

	pélite	marbre	pour V=33 cm^3 d=3 (100g de roche)
	V	3V/2	
Al_2O_3	30%	0%	30g
SiO_2	50%	0%	50g
Fe_2O_3	5%	0%	5g

Zones :	I	2	3	4	5	
	$\frac{V}{4}$	V/2	V/2	V/2	2V/3	
Al_2O_3	30%	25%	25%	I5%	0%	40g
SiO_2	50%	48%	40%	40%	0%	76,5g
Fe_2O_3	5%	5%	5%	6%	0%	8,25g

Fig n°31 Bilan à volume constant, le contact initial étant situé au centre de la zone 3.

pour V= 33 cm^3
d=3
100g de roche

	pélite	marbre	
	V	V	
Al_2O_3	30%	0%	30g
SiO_2	50%	0%	50g
Fe_2O_3	5%	0%	5g

zones	I	2	3	4	5	
	$\frac{V}{5}$	2V/5	2V/5	2V/5	3V/5	
Al_2O_3	30%	25%	25%	I5%	0%	32g
SiO_2	50%	48%	40%	40%	0%	6I,2g
Fe_2O_3	5%	5%	5%	6%	0%	7,4g

Fig. n° 32 Bilan à volume constant, le contact initial étant situé à l'interface zone 3 / zone 4 .

	Z.1			Z.2			Z3		
	164 GF1	164 GF2	164 S	O5	164 GC	164 ep	165 ep	164 b	
SiO2	52,28	42,86	48,26	47,76	47,69	46,99	43,62	37,97	
Al2O3	27,64	32,00	30,07	24,20	24,45	22,44	25,02	24,58	
Fe2O3	III 1,37 II 2,32	3,17	III 1,65 II 3,71	5,21	III 3,05 II 3,12	4,95	5,62	III 2,97 II 3,37	
MnO	0,03	0,01	0,03	0,04	0,08	0,05	0,06	0,04	
MgO	1,53	2,14	0,96	1,76	2,27	1,78	0,76	1,66	
CaO	3,49	4,65	5,65	10,41	9,01	16,15	21,79	25,03	
Na2O	1,50	1,80	1,00	1,14	1,70	1,20	0,00	0,40	
K2O	6,40	8,13	4,60	4,95	4,55	4,21	1,53	0,20	
TiO2	1,01	1,33	1,03	0,89	1,03	0,82	0,86	0,25	
H2O+	2,65	3,84	2,41	2,67	2,48	2,22	2,24	9,95	
H2O-	0,15	0,16	0,24	-	0,12	-	-	0,24	
Total	100,37	100,02	99,61	98,03	99,55	100,81	101,50	99,66	
A.									
F.									
M.									

X

Y

Z

33 analyses des différentes zones

	Z.4					Balbonne			
	O_4	164 G'	164 G	164 Gr'	164 Gid	M_3G	M_3M		
SiO_2	41,18	39,11	38,06	42,39	39,32	42,47	45,69		
Al_2O_3	14,46	16,34	16,54	17,20	15,87	14,79	8,59		
Fe_2O_3	6,65	5,09	III 2,79 II 2,99	6,83	4,55	8,60	10,88		
MnO	0,10	0,10	0,04	0,16	0,10	0,32	0,81		
MgO	2,75	0,77	0,30	1,98	0,55	1,68	1,43		
CaO	31,28	33,42	33,64	31,10	33,15	32,41	29,40		
Na_2O	0,00	0,25	0,40	0,00	0,57	0,00	0,45		
K_2O	0,00	0,01	0,18	0,69	0,04	0,00	0,01		
TiO_2	0,55	0,42	0,17	0,56	0,38	0,44	0,21		
H_2O+	3,14	5,46	0,75	0,74	6,76	0,65	4,31		
H_2O-	-	-	0,14	-	-	-	-		
Total	100,11	100,97	100,40	101,65	101,29	101,32	101,78		
A.			CO_2 4,40						
F.									
M.									
X									
Y									
Z									

fig 34 analyses de grenatites de la zone 4

	B1	F1	F4 B	G1	F4'	LT L615	F4 A	S4	B2
SiO2	52,70	46,14	54,69	48,32	43,50	56,90	38,84	44,83	50,05
Al2O3	23,57	25,11	22,25	15,20	24,06	22,40	30,90	26,84	22,24
Fe2O3	6,97	4,69	6,81	4,92	8,45	3,89	10,80	6,64	8,51
MnO	0,03	0,03	0,08	0,12	0,16	0,06	0,09	0,10	0,03
MgO	1,79	2,16	1,81	3,11	2,17	1,28	2,34	1,86	2,57
CaO	5,19	5,26	3,61	15,92	14,79	0,41	4,63	8,65	7,36
Na2O	1,50	2,50	1,60	2,30	1,05	0,49	0,90	1,70	2,30
K2O	4,30	6,40	4,40	5,00	2,10	6,70	5,50	4,60	4,00
TiO2	1,10	0,98	0,90	0,68	0,95	0,97	1,58	1,05	0,96
H2O+	2,66	2,94	3,11	4,02	2,07	7,33	4,36	3,00	2,00
H2O-	0,00	3,06	0,39	0,06	0,14	-	0,40	0,88	0,16
Total	99,81	99,27	99,65	99,65	99,44	99,94	99,54	100,07	100,18
A.									
F.									
M.									

X

Y fig 35 CORNEENNES DIVERSES DU SECTEUR DE SOUCARAT, INTERCALEES DANS DES NIVEAUX DE MARBRE

Z

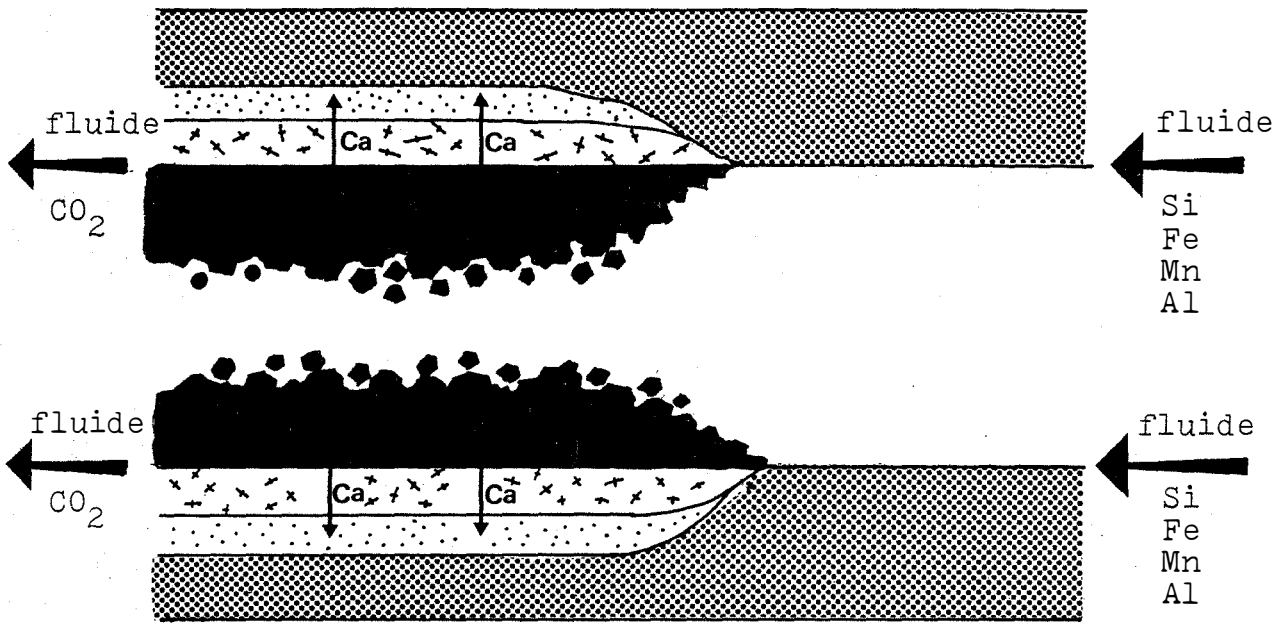


Fig. n°36 Modèle de formation des skarns rubanés de Soucarat
(les figurés sont les mêmes que pour la figure n°17)

A.4. EVALUATION DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE FORMATION DES SKARNS

A.41. Skarns de faible épaisseur à grenat wollastonite

Si on considère dans un premier temps que le grenat et la wollastonite sont en équilibre, en l'absence d'anorthite, on peut se situer dans le secteur du plan XCO_2-T hachuré; ce qui pour une pression totale $P_F = P_S = 2Kb$ donne $XCO_2 < 0,15$ et $520°C < T < 590°C$. fig 37

A.42. Cornéennes rubanées à grenat

Ici, la wollastonite est absente. On peut de prime abord expliquer ce fait par une fraction molaire de CO_2 plus forte, et une température légèrement inférieure. Cependant on peut également penser que d'autres facteurs peuvent influer, toutes conditions étant égales par ailleurs. En particulier, il a été démontré récemment que, en présence de CH_4, dans des fluides H_2O - CO_2, le champ de stabilité des silicates calciques étant étendu vers des XCO_2 plus élevés. Nous avons décelé du CH_4 dans les fluides de nos skarns (voir partie inclusions fluides). On peut imaginer que les skarns de faible ampleur formées au sein d'un marbre contenant de la matière organique ont évolué sous une PCH_4 plus élevée, pour une même fraction molaire de CO_2, ceci ayant eu pour effet de stabiliser la wollastonite. (fig. 39).

Un autre problème se pose, c'est celui de la clinozoïsite. En effet, nous n'avons pas observé d'anorthite ni même de plagioclase; et nous n'avons pas d'argument pour affirmer que la clinozoïsite de la zone 3 est secondaire ou primaire. Si elle est primaire, les skarns se sont alors formés dans des conditions de To et XCO_2 relativement basses. L'absence de l'anorthite peut s'expliquer par des particularités de composition chimique (fig.38).

A.43. Cornéennes pélitiques

La particularité de ces cornéennes, est rappelons-le la présence de corindons Celui-ci apparaît en fait dès que la métapélite est suffisamment alumineuse, qu'il y ait des skarns à grenat ou non. Ceci permet d'affirmer que l'apparition du corindon n'e pas lié à la formation des skarns à grenat, après migration de la silice et expression d'une sous-saturation en SiO_2 due à ce phénomène. C'est pourquoi nous en avons fait l'étude thermodynamique en IC.

Le chimisme originel des pélites suffit donc à expliquer la présence de corindons.

Les conditions de stabilité du corindon sont représentées sur la figure n° ainsi que celles de sa rétromorphose en margarite et muscovite.

Les silicates d'alumine sont absents dans ce secteur, mais ont été signalés dans les contacts sud du Massif (Leterrier, 1972, Aparicio, 1975).

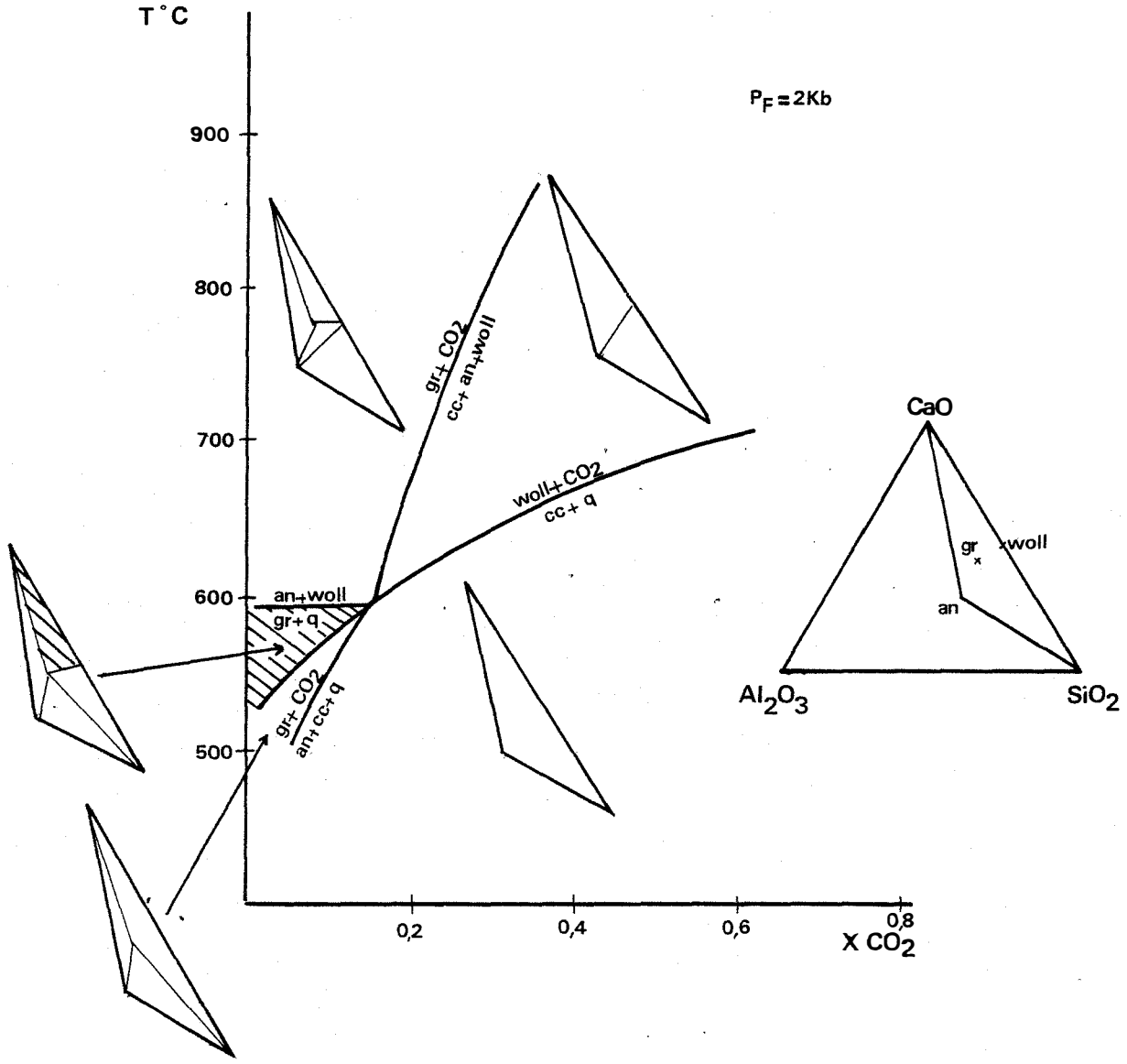


Fig. n°37 diagramme X CO_2 / T pour des cornéennes calciques (Gordon & Greenwood, I97I)

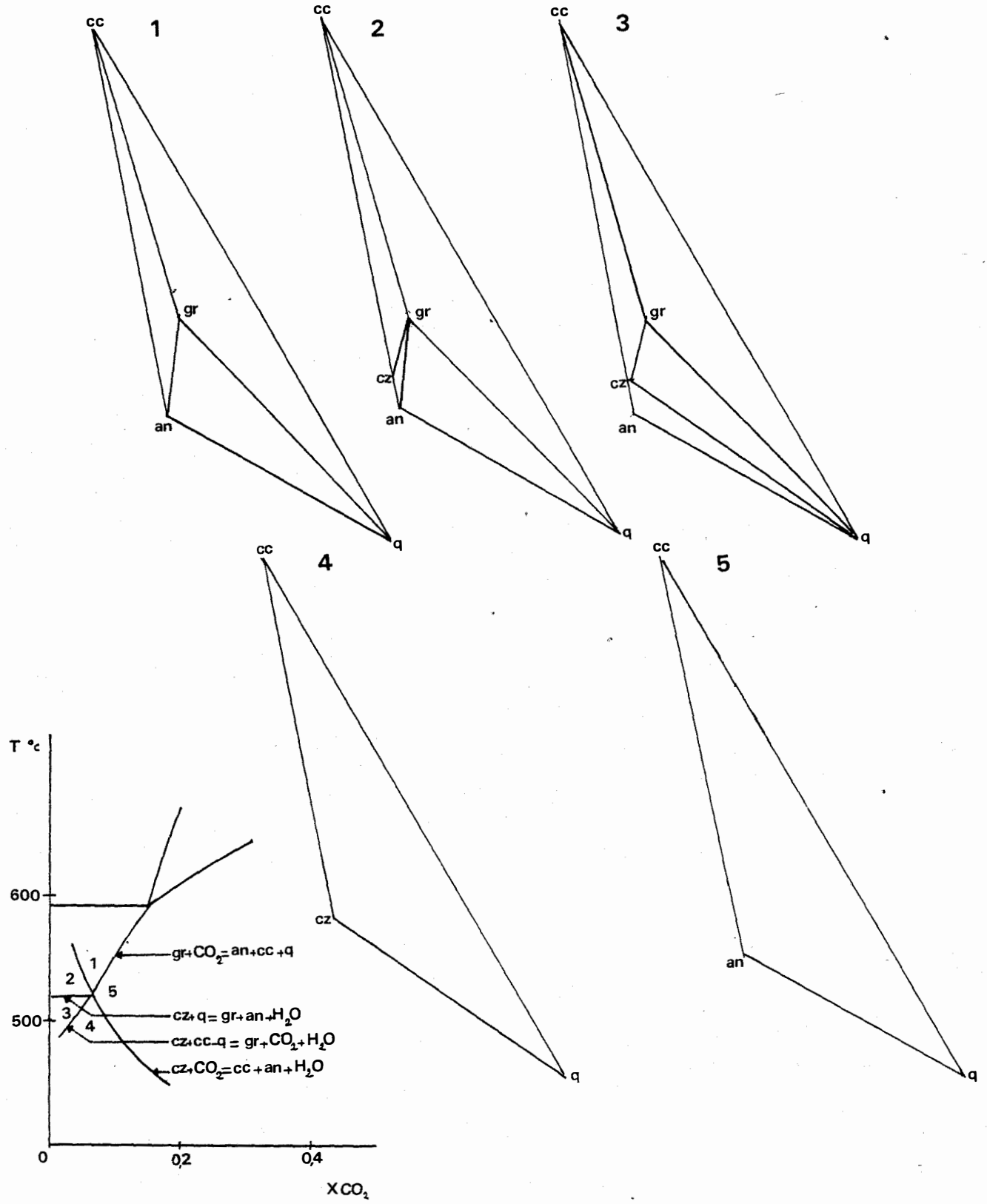


Fig. n°38 diagramme correspondant à celui de la figure n° ,comportant en plus les courbes de stabilité de la clinozoïsite.(d'après Gordon & Greenwood,I97I)

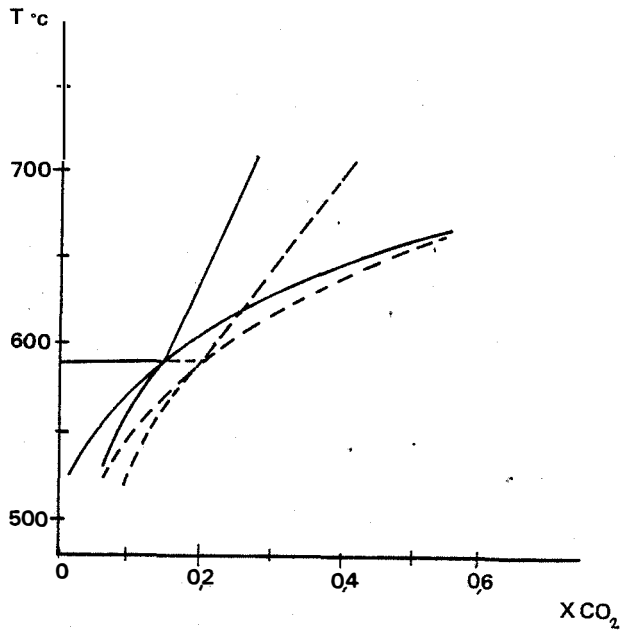


Fig. n°39 déplacement des courbes de stabilité de la figure précédente en présence de CH_4 (d'après Jacobs & Kerrick,I98I)
les courbes en pointillé correspondent à X CH_4 = 0,2 ,toutes conditions étant égales par ailleurs.

B. LES SKARNS A MAGNETITE DE BOUTADIOL

B.1. LOCALISATION ET DESCRIPTION DES GRANDS ENSEMBLES

B.11. Localisation géographique

Ces skarns sont situés dans le Sud Ouest du massif de Quérigut, sur un replat dominant le ruisseau de Boutadiol (carte Ax les Thermes, 7-8, X = 574,7, Y = 40,8, Z = 2080). Leur position est mentionnée sur la carte par le signe • et la dénomination "Ancienne mine de fer de Boutadiol".

B.12. Contexte géologique

La partie Sud du complexe granitique de Quérigut est bien connue pour ses grandes enclaves métasédimentaires. Elles sont ici entourées par une tonalite à essaims d'enclaves dioritiques orientées ; les septas sont souvent des synformes de calcaires marmorisés, à coeur de cornéennes pélitiques riches en sulfures. L'orientation des structures est en gros N 100 à N 110. L'attribution stratigraphique de ces niveaux sédimentaires est encore peu sûre. D'après Leterrier (1972) les cornéennes pélitiques noires seraient gothlandiennes et le reste des séries carbonatées seraient dévoniennes ; le Dinantien étant représenté dans ces enclaves par des poudingues polygéniques.

B.13. Description des grandes lignes du gisement

Les skarns sont localisés à un contact granitoïde marbre ; grossièrement E-W, mais irrégulier dans le détail. La magnétite qui a justifié les tranchées existantes se développe à l'affleurement sur une surface de 30 x 3 m, avec de part et d'autre des faciès différents de skarns. L'un, principalement composé de clinopyroxènes vert sombre et de sulfures s'étend sur un mètre environ en direction du marbre et se prolonge par endroit par des veines décimétriques, plus ou moins boudinées, au sein d'un marbre gris clair, homogène. La magnétite elle-même est généralement accompagnée de grenats. On passe à la tonalite par l'intermédiaire d'une zone d'épaisseur métrique, riche en minéraux alumineux (grenats, ferropargasites, épidotes). La tonalite est modifiée au contact de ce skarn ; les biotites sont en effet remplacées soit par des amphiboles, soit par des pyroxènes. Des

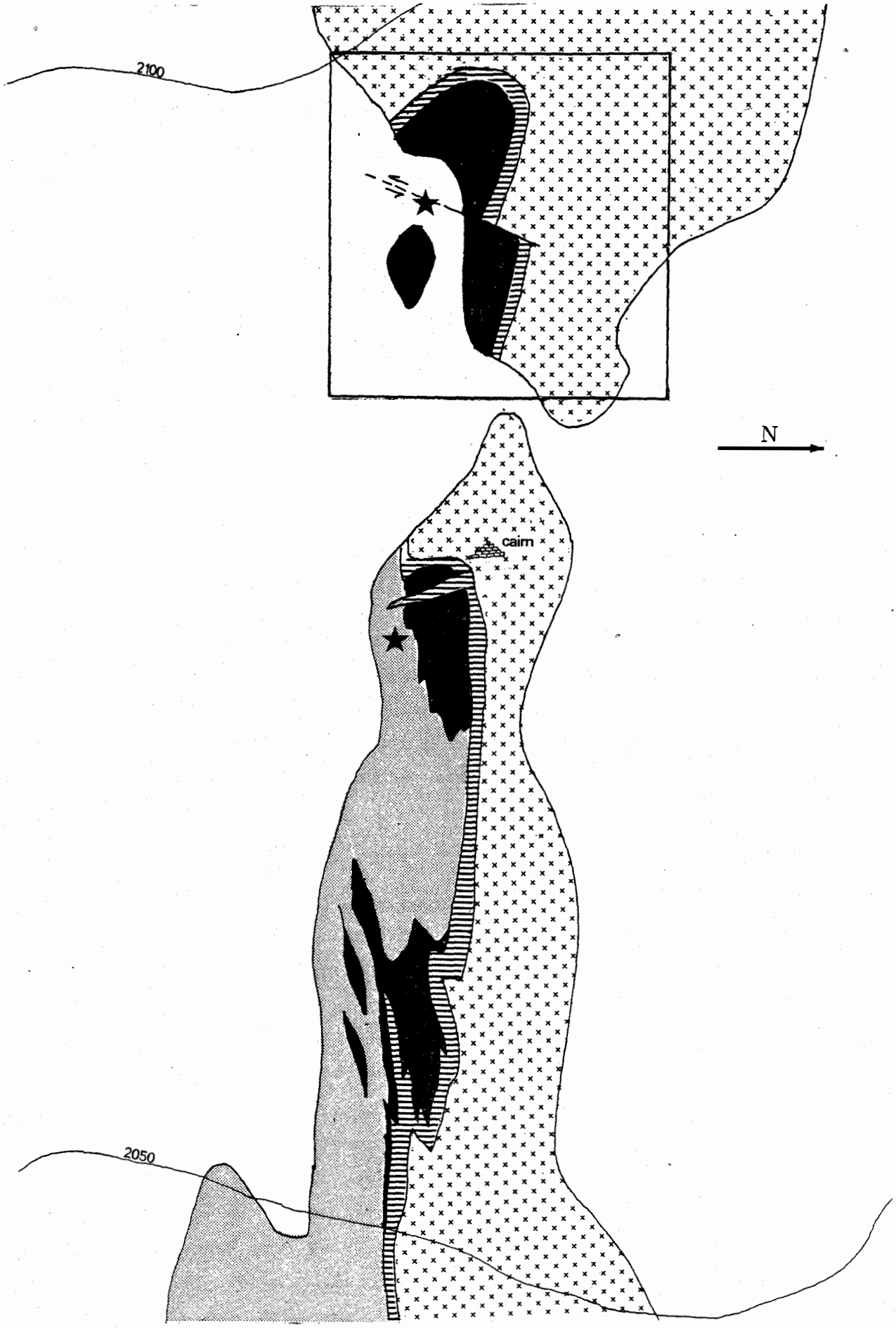


Fig. n°40 Carte géologique au I/400° du secteur de Boutadiol (blanc : éboulis, masques ; grisé : marbres ; hachures : granite contaminé ; croix : tonalite ; noir : skarns)

fissures postérieures, orientées N 30, remplies de ferropargasite traversent les deux derniers faciès décrits. Les figures 40 et 41 nous donnent un aperçu du contexte géologique et de la structure d'une partie du gisement.

B.2. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE

Nous allons décrire successivement les différentes zones, depuis le marbre jusqu'à la tonalite.

B.21. Le marbre

Il est calcitique, à grain assez grossier, parfois rubané avec une schistosité à laquelle sont associés quelques plis précoces, marqués par de petits niveaux siliceux.

B.22. La zone à pyroxènes et sulfures

Géométrie

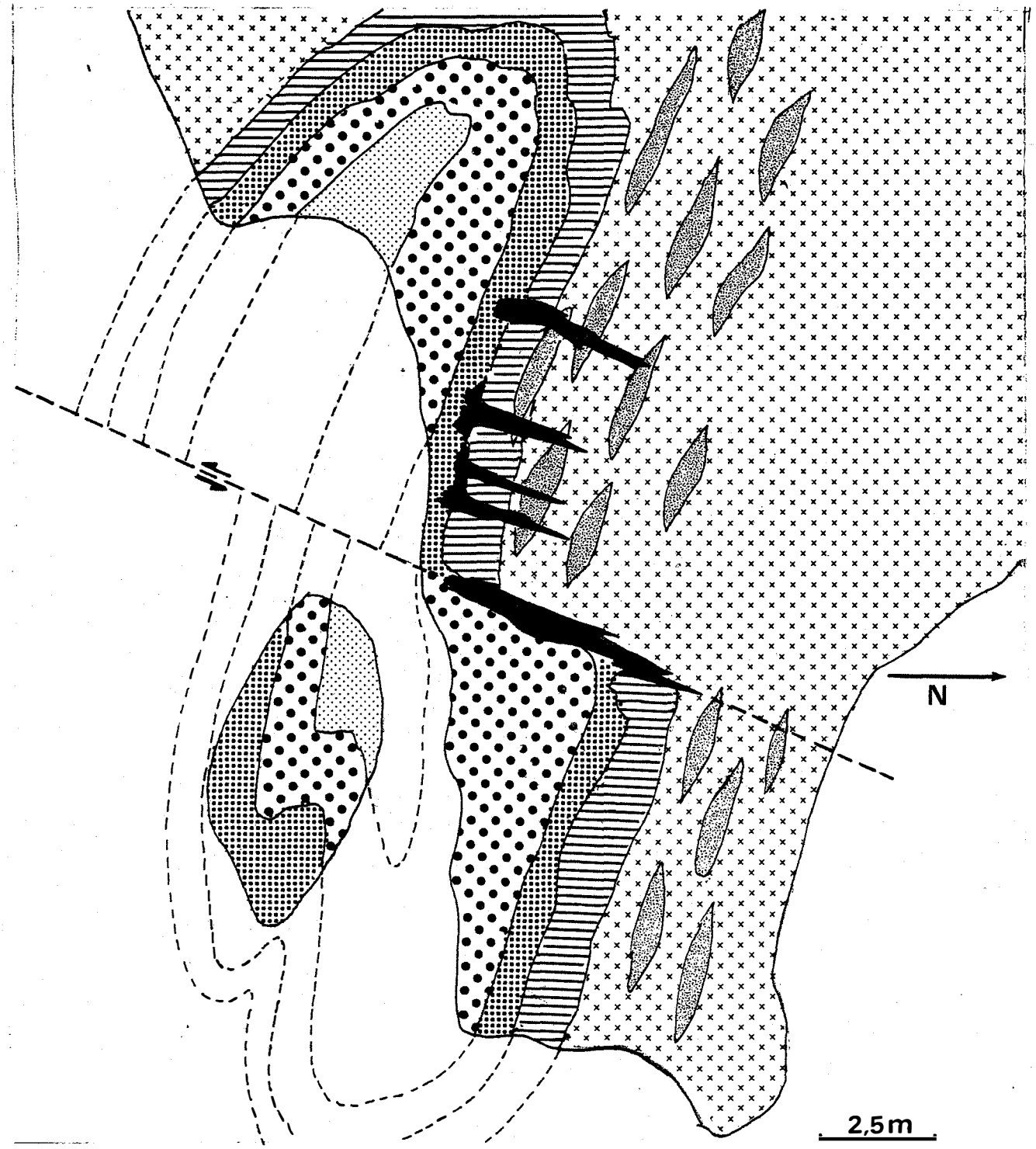
Comme nous l'avons dit plus haut, cette zone est grossièrement parallèle au contact avec le granite. Elle est d'épaisseur variable (20 cm à 80 cm) et s'étend par des veinules décimétriques, dont la disposition originelle n'est pas facile à imaginer, car le fluage induit par les phases tectoniques tardives a profondément perturbé les structures.

Description des textures et minéralogie

Cette zone est constituée principalement de clinopyroxène et de pyrrhotine, en proportions pouvant varier d'un endroit à l'autre.

Ils forment généralement une texture en "vitrail", la pyrrhotine se plaçant aux joints des grains de pyroxène (Fig.43). On peut voir de grands cristaux de pyroxène fragmentés en grains légèrement désorientés, cicatrisés ensuite par la pyrrhotine. Ceci indique qu'une phase de fracturation du skarn à clinopyroxène primitif a précédé la transformation du clinopyroxène en pyrrhotine.

Dans la partie la plus interne de cette zone, on voit apparaître un grenat xénomorphe, jaunâtre, dans une situation texturale analogue à celle de la pyrrhotine. Quand ces deux minéraux apparaissent ensemble, le grenat est à l'extérieur, moulant la pyrrhotine (Fig.43,44). Nous verrons plus loin que ce grenat est une andradite pure. Dans les skarns de Costabonne, B. Guy (1979) décrit des



Tonalite
Magnétite
Masque
Ferropargasite

Skarn à ferrosalite et sulfures
Zone à minéraux alumineux (endoskarn)
Enclaves dioritiques
Faciès contaminé à salite et hornblende Ti

Fig. n°41 Plan du skarn de la tranchée supérieure de Boutadiol

andradites en gros grains idiomorphes dans le pyroxène, alors qu'ici, le grenat est xénomorphe, et associé aux sulfures.

La pyrrhotine contient fréquemment des plages de chalcopyrite plus ou moins globulaires, du mispickel idiomorphe. Des grains de bismuth natif associés à de la bismuthinite se retrouvent soit dans les silicates, soit dans les autres sulfures, principalement le mispickel.

Chronologie des paragenèses

Le pyroxène est le premier minéral à avoir cristallisé, sans doute aux dépens d'un calcaire assez pur. Puis, précédés par une phase de fracturation, apparaissent l'andradite et la pyrrhotine. On peut imaginer dans un premier temps la réaction suivante :

$$3\ Ca\ Fe\ Si_2O_6 + \frac{1}{2}\ S_2 \rightleftarrows Ca_3\ Fe_2\ Si_3\ O_{12} + FeS + 3\ SiO_2$$

Hedenbergite andradite pyrrhotine

qui correspond à une légère sulfuration de l'hedenbergite sans oxydation

Chimisme des minéraux

Les pyroxènes sont des ferrosalites dont le rapport $\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$ varie entre 0,68 et 0,84. Ils sont parfois légèrement zonés, et le coeur est plus magnésien que la périphérie. Les teneurs en Mn ne sont pas négligeables et peuvent atteindre 1 %. Le remplissage du site M_2 par Ca^{++} est normal, Ca étant toujours très proche de 1 dans les formules structurales calculées. Un fait particulier est la corrélation des teneurs en Na_2O et Al_2O_3 (fig.**42**) ; ceci peut peut être s'expliquer soit comme signature du fluide, soit moins probablement comme héritage d'un caractère géochimique particulier du marbre, les deux éléments en question étant inertes. Les analyses de clinopyroxènes de cette zone sont répertoriées dans l'annexe sous les numéros 91, 92, 94, 97, 99, 101, 103, 105.

Les grenats sont des andradites pratiquement pures, contenant de 0,54 à 2,68 % d'Al_2O_3 (analyses n° 93, 95, 96, 98, 102, 106).

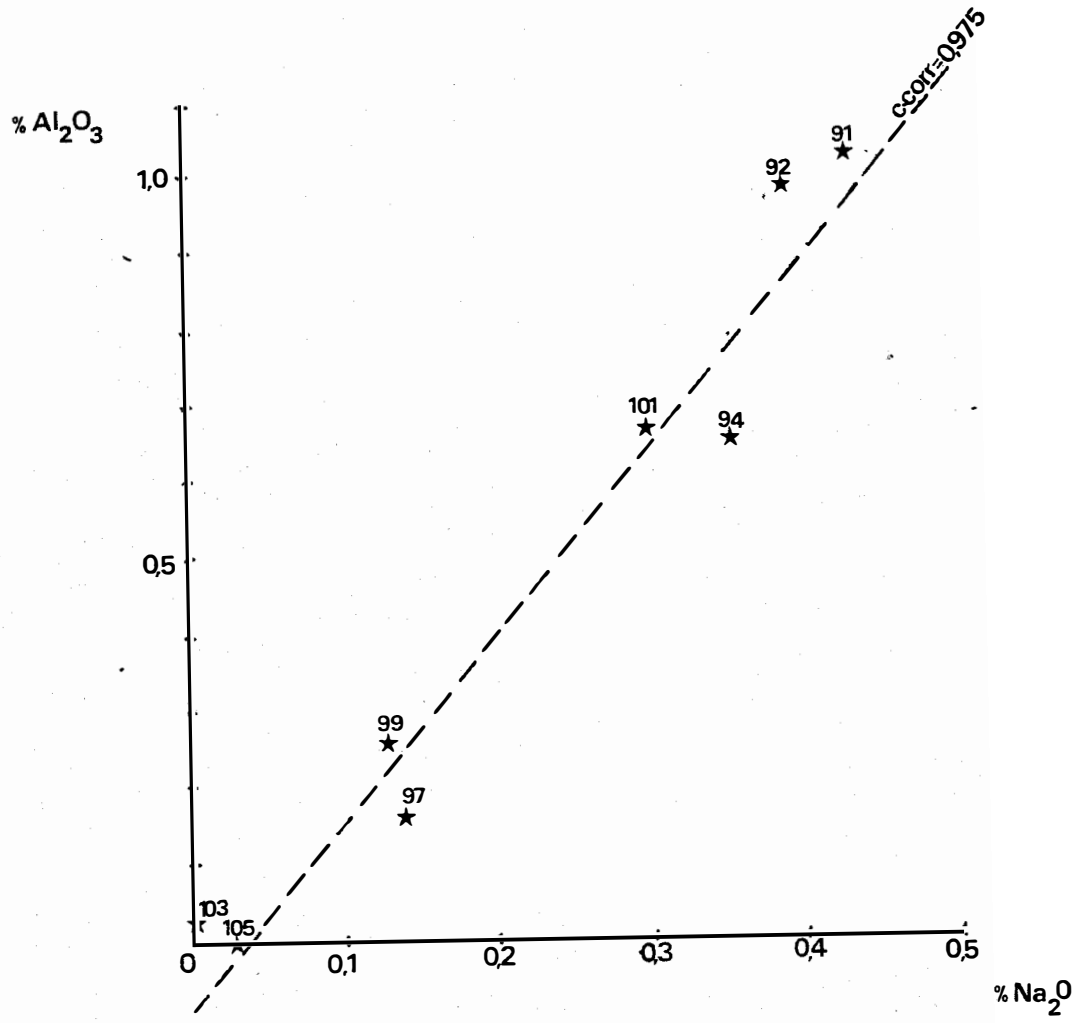


Fig. n°42 corrélation entre Al_2O_3 et Na_2O dans les ferrosalites de la zone externe

B.23 La zone à magnétite

Géométrie

D'épaisseur variable (1 à 3 m), cette zone est également subparallèle au contact tonalite encaissant.

Description des textures et minéralogie

Cette zone est constituée principalement de magnétite assez massive. En direction de la tonalite cependant, le grenat qui est sporadique devient de plus en plus abondant. Ce grenat a des rapports texturaux ambigus avec la magnétite. Il peut se présenter en cristaux idiomorphes dans la magnétite ou bien constituer des veinules recoupant des aggrégats de magnétite. On trouve sporadiquement des clinopyroxènes, le plus souvent isolés dans le grenat, plus rarement dans la magnétite. Ils sont toujours frangés d'un peu de chlorite, dont les caractères optiques (biréfringence surtout) sont ceux d'une pennine, donc très magnésienne. La magnétite englobe de nombreux petits cristaux d'apatite, bien idiomorphes. Parfois, on voit un peu de fluorine violacée en situation interstitielle. Des veinules de chalcopyrite et de blende peuvent enfin recouper l'ensemble. Remarquons enfin que le quartz et la calcite sont absents.

Chronologie des paragenèses

Le pyroxène semble être le minéral le plus précoce. Ensuite, comme nous l'avons indiqué, les rapports texturaux entre magnétite et grenat qui sont parfois contradictoires sur une même lame ne nous permettent pas de trancher. Puis viennent ensuite la fluorine, la chlorite et les sulfures des veinules.

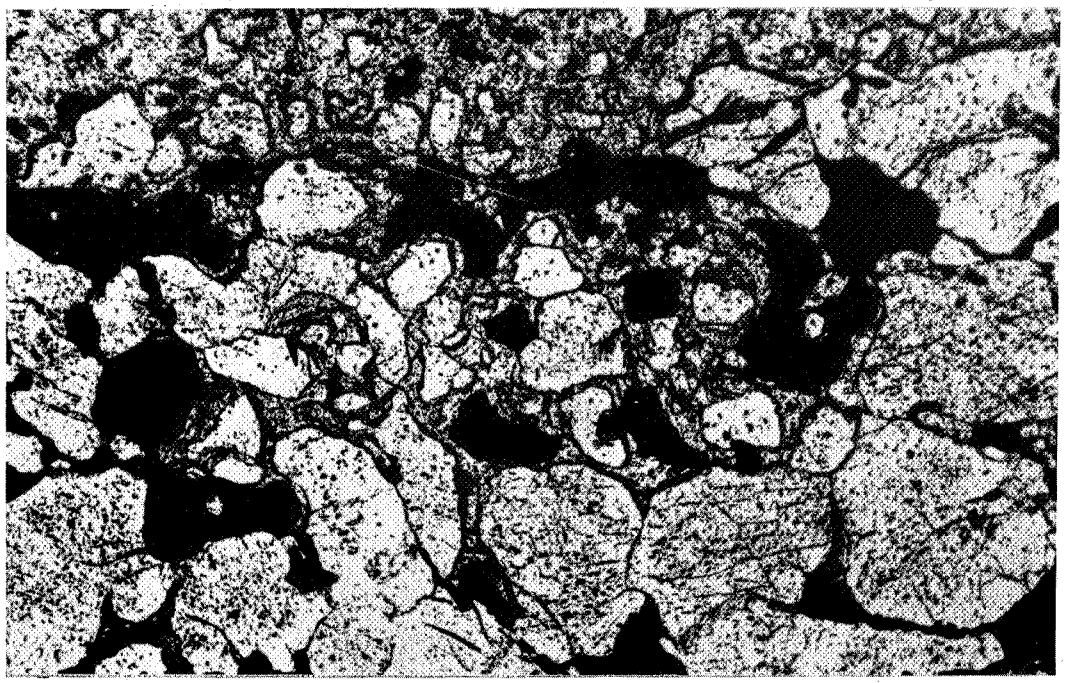


fig.43 relations texturales entre le pyroxène,l'andradite, et la pyrrhotine dans le skarn à pyroxènes et sulfures.(lumière naturelle)

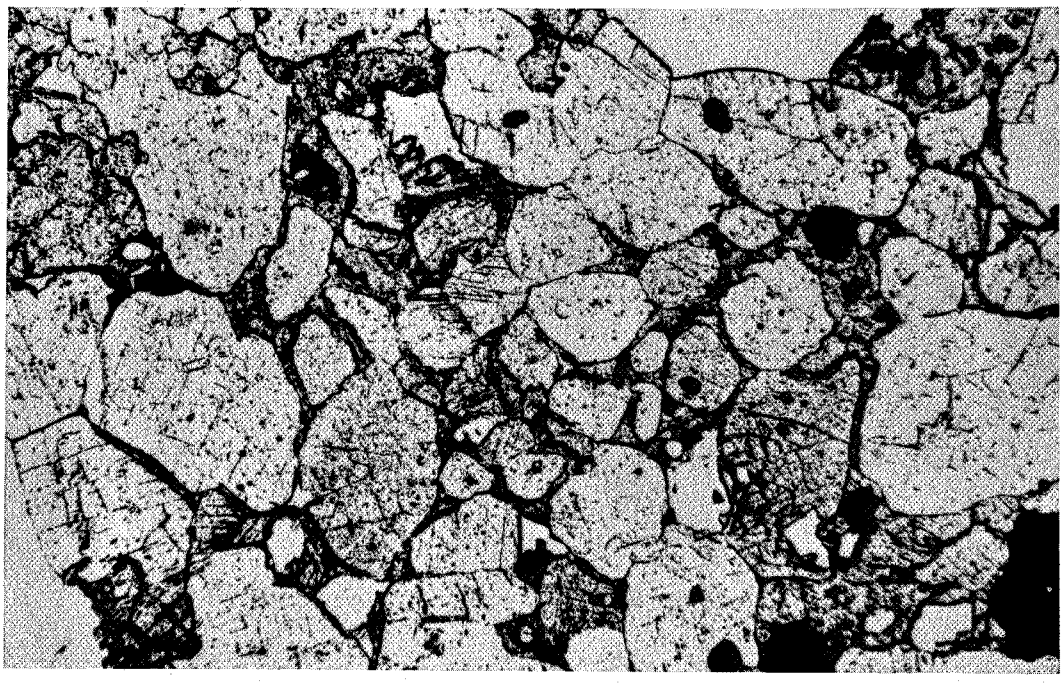


fig. 44 relations texturales entre le pyroxène et l'andradite quand la pyrrhotine est sporadique.(lumière naturelle)

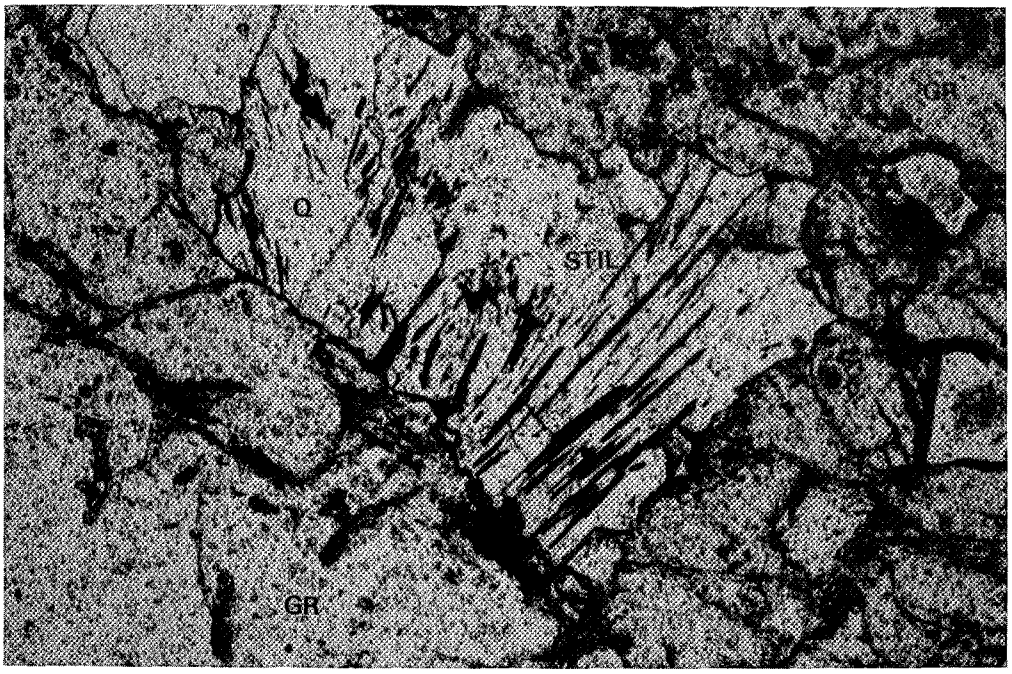


fig. 45 gerbes de stilpnomélane incluses dans du quartz(zone à minéraux alumineux)

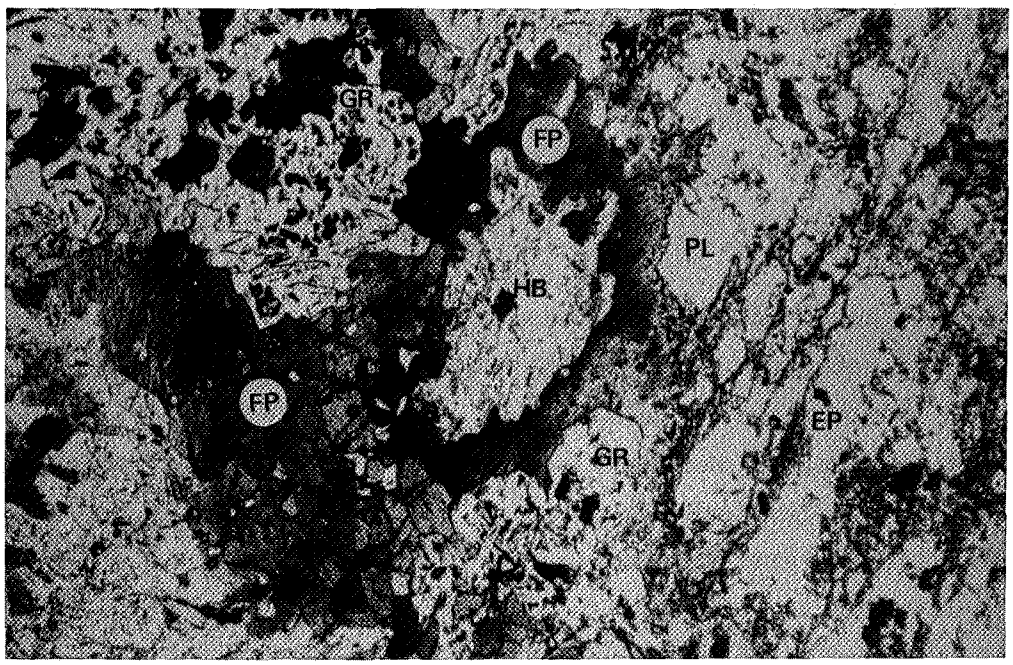


fig. 46 contact entre le granite contaminé et la zone à minéraux alumineux

Chimisme des minéraux

La magnétite, quasiment pure, contient quelques traces d'Al_2O_3 (0,25 %), de Mn (0,59 %) (analyse n° 134). Le grenat est plus alumineux que dans la zone précédente, et contient environ 30 % de grossulaire (analyses n° 132, 133, 135). Le pyroxène, qui s'altère en chlorite magnésienne, est moins riche en Fe que dans la zone précédente.

B.24. Zone à minéraux alumineux

Géométrie

Cette zone, assez complexe, n'est pas très homogène pétrographiquement. Elle occupe cependant une position bien définie, entre la zone à magnétite et la tonalite modifiée. Son épaisseur est d'environ un mètre.

Textures et minéralogie

Les minéraux les plus abondants sont des clinopyroxènes et des épidotes, puis, relativement abondants, on trouve un grenat rose et une amphibole vert sombre, qui se révèlera être une ferropargasite. Les pyroxènes sont généralement assez idiomorphes. Ils forment de petits nodules monominéraux décimétriques ou, plus souvent, sont associés à de l'épidote. Celles-ci, assez riches en Fe^{+++} comme l'indiquent leurs couleurs de polarisation constituent des aggrégats dont les formes peuvent évoquer d'anciens plagioclases. Le coeur de ces épidotes est parfois allanitique . Le grenat est disposé de la manière suivante : soit en cristaux assez idiomorphes, associés à du quartz et de la calcite géodiques, soit en veinules recoupant épidotes et pyroxènes. La ferropargasite se présente sous forme de cristaux individuels, disséminés, assez grands (1 mm) ou parfois en petites paillettes, et dans ce cas là, se développe clairement aux dépens du pyroxène. Son pléochroisme, dans des teintes vert bleu à jaune, en passant par le vert bouteille est extrêmement caractéristique. Une ou deux générations tardives d'épidotes, de biréfringence plus faible, rétromorphosent certains grenats ou remplissent de petites fissures. La calcite et le quartz, nous l'avons dit sont présents. Le quartz inclut parfois de petites gerbes de stilpnomélane brun rougeâtre, quelques globules de bismuth + bismuthinite peuvent apparaître dans les pyroxènes. Enfin, le sphène, en cristaux losangiques idiomorphes, n'est pas rare.

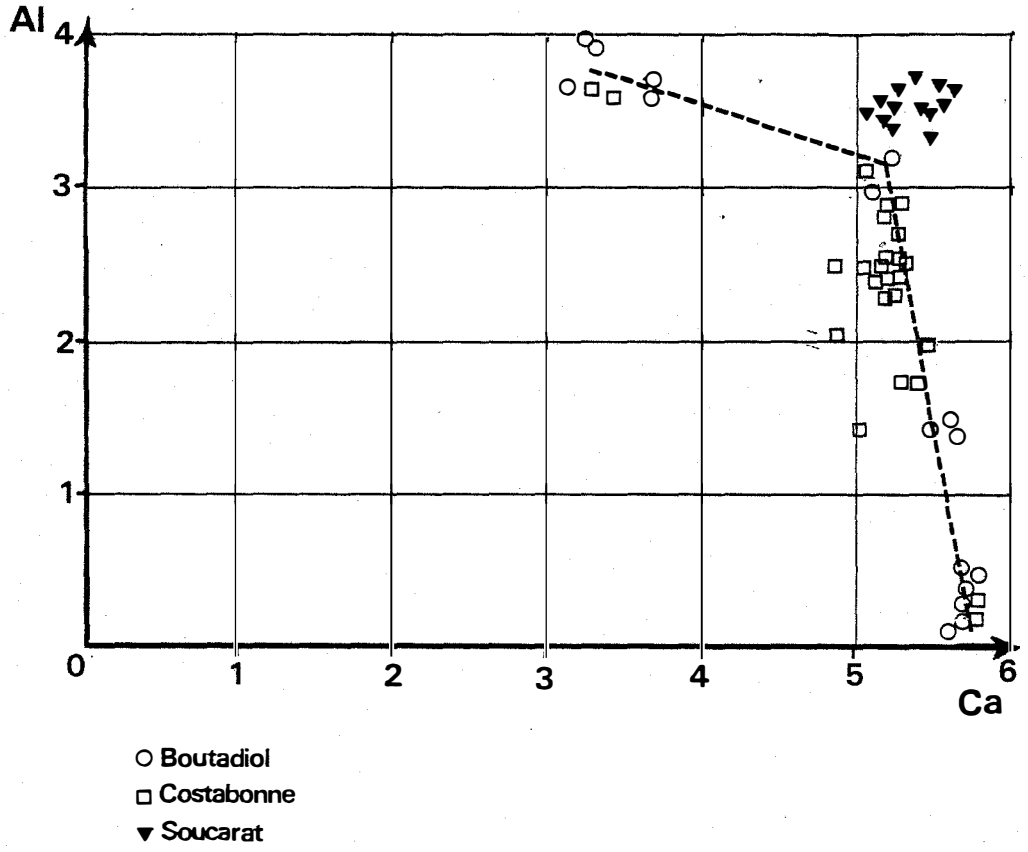


Fig. n°47 composition des grenats de Boutadiol par rapport à ceux de Costabonne et Soucarat

Chronologie des paragenèses

On peut imaginer que les premiers minéraux ont été un pyroxène et un plagioclase, lequel aurait été assez rapidement transformé en épidote. Puis viennent ensuite le grenat et l'amphibole, celle-ci poussant aux dépens du pyroxène. Quartz et calcite sont peut être contemporains de ces minéraux. Enfin, on peut distinguer une ou deux générations d'épidotes plus tardives.

Chimisme des minéraux

Les pyroxènes sont des hédenbergites ; $\frac{\bar{Fe}}{Fe + Mg + Mn} \simeq 0,90$. Leur teneur en MnO est assez importante, pouvant atteindre 1,27 % (analyses 39", 40", 43").

Les grenats sont des grossulaires riches en constituant almandin, et de plus assez riches en manganèse. Ce type de grenat est signalé fréquemment et occupe toujours une position texturale tardive. Il a été signalé à l'Ile d'Elbe (Dimanche, 1969), à Salau (Soler, 1977), Costabonne (B. Guy 1979) et au Japon (Shimazaki, 1977). fig. 47

Les amphiboles sont des ferropargasites, très pauvres en magnésium ; en effet, le rapport $\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$ est de 0,96 ou 0,97. Si prend des valeurs comprises entre 6,15 et 6,60, tandis que (Na + K) varie entre 0,6 et 0,8. On remarque que Na/K est assez proche de 1 (voir fig.69). De plus, une analyse semi-quantitative en fluorescence X a révélé des teneurs non négligeables en Cl. Ce type d'amphibole a été décrit dans des skarns à l'Ile d'Elbe (Dimanche, 1969), au Canada (Dick and Robinson, 1979) à Salau (Fonteilles, 1968). Cependant, celles que nous avons analysées sont les plus ferrifères jamais rencontrées jusqu'à présent (analyses n° 107, 112, 114, 116, ENS 1681, ENS 1682, 5', 7', 16, 12', 38", 44").

Les épidotes, après analyse, se distribuent en deux groupes, comme le laissaient prévoir les observations des textures (voir plus haut). Les plus précoces (n° 111, 115, 118, ENS 10, ENS 11, ENS 12) ont un Fe^{III} variant entre 0,58 et 0,79, tandis que les plus tardives, de rétromorphose de grenat ont un Fe^{III} de 0,30 (n° 18 et 19)

Les stilpnomélanes nous délivrent des analyses assez typiques (n° 108, 109, 113) mais peu homogènes. La petite taille des cristaux, ainsi que la fragilité des minéraux sous l'impact du faisceau peuvent expliquer ces résultats un peu erratiques. Leur formule structurale est donnée sur la base de Si = 8, mais simplement à titre indicatif.

B.25. Veines sécantes riches en ferropargasite

Géométrie

Ces veines, de quelques centimètres de largeur sur 1 ou 2 mètres peut être de longueur, semblent s'enraciner dans la zone précédemment décrite et se prolongent dans les faciès de tonalite modifiés et même dans l'association normale tonalite-diorite (voir fig.41).

Textures et minéralogie

Le coeur des veinules est composé uniquement de ferropargasite, présentant les mêmes caractères optiques que celle qui est disséminée dans les skarns alumineux. Sur les bords de ces veinules, les amphiboles se développent sur les minéraux ferromagnésiens préexistants, à savoir du pyroxène salitique ou des hornblendes titanifères. Elles ne se développent pas aux dépens des biotites dans les faciès tonalitiques non modifiés, mais on peut remarquer que les biotites avoisinantes deviennent vertes, ceci témoignant de leur enrichissement considérable en fer au voisinage de ces veinules. Quand une veinule traverse une zone riche en amphiboles magmatiques brunes, celles-ci sont zonées et présentent un centre brun et un cortex ferroparagasitique, le tout formant un seul cristal (photo n°26). On peut ajouter que localement dans ces contextes, les plagioclases peuvent commencer à se transformer en épidote.

Chimisme des minéraux

Ces amphiboles sont donc également des ferropargasites. Par rapport aux précédentes, celles qui constituent le coeur des veinules sont plus alumineuses (Si = 5,9 à 6,1) mais aussi riches en fer (analyses 16', 17', 21'). Celles qui poussent aux dépens des pyroxènes sont par contre moins alumineuses (Si = 6,3 à 6,89) et un peu moins riches en Fe (Fe/Fe + Mg + Mn = 0,90 ; 0,72) (analyses 30' et 42'). Enfin, dans la figure 62, on peut trouver un exemple de zoning amphibole magmatique-ferropargasite, illustré par des traversées à la microsonde sur les éléments les plus significatifs (Si, Al, Fe, Mg, Ti). On peut voir que les variations de teneurs sont très brutales, ce qui permet de penser non pas à une évolution progressive de la composition d'une amphibole magmatique, mais bien à la succession de deux générations d'amphiboles séparées par un certain laps de temps.

C. AUTRES SKARNS

Dans cette partie, nous allons décrire assez rapidement un certain nombre d'autres skarns situés à la périphérie du complexe de Quérigut.

C.1. SKARNS MAGNESIENS

Nous appelons skarns magnésiens des skarns formés aux dépens de dolomie, dans lesquels les principaux minéraux sont des silicates magnésiens ou calco-magnésiens. Un important travail de minéralogie et de pétrographie a été effectué par Struve (1958) sur le métamorphisme de contact dans la partie NE du granite de Quérigut, où l'encaissant est en grande partie dolomitique. Cette étude comprend des descriptions de skarns, mais aussi de roches simplement métamorphiques, sans apports. Nous reprendrons une description de skarn dans un secteur déjà étudié par lui et y ajouterons une autre observation sur un skarn plus méridional, non signalé par Struve.

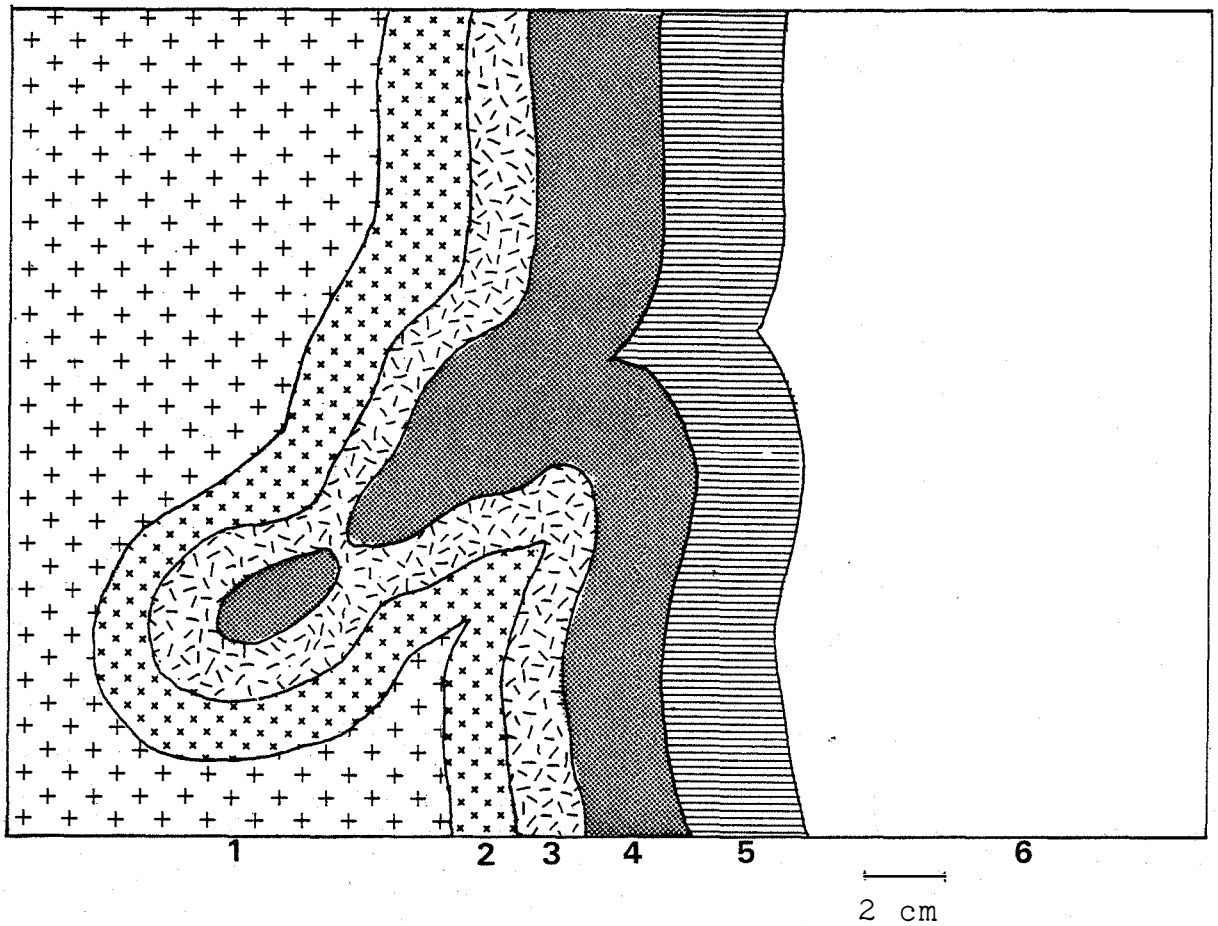
1) Le skarn magnésien de Counozouls

Localisation

Ce skarn est situé dans la partie Est du massif, au lieu-dit Rives de la Mouillère, à un contact dolomie massive granite, affleurant sur le bord de la route menant du Col de Jau.

Description

Le trait le plus frappant de ce skarn est une zonation, parallèle à un contact assez tourmenté (golfes et poches de dolomies). La minéralogie des différentes zones est indiqué sur la figure n°48 . Les minéraux entre parenthèses sont subordonnés. La succession des zones est assez classique (Zharikov, 1970), et ressemble un peu, à part les termes internes (le grenat est absent) à celle décrite à Costabonne (Guitard et Lafitte, 1958, Guy, 1979). Cependant, les épaisseurs sont faibles, de l'ordre de quelques centimètres. D'autre part, il n'y a pas de système de veines de skarns parcourant la dolomie, comme à Costabonne. Ces caractères nous font penser que ces skarns résultent non pas d'une percolation d'un fluide silicaté, mais d'une simple diffusion entre deux milieux incompatibles, le granite et la dolomie. L'étude isotopique (chapitre IV) nous en apportera quelques confirmations. On peut distinguer un exoskarn, formé aux dépens de



I : granite monzonitique.

2 : plagioclase,salite,(prehnite,amphibole).

3 : diopside,(phlogopite,calcite,talc).

4 : serpentine,(spinelle).

5 : calcite,forstérite,chondrodite.

6 : dolomie

Fig. n°48 zonation des skarns magnésiens de Counozouls

la dolomie (zones 3, 4, 5) par apport de Si, Al, départ de CO_2 et une zone (2) de granite modifié, décrite dans le chapitre II.

Nous n'avons pas ici de données sur le chimisme précis des minéraux. La couleur blanche du pyroxène dans la zone 3 et sa couleur vert clair dans la zone 2 nous ont fait utiliser respectivement des noms de diopside et salite.

2) Les skarns magnésiens d'Escouloubre

Localisation

A 200 m environ au NE du village d'Escouloubre affleure un contact dolomie granite très tourmenté, où l'on peut rencontrer parfois de jolis exemples de skarns magnésiens.

Description

La zonation est tout-à-fait analogue à celle décrite dans les skarns précédents. L'épaisseur et l'allure des contacts également. Les seules différences sont une chloritisation intense du granite et de la zone, également riche en prehnite, tandis que la serpentine de la zone 4 est plus discrète. Dans la dolomie encaissante, de nombreux lits riches en spinelles et en phlogopites, souvent chloritisées suggèrent la présence préalable de lits alumineux.

Nous disposons ici d'un certain nombre d'analyses chimiques. Les pyroxènes de la zone 2 se révèlent être des ferrosalites anormalement pauvres en Ca.

$$(SiAl)_2 \quad (Fe_{0,54} \quad Mg_{0,53} \quad Mn_{0,02}) \; Ca_{0,91}$$

(analyses 29" et 30") nous nous sommes penchés sur la signification de ce phénomène dans le chapitre II., § D.1.

Dans la zone 3, par contre, les pyroxènes sont des diopsides (Mg/Mg + Fe 1 0,80) et leur site M_2 est entièrement rempli par Ca (Ca = 1,01, 1,00, 1,00) (analyses 33", 36", 37"). Si on les compare aux diopsides de la zonation de Costabonne, analysée par B. Guy (1979) on remarque que leur teneur en Al_2O_3 est supérieure (0,49 à 0,63 % contre 0,23 à 0,29 %) ceci peut traduire une légère tendance fassaïtique de ces pyroxènes. Nous sommes cependant assez loin des véritables fassaïtes décrites par les russes dans ce type de skarn (par exemple Zharikov, 1970).

Pour ce dernier, il existe deux types de skarns magnésiens :

- Les skarns magnésiens magmatiques, formés en présence d'un liquide

- Les skarns magnésiens post-magmatiques, formés une fois que tout cristallise.

Dans les skarns post-magmatiques, l'aluminium serait inerte, aucun minéral alumineux ne se trouvant donc dans l'exo-skarn, alors que dans le cas précédent, des pyroxènes fassaïtiques ainsi que des spinelles existent.

Si l'on admet les vues de cet auteur, nos skarns seraient donc plutôt du type magmatique, bien que le caractère alumineux n'y soit pas très franchement affirmé. Cependant cette façon de voir nous semble un peu manichéenne, et de plus atayée par trop peu de réelles données physico-chimiques. De plus, certaines données récentes, déjà évoquées (partie A de ce chapitre) indiquent une mobilité non négligeable de l'alumine même dans des exo-skarns post-magmatiques (il existe par exemple des veines à spinelles et phlogopite dans les dolomies veinées de Costabonne).

C.2. GRENATITES ET GRENATO-PYROXENITES STERILES

Ces roches, assez semblables à celles que nous avons décrites à Soucarat, sont relativement fréquentes dans toute la bordure Sud du Massif, en particulier dans les nombreuses enclaves carbonatées. Ainsi, les abords immédiats du Pic de Madrès, à l'Est, le secteur de Puyvalador, étudié par Watters (1958) ainsi que les vallées de Boutadiol, Laurenti, Balbonne recèlent de nombreuses grenatites, souvent rubanées, mais d'une épaisseur dépassant rarement 20 cm.

Nous possédons quelques analyses chimiques de minéraux. Les pyroxènes sont des salites (An 48") dont le rapport Fe/Mg+Fe est de 0,30 environ, tandis que les grenats sont des grossulaires comportant environ 10 à 15 % d'andradite et 6 à 7 % d'almandin (analyses 47", 49" à 53"). Les valeurs obtenues sont très proches de celles des skarns et cornéennes rubanés de Soucarat (voir fig 24) . Vu les nombreuses analogies avec ce gisement, les mécanismes peuvent dans les grandes lignes être les mêmes pour ces nombreux skarns que ceux proposés pour Soucarat.

C.3. QUELQUES INDICES MINERALISES

1) Indice de Balbonne

Nous avons découvert à l'ouest de l'étang de Balbonne des skarns sombres de faible ampleur, accompagnés par des skarns rubanés stériles assez étendus et épais, comme à Soucarat. Dans les skarns sombres, le pyroxène est une ferrosalite, vert assez sombre et les sulfures (pyrrhotine, chalcopyrite) peuvent être assez abondants et forme des masses de 20 x 10 cm. Dans le grenat adjacent, nous avons découvert des paillettes de molybdenite, dont c'est à notre connaissance la première occurence signalé dans le secteur. Par contre, nos espérances d'y trouver de la scheelite ont été déçues

2. Indices de Baxouillade

Découverts par Tollon et Besson (com. pers.) il y a une dizaine d'années, ces indices ou scheelite sont localisés dans la partie haute de la vallée de Baxouillade, entre les deux étangs principaux. Les grenatites et grenato-pyroxénites stériles sont fréquentes dans ce secteur, mais localement existent quelques skarns plus sombres assez analogues à ceux de la Lisse d'Embarre.

CHAPITRE II

LES FACIÈS "CONTAMINÉS" DES ROCHES GRANITOÏDES DU MASSIF DE QUÉRIGUT

A. INTRODUCTION

En 1899, Lacroix avait vu dans l'abondance des roches basiques (diorites, gabbros) un effet d'assimilation de l'encaissant carbonaté par les granitoïdes de Quérigut. Les progrès de la pétrologie moderne, en particulier depuis Bowen ont permis de réfuter ces interprétations. Cependant, dans de nombreux contextes, on constate une modification des granitoïdes sur une frange étroite, de quelques mètres, quand l'encaissant est carbonaté ou calcique. On voit en particulier apparaître des amphiboles, ou même des pyroxènes aux dépens de la biotite, tandis que le quartz a tendance à disparaître, au profit de plagioclases ou de microclines. Ces phénomènes sont particulièrement bien exposés à Quérigut, et il nous a paru intéressant de les étudier de près, car ces faciès, souvent signalés, ont rarement été compris. Les données les plus récentes dont nous disposons sont celles de Burnham (1959) à Crestmore (USA), constituant l'analyse la plus poussée de ces phénomènes, à notre connaissance. Le principal problème est de savoir s'il s'agit d'une contamination d'un magma par du calcium, provoquant des précipitations de minéraux calciques suivant les lois de l'assimilation (Bowen 1928) ou bien si l'on a affaire à des échanges sub-solidus du fait de fluides enrichis en Ca après avoir percolé dans l'encaissant. Une étude de skarns Japonais associés à des faciès analogues a récemment été réalisée par UCHIDA (1980), et a permis d'arriver à la conclusion que ces faciès étaient post-magmatiques, et que les faciès "contaminés" étaient une zone interne des skarns. Nous allons voir qu'en ce qui concerne Quérigut, cette origine est difficile à admettre.

B. DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE DE QUELQUES FACIES CARACTERISTIQUES

La composition chimique des minéraux sera analysée précisément plus loin dans le paragraphe D.

B.1. CONTACTS DOLOMIES-GRANITES

B.11. Contact dolomie massive/granite monzonitique

Nous avons décrit dans le chapitre II C des skarns magnésiens à Counozouls, Le granite adjacent subit un certain nombre de modifications que nous allons analyser.

Initialement, le granite est composé de plagioclase zoné, An 40 au centre et An 25 dans les parties périphériques , de microcline xénomorphe, de quartz et de biotite. Quand on se rapproche de l'encaissant, à environ 50cm du contact, la biotite disparait et est remplacée par un clinopyroxène, souvent rétromorphosé en une amphibole trémolitique.

Parallèlement, le quartz et le microcline disparaissent. Le plagioclase constitue alors l'essentiel de la roche, formant une trame de cristaux automorphes zonés associés en synneusis. La zonation de ces plagioclases est analogue à celle existant dans le granite, respectant l'automorphie. La composition des coeurs est légèrement plus calcique (An 45) mais de manière à vrai dire peu significative.

Deux types de transformations tardives peuvent se manifester : une préhnitisation des plagioclases, ou bien une albitisation, transformant les plagioclases en albite-oligoclase et respectant les textures. Ces phénomènes ne sont pas généraux, mais restreints à de petites poches. Dans ce cas, le pyroxène est généralement entièrement transformé en amphibole.

B.12. Contact dolomie impure/granite clair

Nous avons observé ce contact dans le secteur du cimetière d'Escouloubre (voir chapitre I . C). Un petit skarn magnésien, à diopside existe du côté de la dolomie, il est également décrit en I C. Le granite non modifié est ici à grain fin. Il est constitué de plagioclase oligoclasique, non zoné, de microcline, de quartz. Tous ces minéraux sont xénomorphes et engrenés. Une biotite assez sombre, peu abondante, constitue le seul ferromagnésien. En direction du contact, on voit apparaître des associations graphiques de microcline contenant du quartz, le grain augmente alors brusquement, le plagioclase disparaît, ainsi que la biotite. Un clinopyroxène en petits cristaux commence à apparaître. Puis, vers le contact, le grain diminue à nouveau, et on a une association de quartz et oligoclase xénomorphes, de pyroxène automorphe. Le microcline a disparu. Cette zone est localement fortement

hydrothermalisée (prehnite, séricite). Par rapport au cas précédent, le granite est ici plus différencié . La présence des textures graphiques, des textures à grain fin de caractère aplitique, ainsi que la composition des plagioclases l'attestent.

B.2. CONTACT GRENATOPYROXENITE STERILE/GRANITE MONZONITIQUE

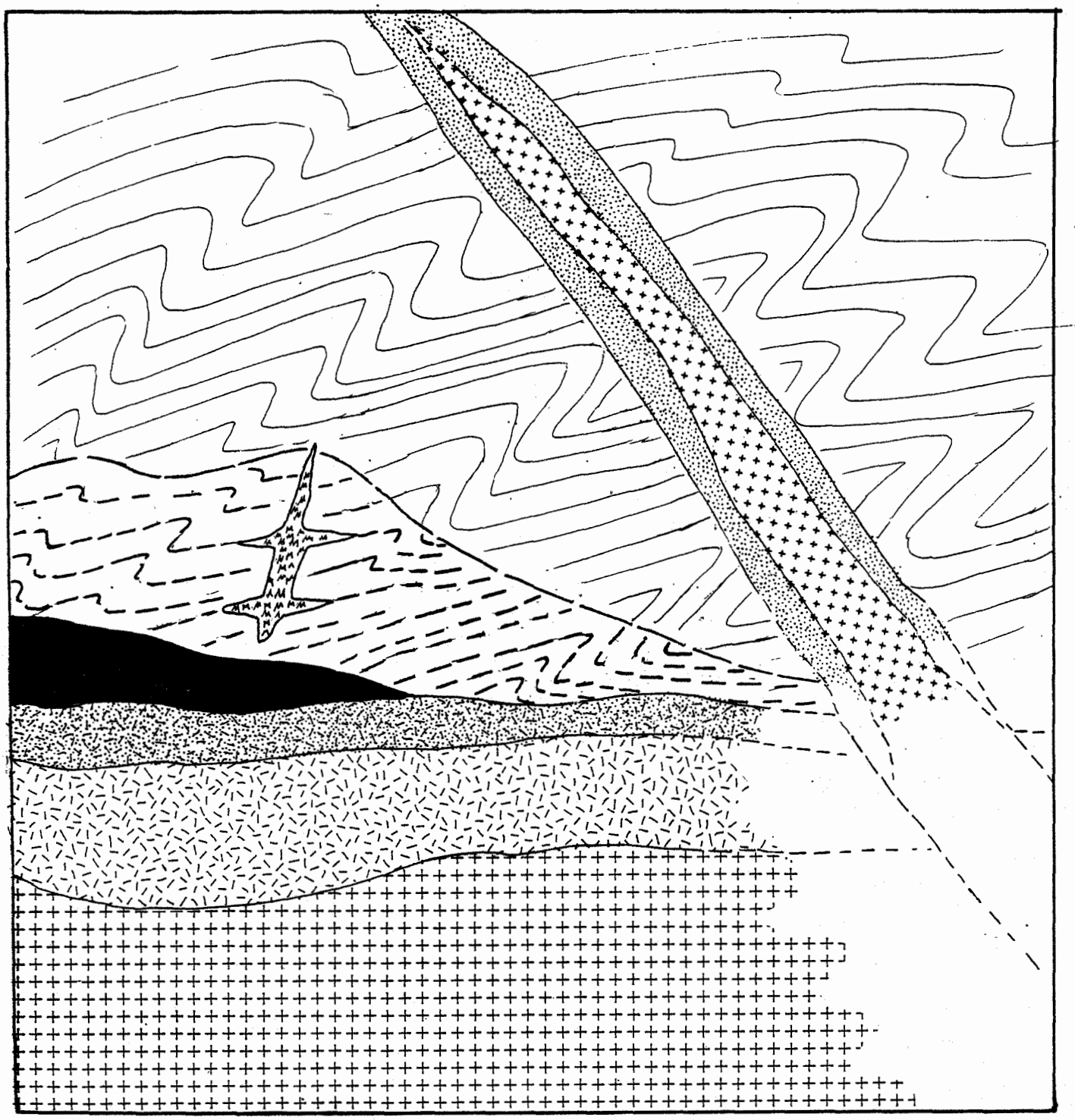
Nous avons observé ce contact dans la région de Puyvalador. L'encaissant est composé d'alternances de marbres et de shales, et des skarns rubanés à grossulaire, salite, épidote se développant sur quelques mètres (voir I..C). Ces skarns sont pauvres en Fer et non minéralisés. Le granite est monzonitique, analogue à celui décrit en B 11, aussi bien du point de vue de la texture que de la répartition et la composition des minéraux. Il est néanmoins parfois abondamment cataclasé suivant une direction E-W, parallèle à l'allure générale du contact. Quand on se rapproche du contact, la biotite se raréfie, le plagioclase devient plus sodique et perd sa zonation. Le feldspath potassique, qui est du microcline devient rapidement prépondérant, incluant parfois quelques plagioclases. Dans une frange d'environ 20 à 30cm adjacente au contact, on a une véritable microclinite, constituée de cristaux gris sombre centimétriques, comportant également des pyroxènes automorphes millimétriques, dans une proportion variant de 5 à 20% environ.

B.3. CONTACTS DE LA REGION DE PAILLERES-LISSE D'EMBARRE

Dans cette région, le granite est encore un granite monzonitique comme les précédents, mais les faciès modifiés sont variés et complexes. L'encaissant est généralement constitué par des barégiennes. Nous analyserons deux secteurs : celui de la Lisse d'Embarre comportant des skarns minéralisés et celui de Soucarat, où les skarns ne sont pas minéralisés.

B.31. Secteur de la Lisse d'Embarre

Trois situations peuvent se présenter (1) le granite modifié est adjacent aux skarns à ferrosalite minéralisés; dans ce cas, il est caractérisé par un important développement de hornblende (2) le granite modifié est localisé aux épontes de filons intrusifs dans les barégiennes, sans développement de skarns (3) le granite modifié se présente sous forme de filons de microclinites dans des skarns à grenat. Dans la fig.n° 49 , ces trois situations sont schématisées.



Granite normal
Granite à grandes hornblendes
Granite clair en filon
Faciès modifié à pyroxènes
Skarn à ferrosalite
Cornéennes ou skarns à grenats
Microclinite
Barrégiennes

1 m

Fig 49 Situation des différents faciès de granite modifié à la lisse d'Embarre (schéma simplifié)

B.311. *Granite adjacent aux skarns à ferrosalites*

Sur une épaisseur d'environ 1 à 2m, de grandes hornblendes parfois centimétriques, automorphes se développent. Elles renferment parfois quelques biotites. Les autres minéraux sont des plagioclases, à tendance automorphe, mais dont nous n'avons pas pu retrouver la composition initiale du fait de leur séricitation massive. On trouve également du microcline et du quartz, mais en proportion moindre que dans le faciès monzonitique normal. Quand on atteint le contact des pyroxènes apparaissent, formant une zone d'environ 10 ou 20cm d'épaisseur. Ils sont disposés en couronne autour des hornblendes ou en cristaux automorphes de petite taille,isolés dans une matrice quartzo-feldspathique. Nous verrons en S1 que dan les deux cas leur composition est la même, et est de plus analogue à celle des pyroxène qui constituent le skarn à ferrosalite. Notons qu'ici les pyroxènes entourant les amphiboles sont tardifs par rapport à celles-ci; cette disposition indiquant sans ambiguité l'ordre de leur cristallisation..

B.312. *Epontes de filons intrusifs dans les "Barégiennes"*.

Ces filons recoupent les "Barégiennes". Il n'y a généralement pas de grenatites ou de skarns ferrifères à leur contact. On peut tout au plus observer parfois un mince liseré de grenat d'épaisseur inférieure au centimètre. Le coeur de ces filons a à peu près la composition minéralogique d'un granite : quartz, microcline, plagioclase dont la séricisitisation masque la composition de départ, ainsi que de la biotite. Vers l'extérieur du filon, le quartz à tendance à disparaître, et le microcline à occuper une place prépondérante. On voit apparaître du clinopyroxène qui se développe clairement aux dépens des biotites, comme le montrent les photos n°54 , et 55 . La biotite disparaît complètement dans les faciès de bordures. Les pyroxènes sont parfois postérieurement ouralitisés. Si cette ouralitisation se produit à l'intérieur d'un feldspath potassique, l'on peut constater (figure n° 50) l'apparition de myrmékites, liées à la phase fluide altérant le pyroxène. D'autres phénomènes secondaires peuvent être observés, en particulier le développement de prehnite aux dépens des feldspaths, surtout dans les zones de bordure.

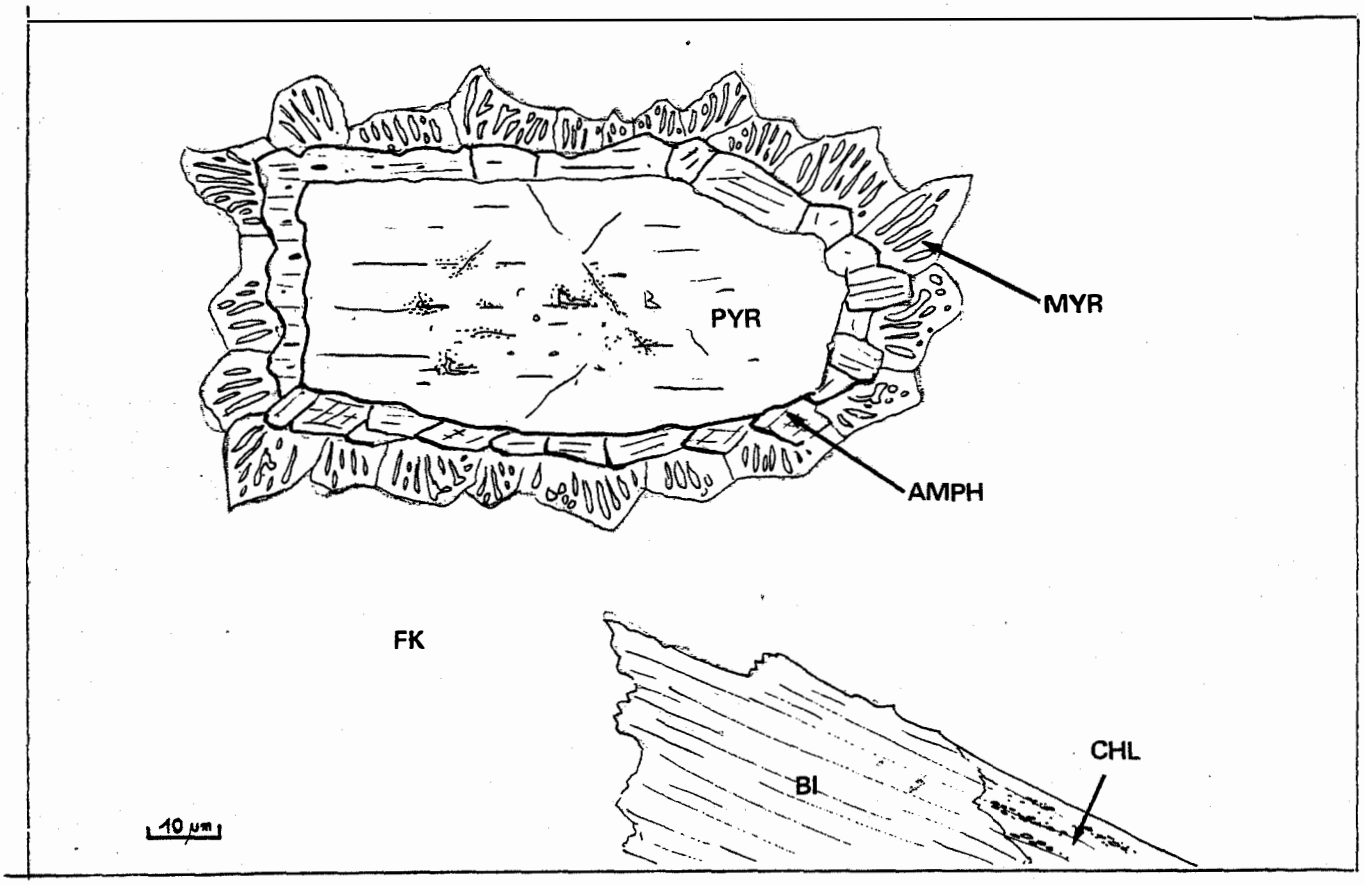


fig 50 Formation de myrmékites dans des feldspaths potassiques contenant des clinopyroxènes en voie d'ouralitisation dans un granite contaminé en filon dans des barrégiennes (Lisse d'Embarre)

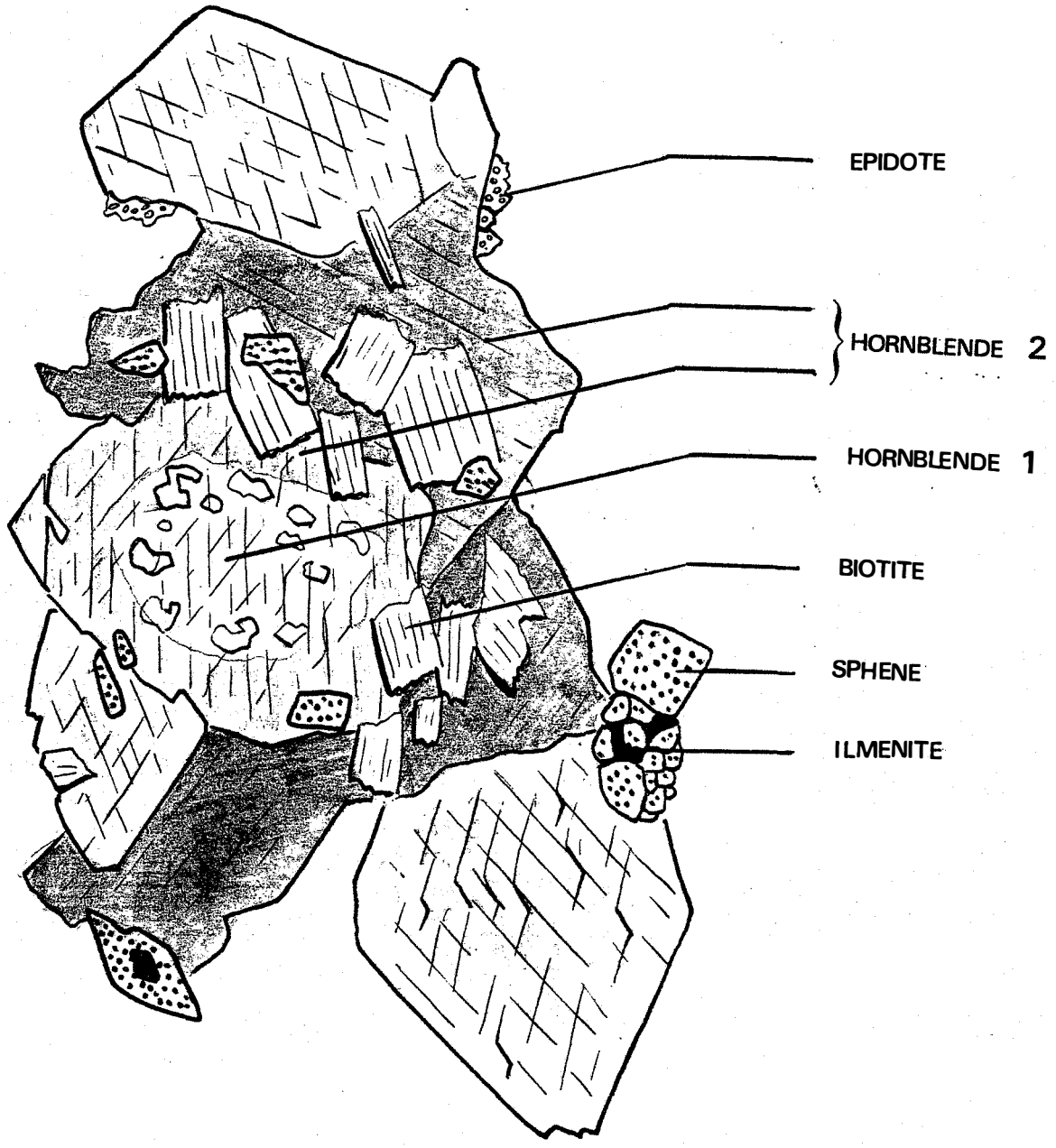


Fig. n°51 Relations entre biotites et Hornblendes dans une tonalite contaminée, à Boutadiol.

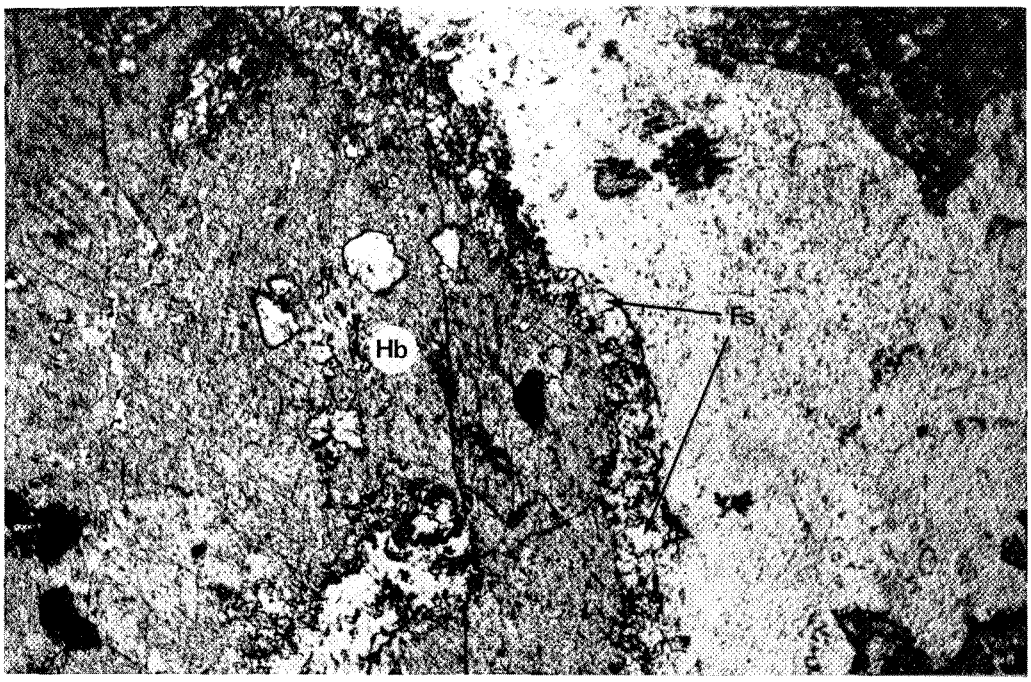


photo n° 52 ferrosalite chemisant une hornblende dans un faciès contaminé du granite (Lisse d'Embarre) (lumière naturelle)

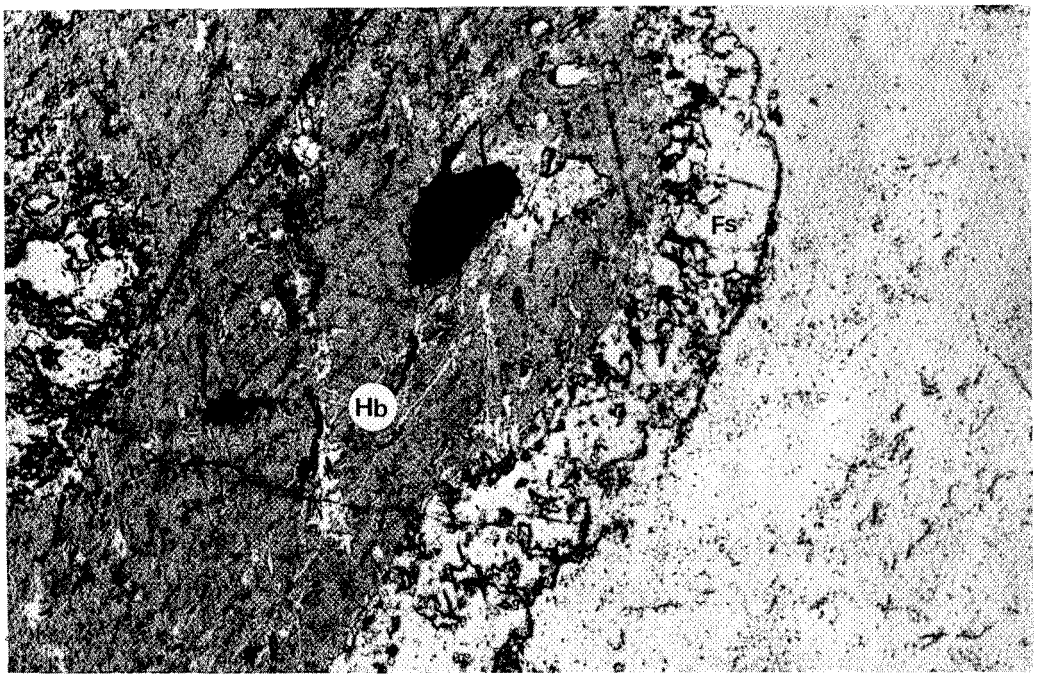
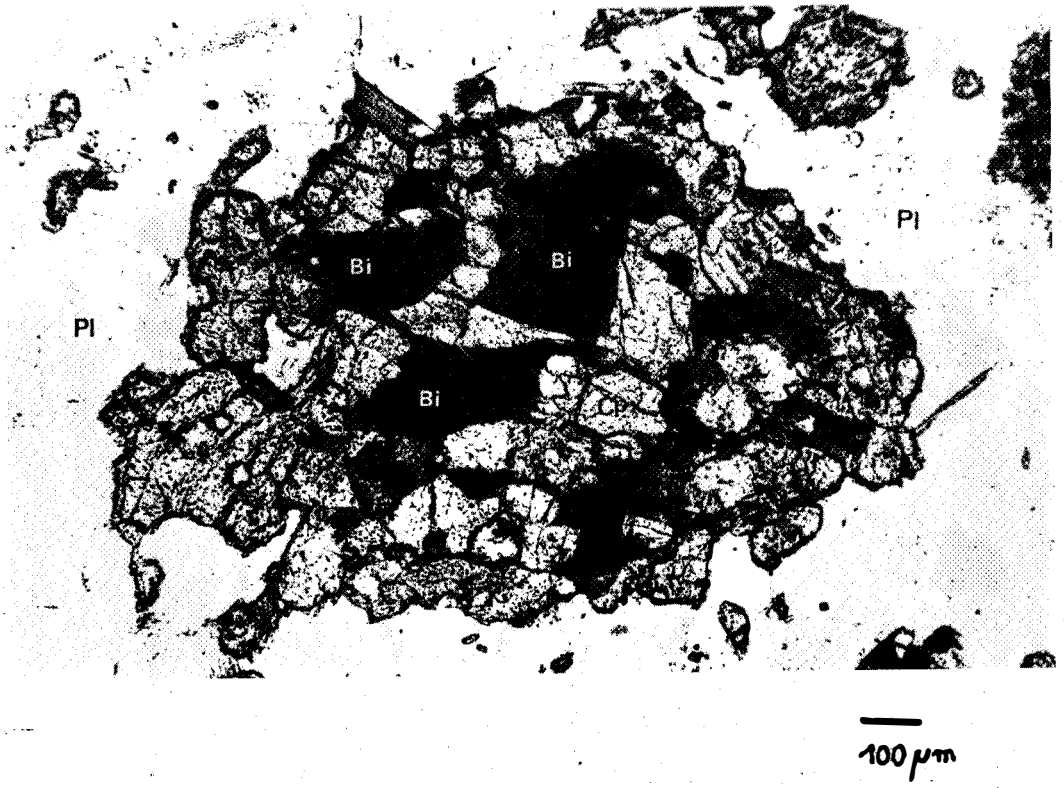


photo n° 53 même chose, mais avec un grossissement plus fort (lumière naturelle)



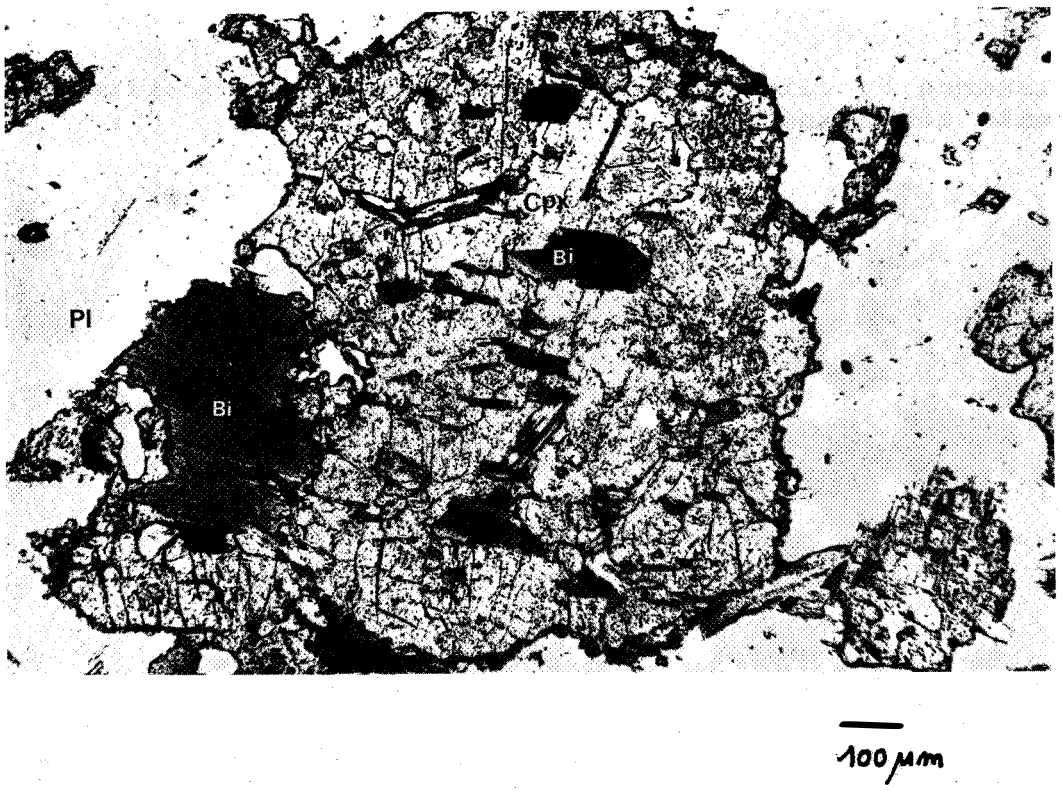


fig 54 Relations entre biotites et clinopyroxènes dans les granitoïdes contaminés

fig 55 Croissance de clinopyroxène aux dépens de la biotite dans un granite contaminé

fig 56 Petits clinopyroxènes inclus dans une amphibole titanifère dans la tonalite contaminée de Boutadiol

B.313. *Microclinites*

Nous avons vu des faciès particuliers, s'exprimant sous formes de minces filons dans des cornéennes calciques. Les roches sont constituées presque entièrement de microclines xénomorphes, fortement perthitiques, de taille centimétrique, et de couleur gris sombre. Les autres minéraux, constituant moins de 10% du volume de la roche sont du quartz finement granulé cimentant les microclines, des clinopyroxènes de petite taille, des sphènes, ainsi que quelques grains d'allanite.

B.32. Secteur de Soucarat

Rappelons qu'ici n'existent que des skarns rubanés à grenat, et que l'on ne rencontre ni skarns ferrifères, ni scheelite. On peut remarquer que l'amphibole est absente des contacts principaux, à la différence du secteur de la Lisse d'Embarre. On ne trouve que des pyroxènes et une évolution analogue à celle décrite en B2 ou B312.

Un seul faciès est particulier, mais on ne peut plus guère parler de granite. On remarque en effet, recoupant perpendiculairement les skarns rubanés des filons assez hétérogènes, d'une puissance variant entre 1 et 10cm. Les minéraux sont généralement d'une taille supérieure au centimètre. Au centre, on trouve du quartz, des plagioclases fortement saussuritisés, ainsi que de grandes hornblendes très sombres, noires à l'oeil nu, et vert brun très prononcé au microscope en lame mince. On ne trouve ni pyroxène, ni biotite. Sur les bords des filonnets, les minéraux précédents sont remplacés par du microcline.

B.4. SECTEUR DE BOUTADIOL

Le granitoïde présent dans le secteur est une granodiorite tonalite. On y trouve du plagioclase, à coeur de labrador et à périphérie d'andésine-oligoclase, des biotites de bonne taille, bien colorées, du quartz, peu abondant, en petits agrégats granulés, quelques hornblendes sporadiques, de rares microclines xénomorphes, et localement des grains d'ilménite. On trouve dans cette roche des bandes d'enclaves sombres de nature dioritique, formant des "poissons", décrites par les auteurs ayant précédemment travaillé sur ce massif (Leterrier 1972 par exemple). Ces enclaves sont à grain assez fin, constituées de hornblende de biotite et de plagioclases, de composition analogue à celle de la matrice.

Non loin du skarn à magnétite, on peut observer quelques filons de granite clair à muscovite,ou de granite clair sans muscovite, mais à biotite verte et amphibole hastingstitique.Ces filons recoupent un encaissant carbonaté (marbres massifs) mais aucune manifestation de type skarn n'est visible.

Au contact du skarn à magnétite, les faciès modifiés du granitoïde sont variés et intéressants. (figure n°41).

B.41. Faciès à hornblende et biotite

Ce faciès s'observe dans la tranchée supérieure du gisement de magnétite. Sur une épaisseur de 1 à 2m, la tonalite, uniquement biotitique au départ devient riche en hornblendes brunâtres, qui se développent en emprisonnant des biotites. L'aspect de ces amphiboles est assez semblable à celles (rares) que l'on peut rencontrer dans la tonalite, mais leur couleur est simplement un peu plus prononcée (cela se traduit par une légère augmentation de la teneur en Fe, voir par.4). Les autres minéraux sont des plagioclases andésines, zonés, moins calciques que dans le faciès normal, le microcline et le quartz étant très subordonnés. On remarque que les grains d'ilménite sont ici entourés par une couronne de sphène.

B.42. Faciès à hornblende et pyroxènes

Ce faciès est développé sur une puissance plus faible que le précédent (quelques dizaines de centimètres) et est situé au contact même du skarn. Les minéraux ferromagnésiens sont des clinopyroxènes en grands cristaux, inclus dans les hornblendes (photo 56). Celles-ci sont brun verdâtre sombre en lame mince, et forment des cristaux automorphes de taille plurimillimétrique. Le pyroxène joue ici apparemment un rôle analogue à la biotite. Le reste de la roche est constitué de plagioclase andésine, zoné (voir paragraphe D pour la composition des minéraux).

B.43. "Pegmatites" à pyroxène hornblendes

Ces faciès se présentent en filons dans le skarn, et pour les ferromagnésiens présentent les mêmes caractères que le faciès précédent. Nous n'avons pas pu observer d'inclusions de pyroxène dans les hornblendes. Le grain des minéraux est plus grossier, les pyroxènes peuvent atteindre 2 cm. A la différence du faciès précédent, on observe du quartz et du microcline, dominant nettement des plagioclases en petits cristaux subidiomorphes , peu zonés, oligoclasiques. Dans ces deux faciès, le pyroxène est souvent en intercroissance avec une amphibole vert pâle, homoaxiale du pyroxène, parallèlement à son axe C (fig.n° 57).

B.44. Filons de ferropargasite

Ces filons centimétriques de ferropargasite, issus des zones internes des skarns recoupent les différents faciès contaminés ou non, ils ont été décrits au paragraphe B du chapitre I .

C. CARACTERES COMMUNS DE CES FACIES

C.1. DEVELOPPEMENT DE FERROMAGNESIENS CALCIQUES

Dans tous les faciès modifiés, les minéraux ferromagnésiens des granitoïdes, à savoir principalement la biotite, sont remplacés par des minéraux calciques, le pyroxène (Ca (Mg Fe) Si_2O_6) ou la hornblende. D'un point de vue chronologique, les observations texturales que nous avons faites nous permettent de penser que dans ces faciès, le pyroxène est précoce et joue un rôle identique à la biotite ; l'augmentation du µCaO dans le milieu favorisant sa cristallisation. Dans de nombreux cas, la hornblende apparaît postérieure au pyroxène ou à la biotite, sauf dans certains faciès extrêmement proches de skarns à ferrosalites comme à la Lisse d'Embarre, où un liseré de ferrosalite peut entourer les hornblendes.

C.2. ABONDANCE DU SPHENE

Principalement dans les faciès les moins riches en quartz, le sphène est généralement abondant. Dans certains cas, il englobe des granules d'ilménite. Ici encore, on peut voir l'augmentation du μCaO à un certain moment de la cristallisation.

C.3. EXISTENCE DE TEXTURES MAGMATIQUES

Nous avons insisté dans les descriptions précédentes sur les caractères généralement automorphes ou subautomorphes de certains minéraux, les plagioclases et les pyroxènes particulièrement. Les plagioclases de la tonalite modifiée par exemple montrent des textures de synneusis, des zonnings, semblables à ceux de la tonalite normale. Ces roches sont d'ailleurs sans doute légèrement cumulatives.

C.4. EXISTENCE DE FACIES CONTAMINÉS PLUS OU MOINS DIFFERENCIES

Nous avons observé les contacts des granitoïdes peu évolués jusqu'à des faciès plus différenciés. La minéralogie des faciès contaminés associés reflète cette différenciation. En particulier, la composition modale de la roche en quartz et microcline d'une part, et la teneur en ferromagnésiens d'autre part, peuvent donner une première idée de l'état d'évolution du magma. Nous verrons que la composition des amphiboles en Fe/Fe + Mg est aussi une bonne indication de l'évolution des liquides magmatiques.

C.5. LOCALISATION PREFERENTIELLE DES DIFFERENTS TYPES DE FACIES

Il nous est apparu que les faciès contaminés riches en amphiboles n'existent qu'au contact de skarns ferrifères, minéralisés en $CaWO_4$ ou magnétite. Dans le cas où n'existaient dans l'encaissant que des grenato-pyroxénites stériles, pauvres en fer, le granite modifié n'était qu'à pyroxènes, sans amphibole. Il semble donc que les conditions locales de pression d'H_2O soient également plus favorables au développement de skarns minéralisés. Nous y reviendrons en fin de chapitre.

D. CHIMISME DES MINERAUX DANS LES FACIES MODIFIES

D.1. PYROXENES (fig. 58 à 61)

Les pyroxènes que nous avons analysés sont assez proche du domaine diopside/hedenbergite (fig. 59). Si on les compare aux clinopyroxènes des skarns, ils s'en éloignent quand même, d'une manière systématique et sont décalés vers les pôles clino enstatite et clino ferrosilite. Ce sont donc des salites ou des ferrosalites à tendance augitique.

Nous pouvons estimer que cette tendance peut correspondre à une température de cristallisation plus élevée que celle des skarns, comme pourraient l'indiquer certains diagrammes de stabilités des clinopyroxènes (Deer, Howie, Zussmann, 1978). Quantitativement, cette température nous semble a priori délicate à déterminer, vu l'absence d'un pyroxène ferromagnésien coexistant. Le μ CaO, inférieur à celui de l'encaissant carbonaté, pourrait également avoir une influence sur la saturation en Ca du site M_2. Leur rapport $\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$ est assez fréquemment situé entre 0,40 et 0,60, avec une moyenne à 0,50. Certains des pyroxènes, à Boutadiol présentent des teneurs en hedenbergite très élevées. Or on constate la présence, au sein même du granite contaminé, de veines tardives de ferropargasite, qui justement jouxtent ces hedenbergites. On peut penser que les solutions qui leur ont donné naissance ont pu, à des températures d'environ 400°C, enrichir le pyroxène par un simple processus d'échange d'ions sub solidus (Jiyama et Al, 1980). Ces pyroxènes conservent d'ailleurs un léger déficit en calcium, ce qui permet de les rattacher sans trop d'ambiguité à ceux des autres faciès contaminés. Dans les contacts avec des dolomies, les pyroxènes n'ont pas subi d'enrichissement spécial en Mg. Leur rapport Fe/Fe + Mg est analogue à celui des pyroxènes des autres contextes ($\simeq$ 0,50). D'autre part, le nombre de Ca par unité structurale est ici le plus faible de tous ceux rencontrés (Ca = 0,90). Ceci est à relier soit à une température encore plus élevée, soit à un μ CaO plus faible, étant donné le caractère dolomitique de l'encaissant. Les analyses correspondant à ces faciès sont répertoriées sous les numéros suivants :

39, 41, 43, 127, 128, ENS 14-6, ENS 15-1, ENS 15-2, 25', 27', 31', 32', 33', 41', 59', 71', 72', 11", 12", 29", 30", 90"

pour plus de détails sur le contexte de chaque analyse, se reporter à l'annexe.

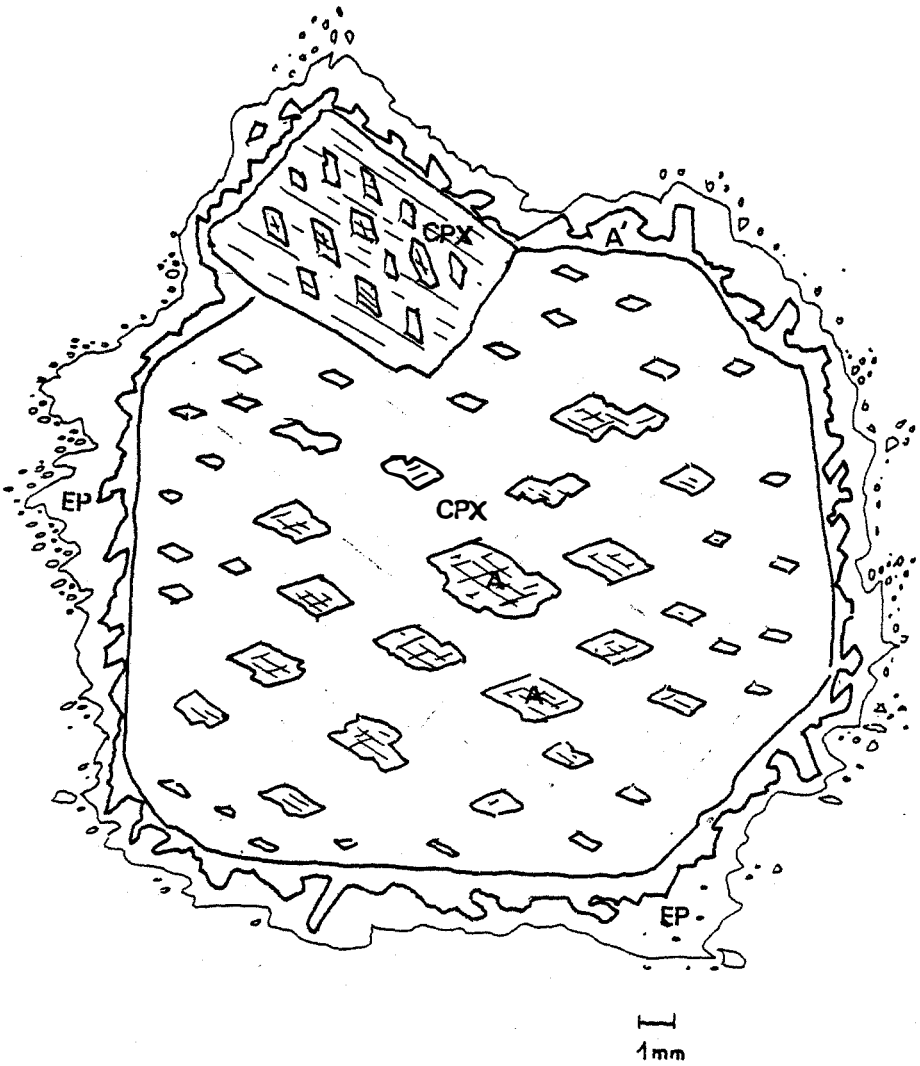
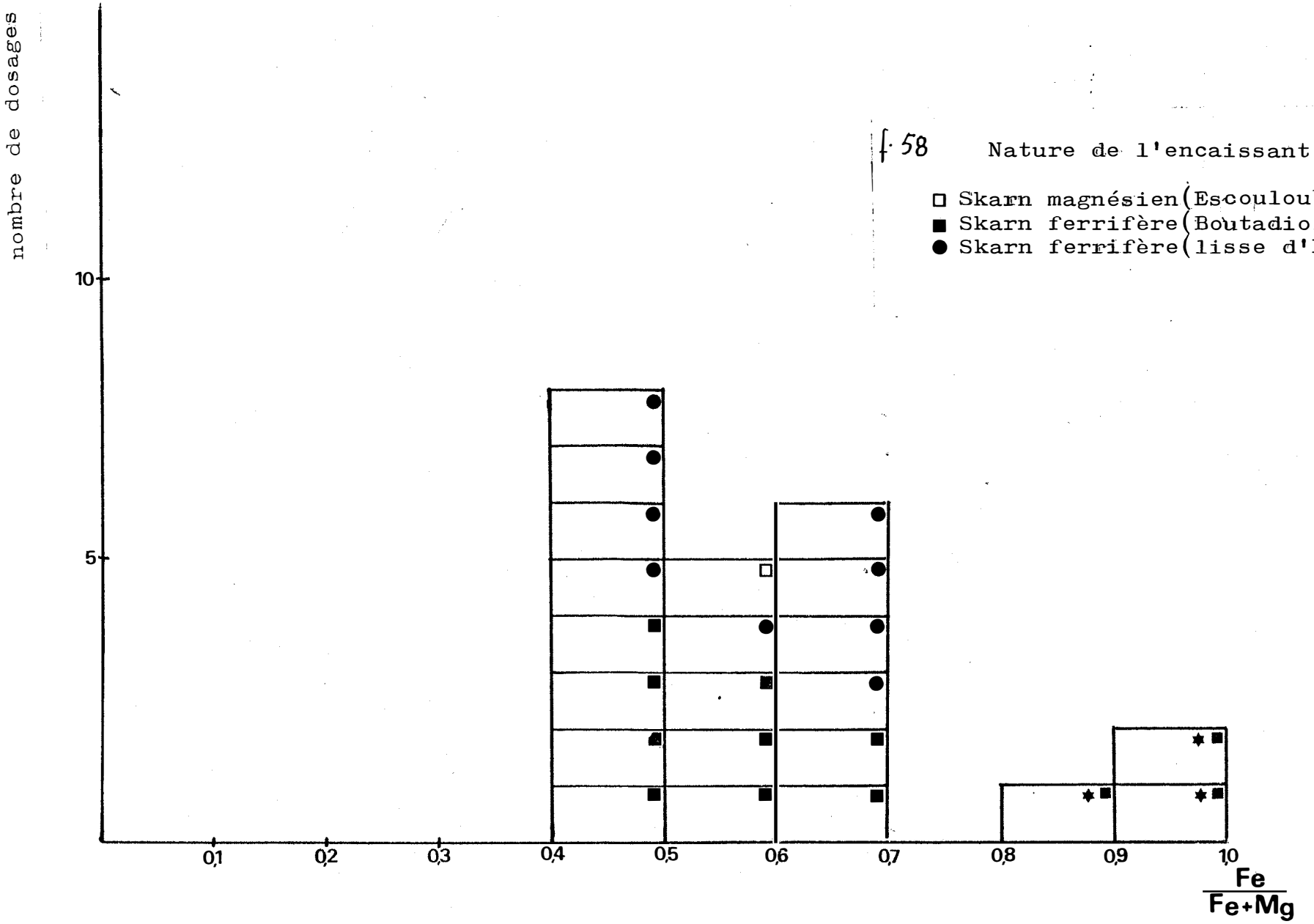


Fig 57 Aspect des amphiboles homoaxiales dans un pyroxène de tonalite ou de pegmatite contaminées
A:amphiboles homoaxiales
A':amphiboles non homoaxiales
CPX:clinopyroxène
EP:épidote



f. 58 Nature de l'encaissant

□ Skarn magnésien (Escouloubre)
■ Skarn ferrifère (Boutadiol)
● Skarn ferrifère (lisse d'Embarre)

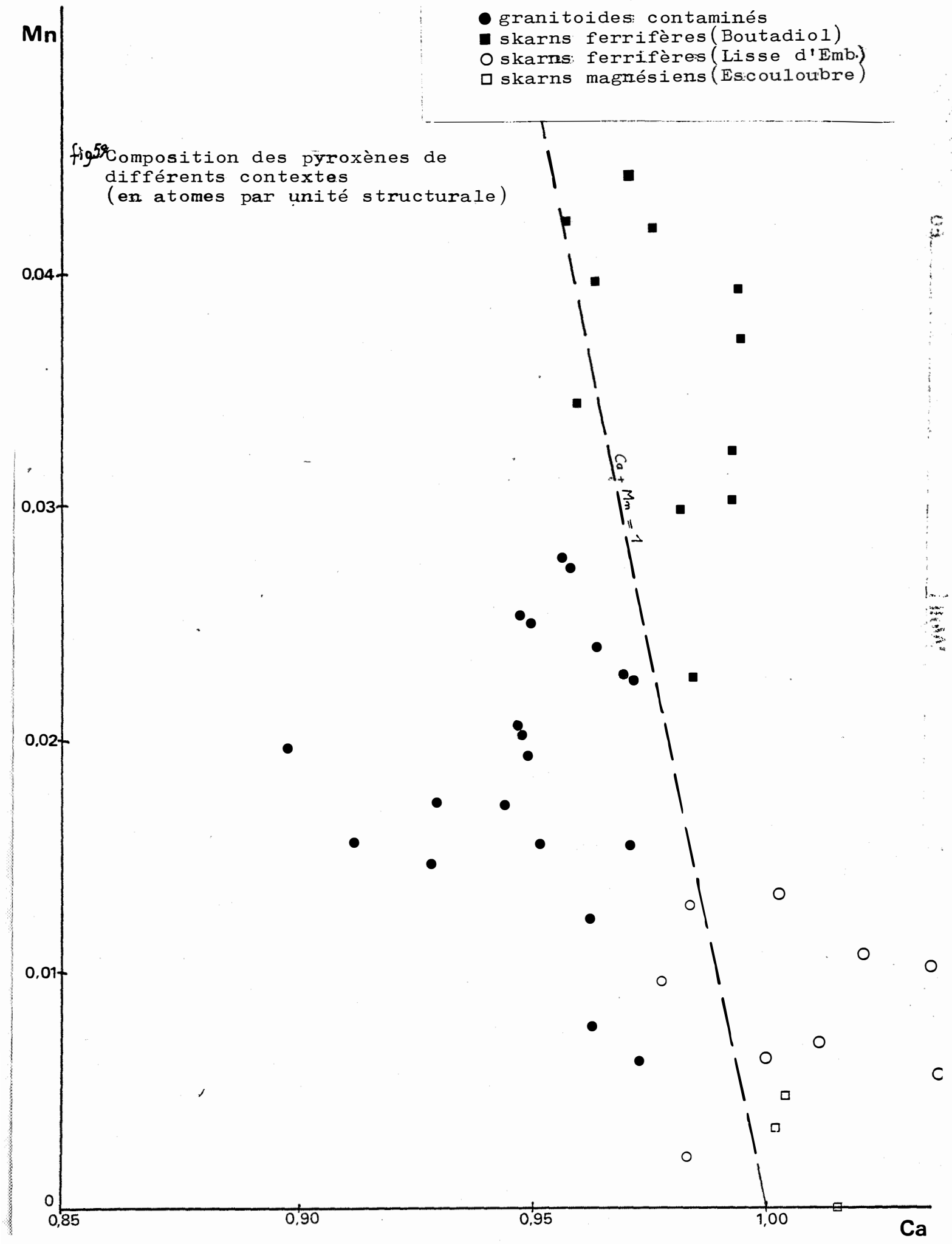
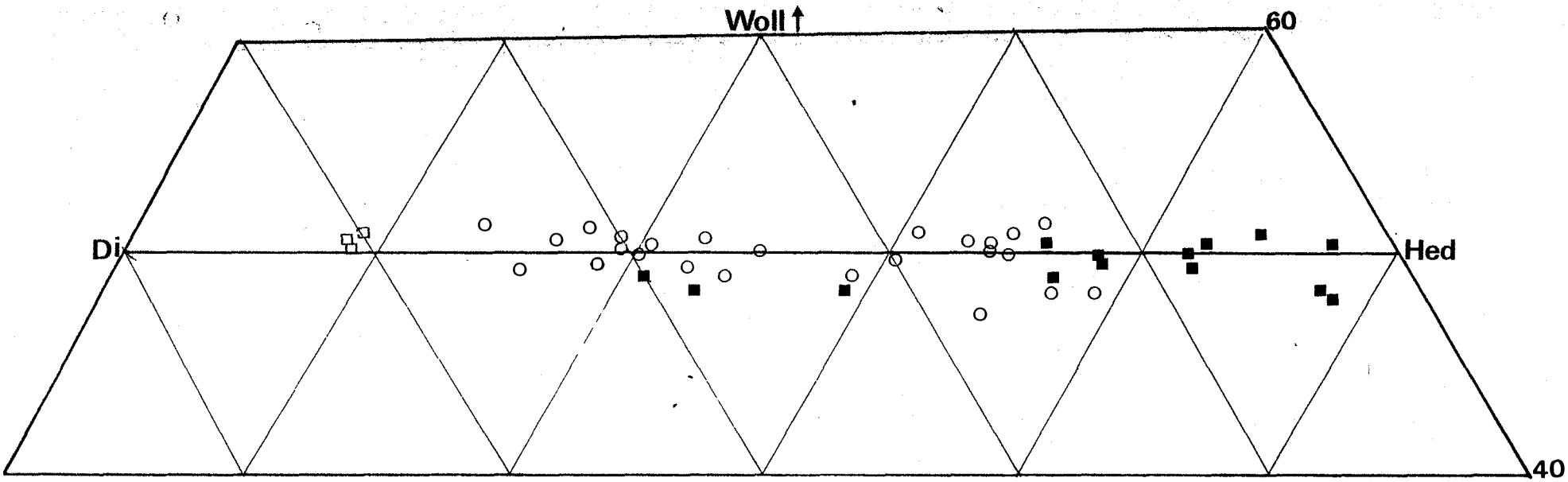
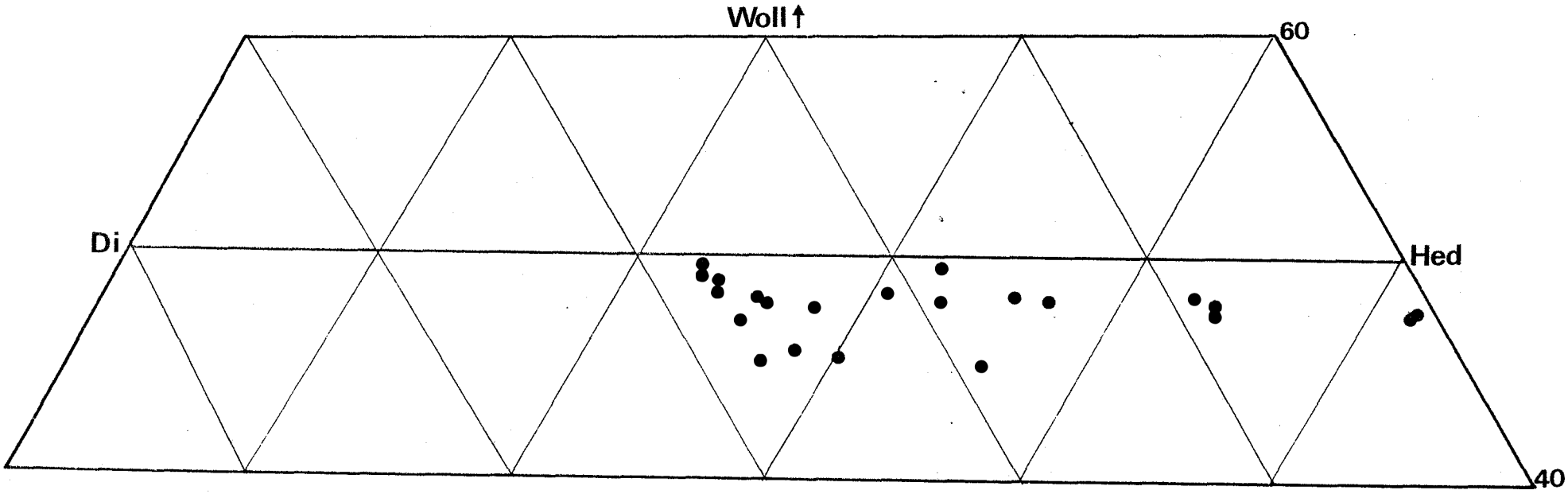


fig 59 Composition des pyroxènes de différents contextes (en atomes par unité structurale)





mêmes symboles que pour la figure précédente

fig 60

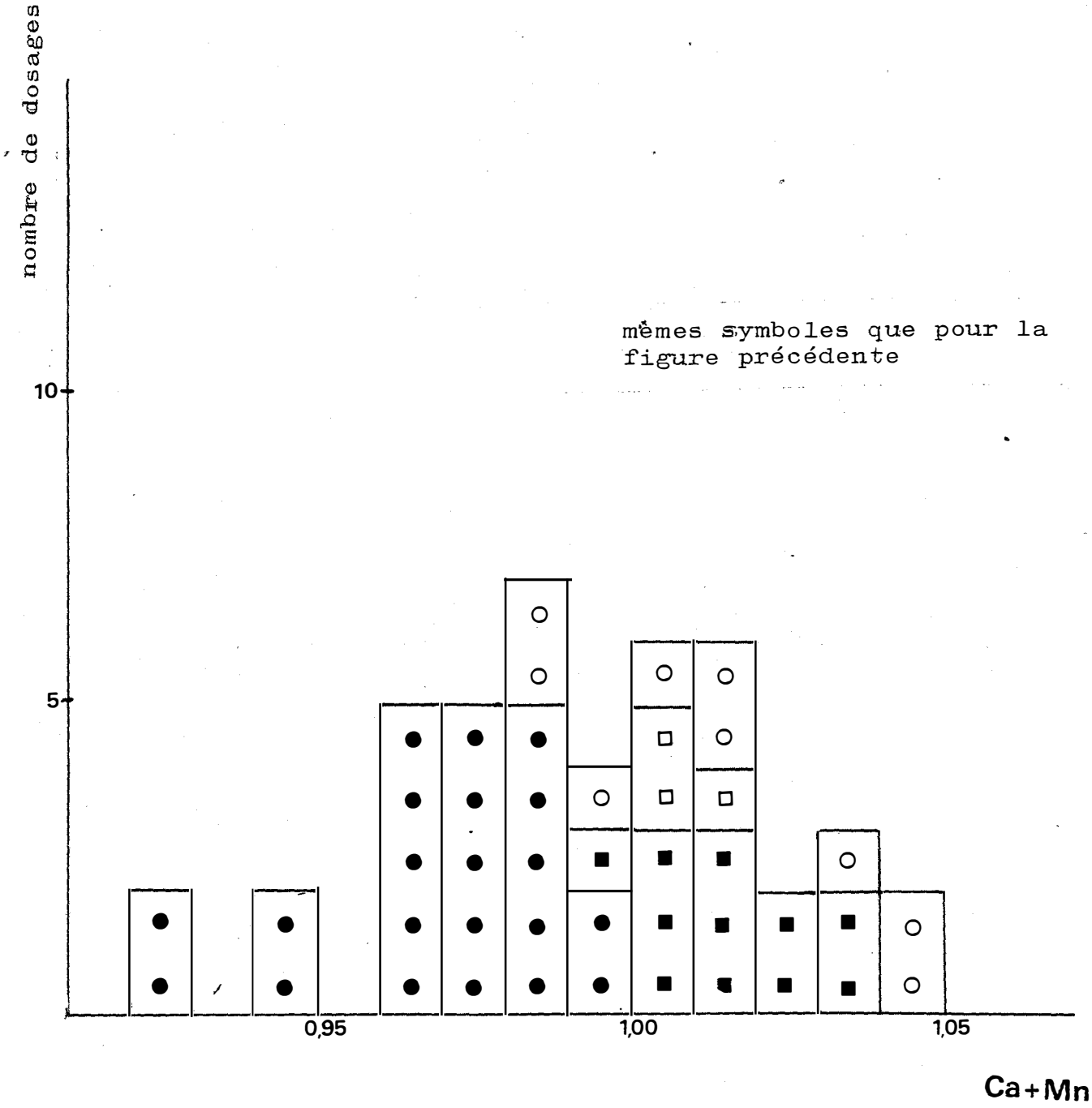


fig 61 Composition des pyroxènes de différents contextes (skarns, granitoïdes contaminés)

D.2. CHIMISME DES AMPHIBOLES

Il y a trois sortes d'amphiboles dans les faciès modifiés que nous avons étudiés (fig.63,64) :

- Des hornblendes plus ou moins titanifères, de couleur brune ou brun-vert

- Des amphiboles pâles de la série trémolite actinote, en associations homoaxiales avec les pyroxènes

- Des ferropargasites disposées en veinules centimétriques, observables uniquement a Boutadiol (voir chapitre précédent)

Les deux derniers groupes concernent des phénomènes tardifs, nous nous préoccuperons principalement du premier. Cependant, nous avons vu que certaines amphiboles peuvent être mixtes, c'est-à-dire avoir un coeur hornblendique et un cortex ferropargasitique (fig.62).

Les hornblendes (fig 66)

Nous avons comparé les hornblendes de différents faciès non contaminés (tonalites, diorites) et les hornblendes de faciès contaminés. Ces dernières sont systématiquement plus ferrifères et montrent une tendance à un enrichissement en Fe corrélé avec une augmentation de la proportion d'Al tétracoordonné. D'autre part, les faciès contaminés les plus acides (les plus riches en quartz et en microcline) souvent à aspect pegmatitique, sont ceux dont les amphiboles sont les plus ferrifères. Une pegmatite à amphibole, par exemple, situé à Soucarat dans un contexte de cornéennes calciques et de skarns de diffusions pauvres en fer, contient des amphiboles dont le rapport Fe (Fe + Mg + Mn) dépasse 0,80 (analyses n°s 55 à 58). Dans ce cas, l'enrichissement en fer des amphiboles nous semble indépendant des phénomènes se passant dans l'encaissant et reflète un caractère lié à une évolution magmatique. En effet, la plupart des liquides magmatiques connaissent au cours de leur différenciation un enrichissement en Fe par rapport au Mg. Nous le verrons plus en détail dans le paragraphe suivant pour les granitoïdes de Quérigut.

On sait d'autre part que les amphiboles calciques qui contiennent du titane en quantité appréciable sont généralement significatives de paragénèses magmatiques. (Deer et al.1966, B.E.Leake 1968). Aucune paragénèse de skarn n'a livré à notre connaissance d'amphiboles titanifères. La figure n° 62 nous montre la croissance d'une ferropargasite liée aux skarns sur une hornblende magmatique, on peut remarquer en outre que les hornblendes en question montrent un zoning de composition en ce qui concerne le titane. Les teneurs au centre des

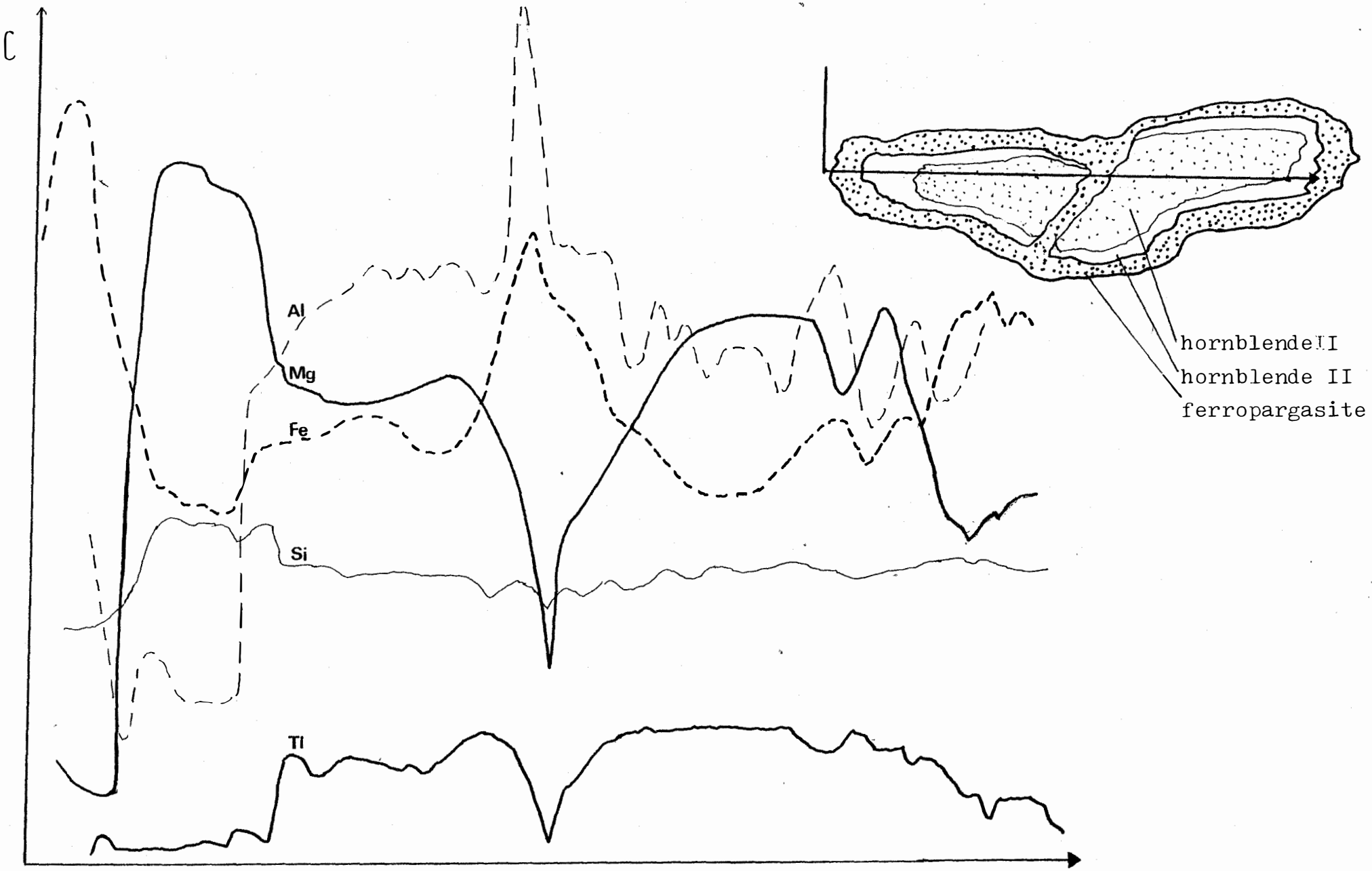


Fig. n° 62 traversée à la microsonde électronique d'un cristal de hornblende à cortex de ferropargasite.(pour plus de clarté,les différents spectres ont été décalés)

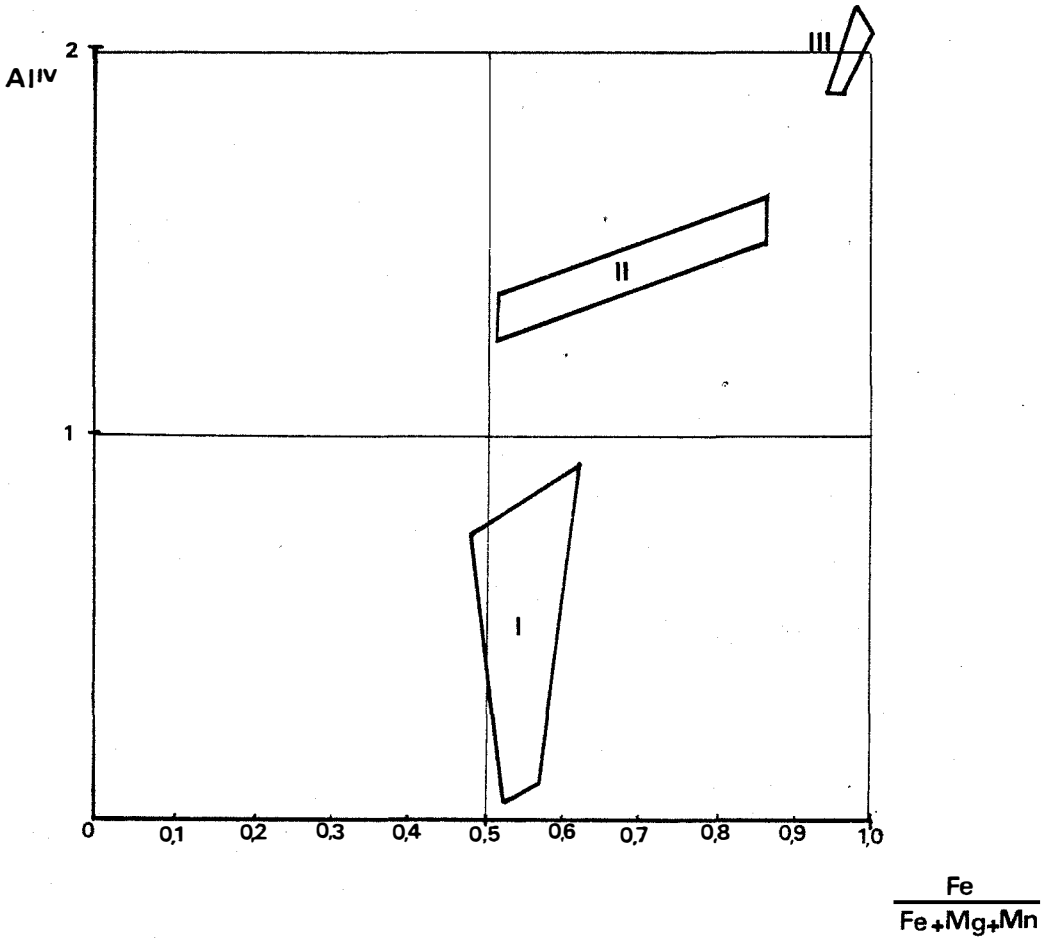
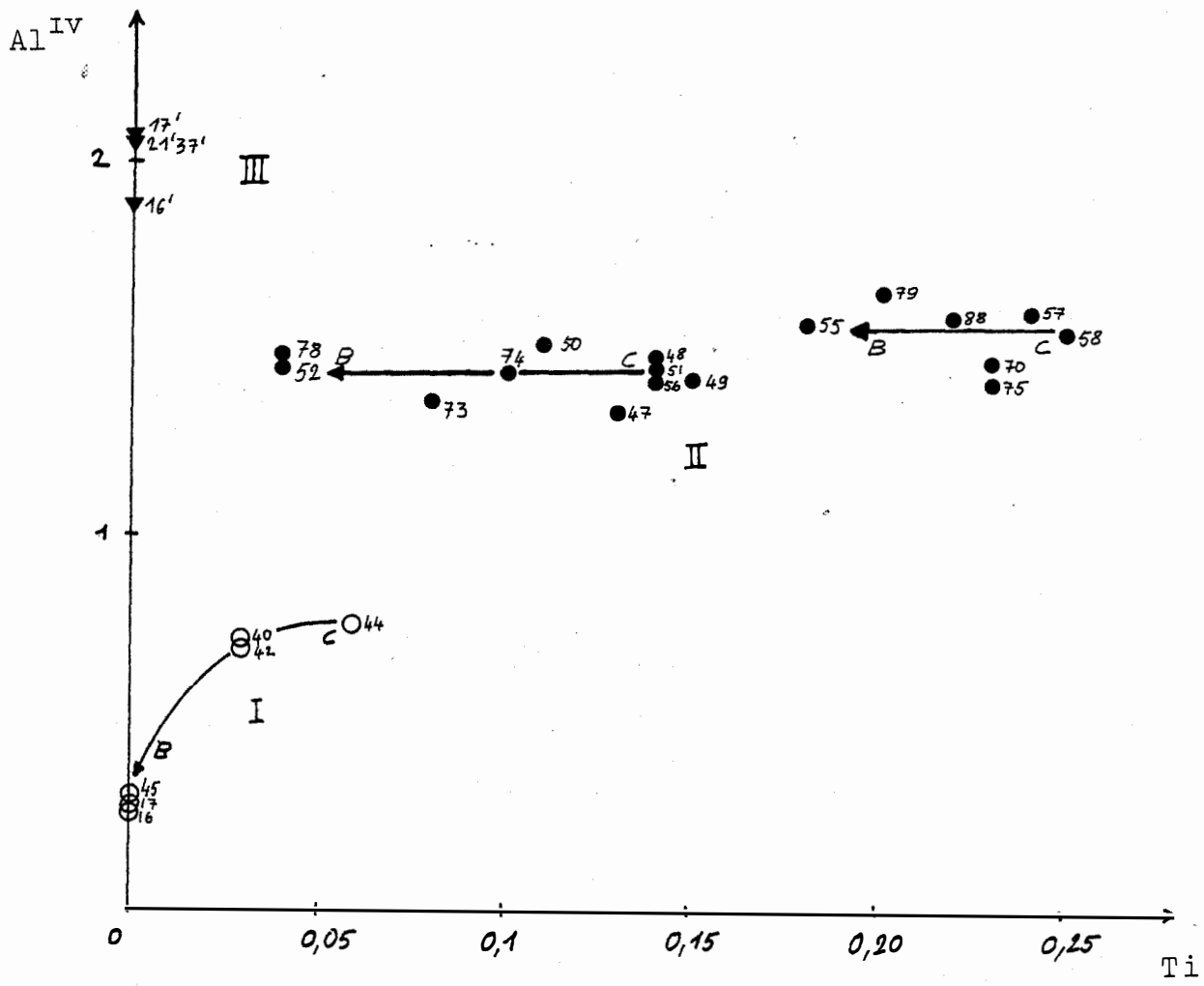


fig 63 I rétromorphose de pyroxènes
II hornblendes titanifères "magmatiques"
III ferropargasites en veinules dans les faciès modifiés



C:centre du cristal
B:bord du cristal

Fig. n° 64 Diagramme Al/Ti mettant en évidence les différentes sortes d'amphiboles,ainsi que des zonings.

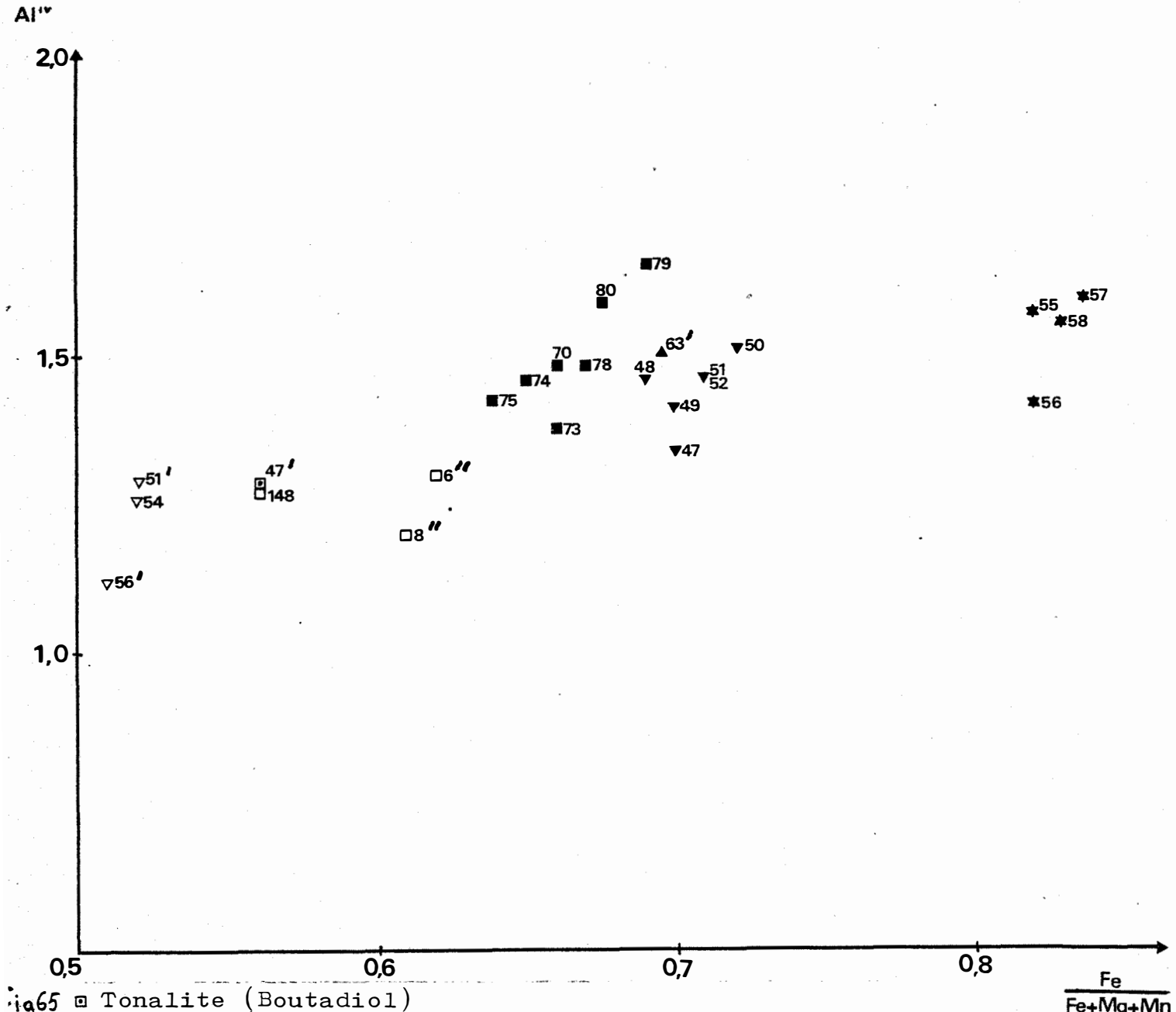


Fig65 ⊡ Tonalite (Boutadiol)
▽ Diorite (Boutadiol)
□ Granite modifié (Lisse d'Embarre)
■ Tonalite modifiée (Boutadiol)
▼ Pegmatite à pyroxène et amphibole (Boutadiol)
✱ Pegmatite à amphibole (Soucarat)
▲ Tonalite modifiée à pyroxène et amphibole (Boutadiol)

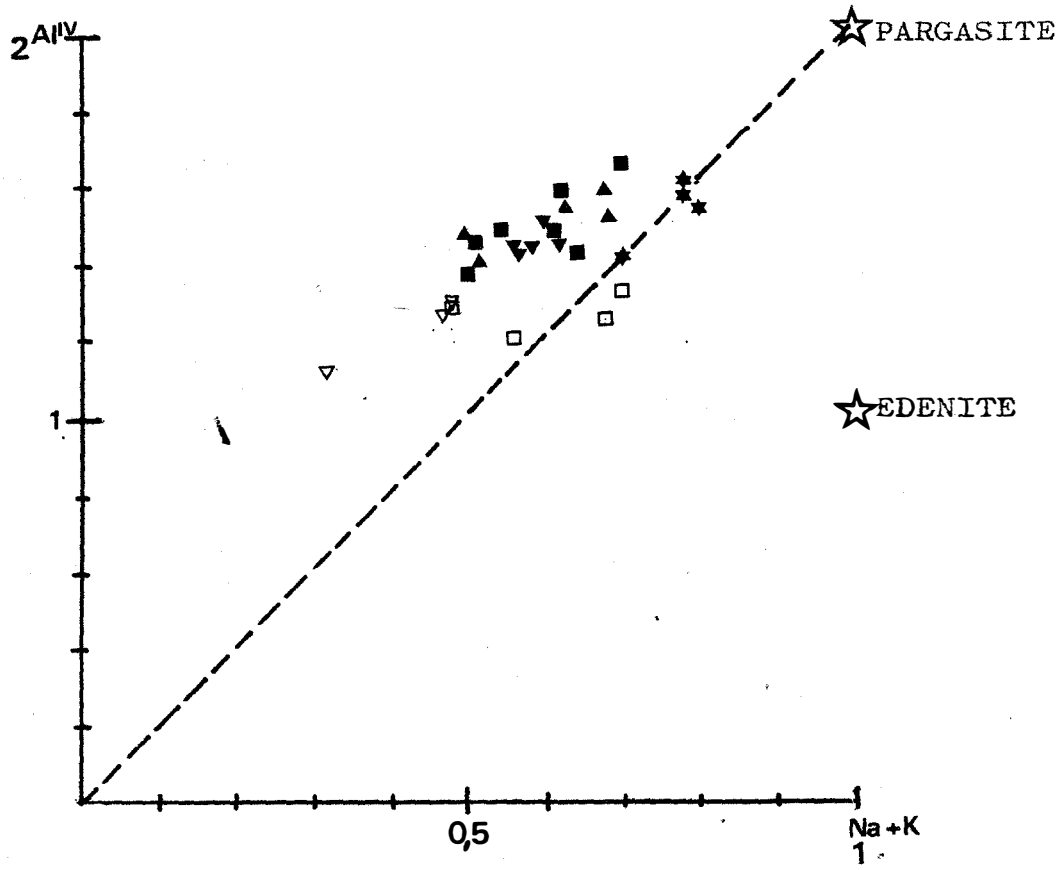


Fig.66 composition des amphiboles des faciès contaminés (mêmes symboles que pour la figure précédente)

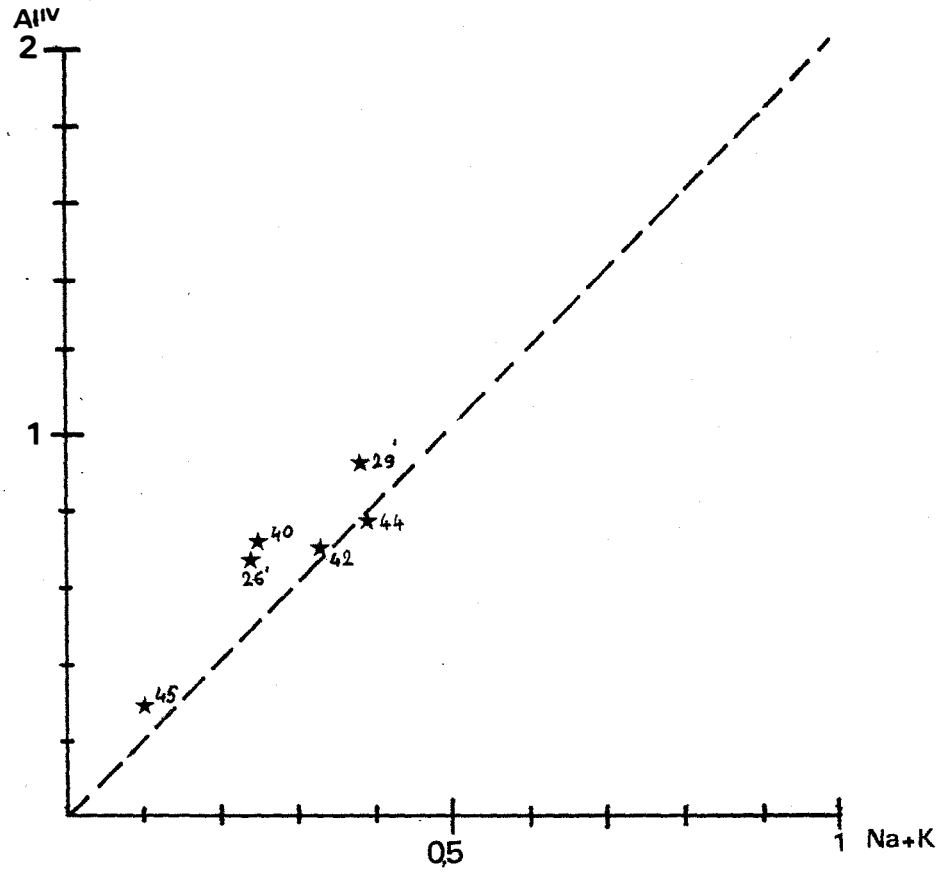


Fig 67 composition des amphiboles homoaxiales de pyroxènes

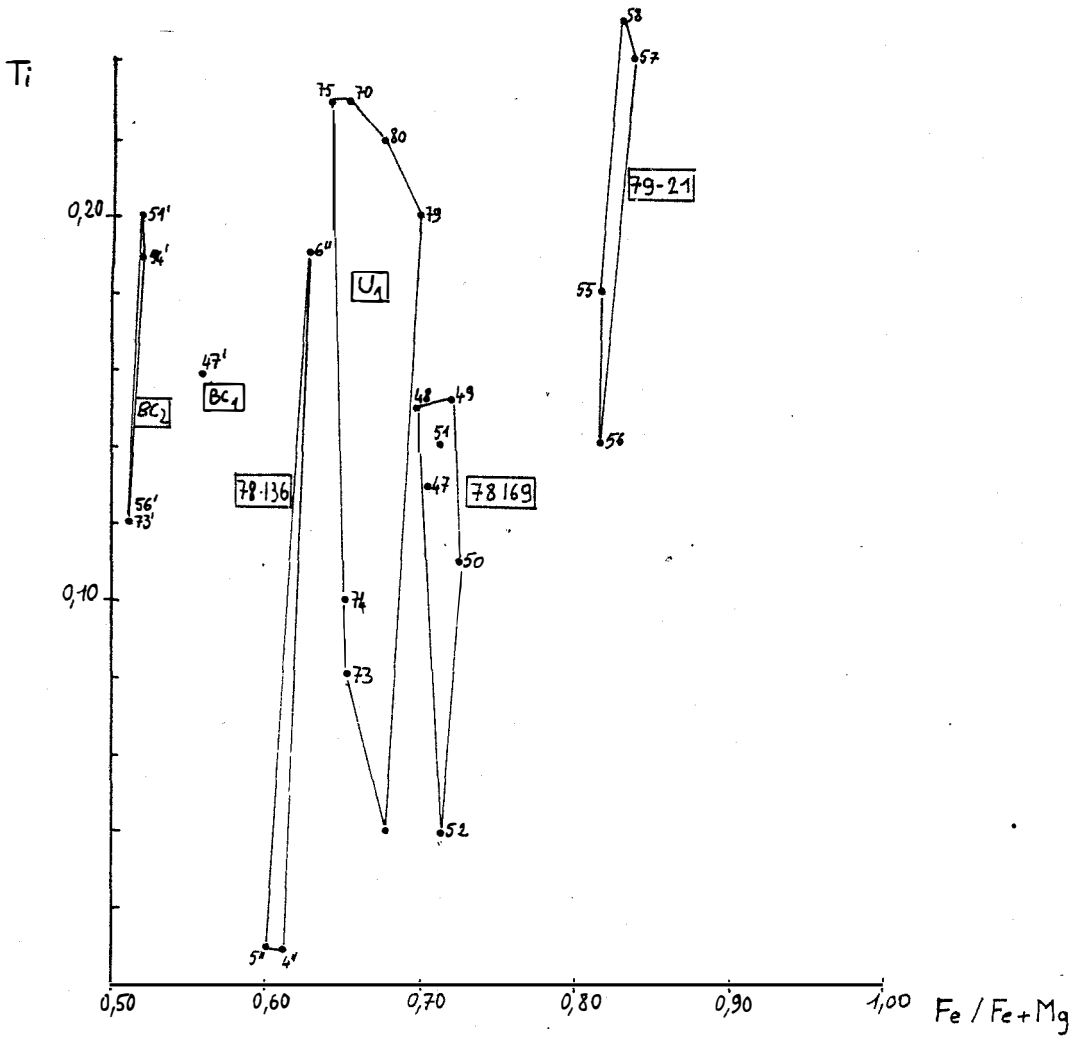
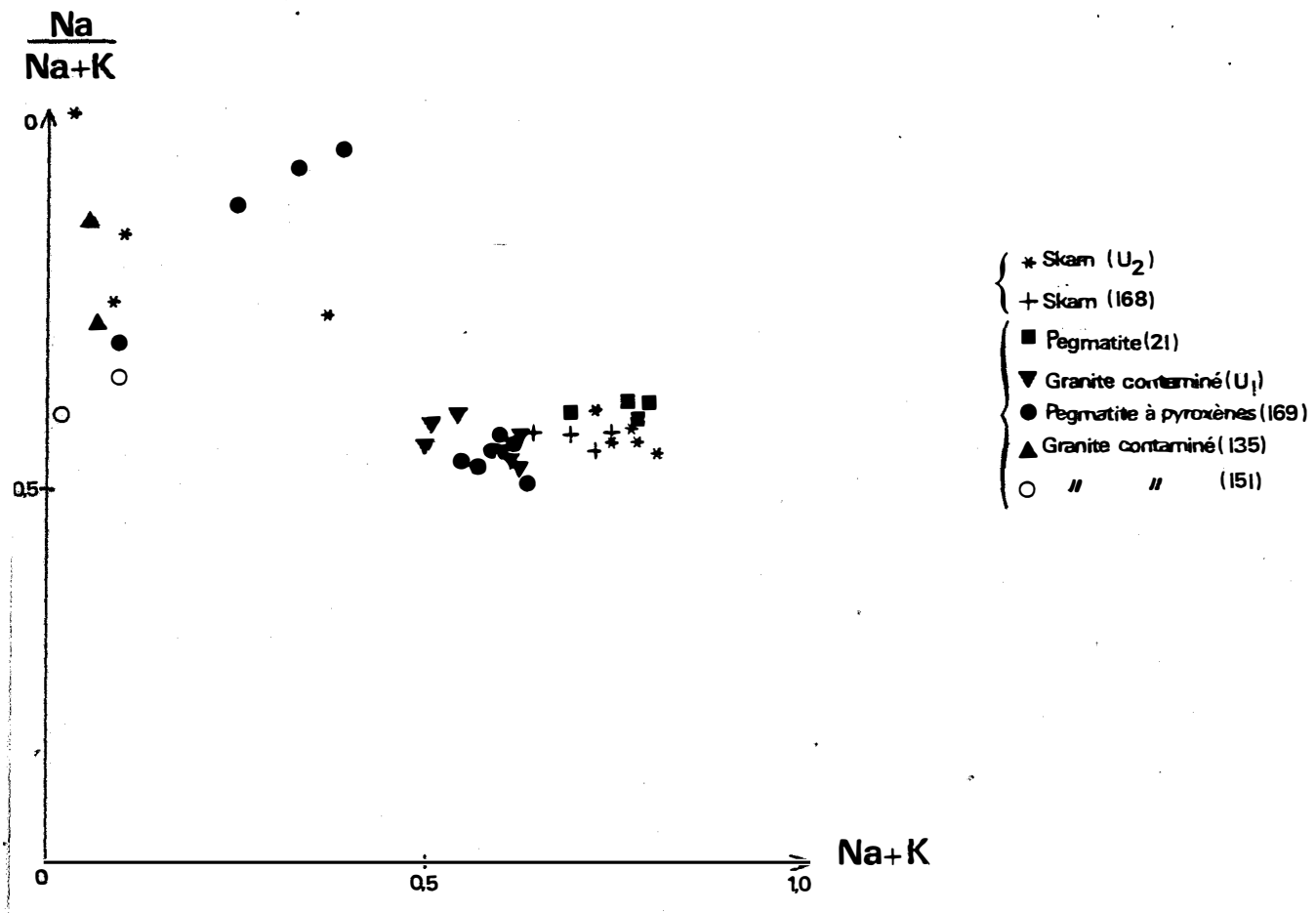
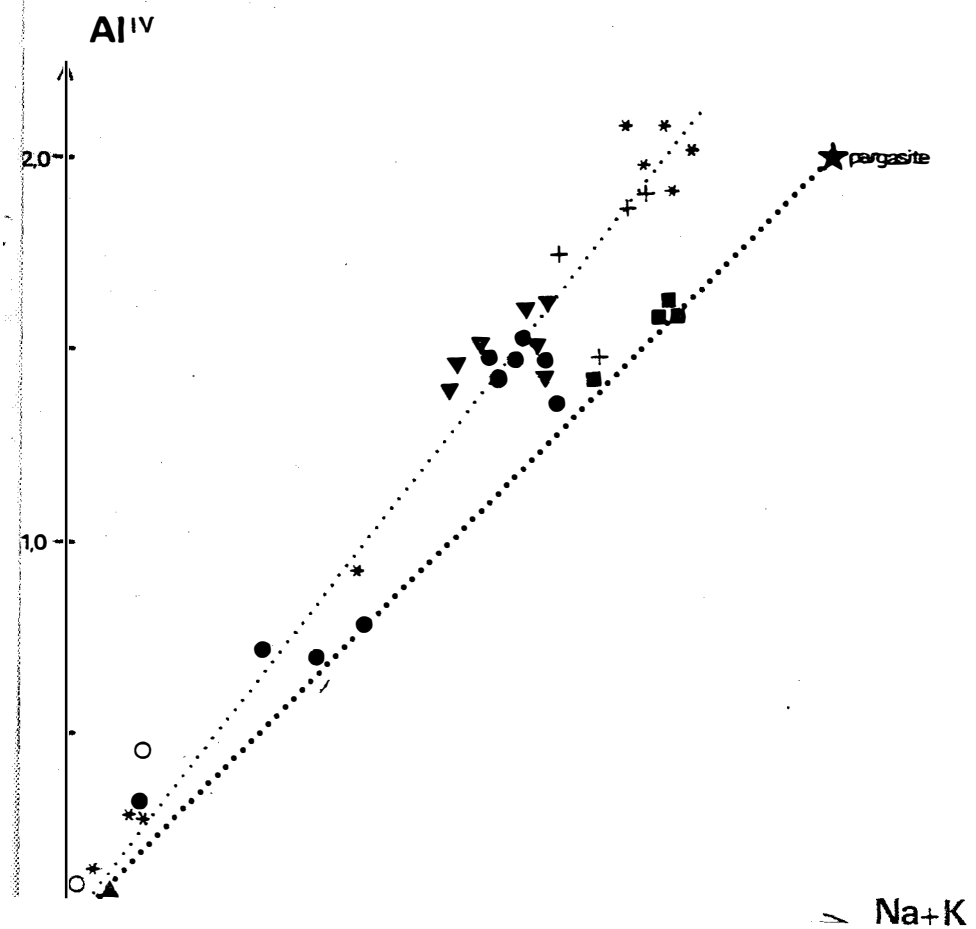


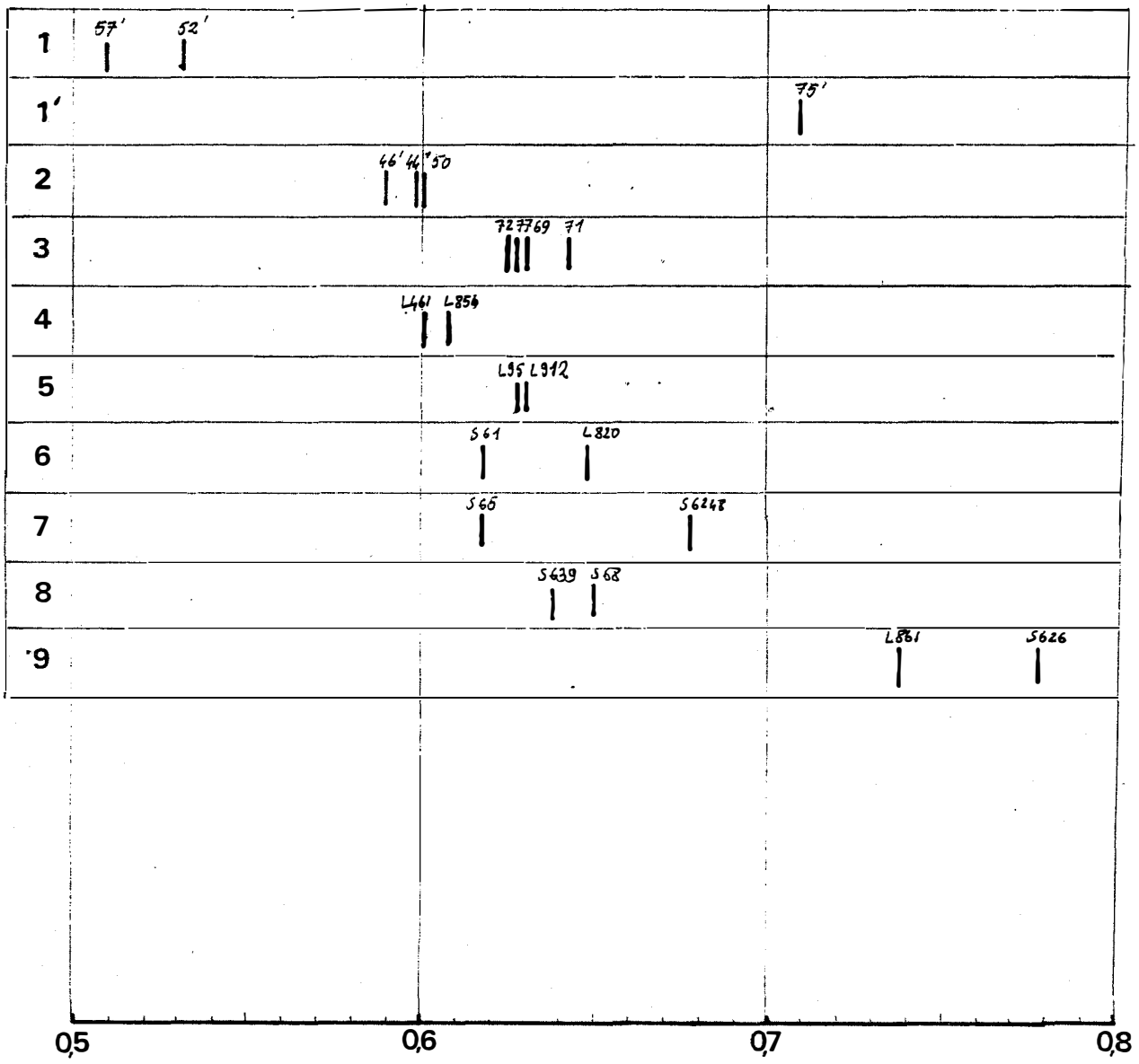
Fig. n° 68 Diagramme Fe/Mg+Fe en fonction de TI dans les amphiboles de faciès contaminés



69

Fig. n° 69 composition en alcalins des amphiboles





1 enclave dioritique dans la tonalite de Boutadiol(P.T.)
1'idem,au contact d'une veine à ferropargasite(P.T.)
2 tonalite non contaminée,Boutadiol(P.T.)
3 tonalite contaminée,Boutadiol(P.T.)
4 granitoïdes méridionaux(Leterrier)
5 tonalites centrales et septentrionales(Leterrier)
6 granodiorites centrales et septentrionales(Leterrier)
7 granite monzonitique(Leterrier)
8 granite monzonitique porphyroïde(Leterrier)
9 granite de Quérigut(Leterrier)

fig no 70 Composition des Biotites

cristaux atteignent 0,24 Ti par unité de Formule Structurale ($Si + Al^{IV} = 8$) contre 0,01 pour certaines périphéries faiblement colorées de hornblendes de faciès contaminés (fig.n°64). Ce zoning de composition en titane nous semble un fait de plus établissant le caractère magmatique de ces amphiboles.

Les rapports Na/Na + K sont vraisemblablement influencés par les stades tardifs car les ferropargasites des skarns et les hornblendes de faciès contaminés ont les mêmes rapports Na/Na + K (fig.69) indiquant une réhomogénéisation de ces rapports par les fluides tardifs, sans que les autres caractères chimiques et minéralogiques des minéraux soient modifiés.

Les analyses correspondant à ces amphiboles sont données en annexe et portent les numéros suivants :

78-148 6" 8"	Granite contaminé à amphibole (Lisse d'Embarre)
49 à 52	Pegmatite à pyroxènes/amphiboles (Boutadiol)
55 à 58	Pegmatite à amphibole (Soucarat)
70, 73, 75, 78, 79, 80	Tonalite contaminée à amphiboles (Boutadiol)
63', 66', 67', 68', 70'	Tonalite contaminée à amphiboles et pyroxènes (Boutadiol)
47'	Tonalite non contaminée
51', 54', 56'	Diorite en enclave dans la tonalite

Les amphiboles homoaxiales des pyroxènes

Elles sont proches de la série trémolite actinote mais néanmoins légèrement alumineuses et un peu plus ferrifères que les pyroxènes hôtes. Il ne s'agit donc pas d'une simple hydratation du pyroxène, mais d'une réaction avec apport, essentiellement d'alumine ; peut être par l'intermédiaire des liquides de fin de cristallisation, en déséquilibre avec le pyroxène. Cette réaction pourrait être couplée avec un léger enrichissement en albite des plagioclases contigus.
Analyses n°s 40, 42, 44, 45, 26, 29. Figure n°67

D.3. CHIMISME DES BIOTITES

A Boutadiol, les biotites de la tonalite contaminée sont comme les amphiboles légèrement plus riches en fer que les biotites des faciès non contaminés (0,63 contre 0,61 pour Fe/Fe + Mg + Mn). Cet enrichissement en fer n'a aucune raison pour nous d'être tardif, vu l'absence de modifications de textures qu'auraient produits des échanges métasomatiques liés aux skarns. Par contre, dans les enclaves de diorites, au contact des veines à ferropargasite, la biotite est considérablement enrichie en fer, et change d'ailleurs de couleur, variant à un vert brunâtre.

Nous avons récapitulé les rapports Fe/Fe + Mg des biotites des roches granitoïdes dans le tableau n° 70

Les analyses complètes des biotites sont répertoriées sous les numéros suivants : 69, 71, 72, 77, 81, 44', 46', 50', 52', 57', 75'.

D.4. EVOLUTION DE LA COMPOSITION DES PLAGIOCLASES

Dans la plupart des cas, les zonations s'effectuent de manière automorphe.

Secteur de Boutadiol

-Dans la tonalite, la composition varie de An 60% au centre des cristaux à An 39% (périphérie).

(Analyses n°45', 48'), ces valeurs étant semblables à celles déterminées par Leterrier (1972)).

- Dans le faciès à hornblende, la composition des plagioclases varie entre An 41% au centre et An 31% à la périphérie.

(Analyses n° 66, 67, 68, 83, 88, 89, 90).

- Dans les faciès externes à pyroxènes, le plagioclase est de nouveau plus basique au coeur (An 54%).

(Analyse n°10). Dans les faciès comportant également des hornblendes, la composition varie entre 42% An et 35% An au centre (analyses n° 19',22',24').

- Quand le phénomène de skarnisation est intense, marqué par le développement de veines de ferropargasite, l'enrichissement en fer du pyroxène et la croissance d'épidote (≃ 60% Fe^{III} $Al_2Si_3O_{12}(OH)$; la teneur en anorthite du plagioclase est fortement abaissée, pouvant atteindre 10% An. (analyse n°12), 18% An (analyse n°34') 27% An (analyse n°39'). On peut interpréter ce phénomène comme ceci : le composant anorthite est utilisé pour fabriquer l'épidote, le plagioclase Hôte est donc enrichi en albite.

- On constate que les faciès contaminés les plus proches du contact, (contenant du pyroxène) ont des plagioclases plus riches en anorthite, tandis que les faciès à amphiboles montrent des teneurs inférieures. Deux explications sont possibles : la décroissance du µCaO depuis le contact, ou un degré d'évolution différent; le faciès externe est précoce, cumulatique, tandis que le faciès plus interne peut correspondre à une roche composée en partie d'un liquide plus évolué, dans lequel le rapport Na/Ca a tendance à augmenter. Cette dernière hypothèse semble en accord avec la présence des hornblendes, et leur évolution vers un pôle ferrifère (voir II D 2).

Secteur de la Lisse d'Embarre-Soucarat

- Le granite normal a des plagioclases zonés An 30% au centre (analyse n°138).
- Les faciès à pyroxènes ont des teneurs semblables (détermination optique).
- Les plagioclases des faciès filonien à amphiboles ont la composition An 30 (centre) à An 25 (périphérie) (analyses n°53,54).
- Là encore, quand la skarnisation affecte le faciès "contaminé", il y a augmentation de la teneur en albite, et même albitisation (voir Supra). Dans ce cas, le plagioclase atteint pratiquement 0% An. On peut noter qu'ici, il n'y a pas développement d'épidote ferrifère, mais albitisation (Na_2O mobile imposé de l'extérieur).
- Par ailleurs, quand il y a une simple saussuritisation des plagioclases, la teneur en albite du plagioclase hôte augmente, mais ceci n'est pas propre aux faciès de bordure.

E. ESSAIS D'INTERPRETATION A LA LUMIERE DE QUELQUES ANALYSES CHIMIQUES

E.1. LES DEUX LIGNEES DE GRANITOÏDES DE QUERIGUT

Les nombreuses analyses chimiques de J. Leterrier (1972) lui ont permis de mettre en évidence certaines particularités distinguant le granite central de Quérigut des autres grands ensembles acides du massif. Du point de vue des éléments traces, le travail de S. Fourcade (1981) met en évidence également des caractères spécifiques de ce granite : l'anomalie négative en Eu est beaucoup plus prononcée, de même que dans les quelques granitoïdes à muscovite; ils sont plus pauvres en Ba, Sr, et plus riches en tantale.

Quelles qu'en soient les causes, nous retrouvons cette originalité, non seulement du granite de Quérigut, mais de la plupart des faciès filoniens tardifs dans deux diagrammes Al_2O_3, Fe_2O_{3t}, MgO le diagramme Fe_2O_{3t} MgO (fig. 71 et 72). Les granites monzonitiques, granidiorites et tonalites dessinent une lignée II presque exactement superposée à la lignée ββ" du granite de St. Arnac Lesquerde, Fonteilles, 1976, tandis que les autres granitoïdes se distribuent sur une autre droite I, décalée du côté du fer, proche des lignées de Costabonne, Salau et Lansac (Fonteilles, 1976) (Raimbault, 1981).

E.2. POSITION DES FACIES "CONTAMINES" PAR RAPPORT AUX DEUX LIGNEES

Dans les diagrammes Fe_2O_{3t}/MgO et Al_2O_3/Fe_2O_3/MgO les faciès "contaminés" se situent dans la lignée II. De fait, ils n'apparaissent qu'aux dépens de roches appartenant à cette lignée.

Deux groupes se distinguent : des faciès assez mélanocrates, à amphibole pyroxène U_1, 78-156, pouvant s'interpréter comme des roches en partie cumulatiques issues des granitoïdes adjacentes. En effet, ils se situent sur les tangentes à la courbe d'évolution des granitoïdes, au point considéré représentant la roche non modifiée (respectivement, U_1 et BC_1, 78-151, 78-156 et BJ_1, BJ_2.

Des faciès plus leucocrates, riches en microcline ou en plagioclase peuvent correspondre d'après le diagramme Al_2O_3 Fe_2O_{3t} MgO à des liquides complémentaires des cumulats (78-129a et b, 78-169, BY_1).

Le diagramme Fe_2O_{3t} TiO_2 MgO peut permettre de préciser ces interprétations. Il minimise en effet l'influence des cumulats plagioclasiques. On retrouve encore deux ensembles évolutifs I et II; la lignée I est relativement plus riche en titane,

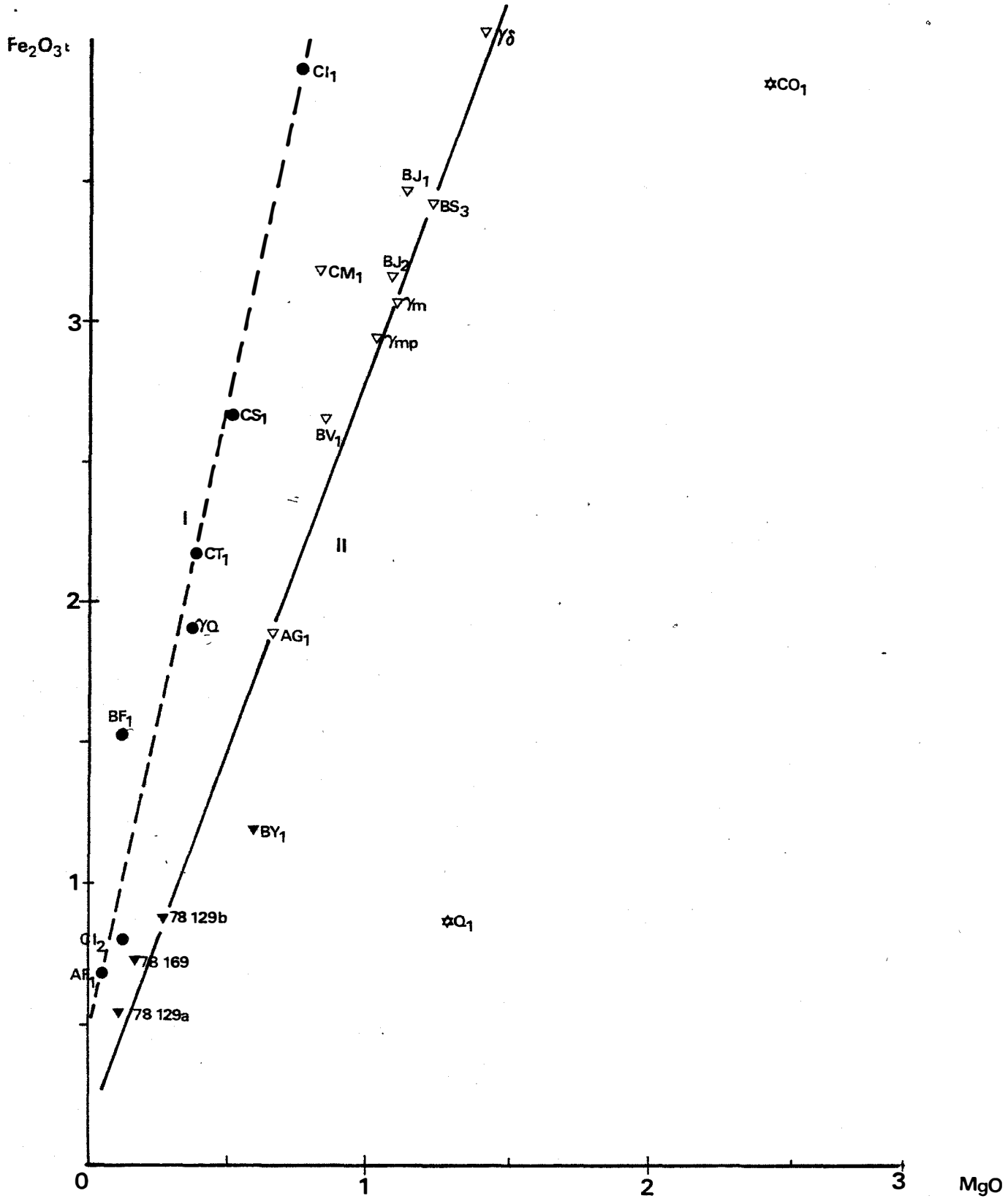


Fig. n° 71 Diagramme Fe2O3t/MgO de quelques roches granitoides du complexe de Quérigut, individualisation de deux lignées.

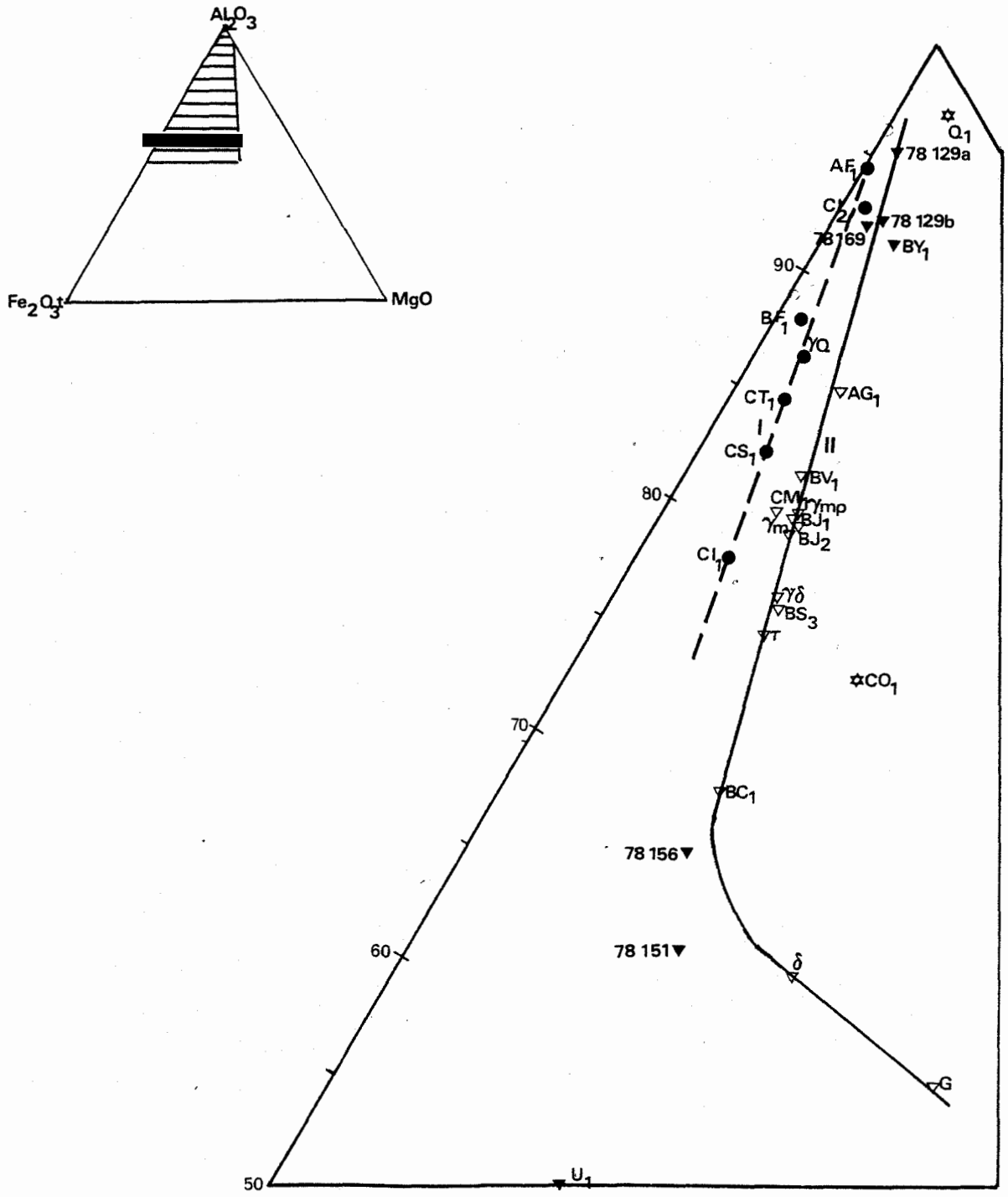


Fig. n° 72 Diagramme Al2O3 Fe2O3t MgO des roches granitoides du complexe de Quérigut, individualisation de deux lignées, position des faciès "contaminés".

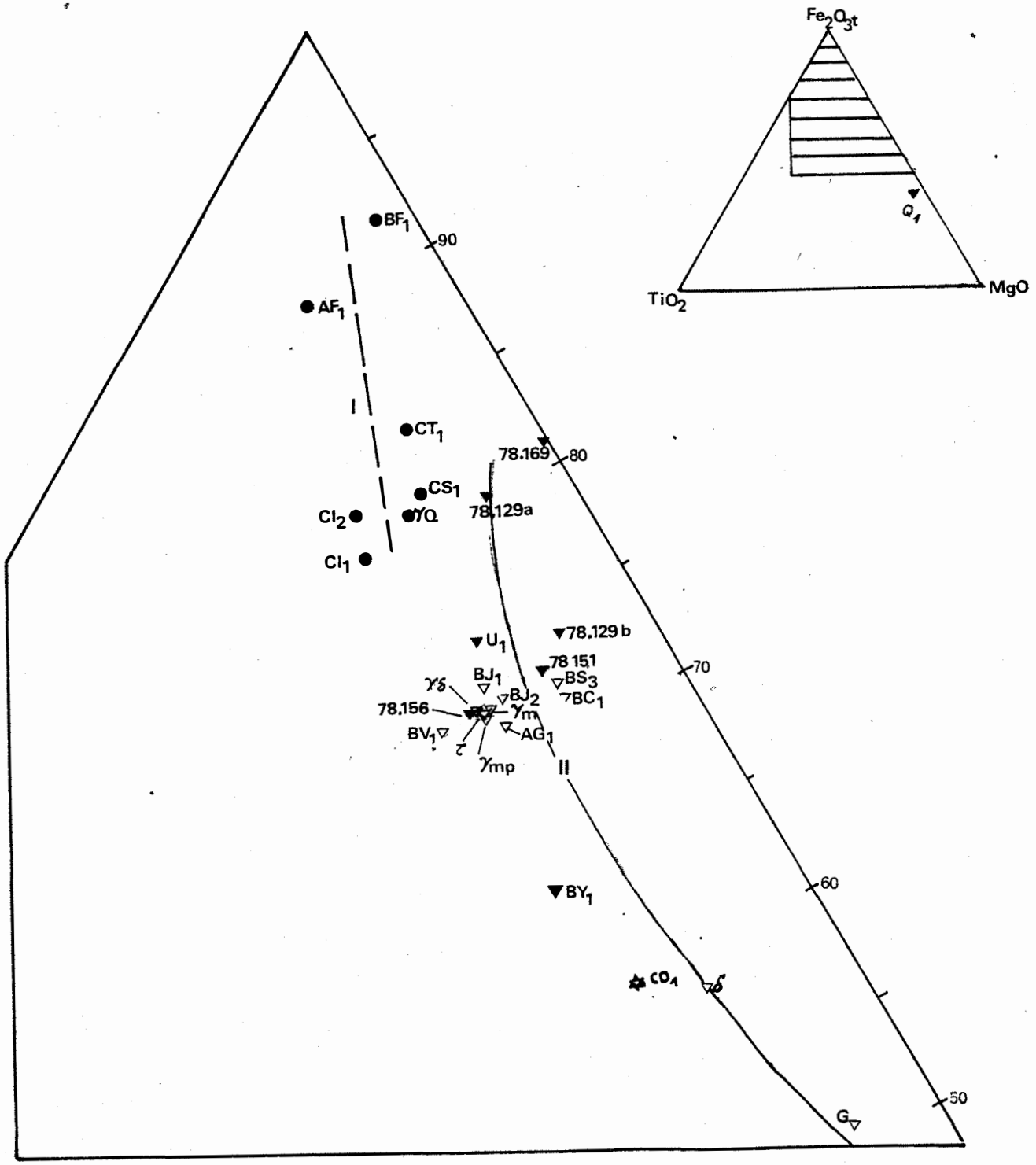


Fig. n° 73 diagramme Fe2O3t TiO2 MgO des granitoides et des faciès "contaminés".

pour des teneurs en SiO_2 comparables. Les analyses 78-129, 78-169 semblent représenter un degré d'évolution de liquide plus avancé probablement, obtenu par séparation de roches cumulatiques de type U_1, qui sont des faciès contaminés riches en plagioclases et surtout en ferromagnésiens. On peut donc penser que l'interaction avec les roches carbonatées a produit une séparation en une phase solide, enrichi en minéraux ferromagnésiens et calciques ("cumulats" de type U_1) et un liquide résiduel complémentaire de type 78-129 ou 78-169, enrichi en SiO_2, K_2O par exemple. (fig. 73)

Une roche, Q_1 s'écarte notablement de ce type d'évolution. Il s'agit de la microclinite décrite en B 313. Dans les deux diagrammes, elle est en dehors des lignées définies pour les autres roches. C'est principalement le rapport Fe/Mg qui diffère. Il est notablement plus faible. On peut imaginer que cette roche ne procède pas de la même origine et qu'il s'agit d'une roche métasomatique, formée aux dépens d'un encaissant pouvant par exemple être une cornéenne calcique microclinisée; ceci pourrait être contemporain des fluides magmatiques, et nous avons noté le passage graduel d'un filon pegmatitique à une microclinite (B 32).

E.3. MODELE METASOMATIQUE DE L'ORIGINE DES FACIES CONTAMINES LEUCOCRATES

Rappelons que les faciès "contaminés" leucocrates sont souvent riches en feldspaths potassiques (microcline). J.T. Iyama (1965) a montré que la présence de CO_3^{2-} en solution plutôt que d'autres anions avaient l'effet suivant : pour un rapport $Na/_{Na+K}$ donné dans le fluide, le solide en équilibre est plus riche en K (fig.74). Des phénomènes d'échange en présence d'ions CO_3^{2-}, donc en milieu assez basique pourraient éventuellement expliquer un enrichissement du solide en K. Cependant, nous n'avons pas d'argument texturaux indiquant des remplacements de feldspaths dans ces roches. Mais comme le prévoit la figure 74, une association à feldspath K + albite pourrait être remplacée par une association à feldspaths K seulement.

De telles réactions d'échange sub-solidus ne devraient pas modifier a priori les proportions de Al_2O_3, Fe_2O_{3t}, MgO, TiO_2 par rapport à la roche de départ. Or nous observons un déplacement important sur les diagrammes faisant intervenir ces éléments réputés inertes. Si les roches en question dérivent des granites par métasomatose, celle-ci a nécessairement impliqué d'autres éléments que les alcalins.

Nous avons trouvé dans un article de Burnham (1959) une étude analogue sur des interactions entre des granitoïdes et un encaissant carbonaté à
Ces roches contaminées se distribuent en deux groupes, l'un dioritique, très analogue par sa composition chimique à nos roches mélanocrates contaminées, et l'autre syénitique, assez proche de CO_1. Il conclut à l'assimilation du marbre par un magma de quartz monzonite pour le premier type, et fait dériver le second type d'un liquide résiduel enrichi en K ayant perdu de la silice, de l'alumine et du fer par métasomatose (interaction avec des solutions environnantes riches en CO_2, par exemple).

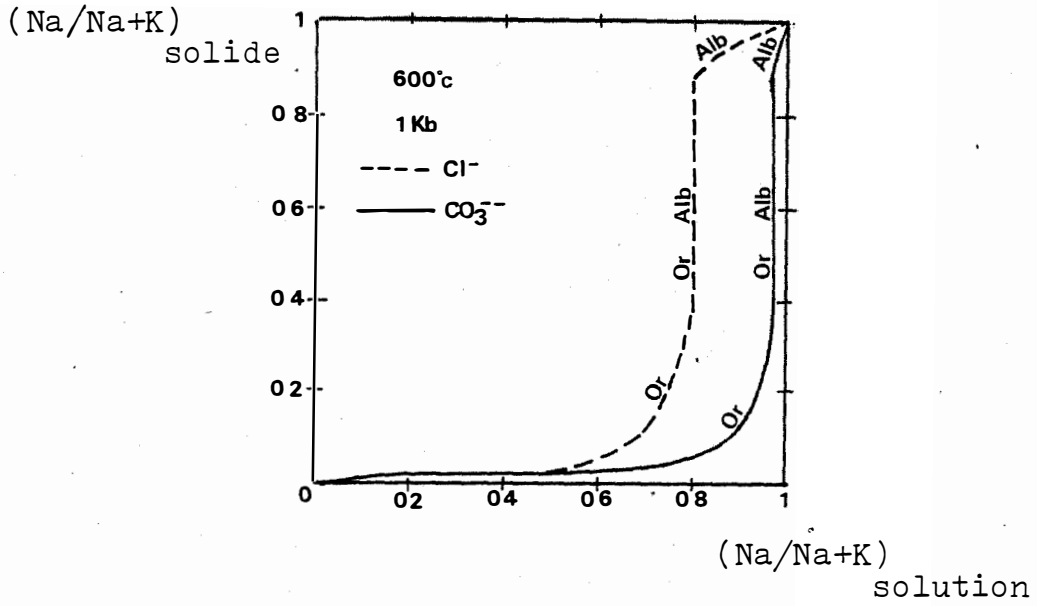


Fig. n° 74 influence des anions sur l'équilibre solution feldspaths alcalins.(D'après Iiyama,1965)

E.4. PEUT-ON TROUVER UN MODELE SATISFAISANT ?

On peut penser que les faciès "contaminés" mélanocrates s'expliquent assez bien par une accumulation induite par une introduction de Ca, d'ailleurs vraisemblablement assez faible. Par contre, les faciès leucocrates sont moins simples à élucider. Une origine métasomatique à partir du granite monzonitique par exemple nous semble exclue, un grand nombre de contraintes que cela apporte pour les mobilités des différents éléments. Rejoignant les idées de Burnham, sans y adhérer à 100 %, il semble qu'une évolution particulière du liquide, en relation avec l'existence de solutions permette d'expliquer mieux nos observations.

Une étude plus détaillée de ces faciès clairs, des textures plus nombreuses, des analyses chimiques plus fouillées, en combinaison avec les données de plus en plus nombreuses que l'on possède sur les évolutions des magmas, pourraient permettre de mieux préciser ces processus

E.5. RELATIONS ENTRE LES FACIES CONTAMINES ET LES SKARNS

Sur les exemples que nous avons étudiés est apparu un caractère assez frappant : les skarns minéralisés en fer et éventuellement en tungstène, voisinent principalement avec des faciès contaminés assez mélanocrates, riches en amphiboles, alors que les grenato-pyroxénites stériles, pauvres en fer, sont plutôt associés à des faciès clairs , plutôt pyroxéniques.

Ceci peut être significatif d'une différence de composition des fluides au moment de la cristallisation de ces roches et plus tard. En effet, les caractères des faciès contaminés associés aux skarns minéralisés font penser à des pressions d'H_2O assez fortes, ou à un fluide riche en H_2O par rapport au CO_2, tandis que dans l'autre cas, la proportion de CO_2 serait plus importante et le pH plus basique.

A grande échelle, dans le premier cas, on aurait affaire à un système ouvert, où des fluides renouvelés, riches en H_2O, imposent leurs conditions, tandis que dans l'autre cas, le système évoluerait plutôt de manière formée, les fluides étant moins abondants, le CO_2 n'étant pas dilué.

E.6. TYPOLOGIE DES GRANITES ET FERTILITE

Ce paragraphe, un peu embryonnaire, pourrait plutôt servir de point de départ à une discussion. En effet, l'existence de la lignée de type I à Quérigut, est un fait assez important. Ce sont des lignées de ce type qui existent à Salau et Costabonne.

Les rares skarns minéralisés existant à Quérigut nous semblent pour le moment associés à des roches de la lignée I, existant localement en filons dans l'environnement immédiat. Le fait que les granitoïdes associés à cette

lignée à Quérigut soient beaucoup plus répandus au coeur du massif (granite central de Quérigut) qu'à la périphérie (quelques filons) alors qu'à Salau et Costabonne, c'est la masse entière du granite qui est au contour avec l'encaissant, pourrait, entre autre, expliquer les différences de "fertilité" de ces deux contextes.

CHAPITRE III

PHYSICO-CHIMIE DES FLUIDES

Nous allons essayer de mettre en évidence dans ce chapitre les principaux caractères physico-chimiques des fluides ayant contribué à la formation des différents types de skarns. Deux sources de données nous sont accessibles.

- D'une part l'étude des inclusions fluides, permettant d'accéder à la température, la nature et éventuellement les proportions des espèces constituant les fluides et aussi de détecter certaines espèces ioniques en solution.

- D'autre part, une étude thermochimique des paragenèses peut permettre d'accéder à nombre d'autres données.

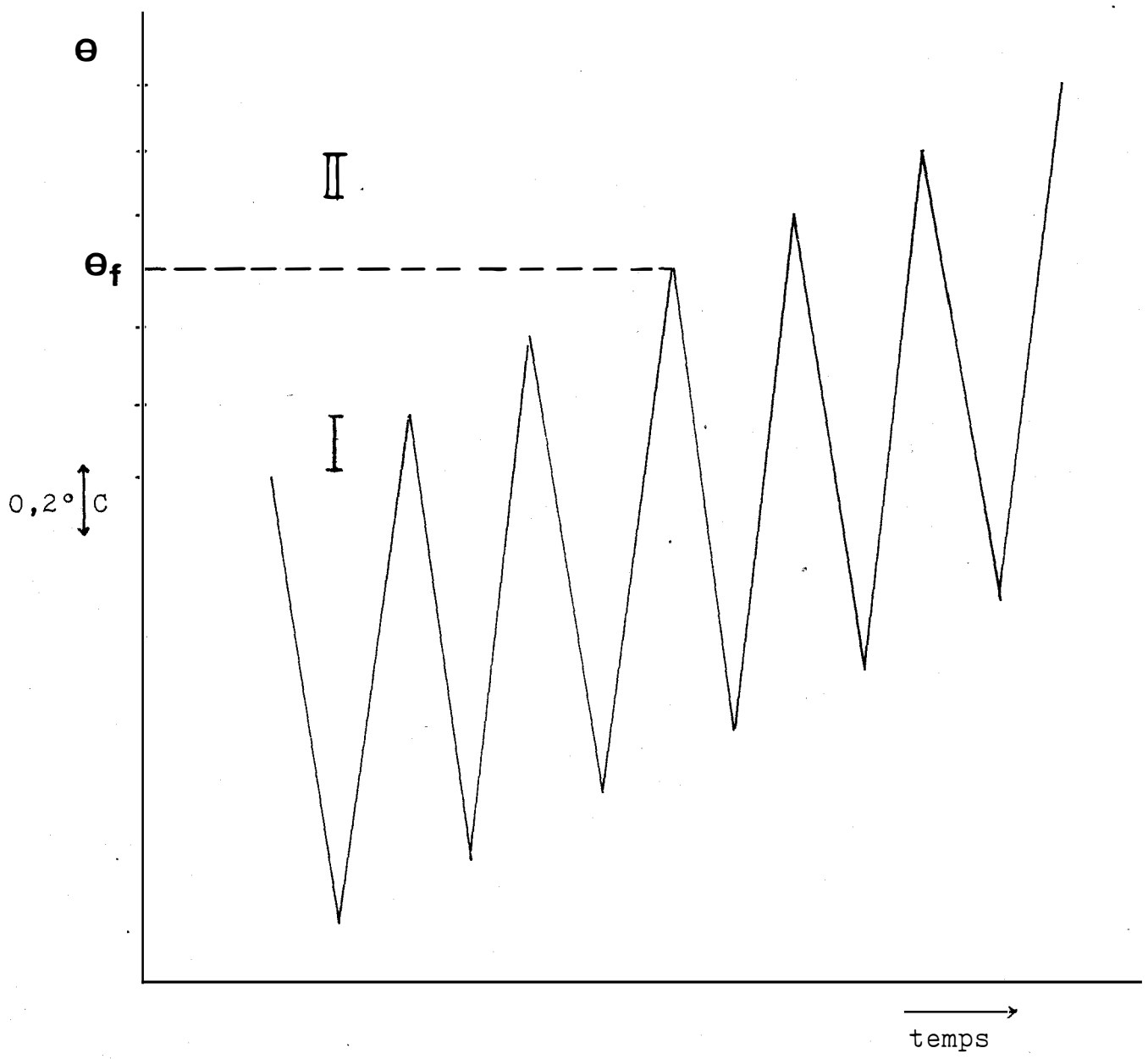
Cependant, il faut avoir à l'esprit que l'on rassemble des données variées sur des fluides qui ont pu évoluer dans l'espace et surtout dans le temps et qu'il faut si possible reconstituer l'ordre de succession des différents épisodes.

A. ETUDE DES INCLUSIONS FLUIDES DANS LES SKARNS

A.1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

A.11. Préparation des échantillons

Le choix préalable d'échantillons favorables a été effectué à partir de lames minces normales, permettant déjà d'évaluer la densité et la taille des inclusions fluides. Nous avons fait ensuite confectionner des lames polies double face, épaisses de quelques centaines de µm. On peut alors se livrer à une observation détaillée des différentes générations d'inclusions fluides.



I:réapparition du solide au cours du refroidissement

II:le solide ne réapparait plus au cours du refroidissement

θf:température effective de fusion du solide à ± 0,2 °C

Fig. n° 75 principe de la méthode du réchauffement par paliers.

A.12. Utilisation de la surplatine à écrasement

Nous avons utilisé une surplatine à écrasement Chaix-Méca pour mettre en évidence des gaz tels que CO_2 et CH_4. On dépose des grains ou esquilles du minéral dans de la glycérine sur la surplatine, et l'on écrase progressivement sous un microscope. On observe alors un dégagement de bulles persistantes, proportionnel à la quantité de gaz insolubles dans la glycérine, contenus dans les inclusions fluides.

Les résultats obtenus ont toujours été négatifs et ont été confirmés par l'étude thermo-optique.

A.13. Utilisation de la platine chauffante

Nous avons utilisé une platine chauffante Chaix-Méca avec alimentation automatique en azote liquide. Le réglage et la calibration ont été effectués suivant les méthodes classiques (Poty et Al, 1976).

Nous ne reviendrons pas en détail sur le principe et l'utilisation des mesures microthermométriques (voir par exemple Weisbrod et Al, 1976).

La mesure des températures de fusion des clatharates a été effectuée par la méthode des paliers, exposée par C. Ramboz (1980), voir figure n°75

A.2. SKARNS DE BOUTADIOL

La pétrologie et la minéralogie de ces skarns sont décrites au chapitre II, paragraphe B. Nous nous sommes efforcés d'étudier les inclusions fluides dans les principales zones décrites.

A.21. Zone à minéraux alumineux

Le premier échantillon U_6 étudié était principalement constitué d'hedenbergite, de grossulaire-almandin et d'un peu de ferropargasite, de calcite et de quartz.

Nous n'avons pu distinguer qu'une seule génération d'inclusions fluides, en forme de cristaux négatifs, et ce dans les pyroxènes. Leur disposition est assez aléatoire, et ne semble pas liée à la présence de fractures. Leur taille varie entre 2 et 20 µm, avec une moyenne de 10 µm.

A la température du laboratoire, deux phases fluides sont présentes. Dans certains cas, un petit solide fortement birégringent est visible (peut être de la calcité).

Température d'homogénéisation

Sur 14 inclusions, nous avons obtenu des températures situées entre 230 et 254°C (fig. 76) avec une moyenne de 242,7°C (σ = 7,45).

L'homogénéisation s'est toujours produite en phase liquide (disparition du libelle).

Température de fusion de la glace

Vue la petite taille des inclusions, nous n'avons pu l'observer que dans 6 cas sur 14 la température moyenne est de - 15,66° (σ = 0,81).

Interprétation des résultats

On peut estimer la salinité à environ 19,5% éq. NaCl, donc assez proche de la saturation qui est à 23,3% NaCl.

D'après Potter et Brown, on peut déterminer l'isochore suivante :

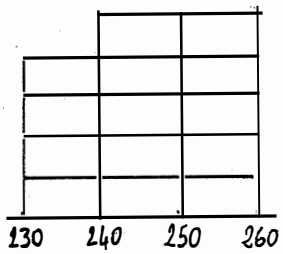
- Densité de 0,917 g/cm^3
  donnant la gamme de valeur suivante :

1 Kb	+	≃	354°C
1,5 Kb	+	≃	404°C
2 Kb	+	≃	452°C

Nous avons également étudié une roche (U_{11}) à quart et épidote, apparemment disposée en filon, dérivant peut être d'une roche magmatique. Les inclusions fluides étaient abondantes dans l'épidote, en forme de cristaux négatifs allongés. Leur taille variait entre 1 et 30 µm.

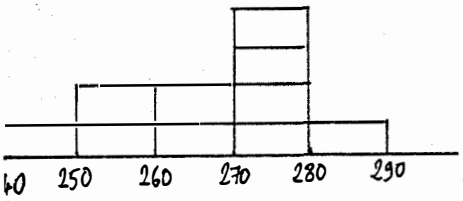
Deux phases fluides simplement sont présentes, en gaz et en liquide. Aucune phase solide n'a pu être observée.

ECHANTILLON U6



T HOM.	T F. GL.
250	-I5
250	-I6
240	-I5
250	-I6
254	.
250	-I7
236	.
244	.
240	.
237	-I5
240	.
230	.
232	.
245	.
242.7(7.45)	-I5.66(0.8I)

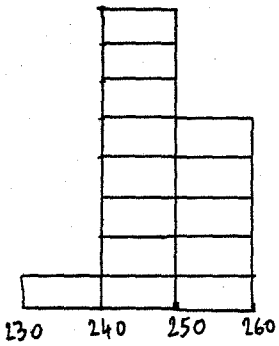
ECHANTILLON UII



T HOM.	T F. GL.
267	-II
270	.
274	-I0
256	-I2
248	.
26I	.
270	-I0
255	.
270	.
287	.
265.8(II.2)	-I0.75(0.96)

76

ECHANTILLON α4

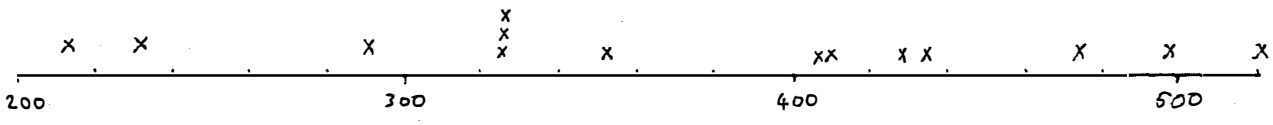


T HOM.	T F. GL.
248	.
249	.
252	-40(-25)
245	-40(-25)
246	.
247	.
250	-40(-25)
25I	-40(-25)
252	.
248	.
237	-40(-25)
245	-40(-25)
240	-40(-25)
250	-40(-25)
247.I4(4.37)	-40(-25)

ECHANTILLON UI3

T HOM.	T F. GL.
2I6	.
229	.
290	.
327	.
328	.
326	.
355	.
406	-32.8
4I2	.
432	.
438	.
475	-34.0
490	.
520	.

77



Température d'homogénéisation

Sur 10 inclusions, les valeurs se sont réparties entre 287 et 248, donnant une moyenne de 265,8 (fig.77). L'homogénéisation s'est produite en phase liquide.

Température de fusion sur la glace

Nous n'avons pu effectuer que quatre mesures, donnant des valeurs situées entre -10°C et -12°C, avec une valeur moyenne de -10,75°C (Roedder, 1963, Potter, 1977).

Interprétation

On peut estimer à 15% poids NaCl la salinité du fluide piégé, elle est moindre que dans le cas précédent.

D'après les données de Potter et Brown (1977) on peut déterminer en isochore moyenne de ces inclusions.

La densité moyenne peut être évaluée à 9,66 g/cm^3, la pente de cet isotherme est d'environ 1000 bar pour 100°C.

Si on considère une pression fluide de :

1 Kb	T	≃	340°C
1,5 Kb	T	≃	390°C
2 Kb	T	≃	440°C

Ces températures sont compatibles avec celles que l'on peut atteindre pour les skarns (à Salau, Soler (1977) a déterminé des températures de 412 à 540°C pour 2 Kb pour le stade à hedenbergite).

A.22. Zone à grenat et magnétite

Nous avons étudié un échantillon de grenatite (α_4) comportant également de la magnétite, en proportions égales, ainsi que quelques pyroxènes sporadiques.

Les inclusions étaient assez rares, irrégulièrement réparties de 5 à 15µm de diamètre. Leur forme suggérait des cristaux négatifs de grenats, sans pour autant constituer des dodécaèdres parfaits.

Deux phases, l'une gazeuse et l'autre liquide étaient visibles. Dans certains cas, on pouvait observer une phase solide isotrope (NaCl ?).

Températures d'homogénéisation

Dix mesures ont été réalisées, s'étalant entre 247 et 252°C, avec une moyenne de 248,8 (σ = 2,44). L'homogénéisation a été réalisée en phase liquide.

Température de fusion de la glace

Cinq observations ont été satisfaisantes. Elles ont permis d'observer la formation d'une glace brune qui, vers -40°C se réorganise et devient transparente et disparait vers - 25°C.

Interprétation

On peut, d'après les données obtenues au refroidissement, supposer la présence d'ions divalents (Ca^{++} vraisemblablement).Le système ($CaCl_2$ NaCl, H_2O) étudié par Yanatieva (1946) comporte un eutectique ternaire composé des phases (glace ; $CaCl_2$? 6 H_2O, $NaCl_2H_2O$), dont la température est - 52°C. Les changements de phase que nous avons observés peuvent correspondre à la présence d'un eutectique ternaire, entre - 50 et - 40°C. Le système est cependant vraisemblablement plus complexe que celui étudié par Yanatieva. Il est donc difficile de déterminer une isochore mais on peut estimer les températures de piégeage à environ 400 ou 450°C pour des pressions de 1,5 à 2 Kb.

A.23. Zone à pyroxènes et sulfures

L'échantillon étudié (U_{13}) est constitué principalement de ferrosalite, de pyrrhotine et d'andradite (voir chapitre I., paragraphe B). Les inclusions fluides n'existent que dans le pyroxène, sont parfois assez abondantes, mais de taille plutôt réduite (< 10 µm). Leur forme est en général quelconque, et ne rappelle pas des cristaux négatifs comme précédemment.

Une phase liquide et une phase vapeur coexistent, dans des rapports légèrement variables. La plupart du temps, une ou deux phases solides isotropes sont visibles (NaCl et KCl ?).

Température d'homogénéisation

Trois groupes principaux semblent se dessiner :

- l'un constitué par de petites inclusions, rares, s'homogénéisant vers 210-220°

- l'autre comprend des inclusions de taille moyenne donnant des températures d'homogénéisation voisines de 330°. Certaines d'entre elles décrépitent vers 340°.

- le groupe le plus important comprend des inclusions de taille variable, s'homogénéisant à des températures élevées, de 406 à 520°C.

Températures de fusion des solides

Aux basses températures, nous avons pu voir la fusion d'une glace vers - 33°C pour des inclusions à haute température d'homogénéisation. A des températures élevées, nous n'avons pas observé de fusion des solides contenus dans les inclusions, même pour des températures supérieures à la température d'homogénéisation.

Interprétation

On a ici l'aperçu d'une histoire plus complexe, par rapport aux zones précédentes. Le fait le plus important est la présence d'inclusions s'homogénéisant à haute température, ainsi que de salinités élevées. Nous n'avons pas trouvé d'inclusions de faible densité s'homogénéisant en phase vapeur, indices de phénomènes d'ébullition, comme ce qui a été décrit dans des gisements de cuivre (Ramboz, 1979) (Ahmad et Rose, 1980). Cependant les températures d'homogénéisation les plus élevées, compte tenu des corrections de pression, sont significatives de températures de fluides magmatiques, assez supérieures à 600°C. En effet, le système est saturé en sels et complexe, donc les isochores ne sont pas connues ; mais si l'on part des données de Potter (1977) pour une solution de 25 % NaCl, on a les couples P/T suivants pour T_{Hom} = 520°C (en extrapolant en T° les courbes de Potter).

- pour P = 2 Kb T ≃ 800 °C
  P = 1,5 Kb T ≃ 720°C
  P = 1 Kb T ≃ 660°C

Si l'on se réfère aux températures estimées pour les skarns de Salau (Soler, 1977 et 1980) et de Costabonne, (Guy 1979, 1980), c'est-à-dire au maximum 540° et 600 - 650°C, on constate une assez grande différence. Les températures obtenues à Boutadiol sont beaucoup plus proches des températures magmatiques, tout au moins dans le cas de la zone la plus externe du skarn.

A.24. Interprétation pour l'ensemble de la zonation

La caractéristique commune des fluides est leur salinité, forte ou très forte. Les températures d'homogénéisation sont par contre plus dispersées. Il est possible d'imaginer que le skarn à ferrosalite de la zone la plus externe soit précoce et chaud, contemporain de l'intrusion. Si les inclusions décrites dans les autres zones sont primaires, celles-ci sont alors formées plus tardivement, à des températures proches de celles estimées pour les autres skarns pyrénéens (voir Supra). L'étude pétrographique (chapitre II, B) montre que les ferrosalites de la zone externe sont précoces, et suivies par une andraditisation et une sulfuration, montrant donc une évolution en deux temps. D'autre part, l'analyse chimique desdits pyroxènes a révélé certaines particularités, en particulier les teneurs faibles, mais corrélées en Al_2O_3 et Na_2O, ce qui n'est pas observé dans les autres pyroxènes, que ce soit à Boutadiol ou dans les autres skarns de Salau et Costabonne. Ceci pourrait correspondre à des conditions de cristallisation plus profondes et plus chaudes.

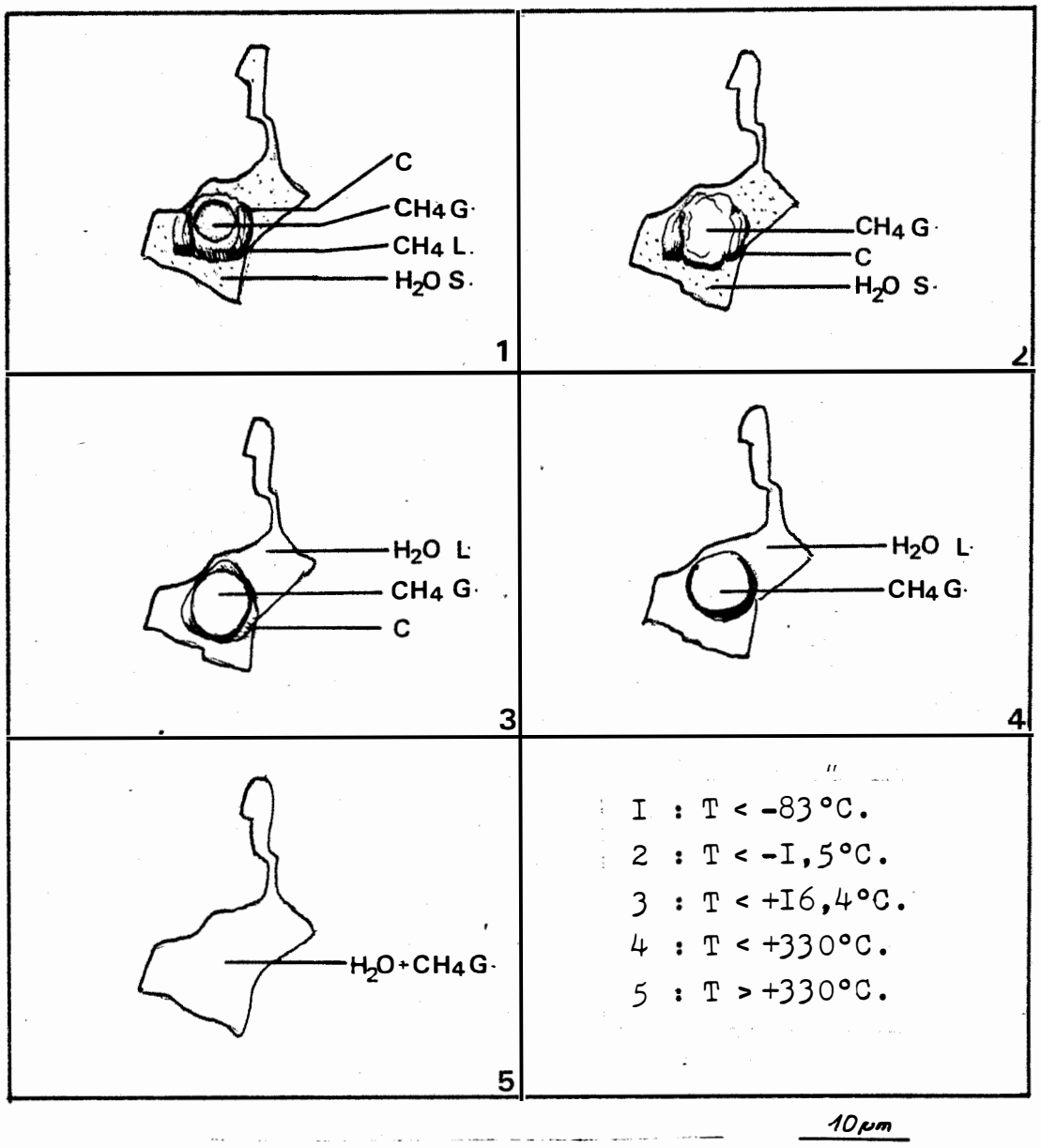
On peut remarquer en outre que le chimisme des solutions piégées n'est pas le même dans les différentes zones. Ainsi, on ne soupçonne des quantités d'ions divalents appréciables que dans les zones externes, formées aux dépens d'un marbre.

On constate enfin l'absence de CO_2 que l'on peut relier à l'absence de tungstène. A Salau (Soler, 1977) la présence de CO_2 a été découverte dans les inclusions fluides. Or on sait que les fluides riches en CO_2 stabilisent des complexes tungstiques (Ramboz, 1980) et peuvent donc assurer le transport du tungstène.

Enfin, le caractère fortement chloruré des solutions, surtout dans les stades les plus précoces, est important pour expliquer la genèse du gisement. On sait en effet (Chou et Eugster, 1977) que la solubilité de la magnétite est fortement augmentée en présence d'une solution chlorurée, plus particulièrement d'HCl.

A.3. SKARNS ET CORNEENNES RUBANEES DE SOUCARAT

Ces roches ont été décrites et analysées au chapitre II.A. Nous n'avons observé d'inclusions que dans les grenats, et quelques unes dans des quartz tardifs en veinules.



C : clathrate $CH_4, 7\ H_2O$

Fig. n° 78 Aspect à différentes températures d'une inclusion H_2O/CH_4 dans un grenat(skarns stériles de Soucarat)

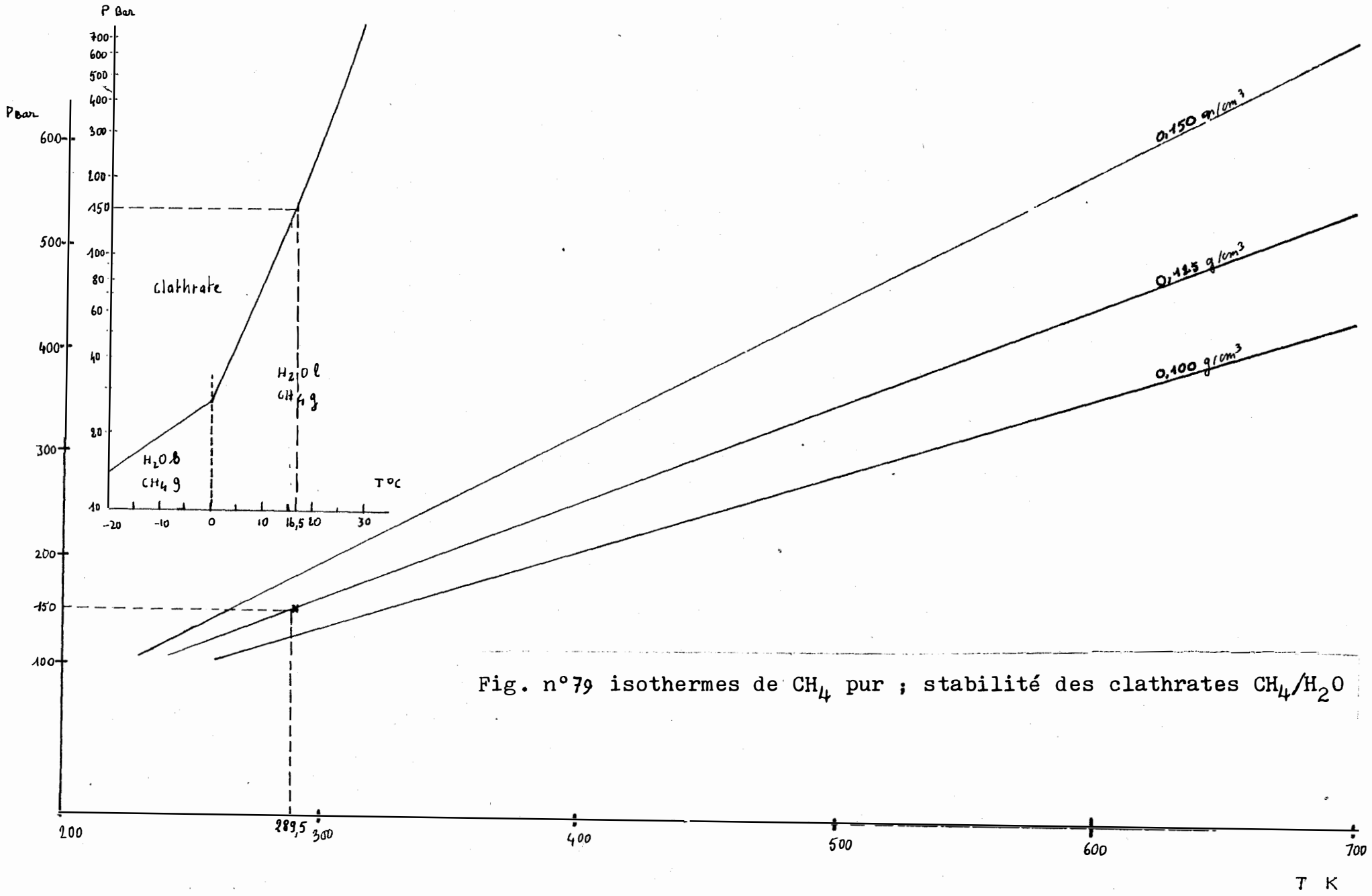


Fig. n°79 isothermes de CH_4 pur ; stabilité des clathrates CH_4/H_2O

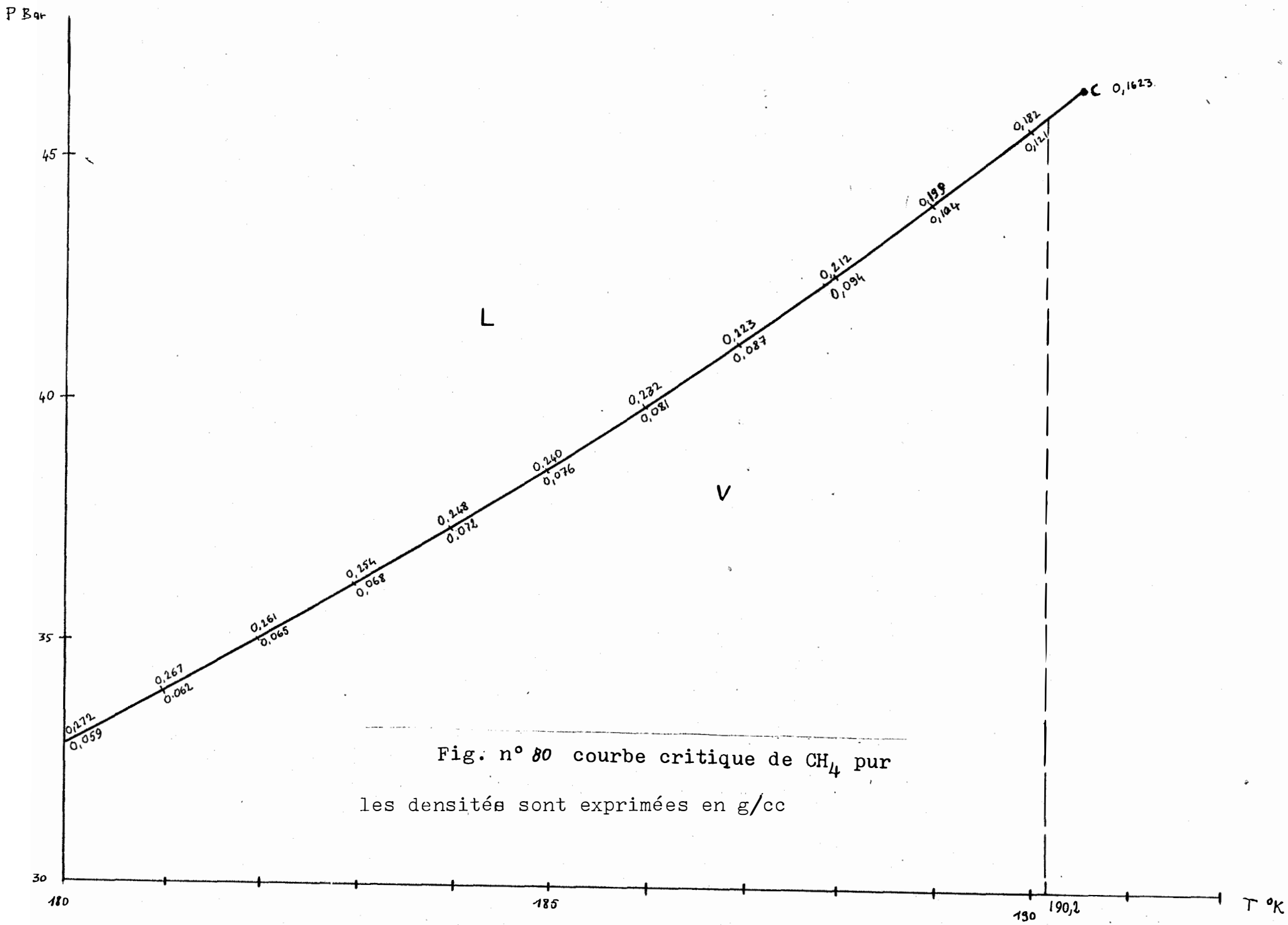


Fig. n° 80 courbe critique de CH_4 pur

les densités sont exprimées en g/cc

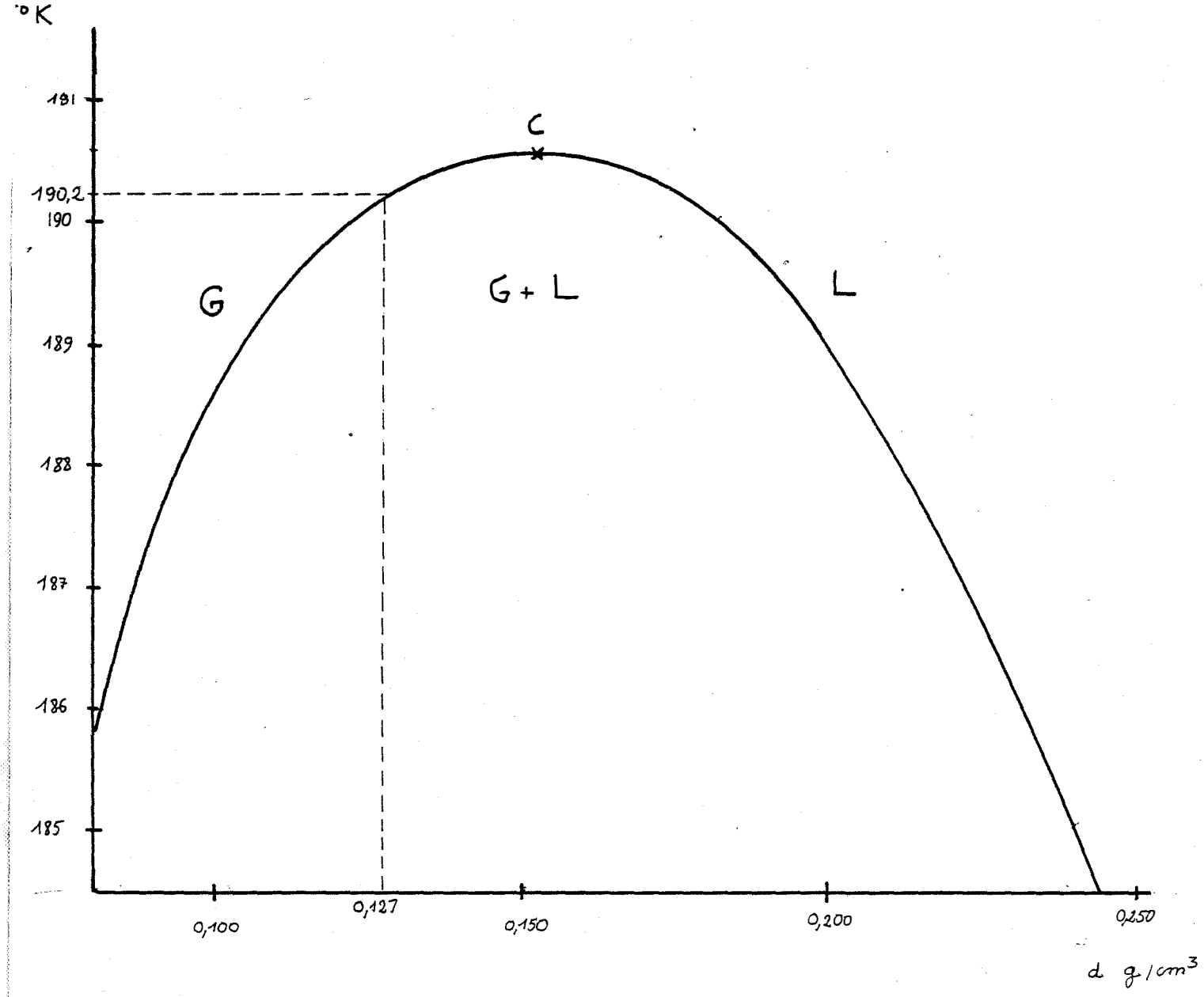
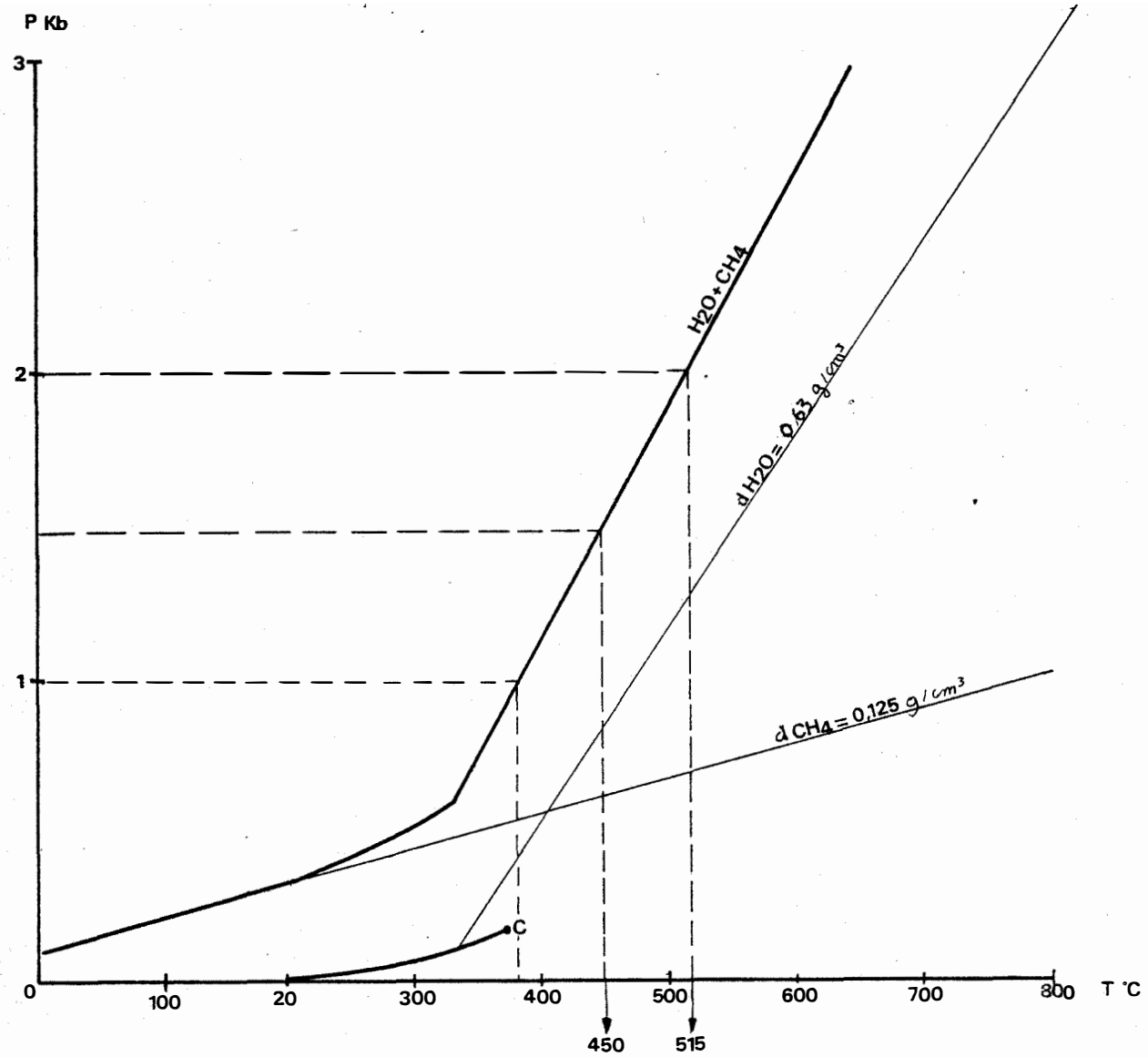


Fig. n°81 courbe de saturation de CH_4 pur



C : point critique de H_2O pure

Fig. n°82 diagramme P/T des inclusions à CH_4 de Soucarat (grenats)

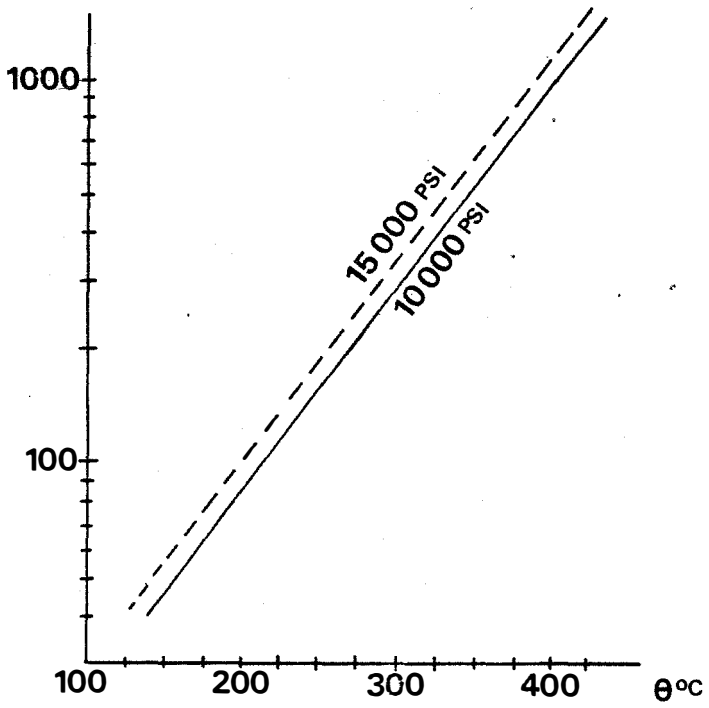


Fig. n° 83 solubilité volumique de CH_4 dans l'eau en fonction de T et P, exprimée en SCF/bbl; multiplier par $1,311 \times 10^{-2}$ pour convertir en % molaires; 15000 PSI = 1,03 Kb (d'après Price, 1979)

SCF/bbl: standard cubic foot per british barrel

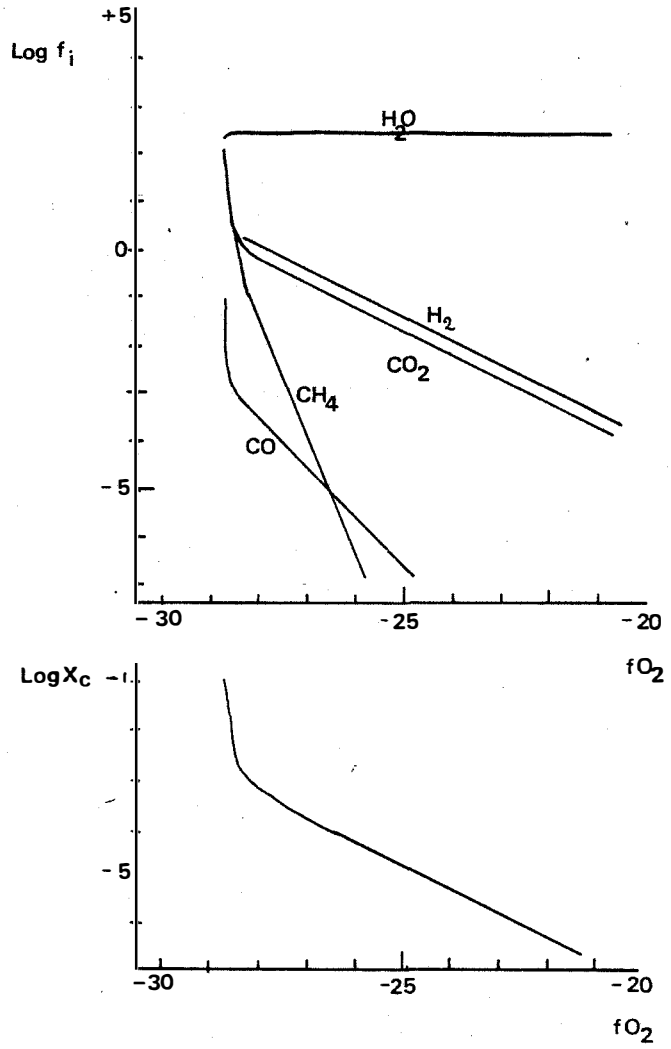


Fig . n° 84 Evolution de La fugacité des espèces gazeuses lors de la réduction de H_2O par le graphite;Xc est la fraction de graphite consommée.(400°C,I000 bars)D'après YUI,I968.

A.31. Caractéristiques morphologiques à température ordinaire

Deux morphologies d'inclusions peuvent être observées. L'une est constituée d'inclusions à forme irrégulière, suggérant un remplissage par un fluide de petites géodes entre les cristaux automorphes de grenat (fig.78). L'autre est constituée d'inclusions plus trappues et plus sombres. Nous leur attribuerons respectivement les lettres A et B.

A.32. Etude micro-thermométrique des inclusions de type A

Les résultats sont consignés dans la figure 78 . L'homogénéisation de ces inclusions se produit aux environs de 330°C, en phase liquide. L'étude cryométrique nous a permis de mettre en évidence une autre phase que H_2O. En effet, en refroidissant l'inclusion, on constate l'apparition d'un solide à l'interface H_2O/gaz, tandis que l'eau est prise en glace, ceci vers - 35°C. A des températures très basses (- 120°C), on observe l'apparition d'un ménisque supplémentaire au sein de la bulle de gaz, correspondant à l'individualisation d'une phase liquide. Au cours du réchauffement, le comportement des inclusions est résumé dans la figure 78 . Vers - 83,8°C, on observe une homogénéisation diffuse, donc proche du point critique, d'une phase qui est donc du méthane. Puis à - 1,5°C, la glace fond, ce phénomène étant accompagné d'une légère réorganisation du clathrate Celui-ci disparaît à + 16,4°C.

Interprétation des mesures

Nous avons utilisé des tables de Vargaftik (1975) à partir desquelles nous avons établi les figures 79,80 et 81 . La température critique du méthane est - 82,60°C (190,55 K). La température d'homogénéisation en phase gazeuse de - 83,0°C nous donne une densité d'environ 0,125 (la précision peut être estimée à $\pm$ 0,005).

La température de fusion du clathrate estimée à 0,2°C près, permet de vérifier cette densité, d'après les courbes de stabilité du clathrate et le diagramme P, T du méthane (d'après Deaton et Frost, 1946 et Vargaftik, 1975). La densité de la phase aqueuse peut être estimée à partir de la température d'homogénéisation, soit 330°C. On construit les deux isochores et on additionne les deux pressions partielles, en considérant le mélange comme idéal. On obtient des

températures de formation inférieures à celles qu'aurait indiquées de l'eau pure (fig 82) soit :

P = 1 Kb	T ≃ 380°C
P = 1,5 Kb	T ≃ 450°C
P = 2 Kb	T ≃ 515°C

On peut estimer également la fraction molaire de CH_4, en estimant d'abord $V/CH_4/V_{total} = x$ compte tenu de la faible solubilité du méthane dans l'eau à T, on a :

$$nCH_4 = \frac{\rho CH_4 \; VCH_4}{MCH_4} \qquad nH_2O = \frac{\rho H_2O \; VH_2O}{MH_2O}$$

$$XCH_4 = \frac{nCH_4}{nCH_4 + nH_2O} = \frac{\rho CH_4 \; VCH_4}{MCH_4} \Bigg/ \frac{\rho CH_4 \; VCH_4}{MCH_4} + \frac{\rho H_2O \; VH_2O}{M\,(H_2O)}$$

$$= \frac{\dfrac{\rho CH_4 \; x}{MCH_4}}{\dfrac{\rho CH_4 x}{MCH_4} + \dfrac{\rho H_2O \; (1-x)}{MH_2O}} = \frac{1}{1 + \dfrac{\rho H_2O}{\rho CH_4} \; \dfrac{(1-x)}{x} \; \dfrac{MCH_4}{MH_2O}}$$

soit pour x = 0,2

XCH_4 = 3,40 % = 34000 ppm

et pour x = 0,3

XCH_4 = 5,68 % soit 56800 ppm

Or, à 380°C, 1 Kb la solubilité de CH_4 dans l'eau est de 900 SCF/bbl (standard cubic feet per Britis h Barrel).

soit 11,79 %, et augmente avec T et P (fig.83 , d'après Price, 1979).

On peut donc en conclure que lors du piégeage, le fluide était sous-saturé en méthane, ce qui corrobore l'absence d'inclusions à CH_4 seul.

Dans un contexte différant (quartz pyncinématiques alpins) J. Mullis (1979) a mis en évidence des solutions saturées en méthane lors du piégeage, et on voit coexister des inclusions aqueuses contenant du méthane et des inclusions de méthane pur.

Il est possible que ce méthane provienne de la transformation de la matière organique contenue dans les sédiments, par réduction par l'eau.

On peut également induire de ces résultats que la quantité de CO_2 piégée dans les inclusions étudiées est négligeable, en effet la topologie du système CH_4 - CO_2 dans un diagramme (P, T, x) est connue (Hollister et Burrus, 1976) Swanenberg (1979). Une transition $V \leftrightarrows L + V$ à - 83°C ne peut pas être envisagée en présence de CO_2. Nous n'avons pas non plus observé l'apparition de CO_2 solide lors du refroidissement.

On peut enfin déduire la fugacité d'oxygène. Si on prend le diagramme de Yui (1968) à 400°, 1 Kb, on voit que les pressions de H_2O et CH_4 obtenues par l'analyse des inclusions fluides permettent d'estimer la fugacité d'O_2 à 10^{-29}, dans des conditions de piégeage à 1 Kb (fig.84).

A.33. Etude microthermométrique des inclusions de type B

Ces inclusions fluides s'homogénéisent vers 230°C et décrépitent assez tôt, vers 300°C. L'apparition d'une glace brune au cours du refroidissement, sa réorganisation vers - 40°C et sa disparition vers - 25°C laissent présager des salinités assez fortes et la présence d'ions bivalents.

Ces inclusions sont tardives par rapport aux précédentes et peut être contemporaines de veinules transversales de quartz, qui ont délivré des inclusions dont la température d'homogénéisation était d'environ 220° et les salinités assez fortes (Tfusion glace = - 25°C).

B. DONNEES SUR LA COMPOSITION DES FLUIDES FOURNIES PAR L'ETUDE THERMOCHIMIQUE

B.1. RAPPORTS FE/FE+MG

Nous allons nous pencher plus particulièrement sur le cas de Boutadiol, où nous disposons de nombreuses analyses chimiques de minéraux. Le point de départ est l'existence de courbes isothermes expérimentales pour les pyroxènes (Uchida, 1980) (Iiyama et Uchida 1981) et pour les biotites (Schulien, 1980). (fig 85 a et b)

Evolution de la composition de fluides au cours de la traversée des différentes zones

Il est nécessaire pour tenir ce raisonnement d'imagner que le fluide est en équilibre avec le pyroxène et que le pyroxène est le seul minéral présent.

Dans la zone la plus externe, si on utilise le diagramme d'Uchida (1980) à 600°C, 1 Kb, on obtient pour des pyroxènes de XFe = 0,68 à 0,84 une composition du fluide XFe = 0,90 (fig.85).

Nous disposons d'analyses de pyroxènes dans la zone à minéraux alumineux. Ce sont des hedenbergites pratiquement pures (Fe/Fe+Mg = 0,92). Les inclusions fluides indiquent des températures plus faibles (≃ 400°C). Néanmoins, d'après Uchida, l'isotherme est utilisable à plus basse température, vu les faibles variations du Bd, en fonction de T. On obtient un (XFe) fluide de 0,95.

Dans les granites modifiés, deux minéraux sont utilisables : la biotite, localement enrichie en Fe (voir chapitre III) et le pyroxène, enrichie en Fe de la même façon, au contact de veinules à ferropargasite. Dans les deux cas, la composition du fluide est voisine de (XFe) = 0,95 à 1,00.

Les isothermes de Uchida et Schulien ont été réalisés respectivement avec des solutions de 1 mole/l et de 2 moles/l, peu éloignés des molalités probables, compte tenu des salinités observées dans les inclusions fluides. Celles que nous pouvons déterminer d'après les inclusions fluides sont de 4 moles/l environ.

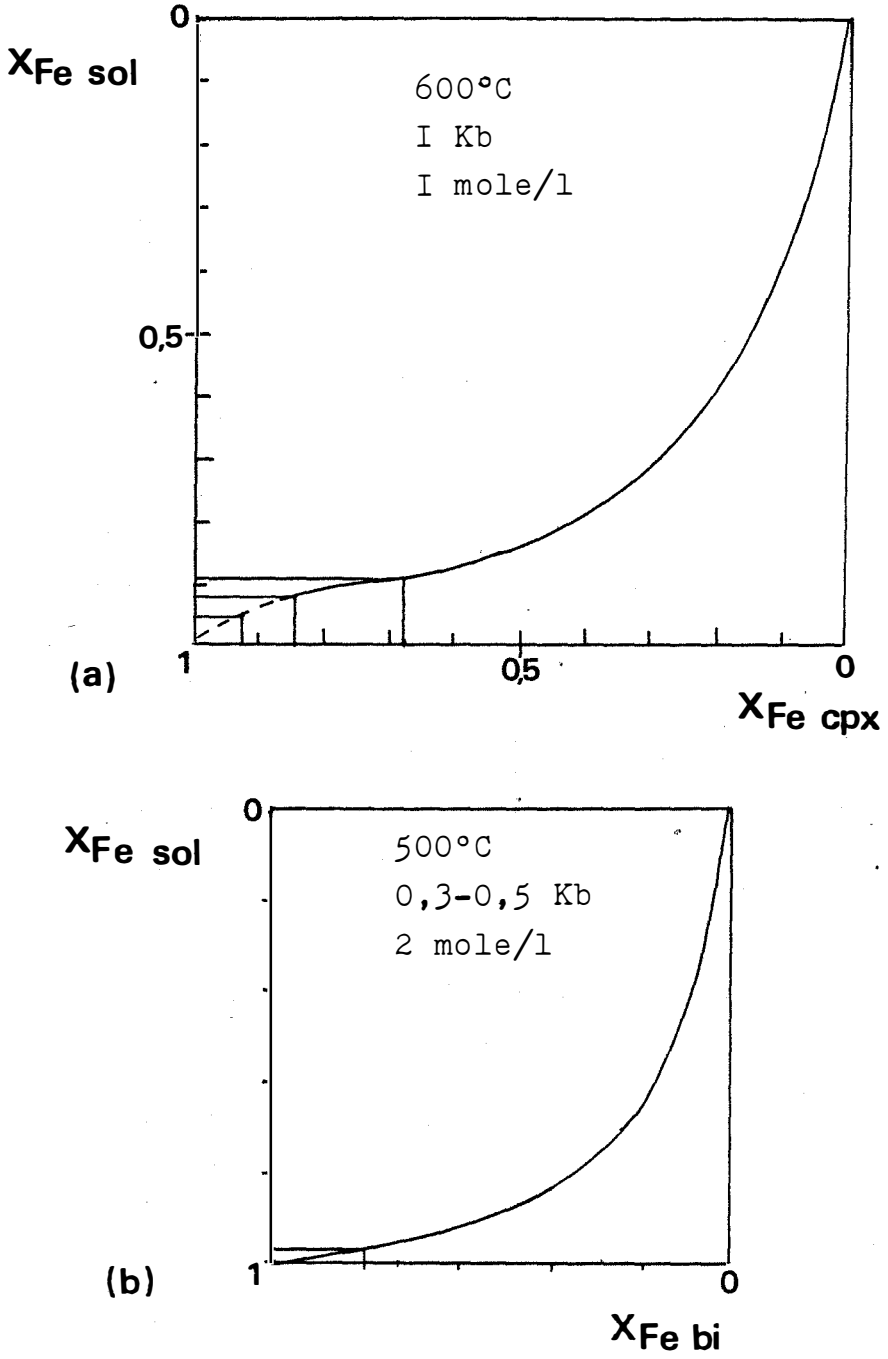


Fig. n° 85 (a):isotherme de la série diopside-hédenbergite(Uchida,I980)
(b):isotherme de la biotite(Schulien,I980)

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES ISOTOPES STABLES

Introduction

Les deux gisements de tungstène de type skarn des Pyrénées, Salau et Costabonne ont fait l'objet de nombreuses études : Guitard et Lafitte, 1958 Fonteilles et Machairas, 1968, Soler 1977, Guy 1979, 1980. Ce dernier a entrepris une étude comparative des deux gisements pour les isotopes suivants S dans les sulfures, C et O dans les carbonates. Cette étude a produit des résultats fort intéressants. La suite de ce travail pouvait se réaliser de plusieurs manières

- étendre les comparaisons à d'autres skarns,
  déterminer les différences entre les skarns minéralisés en W et ceux qui ne le sont pas
- étendre la gamme d'isotopes stables étudiés, pour mieux connaître la genèse des gisements et en particulier la nature des fluides minéralisants.

Le secteur de Quérigut présentait certains avantages pour la poursuite de cette étude. La structure et la pétrographie du massif granitique ont été étudiées dans deux thèses récentes (Marre 1973, Leterrier 1972). D'autre part, l'encaissant, abondamment carbonaté était favorable au développement de skarns. Or, aucune minéralisation valable à part quelques petits indices n' a été découverte. La comparaison des skarns non minéralisés de Quérigut avec Salau et Costabonne, en s'appuyant sur des techniques supplémentaires (D/H, 18O/16O dans les silicates) a donc été notre démarche.

- Dans tous les cas, une bonne connaissance de l'évolution hydrothermale du gisement, est nécessaire. En particulier, la succession des paragenèses et leur températures ; l'évolution des paramètres physiques et chimiques, la nature et la composition des inclusions fluides doivent être déterminés de façon précise.

Nous avons présenté quelques résultats préliminaires dans le mémoire B.R.G.M. n° 99 (1980).

A. ETUDE DU RAPPORT D/H DANS LES SILICATES

A.1. TECHNIQUE ANALYTIQUE

A.11. Prélèvement des minéraux

Dans les cas favorables, où les minéraux sont suffisamment grands, ils sont prélevés à la main et broyés jusqu'à obtenir une granulométrie d'environ 200 à 300 µm.

La pureté est controlée à la loupe binoculaire, certains minéraux en paillettes sont conservés à des granulométries plus importantes pour éliminer des problèmes d'éparpillement lors du chauffage sous vide.

Dans les cas difficiles, nous avons prélevé les minéraux à la fraise, en évitant tout échauffement excessif de l'échantillon. Cependant cette technique de prélèvement est moins fiable que la précédente, car on obtient une poudre trop fine, et le contact avec la fraise est générateur d'un échauffement local, difficile à contrôler, pouvant déjà altérer la structure du minéral.

A.12. Passage sur ligne

Les analyses ont été effectuées sur la ligne de SMF Sheppard, au C.R.P.G. de Nancy. Un échantillon, pesé pour libérer environ 300 µm moles d'H_2O est placé dans un creuset en molybdène, lui même placé dans un creuset de platine. Le tout est positionné dans un tube de quartz, que l'on préchauffe sous vide pour éliminer l'eau adsorbée ($120°C < T < 180°C$)

L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à 1600°C par un four à induction, par paliers pour certains minéraux dont le dégazage est violent (chlorites). L'eau dégagée est d'abord piégée dans de l'azote liquide, ce qui permet de mesurer à l'aide d'un manomètre les gaz non condensables. Le CO_2 piégé en même temps que l'eau est libéré en remplaçant le piège par un mélange acétone liquide-solide, puis l'eau est ensuite libérée et réduite en H_2 par passage sur un four à U à 800°C, puis après une mesure manométrique, le gaz est recueilli dans son tube. L'échantillon de H_2 passe alors au spectromètre de masse de type V6 602 D micromass.*

A.13. Mesures

Les échantillons sont en général analysés 2 fois. Différents standards (SMOW, NBS 1) sont passés quotidiennement pour vérifier l'étalonnage. Les résultats sont exprimés en

$$\delta_{\text{éch.}} = \left(\frac{R_{\text{éch.}} - R_{\text{stand.}}}{R_{\text{stand.}}} \right) \times 10^3$$

Le standard utilisé est l'eau de mer (SMOW), la précision intrinsèque de l'appareil est de 0,2 ‰ (après plusieurs extractions sur un même échantillon, on peut constater une fluctuation d'environ 2‰).

A.2. CONTEXTE DE L'ECHANTILLONNAGE

Au départ, deux possibilités s'offraient à nous :

- L'analyse du rapport D/H des minéraux hydroxylés. Ceci présente un inconvénient, car les minéraux précoces des skarns (pyroxènes, grenats) ne sont pas hydroxylés. C'est généralement au cours de l'evolution hydrothermale postérieure qu'apparaissent des minéraux hydroxylés, souvent aux dépens des précédents. L'étude du rapport D/H ne permet donc pas d'appréhender les stades précoces, si l'on se cantonne aux minéraux hydroxylés.

- On a alors la ressource d'analyser le rapport D/H des inclusions fluides de minéraux anhydres (les minéraux hydroxylés ne sont pas souhaitables, car des

*Bigeleisen J et al. Analyt.Chem.24 (1952) 1356.

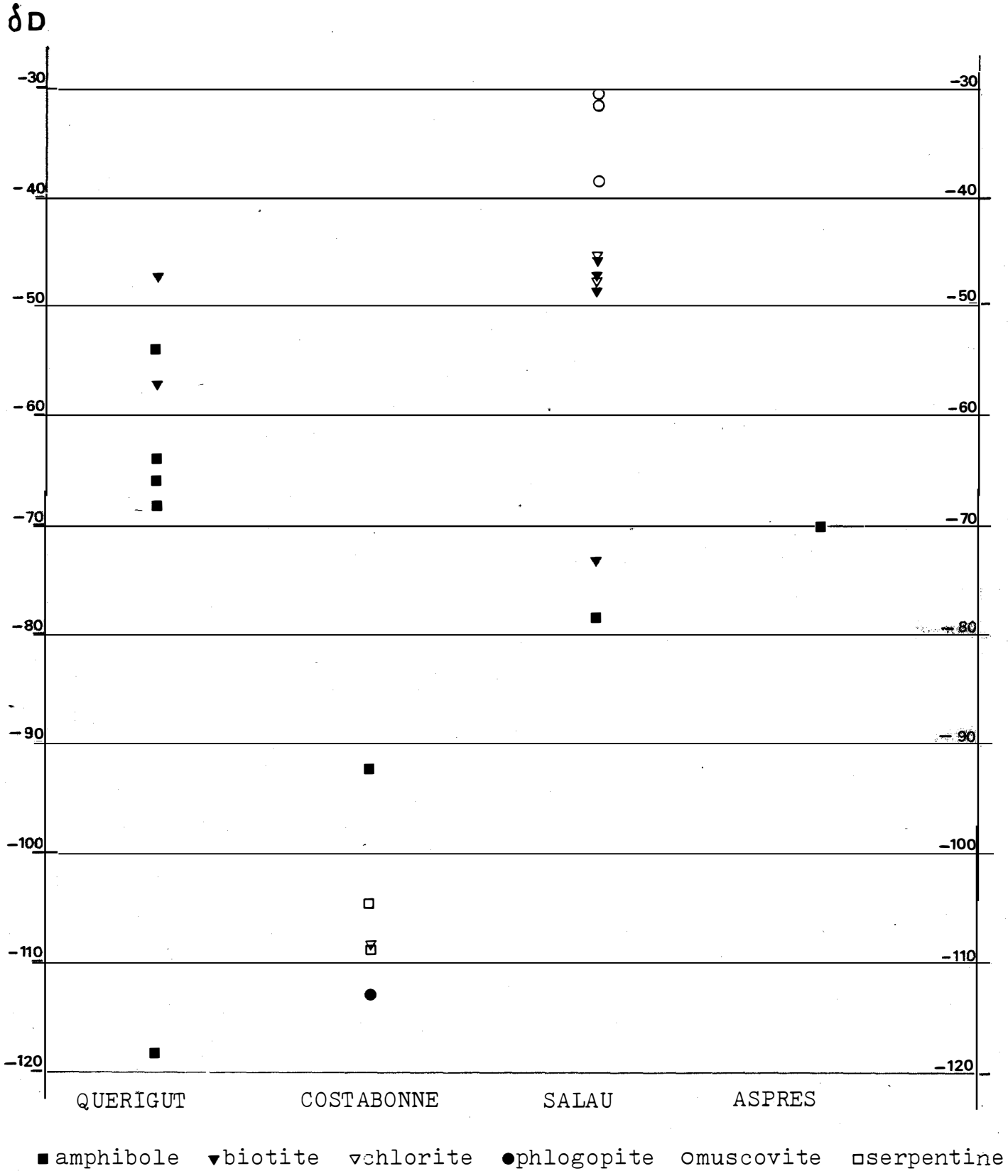


Fig. n° 86 tableau comparatif des δD des minéraux de différents secteurs.

	hornblende	biotite
Qt 46 cortlandite	-53	-56
Qt 07	-40	
Qt 08 gabbrodiorite	-50	-47
Qt 04	-43	-48
Qt I0 diorite qtz.	-62	
Qt 40		-59
Qt 45 granodiorite	-58	
Qt I2		-67
Qt I3		-67
Qt I8 granite		-72

Fig. n°87 δD obtenus par S.Fourcade sur des minéraux du complexe de Quérigut.(I98I)

échanges peuvent s'établir entre les radicaux O-H du minéral et le fluide inclus. Malheureusement, nos essais se sont révélés infructueux, car nous n'avons pas pu trouver de minéraux suffisamment riches en inclusions pour obtenir des pressions de gaz suffisantes permettant l'analyse au spectromètre de masse.

- La localisation et le contexte de chaque échantillon sont donnés en annexe.

A.21. Quérigut

Nous avons analysé des minéraux hydroxylés de skarns : ferropargasites du skarn à magnétite de Boutadiol, actinotes en filonnets dans le skarn minéralisé en W, à ferrosalite principalement, de La Lisse d'Embarre. Nous avons analysé également différents minéraux (biotites, hornblendes) des faciès contaminés du granite adjacent aux skarns de la Lisse d'Embarre. Nous disposons par ailleurs d'analyses de biotites et de hornblendes des principaux faciès du complexe magmatique, réalisées par S. Fourcade (1981).

A.22. Costabonne

Les minéraux analysés proviennent des skarns développés aux dépens de dolomies. Ce sont de la serpentine pseudomorphosant la forstérite de la 1ère zone, de la phlogopite en amas dans la diopsidite de la 2ème zone, de la trémolite-ferrotrémolite reprenant les salites de la 3ème zone ; enfin de la chlorite en veine dans les grenatites des zones internes. Des muscovites incluses dans des alaskites adjacentes des skarns n'ont pas pu être analysées, faute de temps et de disponibilité de l'appareillage. Il est important que les minéraux des granitoïdes de Costabonne soient analysés dans la suite de ce travail.

A.23. Salau

La complexité des phénomènes hydrothermaux ne nous a permis qu'un "tour d'horizon" relativement sommaire. En ce qui concerne les skarns proprements dits, les essais de séparation des ferrotrémolites rétromorphosant les hédenbergites se sont révéles négatifs. Ceci n'est guère étonnant car la quasi absence d'altération du pyroxène en amphibole a été signalée par P. Soler (1977). Nous ne disposons donc que des paragénèses d'altération hydrothermale du granite et des minéraux situés dans des systèmes de fracture relativement tardifs. Nous avons analysé des muscovites issues de petites poches de greisen dans le granite, localisés à proximité des skarns, qui sont considérés par J.L. Kaélin comme relativement précoces, antérieurs aux stades d'épidotisation, et aux veines de grenats tardifs.

Nous avons d'autre part analysé des chlorites situées dans des veines à calcite, pyrite, chalcopyrite quartz, recoupant les corps minéralisés et les granites épidotisés. Nous avons également analysé des ferrotrémolites situées dans des contextes semblables, rapportés à la phase ϕ' de J.L. Kaélin (thèse en cours). En ce qui concerne les minéraux des granitoïdes, nous avons analysé des biotites de différents faciès, les moins altérés possibles, bien que pour certaines la chloritisation, non visible à l'oeil nu se fasse déjà sentir, par des dégagements d'H_2O anormalement forts lors de l'extraction.

A.24. Aspres

Ces indices de skarn à hédenbergite, situés à l'Est du Canigou et dépendant du granite de Batère sont minéralisés en scheelite, fluorite, blende, pyrrhotite (Guitard, 1954, Guy, 1979). Nous avons prélevé de grandes trémolites en rosettes, se développant dans des marbres dolomitiques proches des skarns, et liés spatialement a ces derniers d'après G. Guitard.

A.3. RESULTATS BRUTS ET PREMIERS COMMENTAIRES

Les valeurs obtenues sont replacées sur la fig.86 elles sont assez dispersées entre -30 et -120 environ. Un examen attentif va nous permettre d'évaluer la complexité du problème. Déjà, en ce qui concerne les gisements de Salau et de Quérigut, deux groupes de valeurs s'individualisent dans chaque cas. Costabonne est à part, et ne ressemble ni à Salau, ni à Quérigut les valeurs des SD des minéraux étant relativement basses (-90 à -110 environ).

A.4. EVALUATION DU SD DES FLUIDES EN EQUILIBRE AVEC LES MINERAUX

A.41. Principe

Le fractionnement entre l'eau et un minéral donné suit en général des lois assez simples de variation en fonction de la température, en général en $1/T^2$.
Si l'on peut estimer la température d'équilibre par différents moyens (thermochimie, inclusions fluides, etc...), le SD du fluide est alors déterminé si l'on connait celui du minéral.

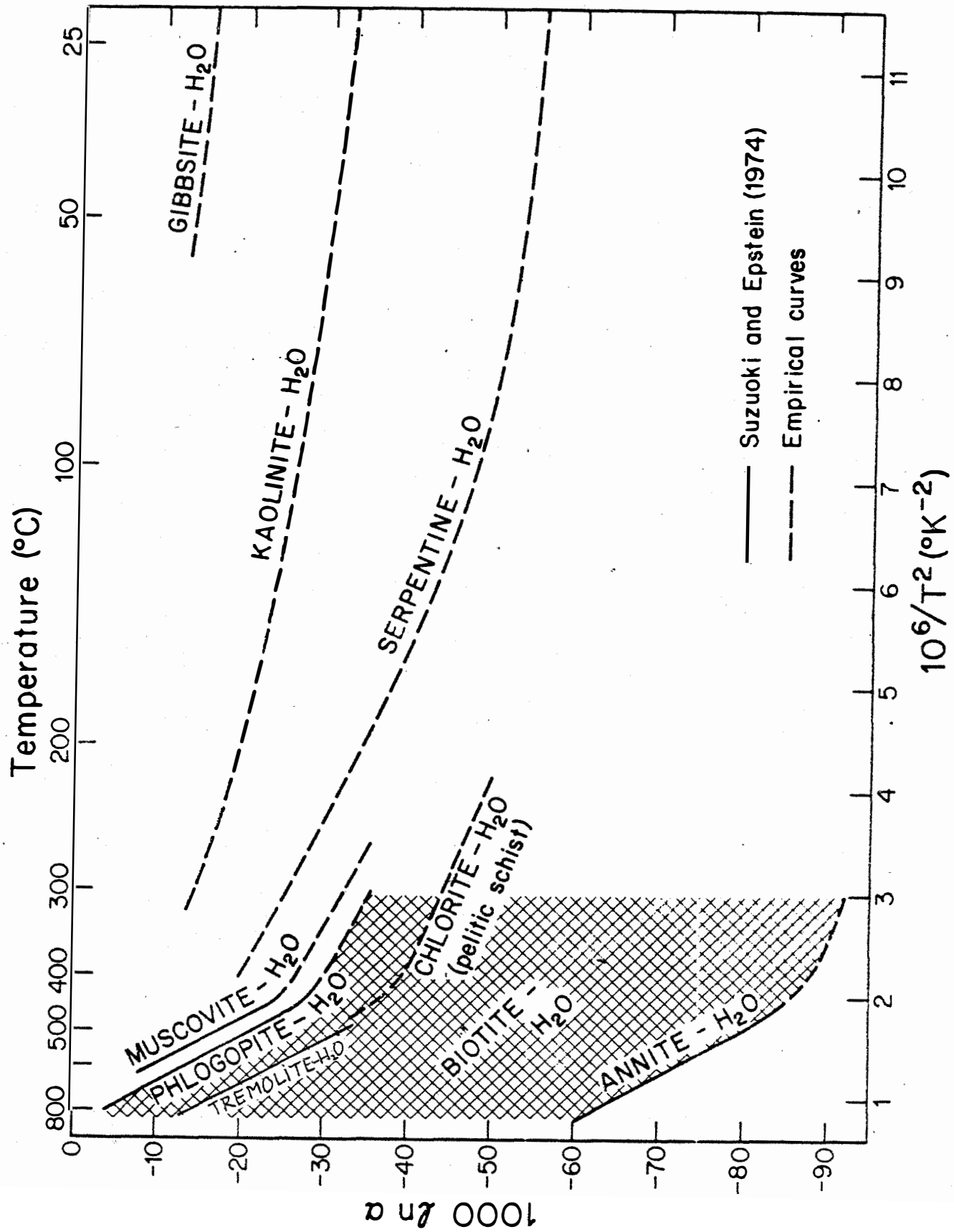


Fig. n°88 Courbes de fractionnement de quelques minéraux, tirées de Taylor, I974.

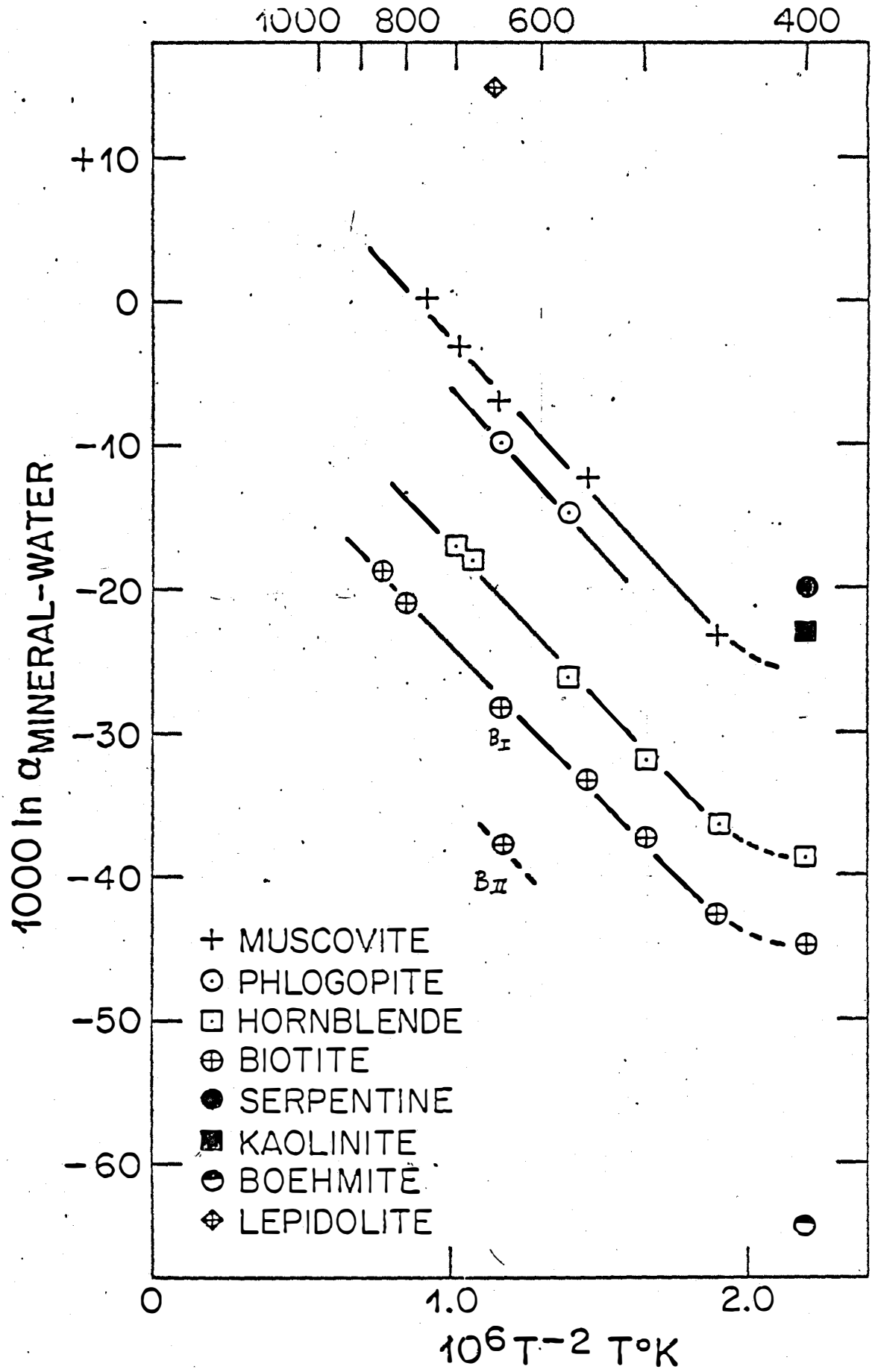


Fig. n°89 Fractionnement de l'hydrogéne pour des silicates en feuillet, d'après Suzuoki & Epstein, 1976.

A.42. Quelques problèmes inhérents à cette méthode

Le principal problème est de savoir dans quelle mesure l'équilibre a été préservé ou plutôt, à quelle température les échanges isotopiques se sont arrêtés. Ceci est principalement conditionné par la diffusion de H, OH, O dans les minéraux. Une étude récente de Graham (1981) a permis d'avoir des données quantitatives sur ces phénomènes. Pour une muscovite, par exemple, de 1mm de diamètre, il y a encore un échange complet de l'hydrogène à 195°C en 10^7 ans et, à 230°C en 10^6 ans. Pour les épidotes, ce phénomène est encore plus rapide. Les différents gisements que nous avons étudiés sont déjà relativement profonds (1 à 2 kb) et on peut s'attendre à ce que la décroissance de la température soit lente.

Si le fluide disparaît rapidement après établissement de l'équilibre isotopique, les valeurs de celui-ci sont figées, et donc la T^0 d'équilibre est utilisable. Si un fluide persiste, comme c'est le cas dans de nombreux systèmes hydrothermaux, le problème ci-dessus se pose alors avec acuité.

Mais les courbes de fractionnement de la plupart des minéraux qui nous intéressent ont l'heureuse propriété de s'infléchir en dessous de 400°, et deviennent très peu dépendantes de la température (Suzuoki et Epstein, 1976; Graham, 1981) voir fig. 88 ce n'est pas le cas par contre des épidotes, dont la réequilibration est d'ailleurs bien plus faible (Graham, et al 1980).

A.43. Courbes de fractionnement utilisées

Un certain nombre de données expérimentales existent, et ont été récapitulées dans Taylor (1974). Une étude sur des amphiboles et des minéraux en feuillets a été effectuée par Suzuoki et Epstein (1976). Ceux-ci montrent l'importance des différentes substitutions vis à vis du fractionnement. En particulier pour le Fe, dont la présence augmente le fractionnement (fig.88). Une formule générale a été donnée à partir des différents résultats expérimentaux, faisant intervenir les substitutions en site octaédrique, pour les micas et les ampliboles.

$$10^3 \mathrm{Ln}\ \alpha e = -\ 22{,}4.10^6 T^{-2} + (2X^{VI}_{Al} - 4X^{VI}_{Mg} - 68X^{VI}_{Fe}) + 28{,}2$$

Cependant, en particulier pour les amphiboles alumineuses, des données récentes contredisent ces résultats. Graham et Sheppard (1978) trouvent un fractionnement constant avec la température pour une magnésiopargasite dont le site octaédrique est rempli de la manière suivante

$$X\ Al = 0{,}11\ X\ Fe^{2+} = 0{,}29\ X\ Fe^{3+} = 0{,}07,\ X\ Mg = 0{,}51$$

Ce fractionnement est voisin de -20. Ceci s'applique pour des températures supérieures à 400°C

De celà, nous retiendrons les résultats expérimentaux de Suzuoki et Epstein pour une trémolite X Mg=0,74, X Fe=0,26, et nous les appliquerons pour nos amphiboles de composition voisine.

Pour les véritables hornblendes, il est difficile de se prononcer. En effet, nous avons des hornblendes intermédiaires dans les granitoïdes

X Al = 0,1 X Fe^T = 0,5 X Mg = 0,4, plus proches de celles analysées par Graham, et de véritables ferropargasites dans les skarns de Boutadiol X Al = 0,1 X Fe = 0,9 . Il se révèle donc impossible d'estimer le fractionnement pour ces dernieres, vu l'importance de la substitution par le Fe^{II}. Par contre, on peut appliquer les données de Graham pour les hornblendes moyennes.

A.44. Secteur de Quérigut (fig 87)

En ce qui concerne les minéraux hydroxylés du complexe de Quérigut, les valeurs s'étalent entre -40 et -72 (données de S. Fourcade, 1981). Les minéraux hydroxydés des faciès contaminés se placent dans cette gamme. Nous allons comparer les valeurs de SD des minéraux pour des faciès à peu près équivalents : les biotites des granites analysées par S. Fourcade ont des SD de -67 à -72, et de -59 pour une granodiorite, celle que nous avons analysée dans un granite contaminé (78-148) a un SD de -47 . Or ce granite contaminé a subi un début d'altération, marqué par une chloritisation locale des biotites, et une destabilisation sporadique des pyroxènes. On peut voir dans cette différence un effet d'interaction avec des fluides tardifs, lourds, du type de ceux que nous allons mettre en évidence à Salau. Nous avons analysé une biotite dans un faciès de granite plus éloigné du contact, on trouve un SD intermédiaire de -57 . Les hornblendes, par rapport à celle analysée dans la granodiorite Qt45 qui a donné -58 sont proches : -54 et -64 pour 78-151 et 78-153. Ceci peut signifier que les hornblendes sont moins sensibles à des réhomogénéisation isotopiques. Toute cette discussion n'est valable que si les compositions chimiques des minéraux sont comparables, ce qui est le cas. Si l'on veut caractériser de manière plus précise les fluides, on peut appliquer les fractionnements avec les réserves indiquées plus haut. Pour des températures de 700 à 400°, la courbe de Graham indique un fractionnement voisin de 20, ce qui donne des fluides d'environ -35-40 soit proches du domaine magmatique de Taylor [-40 à -85] comparables à ceux déterminés par BE TAYLOR (1977) [-30 à -45]. Quant aux biotites de faciès continues si le phénomène a lieu en système ouvert, le fluide a un SD légèrement supérieur à 0, si l'on extrapole la courbe de la biotite B_{II} de Suzuoki et Epstein (fig 89) pour des températures de l'ordre de 400° à 500°C. Les biotites du granite sain pour T = 700°C permettent de

retrouver un fluide à -35. Pour que cette température soit utilisable, il faut considérer que les fluides ont disparu après la cristallisation de la roche, supprimant la possibilité d'un échange isotopique à plus basse température.
Pour le cas des skarns associés au complexe de Quérigut, nous disposons de 3 analyses. L'amphibole (trémolite-actinote) 78-139 a délivré un SD de -68,3, correspondant à un fluide ayant un SD d'environ -30 pour des températures de 400 à 500°C. Nous utilisons là la courbe donnée par Suzuoki et Epstein, pour une amphibole de composition analogue Fe/Fe+Mg=0,30. Ceci nous rapproche des valeurs de fluides en équilibre avec les granites calculés précedemment. Les ferropargasites de Boutadiol (SD = - 118) sont à notre avis peu interprétables, vues les lacunes des données expérimentales évoquées plus haut. Nous espérions avoir des données directes sur les inclusions fluides des paragénèses de ce gisement, mais les essais d'écrasement n'ont libéré qu'une quantité de gaz égale au 1/10° de la quantité nécessaire; il n'a donc pas été possible d'évaluer indirectement le fractionnement de ces amphiboles.

A.45. Secteur de Salau

Nous allons d'abord analyser le cas des minéraux d'altération du granite, en rappelant que nous n'avons pas de données sur les minéraux de skarns eux-mêmes, pour les raisons invoquées en A23. Une biotite, 79-6 nous donne une valeur de -73 comparable aux valeurs obtenues pour les faciès normaux de Quérigut, représentant un fluide en équilibre avec le magma à -35 -40. Les autres s'étalent entre -49 et -45 correspondant à un fluide "Lourd" de SD voisin de 0 pour des températures de 400° peut être lié à un phénomène de rétromorphose. On retrouve ce fluide pour les autres minéraux d'altération, muscovites et chlorites.

L'amphibole fibreuse 79.5, à - 78 constitue un cas à part. Elle est située dans des fractures ouvertes tardives. Si on utilise la courbe de fractionnement de l'amphibole de Suzuoki et Epstein, on aboutit à une valeur de fluide d'environ -40.

L'interprétation des valeurs proches de 0 pourrait être la suivante : dans des régions d'altitude et de latitude peu élevée, les eaux météoriques ont un S proche de 0 (voir : Sheppard, 1977 JGS. 133 573. Ceci correspond à des climats chauds, de type tropical. La paléogéographie du Stéphanien et du Permien local permettent de reconstituer un climat chaud (flores abondantes, et niveaux rubéfiés abondants). Il est donc possible que des eaux météoriques aient été incorporées dans les systèmes hydrothermaux responsables de l'apparition des minéraux analysées. Des travaux en cours (Turpin, 1980, Turpin Ramboz et Sheppard, 1980) vont dans ce sens

La présence d'un autre type de fluide, à-40 dans la phase d'altération hydrothermale est à priori surprenante, mais des travaux récents (Kelly et Rye, 1979) (Turpin,1980) font état de la coexistence possible de plusieurs fluides d'origine et de SD différents à un même moment, dans un même gisement. Il reste encore à voir dans ce cas l'influence possible de phases postérieures, peut être pyrénéennes, mais ceci est spéculatif.

A.46. Secteur de Costabonne

Nous avons à Costabonne des données sur les minéraux de rétromorphose des skarns, qui sont beaucoup plus accessibles qu'à Salau, où, répétons le, l'amphibolitisation des pyroxènes est discrète, et supplantée par une sulfuration aboutissant au développement généralisé de pyrrhotite. Les minéraux de rétromorphose des skarns magnésiens donnent une eau à -80, tant pour la phlogopite que la serpentine, compte tenu de ce qui a été dit au paragraphe A42. Les autres minéraux hydratés (chlorite et actinote) donnent une eau à environ -65. Mise à part la chlorite, ces minéraux, du fait de leur texture (B. Guy, 1979) semblent suivre de très près la cristallisation des minéraux anhydres des skarns. Ils ne se trouvent pas en veines sécantes tardives, comme la trémolite 79-5 de Salau, mais en poches ou en flaccules, intimement mêlés aux minéraux de départ. On peut donc imaginer que ces minéraux sont en équilibre avec le fluide qui a donné naissance aux skarns. Ces valeurs obtenues plus haut sont dans la gamme des eaux magmatiques. L'intervention d'eaux météoriques lourdes ne se fait pas sentir ici, compte tenu des analyses dont nous disposons pour le moment.

A.47. Secteur des Aspres

Une seule valeur, -70 est disponible. On peut la rapprocher de la valeur -68 trouvée pour une amphibole des skarns de la Lisse d'Embarre à Quérigut.

B. ETUDE DU RAPPORT $^{18}O/^{16}O$ DANS LES SILICATES

B.1. TECHNIQUE ANALYTIQUE *

B.11. Prélèvement des minéraux :

Le principe est le même que pour l'hydrogène. La granulométrie la plus favorable est de 200 à 300 µm.

B.12. Passage sur ligne :

On pèse une quantité d'échantillon suffisante pour obtenir 300 µmoles d'O_2, que l'on déssèche. On l'introduit dans un tube à réaction en Ni, sous atmosphère d'azote, on dégaze à chaud au chalumeau. On introduit alors le BrF_5. L'attaque à lieu à 500° environ pendant une douzaine d'heures. Après piégeage des éléments volatils indésirables, l'oxygène est converti en CO_2 dans un four à graphite. Le CO_2 est ensuite introduit dans le spectromètre de masse pour y être mesuré. Nos analyses ont été effectuées au BRGM et au CRPG.

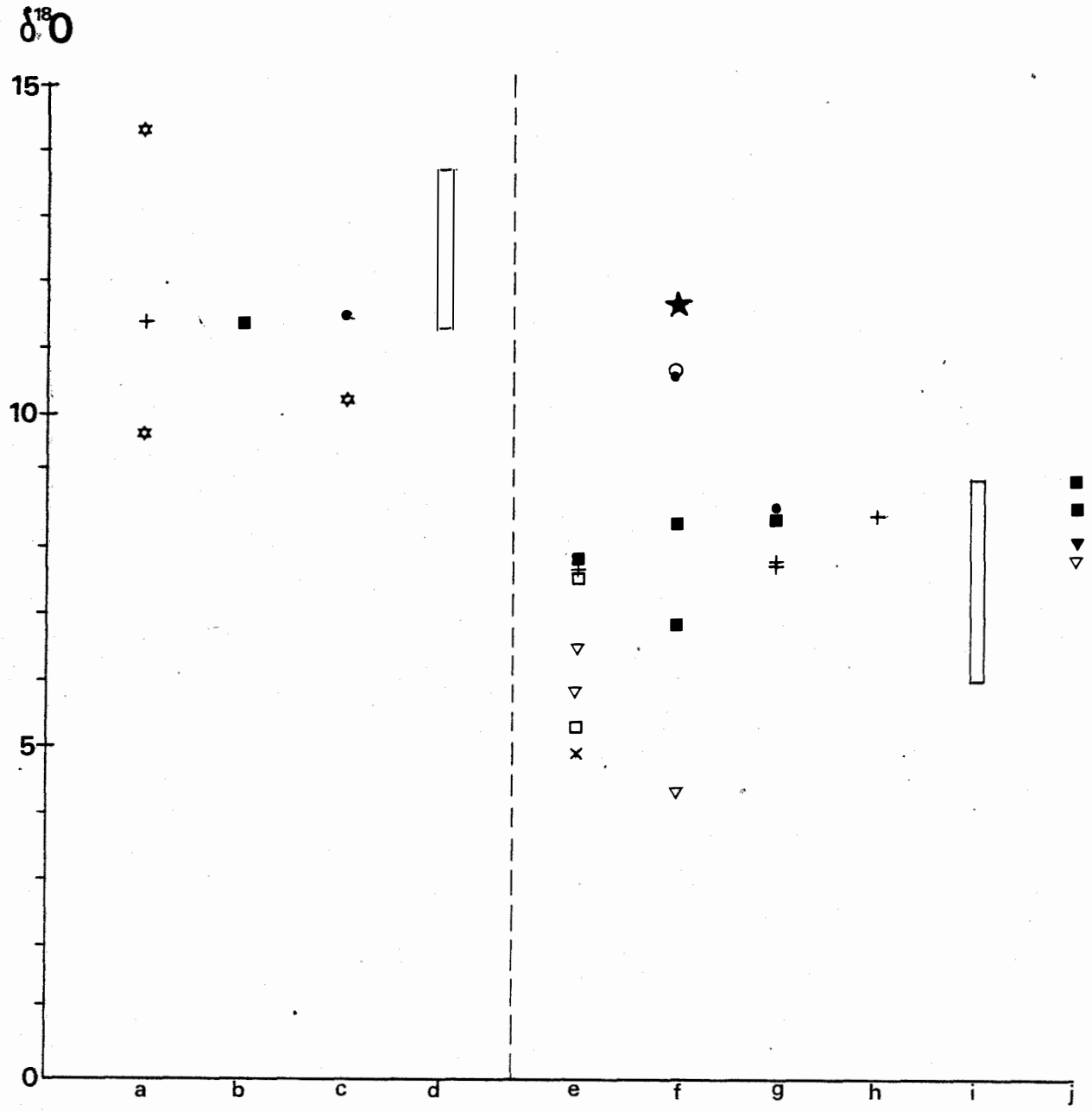
B.13. Mesures :

Le principe est le même que pour l'hydrogène. Le standard est le (SNOW) la précision est de $\pm$ 0,2‰ environ.

B.2. CONTEXTE DE L'ECHANTILLONNAGE

Il est analogue à celui effectué pour l'hydrogène. Nous avons en plus analysé des minéraux anhydres des skarns, et nous avons distingué les skarns minéralisés et les skarns non minéralisés. Nous avons fait deux mesures sur un gisement supplémentaire, celui de Lacourt, skarn non minéralisé au contact d'un stock de granite, situé à une dizaine de km au Sud de St Girons (Ariège) sur lequel d'autres mesures isotopiques ont été déjà effectuées (B.GUY, 1979).

* Voir Clayton, Mayeda, 1963. Geoch.Cosm.Acta.



■amphibole ▼biotite ▽chlorite ○muscovite □serpentine +pyroxène

wollastonite ★quartz •grenat ×scheelite

a:Quérigut
b:Aspres
c:Lacourt
d:valeurs de B.E.Taylor
} skarns stériles

e:Costabonne
f:Salau
g:Quérigut
h:Aspres
i:valeurs de B.E.Taylor
} skarns minéralisés

j:granite de Quérigut

Fig. n°90 $\delta^{18}O$ des différents minéraux

B.3. COMMENTAIRES DES RESULTATS BRUTS

Sur la fig.n° 90 , il ressort une séparation très nette entre les skarns minéralisés et les skarns non minéralisés. Les minéraux des premiers ont des $\delta >$ à 10, tandis que des minéraux des seconds ont des $\delta <$ à 10, à part quelques rares exceptions uniquement d'ailleurs dans le gisement de Salau. Nous avons également reporté sur cette figure les gammes de valeurs obtenues par B.E. Taylor (1978) dans des skarns des Osgood Mountains, Névada. La tendance à la séparation en deux groupes est exactement la même. Enfin, nous avons porté sur ce tableau les mesures obtenues pour les ferromagnésiens du granite de Quérigut. Ceux ci montrent des valeurs analogues à celles des skarns minéralisés.

Cette tendance très nette nous semble être d'une très grande importance, car elle suggère d'ores et déjà que les deux types de skarns distingués ont été engendrés par deux catégories de fluides différents, du moins en ce qui concerne leur signature en ^{18}O.

B.4. EVALUATION DU $\delta^{18}O$ DES DIFFERENTS FLUIDES, fig.n° 93

B.41. Principe :

Il est le même que pour l'hydrogène. Les lois de fractionnement sont tout à fait semblables. Les données expérimentales sont encore moins nombreuses.

B.42. Problèmes inhérents à la méthode :

Encore une fois comme pour l'hydrogène, il faut déterminer dans quelle mesure l'équilibre isotopique a été conservé. En présence d'eau, ces échanges d'oxygène sont considérablement activés. (Yund et Anderson, 1978), on doit donc prendre les mêmes précautions et faire les mêmes approximations que dans le cas de l'hydrogène.

B.43. Cas des skarns stériles :

Les paragénèses analysées (grenat, wollastonite, salite) correspondent à des températures d'envrion 500°C pour une pression de 1 à 2kb (voir chapitre.2). Les fractionnements ont été évalués à partir des courbes de O Neil et Taylor (1967) ainsi que Bottinga et Javoy (1974). Nous avons assimilé la wollastonite à un pyroxène, compte tenu de l'analogie de structure de la charpente silicatée.

On obtient des valeurs situées entre +10,9 et +15,5, rentrant dans le domaine "métamorphique" défini par Taylor. Les fluides magmatiques "normaux" ne dépassent pas 10 (fig.n°91)

La signature isotopique d'une eau métamorphique est assez difficile à appréhender, en l'absence de données quantitatives sur la nature "ouverte" ou "fermée" du système d'interaction entre l'eau et les roches. Il ne peut donc pas y avoir d'eau métamorphique typique, d'autant plus que les eaux connées et les eaux météoriques peuvent s'ajouter à l'eau produite au cours de la déshydratation parallèle à l'évolution du métamorphisme.

La gamme de valeurs pour les shales, calcaires et cherts est la suivante : +15 à +35; pour les grès, arkoses, grauwackes et sédiments volcanogéniques, elle est de +8 à +13 (Taylor, 1974). Une série métamorphique composée simultanément de roches appartenant à ces deux groupes aura tendance à imposer, en système fermé un $\delta^{18}O$ élevé aux fluides, et la même chose sera probable en système ouvert.

Voilà pourquoi nous rattachons les valeurs de $\delta^{18}O$ relativement élevées que nous obtenons pour les skarns stériles à des fluides en équilibre avec des roches métamorphiques, fluides peu renouvelés et peu influencés pour des fluides d'origine météorique ou magmatique.

B.44. Cas des skarns fertiles et des granites :

L'étude des isotopes de l'hydrogène a permis de mettre en évidence plusieurs variétés de fluides. Cependant, en regardant le $\delta^{18}O$ des fluides en équilibre avec les différents minéraux, on obtient une gamme de +5,8 à 11,6, recouvrant assez bien les valeurs couramment admises pour les eaux magmatiques. On ne sent pas une diminution générale des $\delta^{18}O$ comme dans de certains batholites américains ((Taylor, 1974). Nous allons maintenant examiner cas par cas les différentes situations.

Secteur de Salau

La muscovite 79.19 de δD-38,5 a un $\delta^{18}O$ de +10,6 correspondant à un $\delta^{18}O$ du fluide d'environ +9. Le δD du fluide en équilibre est voisin de 0 (voir 5.A.). Si les fluides en équilibre avec les greisens étudiés sont d'origine météorique comme le δD semble l'indiquer, ils ont subi une évolution importante en ce qui concerne leur $\delta^{18}O$, et ceci vraisemblablement pour échange avec l'encaissant, qui impose sa signature en $\delta^{18}O$, mais pas en δD, pour de simples raisons de bilan. La chlorite 79,2 montre la même tendance, mais il semble que là l'influence météorique est plus visible, car la chlorite est appauvrie en $\delta^{18}O$. On peut donc penser qu'en ce qui concerne

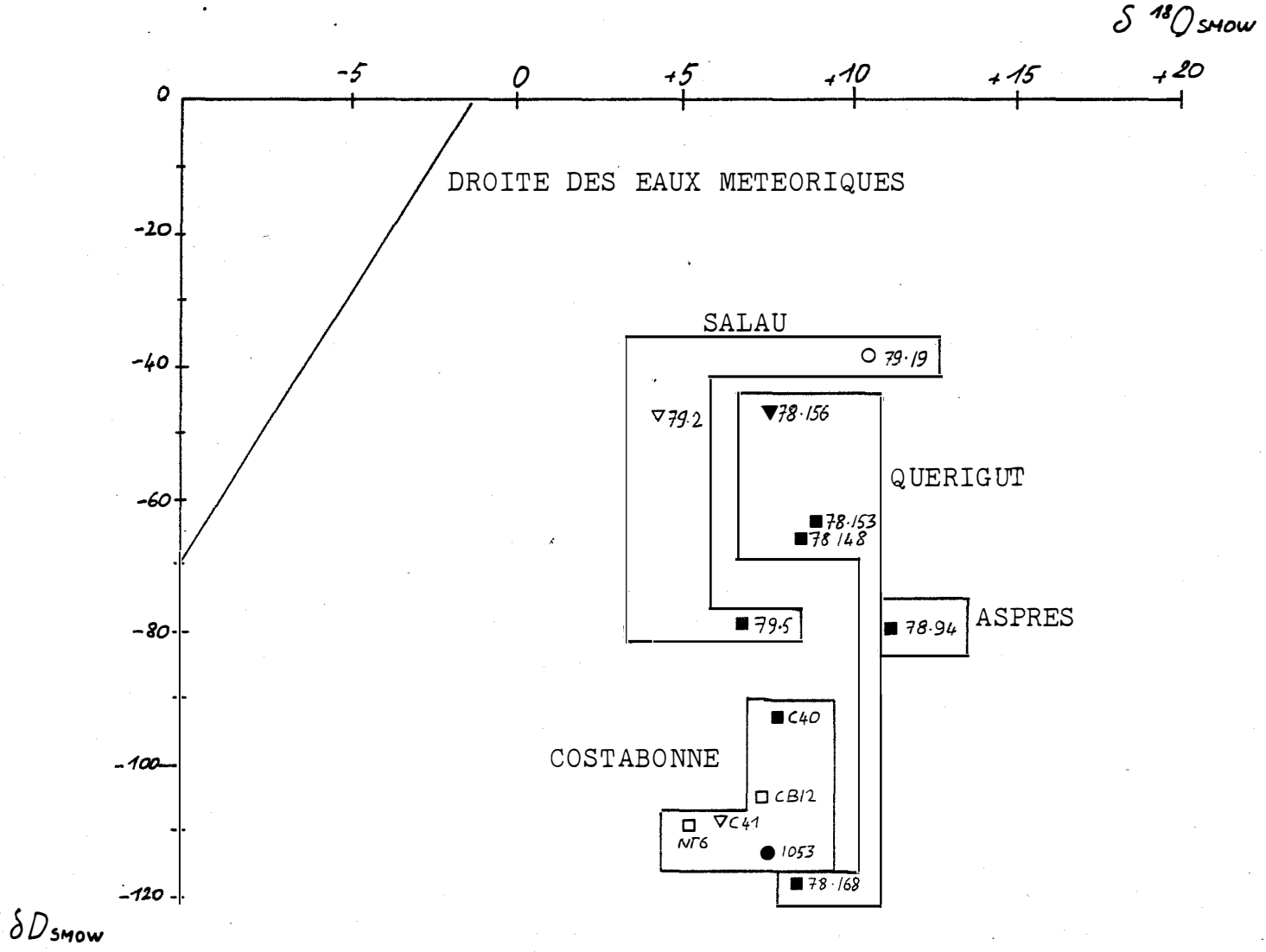


Fig. 91 n° Diagramme $\delta^{18}O/\delta D$ pour des minéraux hydratés de skarns et de granites

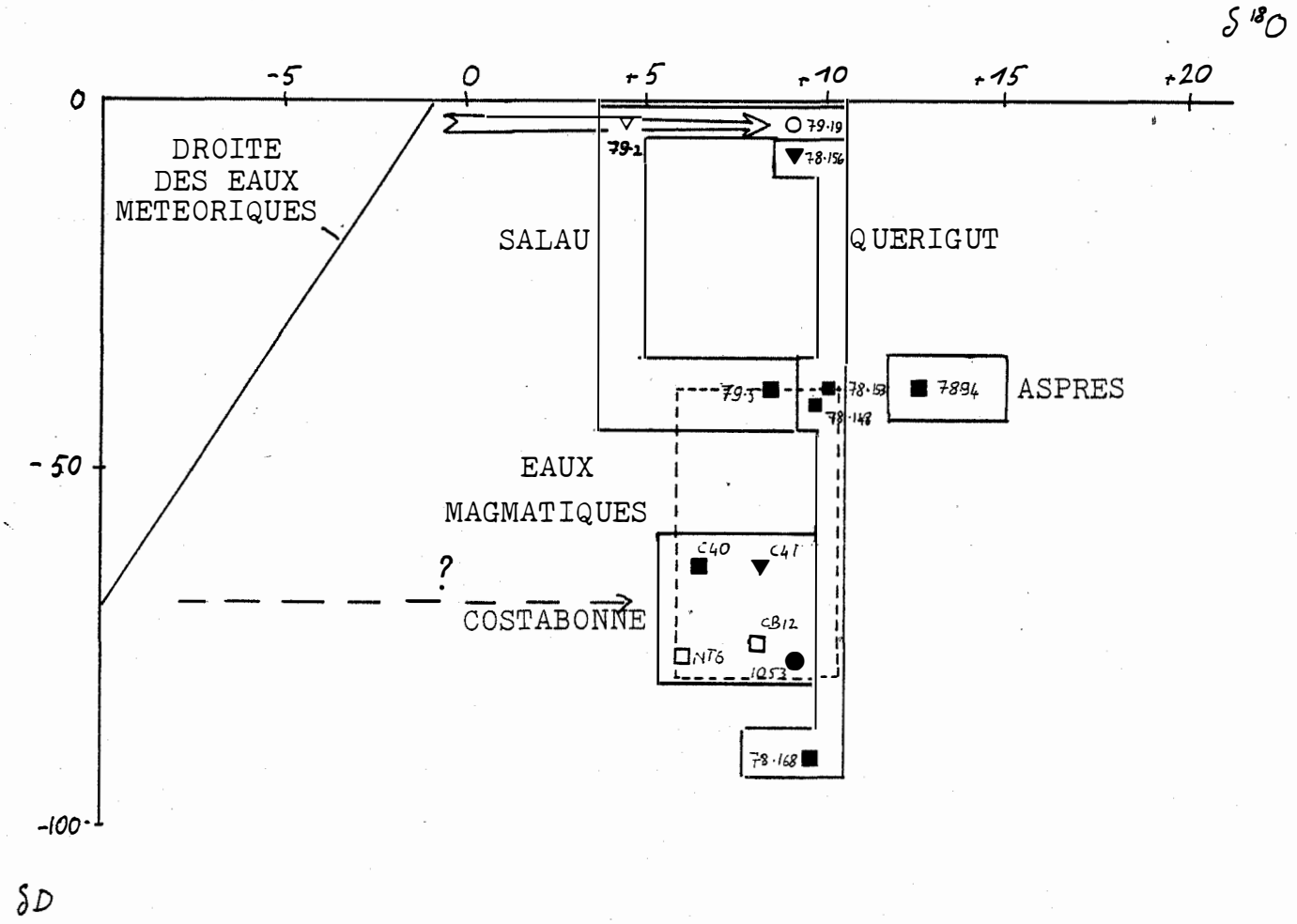


Fig. n° 92 Composition des fluides en équilibre avec les minéraux dans un diagramme $\delta^{18}O / \delta D$.

l'altération hydrothermale du granite et les fissures tardives, il y a intervention d'une eau d'origine météorique,ayant échangé son oxygène de mainière plus ou moins importante avec les terrains dans lesquels elle a circulé. Pour les autres minéraux, on obtient, en ce qui concerne l'oxygène, un fluide de composition "magmatique", sauf peut-être pour le grenat tardif 79.13 donnant un fluide à 11.6 pour une température d'environ 400°C, mais la différence n'est pas très importante, et il faudrait avoir des analyses plus nombreuses, notamment sur les phases précoces anhydres pour voir si le léger alourdissement est significatif. L'amphibole 79.5, pour laquelle nous avons pu calculer le δD et le $\delta^{18}O$ du fluide en équilibre nous permet de nous placer à la limite du champ "magmatique" défini par Taylor (fig.n°91). On ne peut cependant pas totalement exclure un phénomène d'échange analogue à celui décrit pour la muscovite 79.19 et la chlorite 79.2 à partir d'eaux météoriques, mais un modèle faisant intervenir 2 sources, l'une météorique et l'autre magmatique nous semble préférable, parce que plus simple, qu'un modèle faisant intervenir plusieurs sources d'eaux météoriques de compositions de départ différentes.

Cas de Quérigut

La biotite 78.156 nous permet de remonter à un fluide météorique analogue à celui de Salau (fig.n°93). Les hornblendes 78.153 et 78.148 gardent la trace d'un fluide "magmatique" pour δD et $\delta^{18}O$. Pour les skarns minéralisés et les autres minéraux des granites, on aboutit également à une signature magmatique, significativement différente de celle laissée par les skarns stériles, ceci signifie pour nous que les fluides en équilibre avec le granite (non altéré) sont les mêmes que ceux qui interviennent dans la génèse des skarns minéralisés.

Cas de Costabonne

Ici, les valeurs obtenues sont encore dans le domaine magmatique, aussi bien pour les minéraux hydroxylés (fig.n° 90) que pour les minéraux anhydres.

Cas des Aspres

Le pyroxène analysé donne un fluide à $\delta^{18}O$ de +8,5 (500°) ou +8,1 (400°). Il est associé à la minéralisation. Par contre, l'amphibole trémolitique de l'encaissant donne un fluide différent à +13,2 environ (500°C) et est donc à rattacher à un fluide "métamorphique".

B.45. Essai de reconstitution des différentes sources :

En tenant compte des données fournies par l'hydrogène et l'oxygène, il semble se dessiner au moins trois sources :

- une source "magmatique", en équilibre avec les granitoïdes et donnant naissance aux skarns minéralisés.
- une source "métamorphique", donnant naissance aux skarns non minéralisés.
- une source "météorique", échangeant son oxygène avec les roches qu'elle traverse dans des proportions variables, mais caractéristique par son δD proche de 0. Elle intervient dans les phénomènes d'altérations hydrothermales des granites et dans certains systèmes de veines tardifs. Son rôle vis à vis des concentrations minérales est encore incertain. On connaît à Salau des veines à scheelite postérieures aux greisens de type 79.19, mais il n'est pas à exclure que deux sources différentes puissent agir en même temps et au même endroit dans un gisement

La figure n° 93 permet de visualiser assez bien ces trois types de sources.

C. ETUDE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{13}C/^{12}C$ et $^{18}O/^{16}O$ DANS LES CARBONATES

C.1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

C.11. Prélèvement des minéraux

Ils ont là encore été prélevé soit à la main, puis broyés, soit le plus souvent à la fraise.

C.12. Passage sur ligne

Les analyses ont été effectuées au département MGA du BRGM suivant les méthodes classiques (attaque acide par H_3PO_4)

C.13. Mesures

Les standards sont le SMOW pour le rapport $^{18}O/^{16}O$ et pe PDB (Pee Dee Belemmite) pour le rapport $^{13}C/^{12}C$

C.2. CONTEXTE DE L'ECHANTILLONNAGE

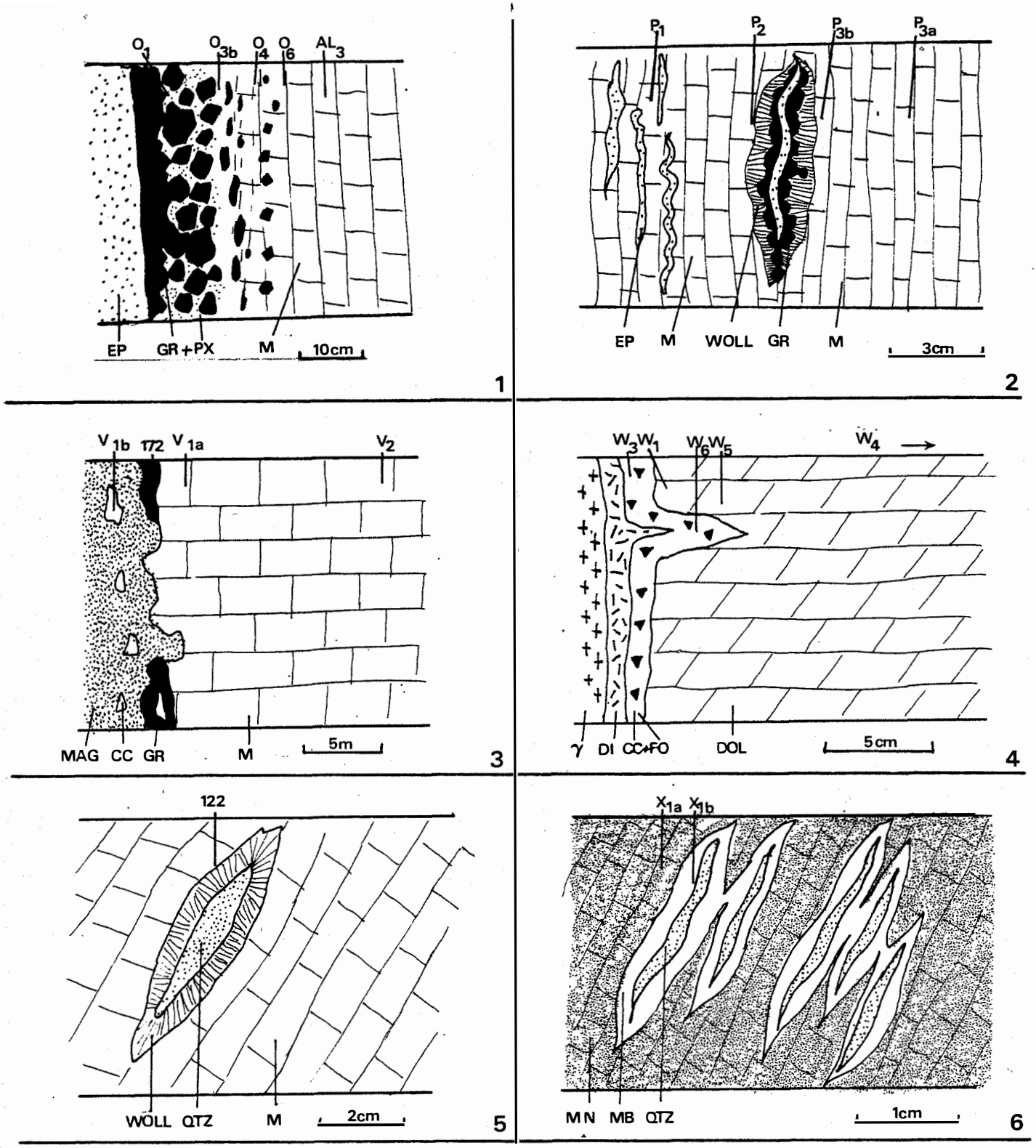
Toutes nos analyses ont été réalisées sur différents contextes des contacts du complexe de Quérigut. Nous les avons schématisées sur la fig.n° 94 Nous allons les décrire brièvement, en reprenant la numérotation de la figure.

C.21. Skarns rubanés de Soucarat

Ils ont été décrits dans le chapitre II, paragraphe A. Nous avons analysé des échantillons de calcite depuis le centre de la zone de marbre jusqu'à des calcites incluses dans la grenatite.

C.22. Filonnets de skarns à grenat et wollastonite de Soucarat

Ils ont été décrits également dans le chapitre II paragraphe A. Nous avons prélevé des échantillons transversalement à l'extension du filonnet de skarn.



EP:épidote GR:grenat PX:pyroxène WOLL:wollastonite M:marbre CC:calcite
MAG:magnétite DI:diopside FO:forsterite DOL:dolomie QTZ:quartz
MN:marbre noir MB:marbre blanchi

Fig. n°94 contexte de l'échantillonnage por l'étude des rapports isotopiques des carbonates.

C.23. Skarns à magnétite du secteur de Boutadiol

Décrits dans le 1º chapitre, paragraphe B, ces skarns ont parfois une zonation un peu plus simple, comme celle qui est représentée sur la figure. Le principe de l'échantillonnage est toujours le même. Nous avons prélevé un échantillon de marbre à une dizaine de mètres environ du contact.

C.24. Skarns magnésiens de Counozouls

La description détaillée de ces skarns se trouve dans le chapitre I paragraphe C. Nous avons prélevé la dolomie en différents points, ainsi que de la calcite, dans la zone à calcite + forstérite.

C.25. Cherts à wollastonite d'Escouloubre

Autour des cherts ou des fossiles siliceux, se forment des couronnes de réaction de wollastonite, dans le calcaire Emsien au Nord du village d'Escouloubre. Nous avons mesuré le nombre immédiatement au contact de la wollastonite.

C.26. Intercalations siliceuses dans un marbre noir

Dans ce cas (secteur de Counozouls) la wollastonite n'apparaît pas. Le marbre est simplement blanchi autour des rubans siliceux. Nous n'avons pas repéré de graphite, et il semble qu'il faille y voir un effet induit par une recristallisation autour des intercalations siliceuses.

C.27. Autres contextes

Nous avons analysé en outre des carbonates des skarns minéralisés de la Lisse d'Embarre; différents marbres de l'encaissant du granite de Quérigut, ainsi que des carbonates recristallins souvent à proximité de failles.

La liste exhaustive de tous les échantillons analysés est présentée en annexe.

C.3. PRESENTATION DES RESULTATS BRUTS :

Nous avons reportés nos résultats sur des diagrammes $\delta^{18}O/\ \delta^{18}C$, en prenant comme référence l'ensemble des valeurs obtenues à Costabonne par B. Guy (1979), représentées par une grille; nous avons ajouté la numérotation des différents ensembles qu'il y a distingués, à savoir :

- groupe 1, marbres prélevés loin des skarns
- groupe 2, dolomies prélevées en bordure des skarns
- groupe 3, calcites principalement des zones à minéraux magnésiens des skarns
- groupe 4, calcites hydrothermales des skarns sombres

la figure 96 contient l'ensemble des valeurs obtenues.
la figure 97 contient les valeurs se rapportant aux skarns rubanés.
la figure 95 comprend les autres valeurs

sur les deux dernières figures, les numéros des échantillons sont indiqués.

C.4. DISCUSSION DES RESULTATS

C.41. Marbres métamorphiques (fig. 95 mention M)

Toutes les analyses isotopiques de marbres métamorphiques tombent dans la domaine 1 définit par B. Guy, ayant en moyenne un $\delta^{13}C$ de 0 et un $\delta^{18}O$ entre +15 et +25. C'est le pôle des carbonates sédimentaires. Ce sont là les valeurs les plus fréquentes pour ce type de contexte (Ohmoto, 1979).

C.42. Calcites hydrothermales associées à des failles ou à des zones recristallisées. fig. 95 mention H.

On constate une tendance à un appauvrissement en $\delta^{18}O$ par rapport au groupe précédent. Les échantillons 116 et 123 représentent des calcites recristallisées à proximité d'un contact avec des granites ou microgranites, mais l'aspect de ce contact est brèchique, le granite fortement altéré et brèchique. Il n'y a pas de skarns à ce contact, et la calcite est longuement cristallisée. Ceci nous permet

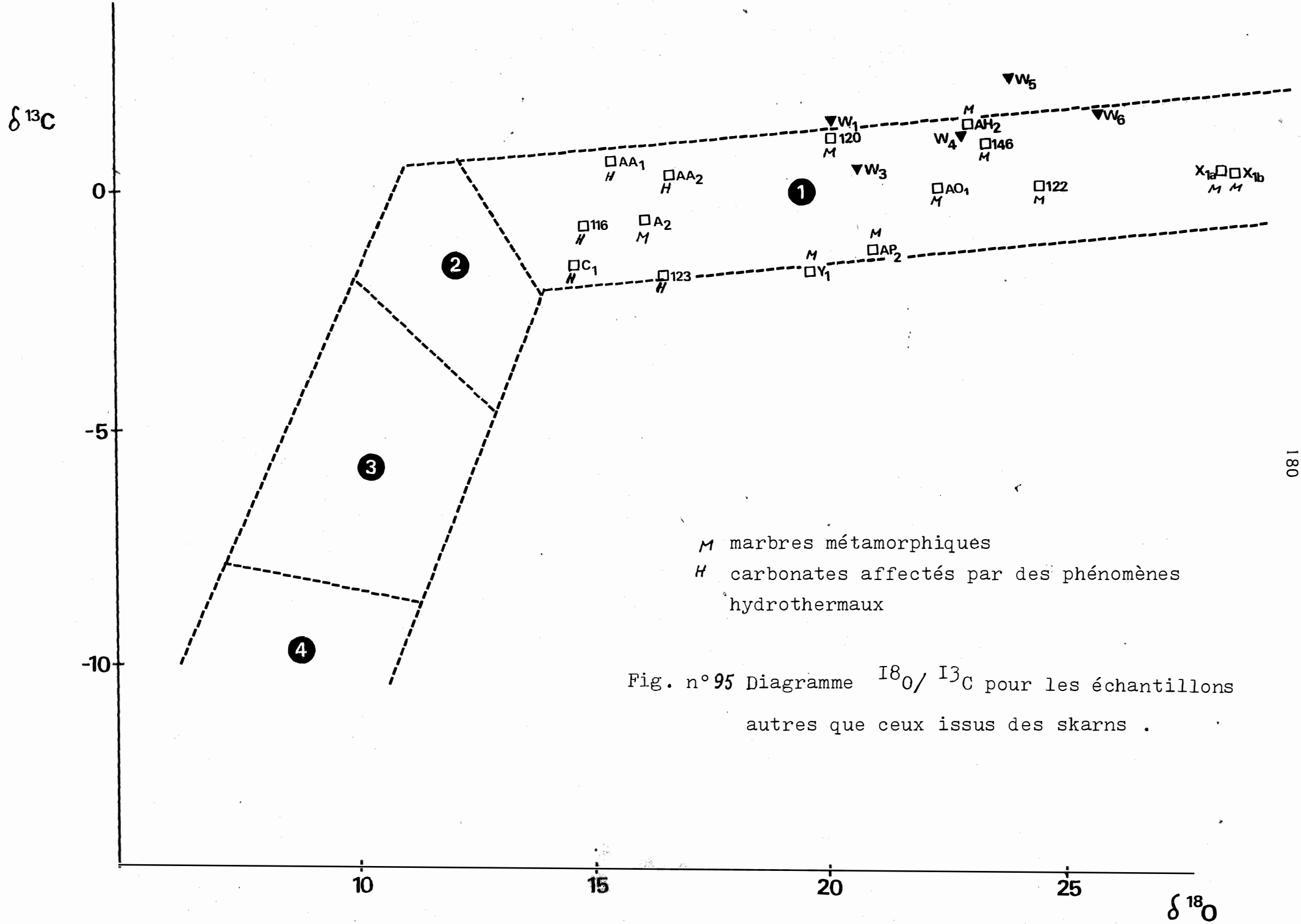


Fig. n° 95 Diagramme $^{18}O/^{13}C$ pour les échantillons autres que ceux issus des skarns .

de penser que dans ce cas, il y a eu une reprise par une phase de fracturation de ces contacts, permettant une circulation plus facile de fluides d'origine diverse. Qu'ils soient météoriques ou liés aux intrusifs ces fluides ont un $\delta^{18}O$ inférieur à 10. Pour T=270°C, le fractionnement calcite-H_2O est de +6 environ.

- dans le cas d'un fluide météorique de $\delta^{18}O \sim 0$ $\delta^{18}O$ $CaCO_3$=+6.
- dans le cas d'un fluide "magmatique" à $\delta^{18}O \sim 8$ $\delta^{18}O$ $CaCO_3$≐+14.

pour des interactions à moyenne température, le second cas est donc plus pausible : en effet, dans une fissure :, avec une circulation de fluide continue et une recristallisation de la calcite, il y a de bonnes chances pour que les conditions de système ouvert soient réalisées.

Cependant, si le fluide à une signature de +8, il peut soit être d'origine magmatique, simplement ou lien météorique, mais après avoir été enrichi au cours de sa circulation au sein des marbres lors de son histoire ancienne. Pour résoudre cette ambiguité, il faudrait déterminer si l'on a des preuves de circulation de fluides météoriques dans les systèmes de fractures, de l'encaissant, et ceci pourrait être abordé par la mesure des δD directe sur inclusions fluides, ou sur les minéraux des fractures.

C.43. Skarn magnésien de Counozols

Fig.n°95 et n°97 , points W_4 W_5 W_1 W_6 W_3. Ces valeurs obtenues pour les différents points mesurés ne montrent pas d'évolution remarquable dans un diagramme $\delta^{18}O$/ $\delta^{13}C$. Il y a un point commun, c'est le $\delta^{13}C$ voisin de +1 et le ^{18}O varie entre +20 et +25, mais il n'y a pas d'évolution logique, paramétrée par exemple par une distance à un contact. On a la une situation différente de celle observée par B. Guy. Il est vraisemblable que l'on ait eu ici une simple diffusion des espèces chimiques dans un fluide immobile, tamponné en CO_2 par l'encaissant.

C.44. Carbonates situés autour des accidents siliceux ou cherts

Dans ce cas, il n'y a pas de différence notable entre la partie blanche X_1b, recristallisée et la partie sombre X_1a. Les $\delta^{18}O$ sont ceux d'un nombre métamorphique banal à $\delta^{13}C$=+0,6 et $\delta^{18}O$ = +28,5 et 28,6. La recristallisation locale n'a pas affecté la composition isotopique de la calcite.

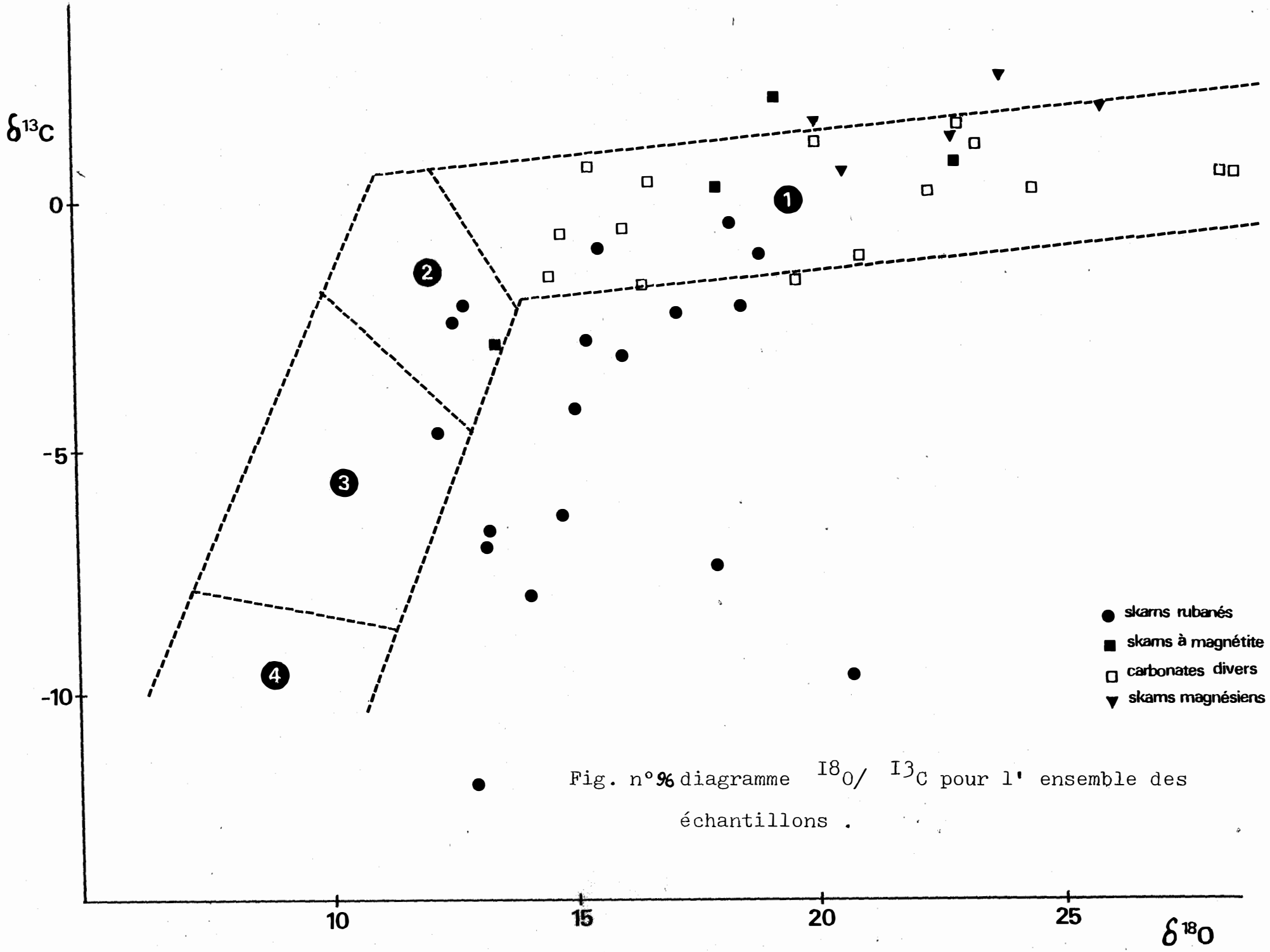


Fig. n°96 diagramme $^{18}O/^{13}C$ pour l' ensemble des échantillons .

C.45. Skarns minéralisés de Boutadiol et de la Lisse d'Embarre

Ici, au contraire, une évolution semblable à celle décrite par B.Guy est observable. Nous n'avons cependant pas de valeurs correspondant au groupe 4, le plus interne. Nous rappelons ici que l'interprétation de B.Guy des évolutions qu'il à décrites est celle ci : mélange entre un pôle"sédimentaire" et un pôle "externe" est pour lui à relier à des fluides d'origine magmatique ("profonde") ayant donné naissance aux skarns. Nous verrons plus loin que cette interprétation n'est pas unique.(paragraphe C_5). L'analogie entre les tendances mises en évidence à Costabonne et celle que nous observons à Quérigut pour les skarns minéralisés est néanmoins remarquable.

C.46. Skarns non minéralisés, rubanés de Soucarat

Ils sont décrits en détail dans la chapitre I paragraphe A. Rappelons les hypothèses que nous avons formulées pour expliquer leur génèse. Un fluide riche en Si, Al, Fe, a percolé parallèlement à la lithologie à l'interface pelite marbre. Certains éléments ont diffusé transversalement (Ca par exemple) et il y a croissance progressive du grenat aux dépens du marbre.

Rappelons un caractère textural qui va être important pour la suite. La proportion grenat marbre diminue progressivement quand on va vers le centre du niveau de marbre, il n'y a pas de front net.

Caractérisation de la tendance observée en $\delta^{18}O/\delta^{13}C$

On observe une évolution corrélée avec la distance au centre du lit de marbre; plus on s'en éloigne, donc plus on s'en éloigne, donc plus la proportion de grenat est forte, plus le $\delta^{13}C$ et le $\delta^{18}O$, diminuent simultanément. On observe en fait une évolution parallèle à celle décrite par B.Guy, mais décalée de +3 ou +4 en $\delta^{18}O$.

Décarbonatation et fractionnement

Avant d'interpréter ces tendances, nous allons essayer de bâtir quelques modèles simples de fractionnement se produisant lors de phénomènes de décarbonatation.

1er cas - départ de CO_2 du système,

soit $A = {}^{12}CO_3\,Ca$ $\quad B = {}^{12}CO_2$

$A^* = {}^{13}CO_3\,Ca$ $\quad B^* = {}^{13}CO_2$

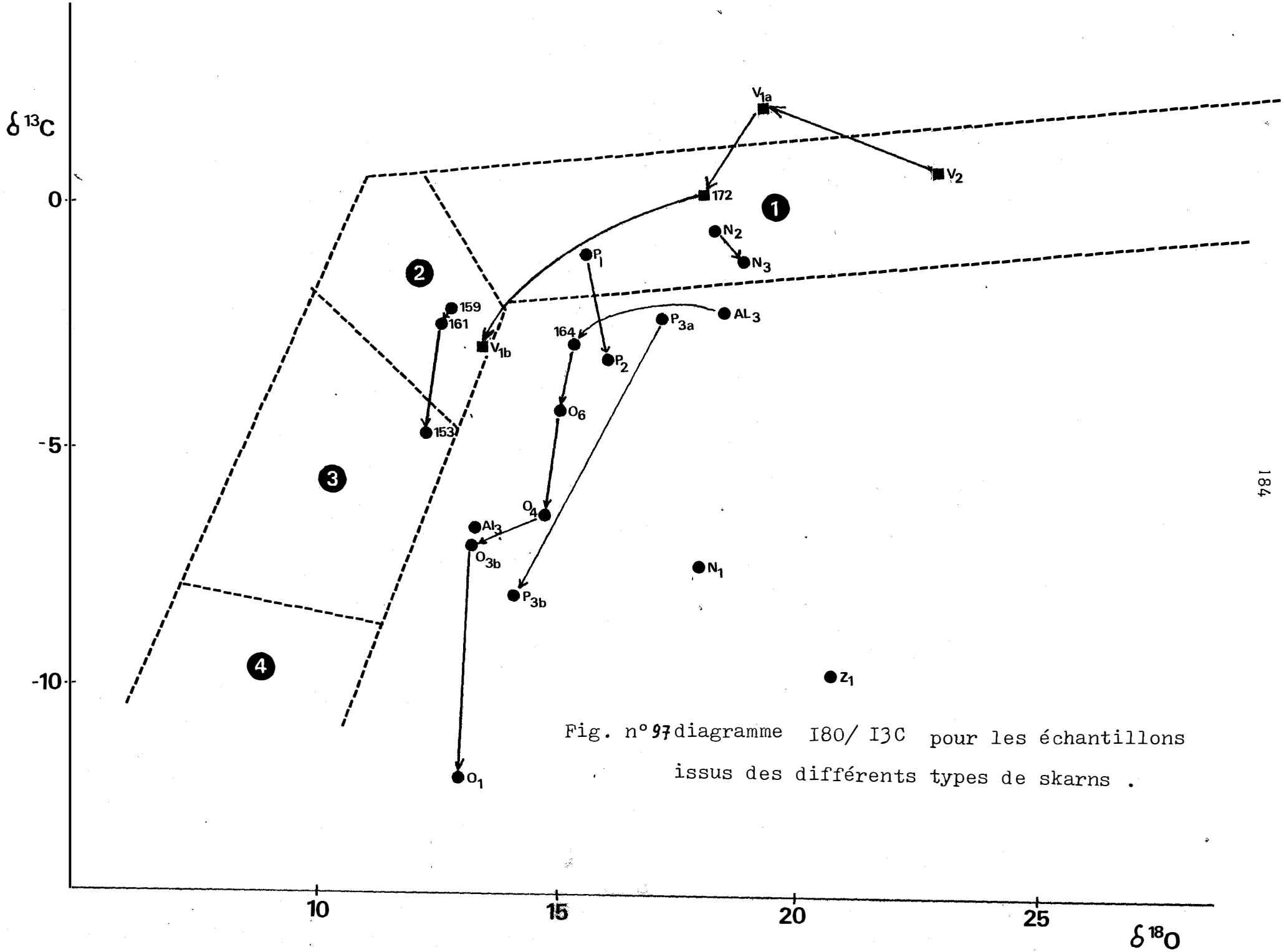


Fig. n° 97 diagramme I80/ I3C pour les échantillons issus des différents types de skarns .

au cours d'une étape de la réaction, on suppose que le CO_2 dégagé est en équilibre avec l'ensemble de la calcite restante

d'où

$$\frac{dB^*}{dB} \quad \frac{A^*}{A} = \alpha$$,α étant le fractionnement CO_2 calcite

comme $dB = -dA$, $dB^* = -dA^*$, on a

$$\frac{dA^*}{A^*} = \frac{dA}{A}$$

si pour $t = o$, $A = Ao$, $B=o$, $\frac{A^*}{A} = Ro$

On obtient

$$\frac{A^*}{A} = Ro \quad \frac{A}{Ao}^{\alpha-1}$$

soit $f = \frac{A}{Ao}$ la fraction de calcite restante

$$R = Ro\ f^{\alpha-1}$$

exprimée en δ , cette relation devient

$$\delta \sim \delta_o + \Delta_{CO_2-CaCO_3} \mathrm{Ln}\ f.$$

si C et O fractionnent par ce processus, on aura une droite dans un diagramme $\delta^{18}O$ $\delta^{13}C$, de pente $\Delta^{13}C$ $\Delta^{18}O$, passant le point($\delta_o{}^{18}O$, $\delta_o{}^{13}C$) elle est paramétrée par f, et si $f \rightarrow o$, alors le point cou rant ($\delta^{18}O$, $\delta^{13}C$) tend vers ($-\infty$, $-\infty$) c'est une évolution de type I, fig.n°98

Ce type de phénomène a été invoqué par Lattanzi & Al(1980) pour expliquer des rapports isotopiques dans des marbres impurs plus ou moins affectés par un métamorphisme de contact.

2ème cas. CO_2 reste dans le système

On a alors à tout moment équilibre isotopique entre le CO_2 et la calcite.

On a $B + A = A_o$

$B^* + A^* = A_o^*$

d'où $\frac{(A_o^* - A^*)}{(A_o - A)} \quad \frac{A^*}{A} = \alpha$

$$\frac{\frac{A_o^*}{A_o} - \frac{A^*}{A} \cdot \frac{A}{A_o}}{\frac{A_o}{A_o} - \frac{A}{A_o}} = \alpha \frac{A^*}{A}$$

soit $\frac{R_o - Rb}{1-f} = \alpha R$

si $R' = \frac{B^*}{R} = \alpha \frac{A^*}{A}$

on a $\frac{R_o - Rb}{1-f} = R'$

d'où $\frac{10^3(1+ {}_o) - 10^3(1+ \quad)b}{1-f} = (1+ \quad ').10^3$

d'où $\delta' = \delta_o + f\Delta$ (pour CO_2)

$\delta' = \delta_o + (f-1)\Delta$ (pour $CaCO_3$)

Si C et O fractionnent suivant ce processus, on aura la même droite que précédemment, mais paramétrée par f de manière linéaire, et s'arrêtant pour f=o au point ($\delta^{18}O_o - \Delta^{18}O$, $\delta^{13}C_o - \Delta^{13}C$) le fractionnement possible pour ce modèle est donc beaucoup moins efficace que dans le cas précédent.

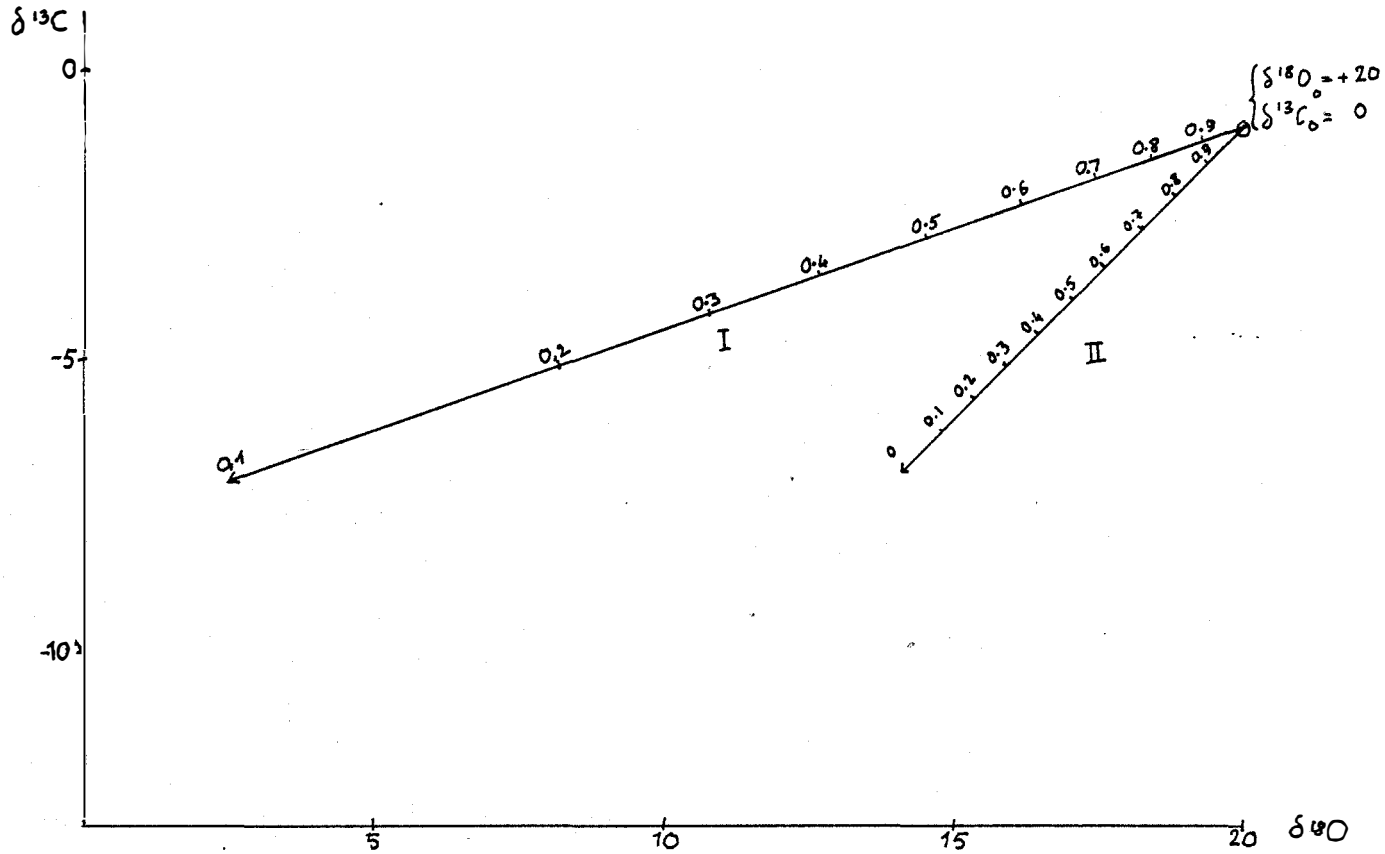


Fig. n° 98 Evolutions possibles dans un diagramme ^{18}O ^{13}C
-I:modèle de distillation pour c et O
-II:modèle d'équilibration progressive
nous avons indiqué les valeurs prises par le paramètre f
(fraction de calcite restante)

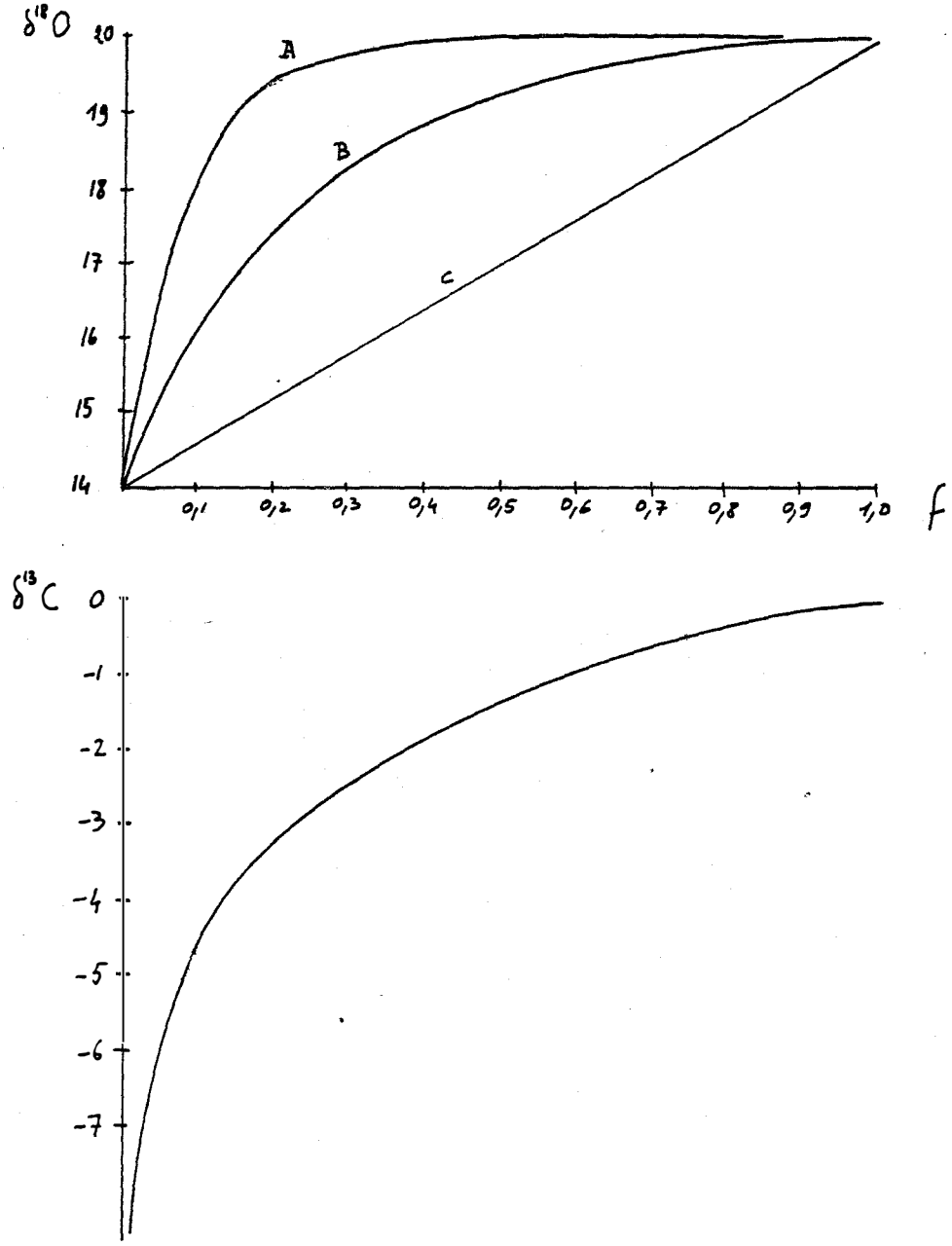


Fig n°99 courbes d'évolution des δ en fonction du pourcentage de calcite restante f (modèle de diffusion pour O et de distillation pour C)

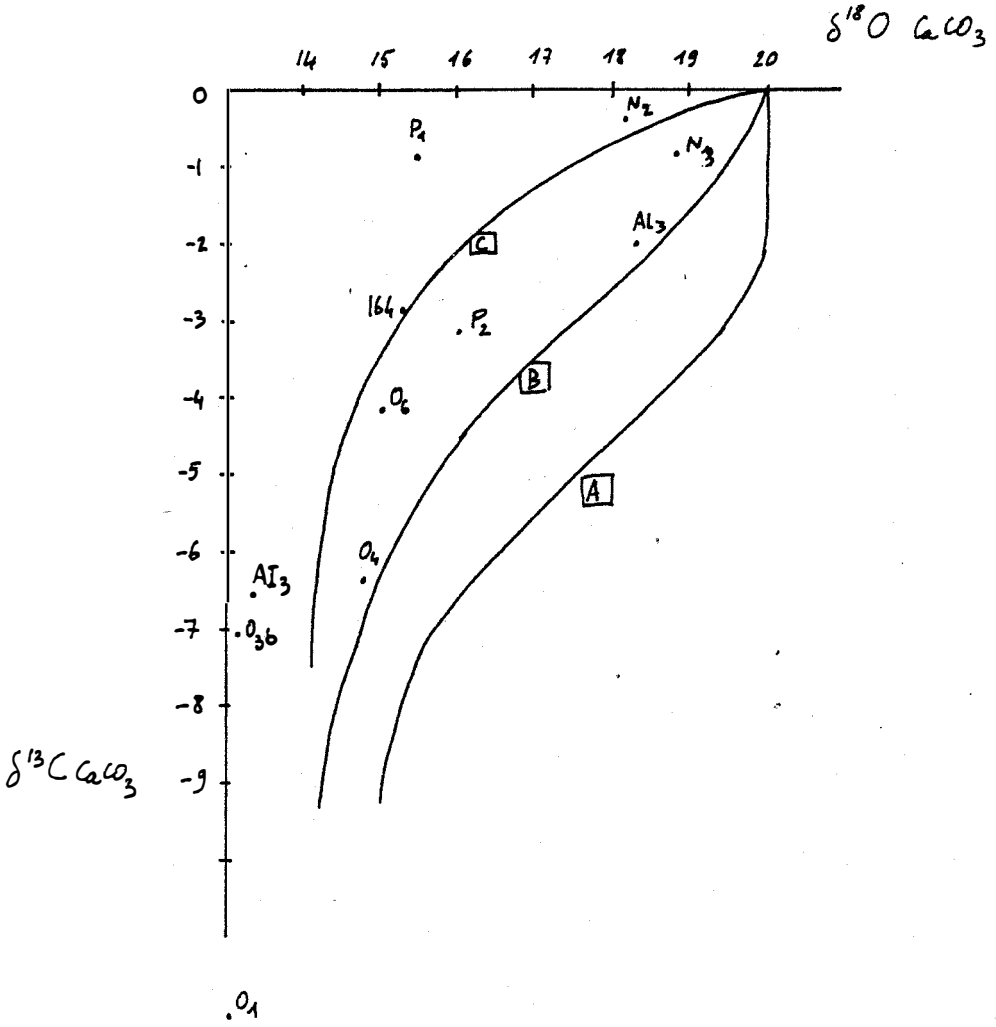


Fig. n°100 courbes d'évolution dans un diagramme $^{18}O\delta / ^{13}C\delta$ pour différents profils d'évolution du $\delta^{18}O$ (voir fig. précédente)

essai d'interprétation

Si le skarn s'est formé par percolation d'un fluide aqueux, celui-ci a imposé un fractionnement pour l'oxygène à la calcite résiduelle, et cette influence se fait moins sentir au fur et à mesure que l'on progresse vers le marbre (f augmente). On ne peut donc pas appliquer un modèle de distillation pour l'oxygène. Par contre, pour le carbone, la situation est différente. Le fluide est très pauvre en CO_2 pour que le grenat puisse se former (X CO_2 faible). Le CO_2 est donc éliminé immédiatement par le fluide percolant, et le $\delta^{13}C$ de la calcite va évoluer suivant le modèle de distillation, paramétré par f, qui décroit vers l'intérieur de la grenatite. Les mesures de $\delta^{18}O$ sur les silicates permettent d'évaluer à +12 ou +13 le rapport isotopique du fluide, permettant d'arriver à un $\delta^{18}O$ de la calcite résiduelle de +14 dans les zone internes de la grenatite (f faible). Dans un diagramme $\delta^{18}O$ $\delta^{13}C$, la calcite va alors évoluer suivant une courbe différente, de type II (fig.n°98). On constate un assez bon accord de nos points avec ce modèle. Il reste que nous n'avons pas pu évaluer de manière précise la valeur de f en chaque point, mais l'évolution est néanmoins conforme. Nous avons représenté sur la fig.n°99 plusieurs profils d'évolution du $\delta^{18}O$ en fonction de f et leur résultante dans un diagramme $\delta^{18}O$ $\delta^{18}C$. (Fig 100) Il semble que nos valeurs soient plus proches d'une évolution linéaire de type C, qui peut correspondre à un simple échange, paramétré par les rapports des volumes d'H_2O et de $CaCO_3$, nécessairement liés à f.

C.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES SKARNS

En ce qui concerne les valeurs de départs des roches carbonatées, on constate une bonne analogie ($\delta^{18}O > +20$, $\delta^{13}C \sim o$) entre les encaissants de Quérigut, de Costabonne et de Salau. De même, la tendance évolutive des skarns minéralisés dans un diagramme $\delta^{18}O$ $\delta^{13}C$ semble être commune. Nous n'avons cependant pas observé de valeurs pouvant appartenir au groupe 4 de B.Guy, correspondant à des calcites précipitées après la formation des skarns. Le cas des skarns de Soucarat est assez particulier, mais il montre que les phénomènes de décarbonatation peuvent avoir une influence importante sur le fractionnement, principalement pour le carbone.

D. ETUDE DES RAPPORTS ISOTOPIQUES $^{34}S/^{32}S$ DE QUELQUES SULFURES

D.1. TECHNIQUES ANALYTIQUES

Prélevés de la même manière que pour les carbonates, les échantillons ont également été analysés au département MGA du BRGM. Le standard est le CDT, Canon Diablo Troïlite.

D.2. CONTEXTE DE L'ECHANTILLONNAGE

Nous avons voulu comparer trois ensembles bien déterminés, comportant plus ou moins de sulfures :

- les skarns minéralisés, riches en sulfures (Boutadiol, Balbonne, etc)
- les skarns de diffusion stériles, pauvres en sulfures.
- les cornéennes sombres, contenant des sulfures d'origine sédimentaire.

D.3. RESULTATS ET COMMENTAIRES

U_{14}, pyrrhotine du gisement de Boutadiol et M_1, pyrrhotite de l'indice à molybdénite de Balbonne ont respectivement des δ de -1,2 et - 0,6. Ceci renvoie au domaine profond pour le soufre total, si on suit le raisonnement de B. Guy (1979).

Z_1, pyrrhotite d'un petit skarn stérile de Puyvalador et W_1, pyrrhotine incluse dans la dolomie proche des skarns magnésiens de Counozouls ont des valeurs suivantes : -11,0 et -12,6.

AP_1, pyrite contenue dans une cornéenne à sulfuresd'une enclave de la vallée de Balbonne a un δ de -24,8.

Ces trois groupes préalablement distingués se retrouvent parfaitement. Les sulfures des skarns de diffusion montrent des affinités sédimentaires de par une valeur très négative. Ceci renforce l'interprétation de leur mode de formation en écartant l'hypothèse d'un apport de soufre "profond" par les fluides, qui aurait eu une signature différente.

E. ESSAIS DE SYNTHESE SUR L'ENSEMBLE DES RESULTATS CONCERNANT LES ISOTOPES STABLES

E.1. PRINCIPAUX TYPES DE FLUIDES AYANT PU INTERVENIR ET DYNAMIQUE DE LEUR CIRCULATION

E.11. Fluides magmatiques :

Ils sont présents vraisemblablement dans les phases précoces, comportant des minéraux anhydres des skarns (pyroxène, grenats) et dans les phases hydrothermales immédiatement postérieures. Ils circulent par percolation et sont liés aux événements magmatiques.

On en retrouve des traces également dans certains faciès magmatiques bien conservés, notamment à Quérigut.

E.12. Fluides métamorphiques :

Ils interviennent dans la genèse de certains skarns stériles. Ils sont caractérisés par un niveau en $\delta^{18}O$ plus élevé ($\delta^{18}O$ + 12 ou + 13). Ils peuvent circuler de manière notable dans certains cas (petits systèmes convectifs induits par la proximité d'une intrusion, si le contexte structural est favorable) ou bien être passifs, peu mobiles, servant uniquement de vecteur aux phénomènes de diffusion.

Leur importance métallogénique est négligeable.

E.13. Fluides météoriques :

Leur intervention est particulièrement nette à Salau, et s'y fait sentir dans des stades relativement précoces de l'altération hydrothermale. Une première génération de fluides météoriques est caractérisée par des δD élevés (0 à -10) des $\delta^{18}O$ étant variables suivant l'extension du phénomène d'échange avec l'encaissant Dans les stades tardifs, d'autres fluides, plus légers ($\delta O \sim -50$), interviennent.

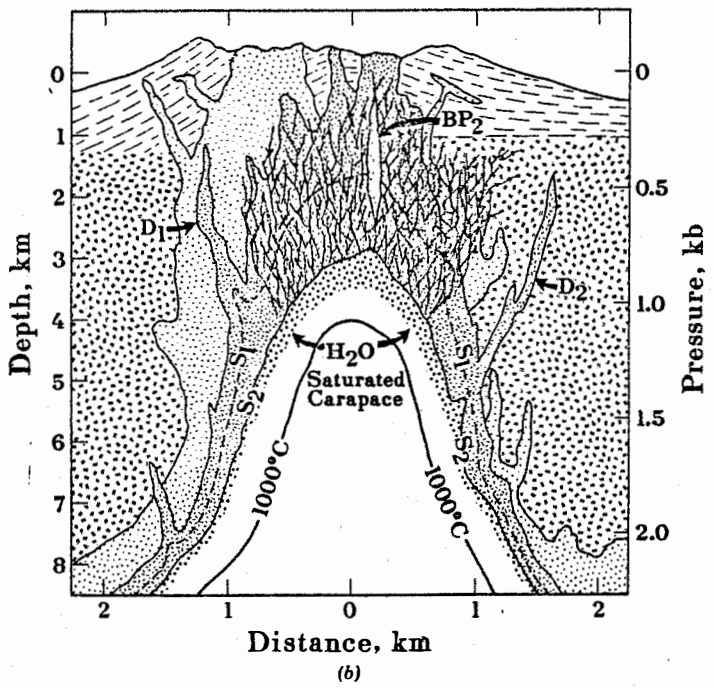


Fig. 3.5b Schematic cross-section as in Figure 3.5a, except at a later (second) stage of solidification. BP_2 and D_2 schematically represent a breccia pipe and dike that formed as a result of wallrock failure between stages 1 and 2. Chaotic line pattern represents extensive fracture system that also developed during this period of activity and retreat of the H_2O-saturated carapace.

Fig. n°101 coupe schématique à travers un massif granodioritique en voie de solidification, montrant la position sommitale des zones de fracturation. (Burnham, 1979)

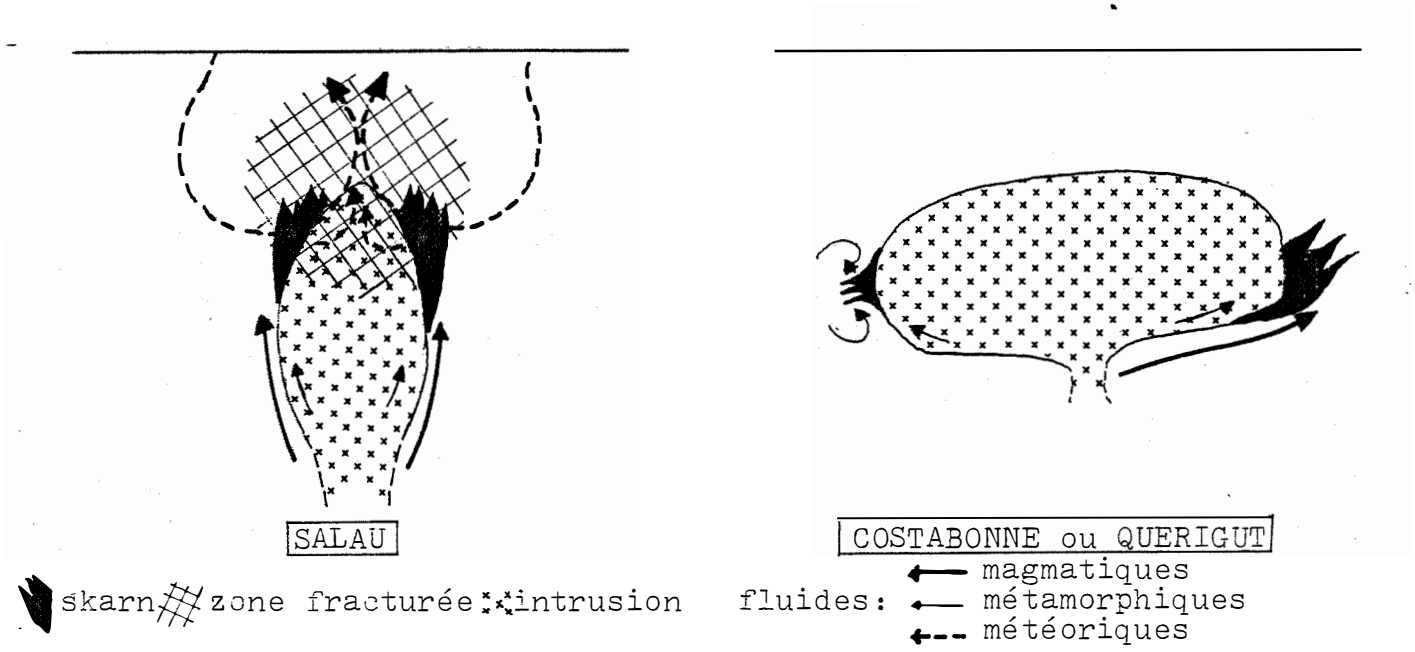


Fig. n°102 modèle très simplifié des différents types de gisements

L'importance métallogénique de ces circulations est à considérer. En effet, à Salau, une partie du tonnage de schéelite est contemporaine des stades hydrothermaux. La percolation de ces fluides par des réseaux de gractures denses et étendus a permis vraisemblablement de remobiliser le W et, de le concentrer à des teneurs plus élevées, ou même en apporter.

La situation structurale du gisement autour d'un apex permet d'expliquer en partie l'entansion des circulations hydrothermales. Celles-ci sont beaucoup plus restreintes à Costabonne, et c'est à notre avis, la différence importante entre les deux gisements (voir fig. 101 et 102).

E.2. DISTINCTION ENTRE SKARNS MINERALISES ET NON MINERALISES

E.21. Skarns minéralisés

Ils se distinguent d'un point de vue isotopique par plusieurs caractères. Les résultats sur l'hydrogène et l'oxygène permettent de faire intervenir la percolation de fluides d'abord magmatiques puis météoriques. Du point de vue des carbonates, ils montrent une évolution caractéristique dans le diagramme $\delta O/\delta C$. Du point de vue des sulfures, les résultats obtenus sont significatifs d'apports externes, vraisemblablement de source "profonde".

E.22. Skarns non minéralisés

Les fluides intervenant sont principalement métamorphiques, peu renouvelés ou immobiles. Ces valeurs isotopiques des carbonates traduisent l'effet de décarbonatation ou ne montrent aucune modification des valeurs sédimentaires. Quant aux sulfures, ils sont d'origine sédimentaire, donc préalables à la formation du skarn.

CONCLUSION

Au terme de cette étude, nous allons essayer de faire le point sur les différents résultats obtenus et leurs conséquences éventuelles.

L'étude du cadre géologique du secteur de Paillères, nécessaire pour replacer l'étude pétrologique et géochimique dans son contexte nous a permis d'amorcer une redéfinition de la lithostratigraphie et de la structure du secteur. Cette étude incomplète pourrait plutôt servir de point de départ pour un travail plus spécifique sur la géologie régionale du secteur.

Outre la découverte de nouveaux indices (W à la Lisse d'Embarre, Bismuth à Boutadiol, molybdène à Balbonne) nous avons décrit de nouveaux exemples de skarns porteurs de minéralisation, ainsi que des skarns stériles, d'ailleurs les plus abondants. Des données pétrographiques et géochimiques permettent de bâtir des modèles génétiques, dans lesquels interviennent principalement des phénomènes de percolation. Nous avons également individualisé à Soucarat Lisse d'Embarre un stade stérile précoce et un stade minéralisé, dont les paragénèses sont plus riches en Fe et Mn, où apparaît la scheelite; les deux stades étant superposés dans le skarn de la Lisse d'Embarre. L'étude des isotopes stables, principalement de l'oxygène dans les silicates nous a permis de conforter ces modèles.

Les skarns de Boutadiol révèlent des textures et des associations minéralogiques intéressantes (ferropargasite très pure, grossulaire almandineux, andradite tardive, associée aux sulfures).La composition particulière des pyroxènes de la zone externe(corrélation Al/Na)est un fait nouveau, sur lequel le chapitre III nous éclaire par la mise en évidence d'inclusions fluides s'homogénéisant à haute température.

L'étude des faciès contaminés de granitoïdes a été abordée. Elle nous a permis de déterminer l'extension des phénomènes d'assimilation de l'encaissant carbonaté par un magma granitique, auxquels Lacroix avait trop rapidement attribué l'origine des abondantes enclaves basiques du massif. Des arguments minéralogiques (sous saturation en Ca des pyroxènes) et géochimiques nous font préférer une origine magmatique à une origine métasomatique, évoquée par certains auteurs (Uchida 1980) dans des cas analogues. La mise en évidence de lignées différentes possibles, et le caractère hydraté ou non de certains faciès (présence d'amphiboles ou de pyroxènes) constitue une voie intéressante de développement pour l'étude de l'intérêt métallogénique des granitoïdes.

La physicochimie des fluides, essentiellement étudiée par la microthermométrie, nous a apporté des informations nouvelles. Nous avons pu mettre en évidence des températures d'homogénéisation anormalement élevées pour certains minéraux de skarns (pyroxènes externes de Boutadiol).

La présence de salinités élevées dans les skarns à magnétite peut accréditer l'hypothèse d'un transport du Fer sous forme de complexes chlorurés.

L'absence de CO_2, la présence de CH_4 dans les skarns stériles est à opposer à la présence de CO_2 dans les skarns minéralisés en W, mise en évidence à Salau par exemple (Soler, 1977), pouvant assurer le transport du W sous forme de complexes tungstiques.

L'étude des isotopes stables nous a permis de préciser les différents fluides impliqués dans les skarns, mais aussi pour le carbone et le soufre de déterminer la provenance la plus probable de ces éléments qui constituent des minéraux importants des paragénèses de skarns. Rappelons que nous avons étendu dans ce cas notre étude à d'autres skarns importants des Pyrénées, comme Salau et Costabonne. Nous pouvons ainsi estimer que trois types d'eaux sont intervenus en proportions variables dans la genèse et l'évolution des skarns. Une eau en équilibre avec les magmas, de $\delta^{18}O$ = + 7 ou 8 et δD = - 40 à - 50 laisse son empreinte dans les minéraux hydratés non altérés des granites et pour l'oxygène dans les paragénèses anhydres des skarns minéralisés. Une eau enrichie en ^{18}O, en équilibre avec les roches de l'encaissant, que nous avons appelée métamorphique est vraisemblablement à l'origine des skarns clairs, stériles. Au cours des phases de rétromorphose des skarns, on peut à Costabonne , et en un point à Quérigut mettre en évidence des eaux de $\delta D \simeq - 80$ et de $\delta^{18}O$ moins bien défini, égal à + 7 ou + 8 pour certains minéraux (amphiboles) mais plus bas + 5 pour une chlorite et une serpentine. Quelques arguments texturaux nous font penser que cette eau pourrait être d'origine magmatique, mais l'hypothèse d'une eau météorique, ayant subi un enrichissement variable en ^{18}O semble difficile à exclure, surtout pour les minéraux les plus tardifs. Par contre, à Salau, l'on voit dans certains phénomènes d'altération ("greisen", chloritisation) la trace d'une eau météorique lourde de $\delta D \simeq 0$, $\delta^{18}O$ variable mais proche de + 6 à + 8, correspondant à un contexte paléogéographique de basse altitude et latitude, et de climat chaud. Il reste cependant à lever l'ambiguité du cas précédent et à essayer de trouver des traces des fluides ayant formé la minéralisation principale de Salau.

Le caractère non minéralisé des contacts du complexe granitique de Quérigut peut s'éclairer à la suite de cette étude de plusieurs façons, mais nous ne prétendons pas en donner des raisons définitives.

D'un point de vue structural, le niveau d'érosion actuel du complexe a pu faire disparaître des secteurs apicaux, souvent favorables à des minéralisations (fracturation, passage des fluides). Cette idée n'est pas nouvelle, mais il faut la prendre en compte.

D'un point de vue géochimique et pétrographique, il semble que l'individualisation de deux lignées (granite central de Quérigut et granitoïdes périphériques) puisse permettre d'avancer dans le problème. Un granitoïde évoluant avec un rapport Fe/Mg important correspond à une séparation tardive d'un fluide minéralisant ferrifère, qui est le cas des skarns à tungstène. Un granitoïde évoluant avec un rapport Fe/Mg plus faible peut correspondre à une séparation plus précoce de fluides minéralisants ferrifères, pouvant donner des skarns à Magnétite "chauds" comme Boutadiol. On pourrait penser ainsi que la situation centrale du granite de Quérigut qui est plus favorable à des différenciations de fluides ferrifères tardifs, n'a pas permis à ceux-ci de s'exprimer minéralogiquement en interagissant avec des carbonates.

Analyses de roches totales

Nos échantillons ont été analysés en totalité au laboratoire de géologie de l'école des Mines de St étienne.

Les analyses où les proportions pondérales de FeO et Fe_2O_3 sont distinctes ont été réalisées par les méthodes classiques en voie humide.(certaines apparaissent dans les tableaux 33,34,35)

Les analyses où le Fer est regroupé sous la forme de Fe_2O_3 total ont été réalisées par fluorescence X.

ANALYSES CHIMIQUES DE GRANITOÏDES

78-129a 78-129b	Granite modifié, riche en microcline au contact des grenato-pyroxénites stériles de Puyvalador (PC 1582)
78-151	Granite modifié à grandes hornblendes, Lisse d'Embarre
78-156	Granite modifié à pyroxènes, biotites, amphiboles, Lisse d'Embarre
78-169	Filon clair pegmatoïde, à pyroxène et hornblende jouxtant les skarns à magnétite de Boutadiol.
Q_1	Microclinite, à proximité des skarns de la Lisse d'Embarre.
U_1	Faciès de bordure de la tonalite de Boutadiol, riche en amphibole, au contact avec les skarns à magnétite.
AF_1	Filon de granite clair dans les barrégiennes du col de Paillères.
AG_1	Filon de microgranite porphyrique clair, à l'ouest de la route du col de Paillères dans des marbres.
BC_1	Tonalite normale du secteur de Boutadiol.
BF_1	Filon de granite clair du secteur de Boutadiol, recoupant l'encaissant et la tonalite.
BJ_1 BJ_2	Granite monzonitique septentrional, secteur de Soucarat.
BS_3	Granodiorite septentrionale, est du cimetière d'Escouloubre.
BV_1	Granite clair à grain fin intrusif dans la masse gabbroïque du col des Gavaches, près du Pic de Madrès.
BY_1	Filonnet de granite modifié riche en microcline dans des grenato-pyroxénites stériles du Pic de Madrès.
CI_1 CI_2	Filon de granite Aplite associée } skarns magnésiens du cimetière d'Escouloubre.
CM_1	Granodiorite à biotite et hornblende, à 1 km au SW du village d'Escouloubre.

CO_1	Granite sombre modifié, secteur du Col de Paillères.
CS_1	Granite de Quérigut, 0,4 km au SE de l'usine d'Escouloubre.
CT_1	Granite de Quérigut, route de Carcanière à Escouloubre les Bains.

Analyses tirées de la thèse de Leterrier, 1972.

γQ	Granite de Quérigut (46 analyses)
γm	Granite monzonitique septentrional (42 analyses)
γmp	Granite monzonitique porphyroïde (36 analyses)
$\gamma\delta$	Granodiorites septentrionales (25 analyses)
τ	Tonalites septentrionales (29 analyses)
δ	Diorites quartzifères en masses importantes (48 analyses)
G	Galbros quartzifères en masses importantes (3 analyses).

	78-129a	78-129b	78-151	78-156	78-169	Q_1	U_1	$A\mp_1$	AG_1
SiO_2	75,30	74,92	61,77	62,29	76,08	66,17	92,37	76,68	72,68
Al_2O_3	13,18	13,51	14,57	16,38	10,82	15,91	14,96	12,33	14,12
Fe_2O_3	0,56	0,87	7,19	6,92	0,76	0,88	11,81	0,69	1,89
MnO	0,01	0,02	0,11	0,07	0,03	0,02	0,23	0,01	0,04
MgO	0,13	0,29	2,45	2,20	0,18	1,26	3,20	0,05	0,66
CaO	1,18	1,81	5,95	3,70	1,40	1,51	9,58	0,89	0,87
Na_2O	3,31	3,16	3,81	2,90	0,88	2,37	4,26	4,61	3,49
K_2O	5,47	4,40	2,23	2,80	4,97	11,31	1,23	5,10	3,73
TiO_2	0,03	0,05	0,60	1,00	0,00	0,05	1,28	0,04	0,24
H_2O+	0,13	0,36	1,23	1,49	5,52	0,30	0,56	0,33	1,27
H_2O-	0,03	0,03	0,02	0,13	–	0,00	0,00	0,02	0,20
Total	99,33	99,42	99,93	99,86	100,64	99,72	99,68	100,76	99,19
A.	0,9503	0,9209	0,6018	0,6424	0,9201	0,9687	0,4959	0,9434	0,8470
F.	0,0404	0,0593	0,2970	0,2714	0,0646	0,0129	0,3914	0,0528	0,1134
M.	0,0094	0,0198	0,1012	0,0863	0,0863	0,0184	0,1127	0,0038	0,0396
X	582	582	572,2	572,2	574,8	572,2	574,8	572,7	572,2
Y	39,5	39,5	47,3	47,3	40,9	47,3	40,9	47,8	47,8
Z	1581	1581	1710	1710	2090	1710	2050	1800	1840

	BC_1	BF_1	BJ_1	BJ_2	BS_3	BV_1	BY_1	CI_1	CI_2
SiO_2	57,11	77,81	63,37	67,54	68,51	70,34	65,12	65,82	77,24
Al_2O_3	18,52	12,02	17,44	15,49	14,08	14,81	18,18	16,06	12,29
Fe_2O_3	6,76	1,53	3,48	3,13	3,44	2,67	1,20	3,91	0,83
MnO	0,11	0,03	0,05	0,05	0,06	0,04	0,02	0,04	0,01
MgO	2,25	0,12	1,11	1,08	1,22	0,84	0,59	0,74	0,14
CaO	5,68	0,98	3,10	3,00	2,19	1,51	6,10	3,86	0,60
Na_2O	3,84	2,28	3,63	5,36	3,37	2,46	4,60	3,74	4,10
K_2O	1,87	5,16	5,09	3,52	5,06	5,14	1,67	3,08	4,70
TiO_2	0,78	0,03	0,43	0,37	0,28	0,44	0,21	0,53	0,10
H_2O+	1,26	1,35	1,41	1,26	1,33	0,60	0,99	1,13	0,78
H_2O-	0,20	0,14	0,02	0,08	0,17	0,04	0,06	0,13	0,02
Total	98,38	101,45	99,13	100,93	101,12	98,89	98,74	99,04	99,93
A.	0,6727	0,8793	0,7916	0,7843	0,7513	0,8084	0,9104	0,7755	0,9268
F.	0,2456	0,1119	0,1580	0,1610	0,1836	0,1457	0,0601	0,1888	0,0626
M.	0,0817	0,0088	0,0504	0,0547	0,0651	0,0459	0,0295	0,0357	0,0106
X	574,8	574,6	573,0	573,0	583,0	586,9	588,2	582,8	582,8
Y	40,9	40,8	47,7	47,7	49,5	38,8	39,0	49,3	49,3
Z	2090	2160	1650	1650	1150	2350	2430	1040	1040

	CM_1	CO_1	CS_1	CT_1	γQ	σ	γmp	σ	γm	σ	γδ	σ	τ	σ
SiO2	68,92	62,37	71,62	72,71	72,30	1,00	68,60	1,14	68,10	1,12	64,90	1,41	61,70	2,47
Al2O3	15,66	16,34	14,53	13,92	14,15	0,27	15,35	0,51	15,65	0,51	16,85	0,87	18,34	0,97
Fe2O3	3,21	3,85	2,67	2,19	1,91	0,30	2,96	0,35	3,09	0,32	4,04	0,40	4,69	0,89
MnO	0,04	0,08	0,05	0,04	0,04	0,01	0,05	0,01	0,05	0,01	0,06	0,01	0,06	0,02
MgO	0,81	2,42	0,51	0,35	0,37	0,19	1,02	0,15	1,09	0,18	1,39	0,19	1,77	0,36
CaO	3,27	4,63	1,52	1,43	1,33	0,23	2,67	0,46	2,70	0,54	4,20	0,41	5,51	0,81
Na2O	4,35	2,19	3,94	3,83	3,49	0,15	3,47	0,18	3,55	0,17	3,55	0,21	3,79	0,21
K2O	3,68	8,83	4,32	4,49	4,56	0,23	3,88	0,36	3,78	0,35	3,03	0,25	2,14	0,38
TiO2	0,41	0,63	0,22	0,15	0,18	0,06	0,40	0,07	0,38	0,06	0,54	0,09	0,66	0,13
H2O+	0,56	0,35	0,75	0,86	1,39	0,25	1,29	0,37	1,39	0,44	1,03	0,29	1,08	0,25
H2O-	0,09	0,04	0,12	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	100,84	101,34	100,21	99,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A.	0,7957	0,7227	0,8204	0,8457	0,8612		0,7941		0,7892		0,6767		0,6587	
F.	0,1631	0,1703	0,1508	0,1330	0,1163		0,1531		0,1158		0,0905		0,0927	
M.	0,0412	0,1070	0,0288	0,0213	0,225		0,0528		0,0550		0,2328		0,2486	
X	582,2	572,8	584	582,2										
Y	48,3	47,7	45,7	46,4										
Z	1015	1705	1000	970										

MODALITES DES ANALYSES A LA MICROSONDE

Moyens analytiques utilisés:

-Les échantillons portant les références ENS...ont été analysés sur la microsonde Cambridge de l'Ecole Normale Supérieure
-ceux portant un n° suivi de 'ou"ont été analysés sur la microsonde Camebax de l'Université catholique de Louvain(C.A.M.S.T.)
-ceux qui portent un n° simple au été analysés sur la microsonde Camebax du B.R.G.M.

Calcul des formules structurales:

Le calcul se fait en deux étapes:
-Calcul d' une formule brute en prenant le Fer à l'état II,sur la base du nombre théorique de cations .On prend le total des cations quand le nombre de ces derniers est FIXE (pyroxènes,feldspaths,p.ex.) ou la sommme des cations non sujets à variations (I3 cations pour les amphiboles dont Ca+Na+K peut varier.)
-On estime ensuite la proportion de Fer III à partir de la formule calculée sur la base des oxygènes.

Fe III = 2 (Σ Ox.théor. - Σ Ox.calc. à partir des cations)

vue l'incertitude élevée qu'entraine un calcul par différence,la valeur obtenue n'est qu'indicative.
-le poucentage d'H_2O est évalué à partir du nombre d'H_2O de la formule théorique et rajouté à la somme des pourcentages d'oxydes Σ,après correction du Fe III pour évaluer le bouclage définitif de l'analyse Σ'

N.B. dans les analyses effectuées à l'ENS,le seuil de détection de Na_2O est d'environ 0.I à 0.2 %,les teneurs nulles indiquées dans les tableaux ne sont pas donc forcément significatives(,pour les pyroxènes par exemple .)

CONTEXTE DES ANALYSES A LA SONDE

Amphiboles

7
8 Amphiboles en voie de retromorphose en trémolite dans un faciès de contact d'un granite à grande hornblendes, zéolites, épidotes dans des "druses" (plagio = albite) section de la Lisse d'Embarre. Ech. 78.151 Lisse d'Embarre.

11
13
14
15
26 Amphiboles assez colorées et pléochroïques, à un contact granite modifié (skarn à grenat) 14 et 15 constituent 2 extrêmes de la zonation de l'une d'entre elles, passant à une couleur verte plus intense à la périphérie. Ech. U_2, Boutadiol, mine de magnétite.

16
17
23
27 Amphiboles fortement colorées et pléochroïques, associées à une épidote spongieuse, vraisemblablement de rétromorphose de grenat. Ech. U_2, Boutadiol.

40
42
44
45 Amphibole pâle en épitaxie au sein d'une salite dans une pegmatite contaminée (depuis le centre du cristal).
Ech. 78-169, Boutadiol.

47
48
49
50
51
52 Amphibole (hornblendes) vert olive, en cristaux à tendance automorphe, dans la même pegmatite contaminée.
51 et 52 représentant respectivement, le centre et le bord de l'amphibole, caractérisée par une auréole d'un vert plus franc.
47, 48, 49 idem. ch. 78-169, Boutadiol.

55
56
57
58 Idem, dans le même contexte mais à la lisse d'Embarre/Soucarat.
Ech. 79-21.

70
73
74
75
78 Hornblendes d'un faciès de contact contaminé de tonalite incorporant des biotites, (70 → 73 : centre → périphérie). Même phénomène de zonations. Le reste de la roche est composé de plagioclases An 30, d'un peu de quartz et de microcline.
U_1, Boutadiol.
79
80

107
112
114 Amphiboles très colorées et pléochroïques, associées à du grenat, de
116 l'épidote, du stilpnomélane , du quartz.
ENS1681 Ech. 78-168, Boutadiol.
ENS1682

129 Trémolite d'ouratilisation de pyroxène, dans un faciès contaminé à
130 salite/plagioclase de la lisse d'Embarre.
Ech. 78-135

5'
7' Amphiboles vertes, très pléochroïques, poussant aux dépens du clinopyroxène
10' dans un skarn alumineux de faible épaisseur à pyroxène, épidote, biotite
12' très ferrifère.
Ech. BB2, Boutadiol.

16' Amphiboles vert sombre, très pléóchroïques, en veinules dans un faciès
17' modifié de la tonalite, 17' = périphérie d'un même cristal.
29' Ech. BB4, Boutadiol.

Amphibole en association homoaxiale avec un pyroxène de la tonalite conta-
26' minée. 26' au centre du pyroxène, 29' amphibole à la périphérie du
29' pyroxène.
Ech. BB4, Boutadiol.

Amphibole fortement pléochroïque, vert légèrement brunâtre en veines ou
30' en taches dans un faciès contaminé de la tonalite postérieurement skarnisé.
Ech. BB5, Boutadiol.

Amphibole fortement pléochroïque, vert bleu, en veines dans un faciès con-
37' taminé à pyroxènes plagioclases.
Ech. BB4', Boutadiol.

Amphibole moyennement pléochroïque en vert, en veinules homoaxiales dans
42' un pyroxène du granite contaminé.
Ech. BB4', Boutadiol.

Amphibole vert brunâtre, moyennement pléochroïque, subidiomorphe dans la
47' tonalite non contaminée.
Ech. BC_1, Boutadiol.

51' Amphiboles vert à vert brunâtre kaki, zonées dans un faciès dioritique
54' inclus dans la tonalite ("enclaves en poissons").
56' 54' centre, 56' périphérie.
Ech. BC_2, Boutadiol.

63' Grandes amphiboles subautomorphes dans un faciès contaminé à pyroxène/
66' plagioclase. 63' représente une partie centrale colorée en brun,
67' 66' une partie périphérique verdâtre, 68' et 67' idem respectivement.
68' Ech. BC4, Boutadiol.

Partie externe d'une amphibole zonée titanifère, se développant aux
70' dépens d'un pyroxène.
Ech. BC_4, Boutadiol.

75' Amphiboles fortement zonées d'une enclave dioritique en voie de skar-
74' nisation.
78' 73' centre brumâtre, 74' périphérie verte d'un même cristal.
79' 78' 79' différents endroits de la zonation d'une assez grande amphibole.

80' Petite amphibole brun-vert.
Ech. BC_5, Boutadiol.

4" Parties périphériques et centrales d'une amphibole brunâtre dans un faciès
5" de granite morzonitique contaminé, au voisinage d'un skarn à scheelite.
6" Ech. 78-136, Lisse d'Embarre.

7" Idem, même situation sur un autre cristal.
8" Ech. 78-136, Lisse d'Embarre.

21" Amphiboles aciculaires, automorphes dans une cornéenne à quartz,
22" graphite, pyrrhotine, sphène, tourmaline.
24" Ech. K_2, contact SW du Pic de Madrès.

38" Amphiboles vert bleu, fortement pléochroïques, se développant aux
44" dépens d'un pyroxène.
Ech. U_8 (Boutadiol)

86" Amphibole altérant un pyroxène de γ contaminé.
Ech. CC_1 (Etang de Baxouillade).

Pyroxène

28
29 Clinopyroxène dans une grenato pyroxénite rubanée à lits calcitiques,
31 à scheelite.
33 78-159, Lisse d'Embarre.
37

39 Clinopyroxène centimétrique de pegmatite contaminée de Boutadiol
41 (centre → Bord)
43 78-169 - Boutadiol

63 Clinopyroxène de cornéenne rubanée dans la zone grenat.
Soucarat, 78-119.

91
92
94
97 Clinopyroxènes de l'extérieur de la zonation de Boutadiol, associés à
99 l'andradite et aux sulfures.
101 78-170, Boutadiol, mine de magnétite.
103
105

127 Clinopyroxène de granite contaminé à plagioclases, assez altérés.
128 78-135.

ENS 12-1
ENS 12-2
ENS 12-3
ENS 12-4 Clinopyroxènes d'un skarn assez massif à scheelite de la
ENS 12-5 Lisse d'Embarre. 78-137.
ENS 13-1
ENS 13-2
ENS 13-3

ENS 16-6
ENS 13-9 Pyroxènes de grenato pyroxénite du secteur de La Lisse d'Embarre.
ENS 13-11 Ech. 78-134b.
ENS 14-1
ENS 14-2

ENS 14-6 Pyroxène de granite contaminé, au contact d'un skarn pyroxénique
ENS 15-1 à scheelite.
ENS 15-2 Ech. 78-148 Lisse d'Embarre.

ENS 15-9 Pyroxène de skarn rubanné à scheelite,
Lisse d'Embarre. Ech. 78-150

ENS 3 ENS 6	Pyroxène de cornéenne rubanée, à wollastonite/grenat idocrase. Ech. 78-121 Soucarat
ENS 14	Pyroxène - skarn rubané (ici association du feldspath en veines, contenant du baryum). Ech. 78-160 lisse d'Embarre.
ENS 19	Pyroxène - grenato pyroxénite de Boutadiol 78-171.
ENS 4	Wollastonite (grenatite rubanée à wollastonite) 78-121 Soucarat.
3' 4'	Clinopyroxènes associés à de la pyrrhotine, dans un petit skarn en veines décimétriques dans le marbre. Ech. BB1 (Boutadiol)
6' 8' 11'	Clinopyroxènes d'un skarn alumineux à épidote, amphibole, biotite ferrifère, sphène. Ech. BB2 (Boutadiol).
25' 27'	Clinopyroxènes d'un faciès contaminé de la tonalite, contenant des amphiboles homoaxiales 26' 29'. Ech. BB4 (Boutadiol).
31'	Petit pyroxène inclus dans un faciès de tonalite contaminée, fortement skarnisé.
32' 33'	Grand pyroxène dans le même faciès, couleur légèrement verdâtre. Ech. BB5 (Boutadiol).
41'	Pyroxène d'un faciès contaminé renfermant les amphiboles homoaxiales 42'. Ech. BB4' (Boutadiol).
59' 71' 72'	Pyroxènes d'un faciès contaminé de la tonalite, à grandes amphiboles brunes subautomorphes. Ech. BC4 (Boutadiol).
11" 12"	Petits pyroxènes d'un faciès contaminé du granite monzonitique du contact d'un skarn à scheelite, cristaux à tendance automorphe incorporés dans une matrice plagioclasique. Ech. 78-136 (Lisse d'Embarre).
14" 16"	Pyroxènes associés à du grenat dans le skarn attenant au γ contaminé ci-dessus. Ech. 78-136 (Lisse d'Embarre).

29"
30"

Clinopyroxène dans un faciès de γ monzonitique contaminé au contact d'une dolomie, avec établissement dans celle-ci de zones de diffusion.
Ech. BO_1 SK (Escouloubre).

33"
36"
37"

Pyroxènes en zone dans la partie externe du skarn de diffusion précédemment cité.
Ech. BO_1 SK (Escouloubre).

39"
40"
43"

Pyroxène dans une pyroxénite à veines d'amphiboles et épidote des "endoskarns" de Boutadiol.
Ech. U8 (Boutadiol).

48"

Pyroxène dans une grenato pyroxénite sans scheelite dans une enclave carbonatée impure.
Ech. BX_3 (Pic de Madrès).

90"

Pyroxène d'un faciès de granite contaminé partiellement skarnisé.
Ech. CC1 (Etang de Baxouillade).

Epidotes

2 3 9	Epidotes (clinozoïsites) en inclusions dans des plagios ou en géodes, la 9 en inclusion dans une amphibole. Ech. 78-151 (Lisse d'Embarre).
18 19	Epidotes, dans un skarn à grenat et amphiboles, proche du courant avec le γ (se développant sur du grenat) à allure spongieuse. Ech. U_2.
46	Epidote associée à l'amphibole épitaxique des clinopyroxènes de pegmatites contaminées. Ech. 78-169 (Boutadiol).
111 115 118	Epidotes associées aux amphibolites et grenat de skarns alumineux Ech. 78-168 (Boutadiol)
119	Epidote claire, cornéenne de contact à taches noires, secteur de Soucarat (avec plagio, Qtz, DK, Bi, Mn, Tourm. etc...). Ech. 78-140 b.
1' 2'	Filons d'épidote vert jaune dans un skarn à sulfures (hedenbergite). Ech. BB1 (Boutadiol).
18'	Petite épidote automorphe se développant dans un plagioclase, parallèlement à l'invasion par les amphiboles vert bleu dans une tonalite contaminée. Ech. BB4 (Boutadiol).
35'	Même chose, dans un autre échantillon. Ech. BB5 (Boutadiol).
69' 81' 82'	Epidotes en grands cristaux subautomorphes dans un faciès contaminé partiellement skarnisé. Ech. BC5 (Boutadiol).
42" 46"	Epidote en grands cristaux dans une pyroxénite à amphibole, proche du γ contaminé. Ech. U8 (Boutadiol).
53"	Epidote en petits cristaux dans une grenato-pyroxénite stérile Ech. BX_3 (Pic de Madrès).
ENS 15-3	Epidote ferrifère dans un grenato pyroxénite à scheelite du secteur de la Lisse d'Embarre. 78-148

ENS	16	Epidote dans un skarn rubané à grenat cpx + veines à F.K. Ech. 78-160 (Lisse d'Embarre).
ENS	10	Pistachites de skarn alumineux à grenat épidote hornblende.
ENS	11	Ech. 78-168 (Boutadiol)
ENS	12	

Grenats

20	Grenat d'un skarn alumineux, au contact d'un γ modifié, avec épidote plus ferro hornblende: Ech. U_2 (Boutadiol).
32 34 35	Grossulaires du skarn à gr. cpx de la Lisse d'Embarre avec scheelite.
61 62	Grenat de cornéenne rubanée. Ech. 78-119 (Soucarat).
93 95 96 98 102 106	Grenats associés au Cpx et aux sulfures à Boutadiol 78-170, les plus proches du marbre.
110 117	Grenats de skarns alumineux à épidotes, avec amphiboles. Ech. 78-168 (Boutadiol).
132 133 135	Grenats associés à la magnétite massive de Boutadiol. U_5.
ENS 9	Grenats de skarns alumineux. Ech. 78-168.
ENS 20 ENS 21 ENS 1 ENS 2	Grenat associé à du clinopyroxène, Ech. 78-172 (Boutadiol) Grenat de cornéennes rubanées à wollastonite Ech. 78-121.
ENS 13-5 ENS 13-7 ENS 13-8 ENS 13-10 ENS 14-3 ENS 14-4 ENS 14-5	Grenatopyroxénite à scheelite, Ech. 78-134b (Lisse d'Embarre).
ENS 15-4	Grenatopyroxénite, proche du contact avec le secteur contaminé Ech. 78-148.

85'
87'
88'
89'

Almandins dans une cornéenne pélitique à biotite (quartz, FK, plagio, muscovite, épidote, tourmaline.
Ech. BU_1 (Roc Mary).

13"

Grossulaire dans un skarn à grenat, epx, scheelite proche d'un granite contaminé.
Ech. 78-136 (Lisse d'Embarre).

47"
49"
50"
51"
52"

Grossulaires dans une grenato pyroxénite stérile.
Ech. BX_3 (Pic de Madrès).

91

Grossulaire d'un petit skarn à grenat pyroxène au contact d'un granite contaminé.
Ech. CC_1 (Etang de Baxouillade).

Feldspaths

1 5 6	Plagioclases ± saussuritisés dans un granite modifié à amphiboles et à cavités à épidote zéolites. Ech. 78-151.
10 12	Plagioclases du granite contaminé au contact des skarns alumineux de Boutadiol (10 = centre) (12 = petits plagio géodiques.
38	Microcline dans une pegmatite contaminée. Ech. 78-169.
53 54 59	Plagioclases dans une pegmatite contaminée 79-21 53 : centre, 54 And, 59 : plagio altéré.
66 67 68 83 88 89 90	Plagioclases du granite contaminé de Boutadiol, à hornblende. 66 : centre 67 : milieu 67 périphérie 83 : petit plagio 88 " 89 " 90 " Ech. V_1 Boutadiol.
87	Microcline du γ contaminé. Ech. U_1
124	Plagioclase de cornéenne alumineuse. Secteur de Soucarat. Ech. 78-140.
131	Plagioclase saussuritisé dans un faciès de contact à pyroxène. Ech. 78-135.(Lisse d'Embarre).
138 139 ENS 13 ENS 15	Plagioclases du γ à biotite du secteur de Paillères 138 : frais 139 : altéré. Ech. 78-162. Feldspaths potassique en veinules dans des skarns rubanés de la Lisse d'Embarre. Ech. 78-160 ≃ adulaire.
19' 22' 24'	Plagioclases d'une tonalite contaminée à pyroxène, parcourue par des veines de ferropargasite (22' : centre, 24' : bordure). Ech. BB4 (Boutadiol).
34'	Plagioclase dans un faciès de tonalite contaminé à pyroxène postérieurement skarnisé (développement d'épidote, de ferropargasite, enrichissement en fer du pyroxène).

39	Même chose dans un échantillon analogue. Ech. BB4'(Boutadiol).
45' 48'	Plagioclases de la tonalite non modifiée. Ech. BC1 (Boutadiol).
53' 58'	Plagioclases dans la diorite en enclave dans la tonalite. Ech. BC2 (Boutadiol).
60' 61' 62'	Plagioclases dans une tonalite contaminée partiellement skarnisée. Ech. BC4 (Boutadiol).
2" 3" 9"	Microclines dans un faciès de granite monzonitique contaminé à plagioclase, amphibole, pyroxène, microcline. Ech. 78-136 (Lisse d'Embarre).
10"	Plagioclase, même échantillon.
28"	Plagioclase dans un faciès contaminé de granite monzonitique à plagioclase, amphibole, pyroxène, microcline, quartz. Ech. BO1 SK(Escouloubre).
87" 88" 89"	Plagioclase dans un faciès contaminé de granite en voie de skarnisation. Ech. CC_1 (Etang de Baxouillade).

Biotites

69 71 72 77 81 82	Biotites du faciès de γ modifié à hornblende plagioclase de Boutadiol, inclues généralement dans des amphiboles U1
121	Biotite de cornéenne alumineuse métamorphique. Ech. 78-140b.
136	Biotite du γ de Quérigut, faciès du secteur de Paillères. Ech. 78-162.
9' 13'	Petites biotites brun vert, dans un skarn alumineux de faible épaisseur à pyroxène, épidote, amphibole ; en veines dans le marbre, associé à un petit skarn à hedenbergite et sulfures. Ech. BB2 (Boutadiol).
44' 46' 50'	Grandes biotites, légèrement déformées, de la tonalite non contaminée. Ech. BC_1 (Boutadiol).
52' 57'	Petites biotites en paillettes dans des enclaves dioritiques de la tonalite. Ech. BC_2 (Boutadiol).
75'	Biotites vertes en paillettes dans les enclaves dioritiques partiellement skarnisées (apport de Fe). Ech. BC_5 (Boutadiol).
83' 90' 1" 86'	Biotites en petites paillettes associée au quartz et à la tourmaline au plagioclase, FK, avec quelques épidotes et des grenats en voie de transformation dans une cornéenne pélitique. Petite biotite incluse dans un grenat, même échantillon.
91'	Grandes paillettes de biotite pseudomorphosant le grenat précédent, même échantillon. Ech. BU_1 (Roc Mary).

Sphènes

30	Skarn rubané à grenat, pyroxène, scheelite. Ech. 78-159.
60	Sphène dans une pegmatite contaminée à amphiboles. Ech. 79-21.

76	Sphène dans un faciès contaminé à hornblende du granite de Boutadiol. U_1.
43'	Sphène dans un faciès de bordure à pyroxène de la tonalite. Ech. BB4' (Boutadiol).
23"	Sphène dans une cornéenne à quartz, plagioclase, pyrrhotine, graphite, tourmaline, trémolite. Ech. K_2 (Sud du Pic de Madrès).

Muscovites

122 123 125	Muscovites fines et séricites de cornéenne alumineuse (secondaires, altération de silicates d'alumines).
81" 82"	Agrégat de muscovite en zonation concentrique, autour d'une zone a margarite, altérant elle-même du corindon, dans une cornéenne hyperalumineuse à biotite, feldspath potassique, muscovite, corindon, tourmaline, rutile. Ech. R_1 (Soucarat).
85"	Muscovite en paillettes plus grandes, même échantillon.

Margarites

83" 84"	Zonation concentrique d'altération d'un corindon, voir Ech. R1 Ech. R_1 (Soucarat).

Tourmalines

120	Tourmaline dans une cornéenne alumineuse. Ech. 78-140 (Soucarat).
84	Tourmaline bleue dans une cornéenne pélitique. Ech. BU_1 (Roc Mary).
26"	Tourmaline brun rosâtre clair, dans une cornéenne à trémolite, pyrrhotine, quartz, sphène.

Zéolites

4 141 142 143	Cavités géodiques dans un faciès contaminé du γ avec amphiboles et plagio, affectés par une altération hydrothermale. Ech. 78-151.

Idocrases

64	78-119- grenatites rubanées du Soucarat.
ENS 5	78-121- grenatites rubanées frangées de wollastonite, Soucarat.

Prehnites

65	Veinule sécante, avec Quartz + calcite dans les grenatites rubanées de Paillères Soucarat. Ech. 78-119.
31" 32" 34" 35"	Prehnite se développant à la limite entre un skarn de diffusion magnésien et un faciès de granite contaminé. Elle envahit toute la roche, donnant un aggrégat monominéral.

Ilménites

24 25	Faciès contaminé à hornblende plagioclase. U_2
84 85	" " " " " U_1.
104	Faciès normal du granite, secteur de Paillères. Ech. 78-162.
38" 40'	Ilménites entourées de sphène, faciès de bordure à pyroxène de la tonalite. Ech. BB4' (Boutadiol).

Magnétite

134	Skarn à magnétite de Boutadiol.

réf.	7	8	11	13	14	15	16	17	23	26	27
SiO_2	51,15	51,73	39,47	37,96	37,68	37,64	49,48	50,00	45,35	37,60	50,44
TiO_2	0,09	0,01	0,74	0,58	0,77	0,09	0,00	0,03	0,00	0,40	0,08
Al_2O_3	3,12	1,08	13,76	14,30	14,36	16,18	1,63	1,69	6,66	15,38	1,01
FeO	19,36	23,09	25,06	27,68	28,70	27,45	26,93	26,98	26,92	28,73	25,67
MnO	0,50	0,51	0,89	0,70	0,67	0,80	1,24	1,01	0,91	0,51	0,81
MgO	11,07	7,85	4,14	1,90	1,26	1,38	5,59	5,98	4,50	1,32	6,54
CaO	12,42	12,44	11,77	12,00	11,47	11,65	11,80	12,14	11,63	11,57	11,90
Na_2O	0,22	0,03	1,49	1,37	1,42	1,45	0,28	0,22	0,91	1,48	0,11
K_2O	0,18	0,03	1,73	1,63	1,81	1,41	0,08	0,11	0,50	1,61	0,00
$\sum$	98,14	96,86	99,04	98,17	98,15	98,05	97,02	98,17	97,38	98,61	96,56
Si	7,55	7,96	6,10	6,04	6,01	5,94	7,72	7,71	7,09	5,94	7,85
Al IV	0,45	0,04	1,90	1,96	1,99	2,06	0,28	0,29	0,91	2,06	0,15
Al VI	0,09	0,16	0,60	0,72	0,70	0,94	0,02	0,02	0,32	0,80	0,03
Ti	0,01	0,00	0,09	0,07	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,05	0,01
$(Fe^{II})t$	2,38	2,96	3,23	3,67	3,81	3,61	3,50	3,47	3,51	3,78	3,33
Mn	0,06	0,07	0,12	0,09	0,09	0,11	0,16	0,13	0,12	0,07	0,11
Mg	2,45	1,81	0,96	0,45	0,30	0,33	1,31	1,38	1,06	0,31	1,53
Ca	1,96	2,05	1,95	2,05	1,96	1,97	1,97	2,01	1,95	1,96	1,98
Na	0,06	0,01	0,45	0,42	0,44	0,44	0,08	0,07	0,29	0,45	0,03
K	0,03	0,01	0,34	0,33	0,37	0,28	0,02	0,02	0,10	0,32	0,00
Fe^{III}	0,31	0,24	0,43	0,27	0,38	0,42	0,20	0,17	0,32	0,49	0,10
Fe^{II}	2,07	3,20	2,80	3,40	3,43	3,19	3,30	3,30	3,19	3,29	3,22
$\%H_2O$	2,03	1,95	1,94	1,89	1,88	1,90	1,92	1,95	1,92	1,90	1,93
$\sum'$	100,42	98,51	101,36	100,23	100,34	100,31	99,13	100,25	99,57	100,91	98,58
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,45	0,61	0,74	0,87	0,90	0,89	0,70	0,70	0,75	0,91	0,670

réf.	40	42	44	45	47	48	49	50	51	52	55
SiO_2	48,28	49,38	48,42	51,49	43,03	42,70	42,65	42,03	42,30	42,54	40,32
TiO_2	0,30	0,29	0,56	0,00	1,10	1,23	1,30	0,95	1,21	0,31	1,54
Al_2O_3	4,67	4,84	5,27	2,34	10,80	10,51	10,83	10,79	11,01	12,58	10,01
FeO	19,73	19,89	19,89	19,87	23,18	24,02	23,06	24,95	23,89	23,10	27,72
MnO	0,56	0,74	0,57	0,68	0,68	0,83	0,54	0,71	0,61	0,55	0,67
MgO	10,18	10,28	9,97	10,38	5,02	5,42	5,51	4,89	5,01	4,86	3,03
CaO	11,76	12,12	11,95	12,31	11,75	11,71	11,99	11,45	11,67	11,70	10,85
Na_2O	0,77	1,07	1,29	0,23	1,09	1,16	1,02	1,09	1,08	1,00	1,54
K_2O	0,16	0,13	0,11	0,15	1,59	1,43	1,36	1,35	1,33	1,30	1,47
$\sum$	96,40	98,81	98,09	97,54	98,32	99,03	98,27	98,21	98,11	97,95	97,16
Si	7,28	7,30	7,23	7,70	6,66	6,54	6,58	6,49	6,54	6,54	6,43
Al IV	0,72	0,70	0,77	0,30	1,34	1,46	1,42	1,51	1,46	1,46	1,57
Al VI	0,11	0,14	0,16	0,11	0,63	0,43	0,54	0,45	0,54	0,81	0,31
Ti	0,03	0,03	0,06	0,00	0,13	0,14	0,15	0,11	0,14	0,04	0,18
$(Fe^{II})t$	2,48	2,46	2,48	2,48	2,99	3,07	2,96	3,21	3,08	2,96	3,69
Mn	0,07	0,09	0,07	0,09	0,09	0,11	0,07	0,09	0,08	0,07	0,09
Mg	2,30	2,28	2,23	2,33	1,17	1,25	1,27	1,13	1,16	1,12	0,73
Ca	1,90	1,92	1,91	1,97	1,95	1,92	1,98	1,90	1,93	1,92	1,86
Na	0,22	0,31	0,37	0,07	0,33	0,34	0,30	0,33	0,32	0,30	0,48
K	0,03	0,02	0,02	0,03	0,31	0,28	0,27	0,27	0,26	0,26	0,30
Fe^{III}	0,48	0,32	0,27	0,15	- 0,08	0,27	0,05	0,45	0,19	0,18	0,40
Fe^{II}	2,00	2,13	2,21	2,32	3,07	2,80	2,92	2,76	2,89	2,78	3,29
$\%H_2O$	1,99	2,03	2,01	2,01	1,94	1,96	1,96	1,94	1,94	1,95	1,88
$\sum'$	98,82	101,28	100,28	99,59	100,11	101,20	100,26	100,56	100,21	100,02	99,36
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,511	0,509	0,519	0,506	0,704	0,693	0,698	0,725	0,713	0,713	0,818

réf.	56	57	58	70	73	74	75	78	79	80	107
SiO_2	41,92	40,24	40,50	42,58	43,98	42,80	42,89	42,53	40,60	41,86	39,53
TiO_2	1,15	2,00	2,08	2,00	0,72	0,86	2,01	0,39	1,68	1,94	0,07
Al_2O_3	9,44	10,42	10,51	10,33	10,37	10,23	9,94	11,64	10,32	11,09	12,85
FeO	28,25	27,82	27,14	22,71	23,53	23,00	22,14	22,80	24,39	23,15	31,47
MnO	0,58	0,47	0,63	0,73	0,49	0,56	0,57	0,55	0,54	0,40	0,59
MgO	3,17	2,78	2,70	6,11	6,37	6,54	6,50	5,89	5,60	5,90	0,30
CaO	11,29	10,86	11,19	11,68	11,94	11,42	11,64	12,18	10,71	11,47	11,11
Na_2O	1,37	1,54	1,58	1,13	0,96	1,02	1,23	1,09	1,10	1,12	1,21
K_2O	1,37	1,53	1,53	1,43	1,15	1,07	1,37	1,13	1,37	1,50	1,35
Σ	98,62	97,66	97,85	98,77	99,52	97,51	98,30	98,18	96,32	98,42	98,48
Si	6,59	6,40	6,45	6,52	6,63	6,55	6,58	6,52	6,35	6,41	6,28
Al IV	1,41	1,60	1,55	1,48	1,37	1,45	1,42	1,48	1,65	1,59	1,72
Al VI	0,34	0,35	0,42	0,38	0,47	0,39	0,37	0,62	0,25	0,41	0,68
Ti	0,14	0,24	0,25	0,23	0,08	0,10	0,23	0,04	0,20	0,22	0,01
$(Fe^{II})t$	3,70	3,69	3,60	2,90	2,95	2,93	2,83	2,91	3,18	2,96	4,16
Mn	0,08	0,06	0,08	0,09	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,05	0,08
Mg	0,75	0,66	0,65	1,40	1,44	1,50	1,50	1,35	1,31	1,36	0,07
Ca	1,90	1,85	1,91	1,92	1,93	1,87	1,91	2,00	1,79	1,88	1,89
Na	0,42	0,47	0,49	0,33	0,28	0,30	0,37	0,32	0,33	0,33	0,37
K	0,28	0,31	0,31	0,28	0,22	0,21	0,27	0,22	0,27	0,29	0,27
Fe^{III}	0,30	0,29	0,02	0,02	0,39	0,60	0,13	0,23	0,83	0,34	0,60
Fe^{II}	3,40	3,40	3,59	2,69	2,56	2,33	2,70	2,68	2,35	2,62	3,56
$\%H_2O$	1,91	1,89	1,88	1,96	1,99	1,96	1,96	1,96	1,92	1,96	1,89
Σ'	100,70	99,79	99,76	100,84	101,85	99,98	100,36	100,36	98,93	100,68	100,88
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,817	0,837	0,831	0,661	0,663	0,651	0,643	0,672	0,697	0,677	0,965

AMPHIBOLES

réf.	112	114	116	129	130	224 ENS 78-148	ENS 78-168$_1$	ENS 78-168$_2$			
SiO_2	40,37	38,33	39,33	52,01	52,87	43,70	39,63	39,60			
TiO_2	0,04	0,29	0,45	0,02	0,05	0,64	0,22	0,00			
Al_2O_3	8,77	14,70	14,74	1,74	1,36	8,71	10,88	11,56			
FeO	34,12	29,29	30,45	22,08	21,32	20,34	31,79	30,35			
MnO	0,67	0,48	0,65	0,54	0,50	0,23	0,72	0,77			
MgO	0,34	0,23	0,27	8,34	9,34	8,58	0,16	0,40			
CaO	10,56	11,56	11,08	12,15	12,29	10,94	11,15	11,14			
Na_2O	1,28	1,29	1,42	0,15	0,17	1,66	0,00	0,00			
K_2O	1,44	1,61	1,64	0,09	0,04	0,93	0,95	1,04			
$\sum$	97,65	97,80	100,02	97,13	97,97	96,62	96,32	97,22			
Si	6,54	6,15	6,14	7,91	7,93	6,73	6,45	6,46			
Al IV	1,46	1,85	1,86	0,09	0,07	1,27	1,55	1,54			
Al VI	0,21	0,93	0,85	0,22	0,17	0,31	0,53	0,68			
Ti	0,00	0,03	0,05	0,00	0,01	0,07	0,03	0,00			
$(Fe^{II})t$	4,61	3,92	3,96	2,80	2,66	2,61	4,31	4,12			
Mn	0,09	0,07	0,09	0,07	0,06	0,03	0,10	0,11			
Mg	0,08	0,06	0,06	1,90	2,10	1,98	0,04	0,10			
Ca	1,83	1,99	1,85	1,98	1,97	1,80	1,94	1,95			
Na	0,40	0,40	0,43	0,04	0,05	0,49	0,00	0,00			
K	0,30	0,33	0,33	0,02	0,01	0,18	0,20	0,22			
Fe^{III}	0,87	0,15	0,46	- 0,17	- 0,11	0,53	0,89	0,76			
Fe^{II}	3,74	3,77	3,50	2,97	2,77	2,08	3,42	3,36			
$\%H_2O$	1,85	1,87	1,92	1,97	2,00	1,95	1,84	1,84			
$\sum'$	100,16	99,77	102,35	98,95	99,84	98,14	98,08	97,32			
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,964	0,968	0,964	0,587	0,552	0,565	0,969	0,952			

AMPHIBOLES

réf.	5'	7'	10'	12'	16'	17'	21'	26'	29'	30'	37'
SiO_2	38,97	38,60	40,46	43,37	37,97	37,16	37,12	45,84	47,42	39,18	37,23
TiO_2	0,25	0,29	0,19	0,35	0,00	0,00	0,00	0,33	0,27	0,54	0,00
Al_2O_3	12,87	15,02	13,12	9,49	14,95	17,66	16,59	6,93	5,50	11,73	17,29
FeO	28,14	23,99	24,74	23,40	30,26	28,16	29,76	22,62	22,68	29,57	29,20
MnO	0,35	0,07	0,18	0,20	0,27	0,28	0,23	0,40	0,30	0,39	0,11
MgO	3,15	4,82	5,24	7,23	0,83	0,64	0,55	7,51	7,59	1,82	0,29
CaO	11,09	11,54	11,32	11,62	10,61	11,01	11,04	11,68	11,63	10,87	10,70
Na_2O	1,15	2,07	2,46	1,02	1,49	1,20	1,31	0,92	0,58	1,34	1,14
K_2O	1,79	0,75	1,28	0,90	1,78	1,64	1,73	0,56	0,34	1,72	2,02
$\sum$	97,79	97,16	99,32	98,02	98,16	97,74	98,32	96,77	96,29	97,26	98,05
Si	6,23	6,07	6,25	6,69	6,10	5,92	5,94	7,09	7,33	6,35	5,94
Al IV	1,77	1,93	1,75	1,31	1,90	2,08	2,06	0,91	0,67	1,65	2,06
Al VI	0,69	0,85	0,64	0,42	0,93	1,24	1,07	0,35	0,33	0,59	1,20
Ti	0,03	0,03	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,04	0,03	0,07	0,00
$(Fe^{II})t$	3,77	3,15	3,20	3,02	4,07	3,75	3,98	2,93	2,93	4,02	3,90
Mn	0,05	0,01	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,05	0,01
Mg	0,75	1,13	1,21	1,66	0,20	0,15	0,01	0,07	0,08	0,01	0,00
Ca	1,90	1,94	1,87	1,92	1,83	1,88	1,89	1,94	1,93	1,89	1,83
Na	0,36	0,63	0,74	0,31	0,46	0,37	0,41	0,27	0,17	0,42	0,46
K	0,36	0,15	0,25	0,18	0,36	0,33	0,35	0,11	0,07	0,36	0,18
Fe^{III}											
Fe^{II}											
% H_2O	1,87	1,91	1,94	1,94	1,86	1,88	1,87	1,94	1,94	1,85	1,87
$\sum'$	99,66	99,07	101,26	99,96	100,03	99,63	100,20	98,71	98,23	99,11	99,93
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,84	0,74	0,73	0,65	0,95	0,96	0,97	0,63	0,63	0,90	0,98

réf.	42'	47'	51'	54'	56'	63'	66'	67'	68'	70'	73'
SiO_2	45,10	44,23	44,33	44,49	45,71	41,80	41,48	41,83	40,76	41,63	46,38
TiO_2	0,24	1,37	1,73	1,63	1,04	1,93	0,77	0,17	0,53	1,07	1,07
Al_2O_3	8,32	9,43	9,87	9,47	9,19	10,34	11,34	10,83	12,39	12,71	7,51
FeO	25,80	19,54	17,89	18,08	17,80	23,85	26,38	27,25	27,44	21,53	18,09
MnO	0,33	0,52	0,36	0,31	0,45	0,49	0,31	0,35	0,00	0,47	0,35
MgO	5,81	8,81	9,42	9,56	9,92	5,93	4,05	3,93	2,93	6,29	10,00
CaO	11,19	11,36	11,58	11,42	11,40	11,08	11,15	11,23	10,94	11,05	11,65
Na_2O	1,57	1,02	0,97	0,95	0,87	1,26	0,85	1,12	1,17	1,23	0,68
K_2O	0,91	0,93	1,05	0,96	0,88	1,54	1,21	0,87	1,32	1,59	0,80
$\sum$	99,75	97,70	97,20	97,15	97,26	98,22	97,54	97,59	97,49	97,83	96,54
Si	6,89	6,72	6,71	6,74	6,88	6,49	6,53	6,60	6,45	6,41	7,03
Al IV	1,11	1,28	1,29	1,26	1,12	1,51	1,47	1,40	1,55	1,59	0,97
Al VI	0,39	0,41	0,47	0,43	0,51	0,38	0,63	0,61	0,76	0,72	0,37
Ti	0,03	0,16	0,20	0,19	0,12	0,23	0,09	0,02	0,06	0,09	0,12
$(Fe^{II})t$	3,30	2,48	2,26	2,29	2,24	3,10	3,47	3,60	3,63	2,77	2,29
Mn	0,04	0,07	0,05	0,04	0,06	0,06	0,04	0,05	0,00	0,06	0,04
Mg	1,32	1,99	2,12	2,16	2,22	1,37	0,95	0,92	0,69	1,44	2,26
Ca	1,83	1,84	1,88	1,85	1,84	1,84	1,88	1,90	1,86	1,82	1,89
Na	0,46	0,30	0,28	0,28	0,25	0,38	0,26	0,34	0,36	0,37	0,20
K	0,18	0,18	0,20	0,19	0,17	0,30	0,24	0,18	0,27	0,31	0,15
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	1,96	1,97	1,98	1,98	1,99	1,93	1,90	1,90	1,89	1,95	1,98
$\sum'$	101,71	99,67	99,19	99,13	99,25	100,15	99,44	99,49	99,39	99,78	98,52
$\frac{Fe}{Fe + Mg + Mn}$	0,72	0,56	0,52	0,52	0,51	0,70	0,79	0,80	0,84	0,66	0,51

réf.	74'	78'	79'	80'	4"	5"	6"	7"	8"	2I"	22"
SiO_2	36,69	44,I0	48,64	44,38	46,73	48,02	43,79	46,8I	44,56	52,87	54,28
TiO_2	0,06	0,I2	0,29	I,85	0,07	0,II	I,65	0,04	I,65	0,22	0,00
Al_2O_3	I6,64	I0,60	5,78	9,59	7,48	5,68	8,92	7,0I	8,II	4,05	2,69
FeO	24,05	22,36	I8,54	I9,I0	2I,99	22,07	22,65	24,02	22,43	2,50	2,97
MnO	0,39	0,44	0,53	0,37	0,54	0,36	0,29	0,23	0,24	0,6I	0,49
MgO	3,78	6,I8	I0,86	9,02	8,09	8,56	7,68	6,53	7,87	20,78	2I,63
CaO	I0,95	I0,60	II,55	II,55	II,92	II,66	I0,95	II,7I	I0,95	I2,93	I2,95
Na_2O	I,I8	0,86	0,72	0,82	0,I4	0,5I	I,68	0,65	I,29	0,59	0,95
K_2O	I,28	0,80	0,48	I,07	0,28	0,4I	I,02	0,47	0,9I	0,32	0,55
Σ	98,03	96,5I	97,38	98,27	97,24	97,37	98,63	97,49	98,43	95,65	96,48
Si	6.I4	6.83	7.29	6.68	7.I3	7.3I	6.69	7.20	6.80	7.49	7.63
Al IV	I.86	I.I7	0.7I	I.22	0.87	0.69	I.3I	0.80	I.20	0.5I	0.37
Al VI	I.I7	0.76	0.3I	0.48	0.47	0.33	0.30	0.47	0.46	0.I7	0.08
Ti	0.0I	0.0I	0.03	0.2I	0.0I	0.0I	0.I9	0.00	0.I9	0.02	0.00
$(Fe^{II})t$	3.II	2.89	2.32	2.4I	2.8I	2.8I	2.90	3.09	2.86	0.30	0.35
Mn	0.05	0.06	0.07	0.05	0.07	0.05	0.04	0.03	0.03	0.07	0.06
Mg	0.87	I.42	2.43	2.03	I.84	I.94	I.75	I.50	I.79	4.39	4.53
Ca	I.82	I.83	I.85	I.86	I.95	I.90	I.79	I.92	I.79	I.96	I.94
Na	0.35	0.26	0.2I	0.24	0.04	0.I5	0.50	0.I9	0.38	0.I6	0.26
K	0.25	0.I6	0.09	0.20	0.05	0.08	0.20	0.09	0.I8	0.06	0.I0
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	I.94	I.94	2.00	I.99	I.96	I.97	I.96	I.95	I.96	2.II	2.I3
Σ'	99.97	98.45	99.38	I00.26	99.20	99.34	I00.59	99.42	I00.39	97.76	98.6I
$\frac{Fe}{Fe+Mg+Mn}$	0.78	0.67	0.50	0.55	0.6I	0.60	0.63	0.68	0.62	0.08	0.08

réf.	24"	38"	44"	86"							
SiO_2	53.35	39.07	39.09	48.87							
TiO_2	0.03	0.33	0.31	0.18							
Al_2O_3	3.64	12.08	12.19	5.49							
FeO	2.18	30.92	31.83	17.46							
MnO	0.63	0.57	0.74	0.30							
MgO	21.29	0.70	0.72	10.78							
CaO	13.05	10.92	11.28	11.80							
Na_2O	0.46	1.15	1.11	0.62							
K_2O	0.33	1.27	1.17	0.33							
Σ	95.01	97.01	98 44	95.84							
Si	7.58	6.37	6.31	7.39							
Al IV	0.42	1.63	1.69	0.61							
Al VI	0.19	0.69	0.63	0.37							
Ti	0.00	0.04	0.04	0.02							
$(Fe^{II})t$	0.26	4.22	4.30	2.21							
Mn	0.08	0.08	0.10	0.04							
Mg	4.51	0.17	0.17	2.43							
Ca	1.98	1.90	1.95	1.91							
Na	0.13	0.36	0.35	0.18							
K	0.06	0.26	0.24	0.06							
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	2.11	1.84	1.85	1.98							
Σ'	97.12	98.85	100.29	97.82							

$$\frac{Fe}{Fe+Mg+Mn} \quad 0.08 \quad 0.96 \quad 0.96 \quad 0.48$$

réf.	28p	29	3I	33	37	39	4I	43	63	9I	92
SiO_2	5I.53	5I.60	5I.I9	5I.73	52.02	52.44	52.08	52.44	5I.82	49.55	50.00
TiO_2	0.07	0.05	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.07
Al_2O_3	0.38	0.66	0.54	0.34	0.38	0.06	0.I0	0.06	0.64	I.02	0.98
FeO	I2.57	8.49	II.75	I2.I8	II.63	I3.36	I4.34	I3.44	II.87	2I.88	2I.30
MnO	0.33	0.I7	0.32	0.4I	0.20	0.70	0.7I	0.93	0.22	I.25	I.I6
MgO	I0.3I	I2.7I	I0.64	I0.39	II.08	9.5I	9.7I	9.70	I0.58	3.98	3.88
CaO	24.87	25.83	25.20	24.36	24.47	23.99	23.69	24.03	24.70	22.44	22.65
Na_2O	0.04	0.06	0.03	0.03	0.07	0.I2	0.06	0.06	0.06	0.43	0.39
K_2O	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.00
Σ	I00.II	99.58	99.80	99.45	99.9I	I00.I8	I00.70	I00.75	99.89	I00.56	I00.50
Si	I.97	I.95	I.96	I.99	I.98	2.0I	I.99	2.00	I.98	I.97	I.98
Al {IV / VI}	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.05
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(Fe^{II})t$	0.40	0.27	0.38	0.39	0.37	0.43	0.46	0.43	0.38	0.73	0.7I
Mn	0.0I	0.0I	0.0I	0.0I	0.0I	0.02	0.02	0.03	0.0I	0.04	0.04
Mg	0.59	0.72	0.6I	0.59	0.63	0.54	0.55	0.55	0.60	0.24	0.23
Ca	I.02	I.04	I.03	I.00	0.99	0.98	0.97	0.98	I.0I	0.96	0.96
Na	0.00	0.00	0.00	0.0I	0.0I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
Σ'											

réf.	94	97	99	I0I	I03	I05	I27	I28	ENS I2.I	ENS I2.2	ENS I2.3
SiO_2	49.86	49.2I	50.II	49.95	49.09	48.93	5I.45	52.09	49.88	5I.0I	49.98
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.65	0.I6	0.26	0.67	0.02	0.00	0.3I	0.27	0.00	0.00	0.00
FeO	2I.68	23.57	20.52	23.94	24.43	23.58	I8.28	I4.96	20.96	I4.23	I8.86
MnO	I.25	I.I5	0.90	I.02	I.07	0.93	0.69	0.54	0.84	0.54	0.74
MgO	3.93	2.72	4.53	2.83	I.68	2.46	6.I0	9.4I	4.88	8.I8	5.04
CaO	22.88	22 9I	23.3I	22.49	22.64	22.59	23.I6	22.58	22.29	22.76	22.28
Na_2O	0.36	0.I4	0.I3	0.30	0.00	0.03	0.0I	0.27	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Σ	I00.62	99.90	99.73	I0I.2	98.93	98.57	99.98	I00.I	98.95	96.72	96.90
Si	I.98	I.99	2.00	I.99	2.0I	2.0I	2.0I	2.00	2.00	2.02	2.03
Al $\{^{IV}_{VI}$	0.03	0.0I	0.0I	0.03	0.00	0.00	0.0I	0.0I	0.00	0.00	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(Fe^{II})t$	0.72	0.80	0.68	0.80	0.84	0.8I	0.60	0.48	0.7I	0.48	0.65
Mn	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03
Mg	0.23	0.I6	0.27	0.I7	0.I0	0.I5	0.36	0.54	0.29	0.48	0.30
Ca	0.98	0.99	0.99	0.96	0.99	0.99	0.97	0.93	0.96	0.97	0.97
Na	0.03	0.0I	0.0I	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
Σ'											

réf.	ENS I2.4	ENS I2.5	ENS I3.I	ENS I3.2	ENS I3.3	ENS I3.6	ENS I3.9	ENS I3.II	ENS I4.I	ENS I4.2	ENS I4.6
SiO_2	49.24	48.05	47.86	49.33	48.06	48.35	48.I8	49.66	50.83	50.83	50.II
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al_2O_3	0.00	0.00	0.27	0.00	0.00	0.40	0.29	0.79	0.23	0.00	0.42
FeO	I8.3I	2I.06	23.50	I7.56	22.49	20.3I	I6.33	I8.37	20.80	2I.92	20.69
MnO	0.75	0.80	0.7I	0.4I	0.80	0.58	0.38	0.58	0.46	0.55	0.46
MgO	3.88	4.00	2.08	6.97	3.23	4.69	5.62	5.55	6.37	5.I9	7.02
CaO	22.07	2I.48	2I.37	22.I6	2I.9I	2I.55	2I 49	22.7I	22.93	22.76	2I.80
Na_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.34
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
$\sum$	94.25	95.39	95.79	96.43	96.49	95.88	92.30	97.66	I0I.67	I0I.5I	I00.9I
Si	2.05	2.00	2.0I	2.00	2.00	2.00	2.03	2.00	I.98	I.99	I.96
Al $\{^{IV}_{VI}$	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.02	0.0I	0.04	0.0I	0.00	0.02
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(Fe^{II})t$	0.65	0.75	0.84	0.60	0.79	0.7I	0.58	0.62	0.69	0.73	0.69
Mn	0.03	0.03	0.03	0.0I	0.03	0.02	0.0I	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg	0.24	0.25	0.I3	0.42	0.20	0.29	0.35	0.33	0.37	0.30	0.4I
Ca	0.99	0.96	0.96	0.96	0.98	0.95	0.97	0.98	0.96	0.96	0.92
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
$\sum'$											

réf.	ENS I5.I	ENS I5.2	ENS I5.9	ENS 3	ENS 6	ENS I4	ENS I9	ENS 4	ENS	ENS	ENS
SiO_2	49.72	48.70	50.06	52.28	52.88	5I.60	50.86	5I.62			
TiO_2	0.00	0.00	0.2I	0.22	0.20	0.00	0.20	0.00			
Al_2O_3	0.II	0.43	0.58	I.02	0.55	0.00	0.00	0.03			
FeO	I7.80	I7.96	I3.54	II.2I	II.36	I3.72	I8.7I	0.30			
MnO	I.04	0.53	0.30	0.00	0.58	0.00	I.00	0.09			
MgO	5.00	4.33	5.90	II.27	9.60	9.I3	5.35	0.00			
CaO	22.09	2I.70	22.67	24.37	24.I6	23.58	23.5I	46.0I			
Na_2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
K_2O	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.00	0.00	0.05			
Σ	95.76	93.65	93.26	99.59	99.38	98.02	99.63	98.I0			
Si	2.03	2.04	2.05	I.98	2.0I	2.0I	2.0I	2.02			
Al $\{^{IV}_{VI}$	0.0I	0.02	0.03	0.05	0.03	0.00	0.00	0.00			
Ti	0.00	0.00	0.0I	0.03	0.0I	0.00	0.0I	0.00			
$(Fe^{II})t$	0.62	0.64	0.47	0.33	0.37	0.45	0.63	0.0I			
Mn	0.04	0.02	0.0I	0.00	0.02	0.00	0.04	0.00			
Mg	0.3I	0.27	0.36	0.64	0.54	0.53	0.32	0.00			
Ca	0.97	0.97	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	I.93			
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
Σ'											

réf.	3'	4'	6'	8'	II'	25'	27'	3I'	32'	33'	4I'
SiO_2	48.72	48.80	49.99	50.58	5I.22	50.65	49.62	48.I8	47.I2	47.87	49.9I
TiO_2	0.02	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.0I	0.0I	0.2I	0.00	0.03
Al_2O_3	0.I6	0.25	0.34	0.83	0.27	0.24	0.33	0.48	0.57	0.62	0.I6
FeO	25.02	25.40	I6.98	I2.77	I4.06	I6.06	I8.72	23.86	28.84	28.38	20.35
MnO	0.60	0.60	0.46	0.3I	0.I9	0.76	0.5I	0.79	0.55	0.42	0.46
MgO	2.77	2.79	7.63	I0.39	9.87	8.22	6.23	3.I2	0.32	0.20	5.22
CaO	2I.69	2I.85	22.84	23.77	23.6I	22.49	2I.86	2I.74	2I.26	20.77	22.07
Na_2O	0.52	0.57	0.I8	0.05	0.I0	0.I2	0.20	0.00	0.26	0.22	0.I2
K_2O	0.I2	0.2I	0.00	0.00	0.II	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
Σ	99.64	I00.50	98.42	98.69	I00.25	98.53	97.48	98.I9	99.42	98.48	98.33
Si	I.99	I.98	I.98	I.96	I.97	2.00	2.00	I.98	I.96	2.00	2.0I
Al $\{$ IV / VI	0.0I	0.0I	0.02	0.04	0.0I	0.0I	0.02	0.02	0.03	0.03	0.0I
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$(Fe^{II})t$	0.85	8.86	0.56	0.4I	0.45	0.53	0.63	0.82	I.00	0.99	0.68
Mn	0.02	0.02	0.02	0.0I	0.0I	0.03	0.02	0.03	0.02	0.0I	0.02
Mg	0.I7	0.I7	0.45	0.60	0.57	0.48	0.37	0.I9	0.02	0.0I	0.3I
Ca	0.95	0.95	0.97	0.99	0.97	0.95	0.94	0.96	0.95	0.93	0.95
Na	0.04	0.04	0.0I	0.00	0.0I	0.0I	0.02	0.00	0.02	0.02	0.0I
K	0.0I	0.0I	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
Σ'											

réf.	59'	7I'	72"	II"	I2"	I4"	I6"	29"	30"	33"	36"
SiO_2	50.54	50.33	50.67	5I.58	50.66	50.83	50.27	49.70	50.27	52.0I	52.52
TiO_2	0.00	0.I5	0.02	0.45	0.I0	0.27	0.08	0.I5	0.09	0.20	0.0I
Al_2O_3	0.06	0.72	0.52	0.00	0.64	0.67	0.I6	0.72	0.48	0.49	0.63
FeO	I7.62	I4.89	I4.87	I3.98	I6.65	I4.3I	I7.06	I7.77	I6.35	5.67	5.05
MnO	0.72	0.76	0.85	0.38	0.60	0.30	0.39	0.49	0.47	0.00	0.02
MgO	6.94	8.68	8.84	9.36	9.I0	9.I6	7.38	8.02	8.95	I3.94	I4.30
CaO	22.70	22.47	22.8I	23.37	2I.32	23.54	23.I6	20.97	2I.60	24.95	24.73
Na_2O	0.09	0.I6	0.23	0.07	0.38	0.03	0.03	0.22	0.22	0.0I	0.00
K_2O	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.I0	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.00	0.00
$\sum$	98.75	98.22	98.2I	I00.I8	99.74	99.42	98.55	97.97	98.43	97.83	97.43
Si	2.00	I.98	I.98	I.98	I.97	I.97	I.99	I.97	I.98	I.97	I.99
Al $\{$ IV	0.00	0.03	0.02	0.00	0.03	0.03	0.0I	0.03	0.02	0.02	0.03
Al $\{$ VI											
Ti	0.00	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.00	0.0I	0.00
$(Fe^{II})t$	0.58	0.49	0.49	0.45	0.54	0.46	0.57	0.59	0.54	0.I8	0.I6
Mn	0.02	0.03	0.03	0.0I	0.02	0.0I	0.0I	0.02	0.02	0.00	0.00
Mg	0.4I	0.5I	0.52	0.54	0.53	0.53	0.44	0.47	0.53	0.79	0.8I
Ca	0.96	0.95	0.96	0.96	0.90	0.98	0.98	0.89	0.9I	I.0I	I.00
Na	0.0I	0.0I	0.02	0.00	0.03	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
$\sum'$											

réf.	37"	39"	40"	43"	48"	90"					
SiO_2	52.75	47.16	48.25	47.77	52.01	51.32					
TiO_2	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07					
Al_2O_3	0.49	0.46	0.08	0.27	0.07	0.39					
FeO	5.45	26.22	26.75	26.55	9.73	13.32					
MnO	0.11	1.18	1.27	0.44	0.07	0.23					
MgO	14.52	1.17	1.16	0.87	12.09	9.67					
CaO	24.82	21.85	21.95	22.55	23.85	23.19					
Na_2O	0.05	0.00	0.07	0.08	0.13	0.68					
K_2O	0.00	0.00	0.07	0.01	0.00	0.24					
Σ	98.23	98.04	99.60	98.55	97.94	99.14					
Si	1.99	1.98	1.99	1.99	2.00	1.99					
Al $\{^{IV}_{VI}$	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.02					
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
$(Fe^{II})t$	0.16	0.92	0.92	0.92	0.31	0.43					
Mn	0.00	0.04	0.04	0.02	0.00	0.01					
Mg	0.81	0.07	0.07	0.05	0.69	0.56					
Ca	1.00	0.98	0.97	1.01	0.98	0.96					
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01					
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
Σ'											

réf.	2	3	9	I8	I9	46	III	II5	II8	II9	ENS I5.3
SiO_2	38.49	38.69	38.63	38.92	38.72	39.09	38.55	37.7I	38.08	39.4I	37.88
TiO_2	0.00	0.0I	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.I2	0.I2	0.60
Al_2O_3	27.3I	27.64	28.09	29.94	30.09	28.II	23.59	24.56	25.73	29.86	26.75
FeO	7.46	7.25	6.94	4.80	4.89	6.43	II.96	I0.55	8.7I	3.76	II.I3
MnO	0.06	0.I3	0.04	0.I2	0.02	0.37	0.00	0.00	0.04	0.07	0.I4
MgO	0.00	0.05	0.07	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00	0.05	0.04	0.60
CaO	24.23	24.I3	24.48	24.7I	24.72	23.87	22.70	22.67	23.22	24.30	22.68
Na_2O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K_2O	0.0I	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
$\sum$	97.70	97.9I	98.33	98.5I	98.47	97.98	96.94	95.62	96.28	97.6I	99.3I
Si	2.99	3.00	2.97	2.97	2.96	3.02	3.06	3.02	3.03	3.03	3.03
Al IV	2.50	2.52	2.54	2.69	2.70	2.56	2.2I	2.33	2.4I	2.70	2.4I
Ti	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0I	0.0I	0.03
$(Fe^{II})t$	0.48	0.47	0.44	0.3I	0.3I	0.4I	0.79	0.70	0.58	0.24	0.7I
Mn	0.0I	0.0I	0.00	0.0I	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0I
Mg	0.00	0.0I	0.0I	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.00	0.0I	0.00	0.07
Ca	2.02	2.00	2.02	2.02	2.02	I.98	I.93	I.95	I.98	2.00	I.86
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0I
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	I.93	I.94	I.95	I.96	I.96	I.94	I.89	I.87	I.89	I.96	I.95
$\sum'$	I00.52	I00.68	I0I.36	I0I.09	I0I.I0	I00.55	99.83	I00.0I	98.73	99.88	I03.04

	ENS	ENS	ENS	ENS							
réf.	16	10	11	12	1'	2'	18'	35'	69'	81'	82'
SiO_2	37,65	38,10	37,89	36,79	36,59	37,63	37,36	37,56	37,99	37,65	37,80
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,43	0,09	0,00	0,17	0,01	0,03	0,23
Al_2O_3	23,13	24,01	23,25	24,28	27,17	26,77	25,69	26,92	25,94	26,54	26,61
FeO	13,95	11,21	11,04	12,12	8,27	7,82	10,16	8,16	10,08	9,42	8,92
MnO	0,00	0,12	0,14	0,20	0,04	0,08	0,02	0,06	0,17	0,16	0,49
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,13	0,00	0,02	0,00	0,17	0,04
CaO	21,61	23,55	23,08	22,69	23,20	22,95	22,30	22,42	22,52	22,84	22,11
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sum$	97,40	97,04	95,40	96,28	95,71	95,47	95,53	95,31	96,71	96,81	96,22
Si	2,99	3,02	3,05	2,95	2,90	2,99	2,99	2,99	3,00	2,96	2,98
Al IV	2,16	2,24	2,20	2,29	2,53	2,50	2,42	2,52	2,41	2,46	2,47
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
$(Fe^{II})t$	0,92	0,74	0,74	0,81	0,55	0,52	0,68	0,54	0,66	0,62	0,59
Mn	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Ca	1,92	2,00	1,99	1,95	1,97	1,96	1,91	1,91	1,91	1,93	1,87
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{III}	0,86	0,73	0,69	0,82	0,60	0,50	0,60	0,46	0,58	0,61	0,50
Fe^{II}	0,07	0,01	0,05	- 0,01	- 0,04	0,02	0,08	0,08	0,68	0,01	0,08
% H_2O	1,89	1,89	1,87	1,89	1,89	1,88	1,89	1,90	1,91	1,91	1,90
$\sum'$	100,67	100,11	98,40	99,32	98,09	97,34	97,40	97,54	98,62	98,72	98,50

EPIDOTES

réf.	42"	46"	53"								
SiO_2	37,13	37,34	36,54								
TiO_2	0,08	0,06	0,02								
Al_2O_3	24,85	24,62	29,15								
FeO	10,89	11,44	5,74								
MnO	0,00	0,26	0,07								
MgO	0,00	0,00	0,02								
CaO	22,39	22,89	23,42								
Na_2O	0,01	0,02	0,00								
K_2O	0,00	0,00	0,01								
$\sum$	95,35	96,64	97,07								
Si	2,99	2,97	3,00								
Al $\{^{IV}_{VI}$	2,35	2,30	2,61								
Ti	0,00	0,00	0,00								
$(Fe^{II})t$	0,73	0,76	0,37								
Mn	0,00	0,02	0,00								
Mg	0,00	0,00	0,00								
Ca	1,93	1,95	1,95								
Na	0,00	0,00	0,00								
K	0,00	0,00	0,00								
Fe^{III}	0,67	0,76	0,33								
Fe^{II}	0,06	0,00	0,04								
$\%H_2O$	1,86	1,88	1,92								
$\sum'$	97,21	98,52	98,99								

GRENATS

réf.	20	22	32	34	35	61	62	93	95	96	98
SiO_2	38,65	38,39	38,91	39,18	39,07	39,16	38,84	36,37	32,29	36,17	36,26
TiO_2	0,08	0,05	0,39	0,21	0,30	0,56	0,44	0,00	0,11	0,11	0,00
Al_2O_3	21,34	21,52	19,33	19,97	20,17	19,56	19,86	0,91	2,68	2,54	0,54
FeO	16,28	17,30	6,10	4,98	4,86	4,93	4,99	26,37	24,96	25,01	28,32
MnO	2,57	3,46	0,14	0,34	0,24	0,30	0,15	0,13	0,03	0,03	0,11
MgO	0,32	0,45	0,17	0,16	0,18	0,33	0,31	0,03	0,04	0,05	0,06
CaO	21,35	20,54	35,23	35,67	36,10	34,95	35,49	32,83	33,34	33,69	33,12
Na_2O	0,01	0,00	0,04	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,05	0,03
K_2O	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00
$\sum$	100,61	101,75	100,32	100,66	100,93	99,96	100,11	96,66	97,47	97,64	98,43
	0,01 Cr			0,14 Cr		0,19 Cr					
Si	6,01	5,92	5,92	5,93	5,88	5,97	5,90	6,14	6,04	6,01	6,03
Al IV	3,90	3,90	3,46	3,56	3,57	3,51	3,55	0,18	0,52	0,50	0,11
Ti	0,01	0,01	0,04	0,02	0,03	0,06	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00
$(Fe^{II})t$	2,11	2,22	0,77	0,63	0,61	0,63	0,63	3,71	3,46	3,46	3,93
Mn	0,34	0,45	0,02	0,04	0,03	0,04	0,02	0,02	0,00	0,00	0,02
Mg	0,07	0,10	0,04	0,04	0,04	0,08	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01
Ca	3,56	3,39	5,74	5,78	5,83	5,71	5,78	5,94	5,95	6,00	5,90
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{III}	0,06	0,25	0,61	0,54	0,59	0,42	0,55	3,54	3,37	3,45	3,83
Fe^{II}	2,05	1,98	0,16	0,09	- 0,02	0,21	0,08	0,18	0,09	0,01	0,10
$\%H_2O$											
$\sum'$	100,64	101,92	100,80	100,98	101,44	100,15	100,56	99,43	100,15	100,37	101,48
	0,14	0,23									

réf.	102	106	110	117	132	133	135	135	ENS 9 172	ENS 20 172	ENS 1 121
SiO_2	36,22	35,74	38,76	38,15	37,19	36,73	37,34	37,94	35,98	37,91	38,17
TiO_2	0,00	0,00	0,02	0,05	0,75	0,01	0,15	0,19	0,53	0,56	0,68
Al_2O_3	0,93	0,92	19,84	20,24	6,90	6,96	7,69	19,16	16,52	16,87	19,92
FeO	27,21	26,96	16,39	19,12	18,44	20,83	18,57	18,23	9,02	11,61	3,63
MnO	0,05	0,02	1,93	2,29	0,44	0,41	0,40	2,01	0,65	1,08	0,00
MgO	0,03	0,05	0,01	0,01	0,35	0,18	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00
CaO	33,08	33,09	23,25	20,25	33,65	32,69	33,25	22,97	31,62	32,17	33,51
Na_2O	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sum$	97,66	96,78	100,71	99,91	97,75	97,80	97,60	100,48	94,318	100,20	95,91
	0,11 Cr		0,16 Cr				0,07 Cr				
Si	6,07	6,03	6,04	6,01	6,06	6,00	6,09	5,94	5,89	5,88	6,04
Al IV	0,18	0,18	3,64	3,75	1,32	1,34	1,48	3,53	3,18	3,08	3,71
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,07	0,07	0,08
$(Fe^{II})t$	3,80	3,79	2,13	2,51	2,50	2,84	2,52	2,38	1,23	1,50	0,48
Mn	0,01	0,00	0,25	0,30	0,06	0,06	0,06	0,27	0,09	0,14	0,00
Mg	0,01	0,01	0,00	0,09	0,04	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	5,94	5,98	3,95	3,42	5,88	5,72	5,81	3,86	5,54	5,34	5,69
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{III}	3,68	3,76	0,28	0,22	2,37	2,66	2,31	0,54	0,91	1,04	0,04
Fe^{II}	0,12	0,03	1,84	2,29	0,13	0,18	0,22	1,84	0,32	0,46	0,44
$\%H_2O$											
$\sum'$	100,45	99,75	100,80	100,30	99,66	99,98	99,38	100,96	95,06	101,10	95,94

!!!

GRENATS

	ENS	ENS	ENS	ENS	ENS	ENS	ENS	ENS	ENS		
réf.	2	13-5	13-7	13-8	13-10	14-3	14-4	14-5	15-4	85'	87'
SiO_2	37,57	37,92	38,24	39,20	37,92	39,52	40,08	38,83	38,85	37,51	37,37
TiO_2	0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,60	0,42	0,65	0,42	0,04	0,00
Al_2O_3	19,89	17,92	18,62	18,58	16,75	17,83	19,03	18,77	20,32	22,06	21,97
FeO	3,54	9,26	6,88	9,01	5,62	9,20	7,26	6,99	6,31	35,97	35,81
MnO	0,00	0,50	0,11	0,18	0,21	0,57	0,29	0,28	0,13	1,42	1,46
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,69	2,62
CaO	33,94	31,66	32,90	33,22	33,09	32,11	32,43	31,93	34,5	2,75	2,66
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$\sum$	95,77	97,26	96,75	100,19	93,59	99,83	99,51	97,44	100,53	102,47	101,90
Si	5,96	6,00	6,09	6,01	6,19	6,11	6,18	6,11	5,90	5,91	5,92
Al IV	3,71	3,34	3,36	3,35	3,22	3,24	3,45	3,48	3,63	4,10	4,10
Al VI											
Ti	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,05	0,08	0,05	0,00	0,00
$(Fe^{II})t$	0,47	1,22	0,91	1,15	0,77	1,19	0,93	0,92	0,80	4,74	4,74
Mn	0,00	0,07	0,01	0,02	0,03	0,07	0,04	0,04	0,02	0,19	0,20
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,63	0,62
Ca	5,77	5,37	5,62	5,46	5,79	5,32	5,35	5,38	5,61	0,46	0,45
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe^{III}	0,18	0,66	0,45	0,62	0,39	0,40	0,10	0,16	0,48	-	-
Fe^{II}	0,29	0,57	0,46	0,53	0,37	0,79	0,83	0,77	0,32	-	-
$\%H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sum'$	95,92	97,81	96,43	100,73	93,91	100,17	99,60	97,58	100,95	-	-

GRENATS

réf.	88'	89'	13"	47"	49"	50"	51"	52"	91"		
SiO_2	37,39	37,15	38,28	38,16	38,60	38,93	38,97	38,77	38,61		
TiO_2	0,03	0,13	0,39	0,54	0,37	0,34	0,26	0,39	0,36		
Al_2O_3	22,13	21,87	19,60	18,61	18,31	19,73	19,66	19,84	20,75		
FeO	34,91	36,00	5,98	6,52	7,36	5,11	5,28	4,36	3,89		
MnO	2,85	2,41	0,37	0,21	0,00	0,00	1,29	0,48	0,09		
MgO	2,58	2,16	0,14	0,10	0,00	0,00	0,00	0,02	0,15		
CaO	2,15	2,00	34,18	33,52	32,67	34,29	33,85	34,49	34,47		
Na_2O	0,00	0,00	0,00	0,05	0,26	0,80	0,59	0,02	0,00		
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,31	0,27	0,00	0,00		
$\sum$	102,04	101,85	98,93	97,83	97,79	99,70	100,29	98,60	98,32		
Si	5,91	5,91	5,90	5,98	6,08	6,02	5,99	6,00	5,95		
Al $\{^{IV}_{VI}$	4,13	4,10	3,56	3,43	3,39	3,59	3,56	3,61	3,76		
Ti	0,00	0,02	0,05	0,06	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04		
$(Fe^{II})t$	4,62	4,79	0,77	0,85	0,97	0,66	0,68	0,56	0,50		
Mn	0,38	0,33	0,05	0,03	0,00	0,00	0,17	0,06	0,01		
Mg	0,61	0,51	0,03	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03		
Ca	0,36	0,34	5,65	5,63	5,51	5,69	5,58	5,72	5,69		
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
Fe^{III}	0,00	0,00	0,55	0,49	0,36	0,28	0,40	0,30	0,25		
Fe^{II}	0,00	0,00	0,22	0,36	0,61	0,38	0,28	0,26	0,25		
$\%H_2O$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		
$\sum'$	0,00	0,00	99,41	98,12	98,00	99,85	100,52	98,63	98,53		

FELDSPATHS

réf.	1	5	6	10	12	38	53	54	59	66	67
SiO_2	67,03	68,16	68,05	54,57	65,76	65,37	59,99	61,58	68,50	59,82	57,66
TiO_2	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
Al_2O_3	19,31	19,71	19,89	28,59	21,23	18,32	24,51	23,68	20,50	25,74	26,90
FeO	0,01	0,00	0,00	0,01	0,07	0,00	0,06	0,10	0,02	0,03	0,00
MnO	0,00	0,03	0,11	0,00	0,12	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,03
MgO	0,00	0,00	0,04	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,00	0,05	0,00
CaO	0,32	0,10	0,38	11,05	2,18	0,00	6,36	5,13	0,55	7,29	8,46
Na_2O	11,32	11,44	10,67	5,50	10,37	0,79	7,84	8,58	11,02	7,43	6,71
K_2O	6,06	0,05	0,21	0,03	0,07	16,09	0,15	0,14	0,04	0,16	0,12
$\sum$	98,04	99,62	99,37	99,75	99,87	98,79	98,92	99,36	100,64	100,54	99,91
		0,10 Cr			0,07 Cr			0,08 Cr			
Si	2,99	2,99	2,99	2,47	2,89	2,98	2,70	2,75	2,97	2,65	2,58
Al IV/VI	1,01	1,02	1,03	1,52	1,10	1,01	1,30	1,25	1,05	1,35	1,42
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$(Fe^{II})t$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,02	0,00	0,02	0,54	0,10	0,00	0,31	0,25	0,03	0,35	0,41
Na	0,98	0,97	0,91	0,48	0,89	0,07	0,68	0,74	0,93	0,64	0,58
K	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,96	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01
Fe^{III}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe^{II}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\%H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sum'$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FELDSPATHS

ENS

réf.	68	83	87	88	89	90	124	131	138	139	13
SiO_2	60,41	60,34	64,49	57,74	58,01	59,00	60,51	67,51	57,59	64,41	65,30
TiO_2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,02	0,00
Al_2O_3	24,86	25,05	18,57	26,64	26,52	25,77	24,36	20,36	26,10	22,37	17,91
FeO	0,00	0,01	0,00	0,05	0,04	0,00	0,24	0,00	0,14	0,09	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
MgO	0,01	0,01	0,01	0,06	0,02	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00
CaO	6,58	6,56	0,00	8,43	7,85	7,09	5,33	1,17	7,26	3,74	0,05
Na_2O	7,74	7,83	0,73	6,55	7,08	7,26	7,99	11,25	6,02	9,52	0,00
K_2O	0,07	0,13	15,54	0,06	0,12	0,09	0,15	0,09	0,35	0,15	16,42
$\sum$	99,67	99,94	99,52	99,53	99,66	99,27	97,68	100,42	97,88	100,30	100,68
			0,17 Cr						0,29 Cr		1,00 BaO
Si	2,69	2,69	2,99	2,59	2,60	2,65	2,75	2,95	2,62	2,83	3,01
Al IV	1,31	1,31	1,01	1,41	1,40	1,36	1,26	1,05	1,40	1,16	0,99
Al VI											
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$(Fe^{II})t$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Ca	0,31	0,31	0,00	0,41	0,38	0,34	0,26	0,05	0,35	0,18	0,00
Na	0,67	0,68	0,066	0,57	0,62	0,63	0,70	0,95	0,53	0,81	0,00
K	0,00	0,01	0,919	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02	0,01	0,97
Fe^{III}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe^{II}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\%H_2O$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$\sum'$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FELDSPATHS
ENS

réf.	15	19'	22'	24'	34'	39'	45'	48'	53'	2"	3"
SiO_2	64,58	57,72	57,96	56,11	62,15	60,54	57,24	52,43	56,91	63,42	63,06
TiO_2	0,00	0,00	0,14	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	18,05	26,33	25,81	27,09	22,89	24,74	27,12	30,45	26,85	18,71	18,61
FeO	0,00	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,09	0,04	0,04	0,02
MnO	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,66	0,02	0,00	0,04
MgO	0,00	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,89	0,07	0,00	0,00
CaO	0,16	7,46	7,19	8,65	3,73	5,53	8,12	12,57	7,93	0,00	0,00
Na_2O	0,08	6,95	7,25	6,52	9,29	8,15	6,70	4,57	6,86	0,55	0,37
K_2O	15,88	0,06	0,10	0,12	0,12	0,13	0,08	0,07	0,05	16,28	16,48
$\sum$	100,25	98,55	98,96	98,69	98,20	99,12	99,27	101,73	98,74	99,00	98,62
	∿1,5% BaO										
Si	3,01	2,61	2,62	2,55	2,80	2,71	2,58	2,35	2,58	2,97	2,97
Al $\{$ IV / VI	0,99	1,40	1,37	1,45	1,21	1,30	1,44	1,61	1,43	1,03	1,03
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$(Fe^{II})t$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	0,01	0,36	0,35	0,42	0,18	0,27	0,39	0,60	0,39	0,00	0,00
Na	0,01	0,61	0,63	0,57	0,81	0,71	0,58	0,40	0,60	0,05	0,03
K	0,94	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,97	0,99
Fe^{III}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe^{II}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\%H_2O$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\sum'$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

FELDSPATHS

réf.	9"	10"	27"	28"	87"	88"	89"				
SiO_2	63,01	67,01	56,82	57,23	51,94	52,99	52,50				
TiO_2	0,00	0,00	0,15	0,00	0,19	0,00	0,00				
Al_2O_3	18,87	19,87	26,28	26,49	29,35	29,38	29,99				
FeO	0,00	0,00	0,00	0,28	0,10	0,00	0,16				
MnO	0,82	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	1,60				
MgO	0,17	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	1,32				
CaO	0,14	0,07	7,85	8,10	11,62	11,23	11,92				
Na_2O	0,44	11,24	6,30	6,64	3,70	4,61	4,41				
K_2O	16,59	0,02	0,22	0,40	0,00	0,00	0,06				
$\sum$	99,43	98,20	97,83	98,94	97,41	98,29	99,64				
Si	2,95	2,98	2,59	2,59	2,40	2,43	2,39				
Al IV	1,04	1,03	1,41	1,41	1,61	1,59	1,61				
Al VI											
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00				
$(Fe^{II})t$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00				
Mn	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02				
Mg	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02				
Ca	0,01	0,00	0,38	0,39	0,58	0,58	0,58				
Na	0,04	0,97	0,56	0,58	0,33	0,41	0,39				
K	0,99	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,00				
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$											
$\sum'$											

BIOTITES

réf.	69	71	72	77	81	121	136	82	9'	13'	44'
SiO_2	36,03	36,55	34,94	35,43	31,49	34,22	35,98	33,64	32,93	35,26	35,74
TiO_2	1,47	1,50	1,18	1,44	0,86	2,46	4,50	1,23	0,70	1,03	2,91
Al_2O_3	16,15	16,39	16,67	16,97	17,71	18,53	14,81	17,25	14,85	15,62	16,86
FeO	25,13	25,20	24,88	25,92	23,26	23,69	23,75	23,67	32,18	29,14	22,68
MnO	0,42	0,37	0,34	0,37	0,36	0,00	0,27	0,51	0,17	0,64	0,28
MgO	7,92	7,62	7,99	7,85	8,00	6,62	7,60	7,94	7,33	6,95	8,60
CaO	0,00	0,19	0,25	0,22	0,45	0,04	0,00	0,32	0,32	0,17	0,00
Na_2O	0,02	0,00	0,10	0,04	0,02	0,05	0,00	0,08	0,17	0,11	0,40
K_2O	8,79	9,31	7,59	7,95	2,90	10,51	10,02	6,91	5,21	8,06	9,70
$\sum$	95,92	97,17	93,94	96,31	85,08	96,13	96,93	91,55	93,85	97,39	97,17
Si	5,60	5,61	5,52	5,48	5,34	5,32	5,55	5,59	5,37	5,51	5,45
Al IV	2,40	2,39	2,48	2,52	2,66	2,68	2,45	2,41	2,63	2,49	2,55
Al VI	0,56	0,58	0,62	0,58	0,88	0,72	0,24	0,97	0,22	0,38	0,48
Ti	0,17	0,17	0,14	0,17	0,11	0,29	0,52	0,15	0,09	0,12	0,33
$(Fe^{II})t$	3,27	3,24	3,28	3,35	3,30	3,08	3,06	3,29	4,39	3,81	2,89
Mn	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,00	0,04	0,07	0,02	0,08	0,04
Mg	1,83	1,74	1,88	1,81	2,02	1,54	1,75	1,97	1,78	1,62	1,95
Ca	0,00	0,03	0,04	0,04	0,08	0,01	0,00	0,06	0,06	0,03	0,00
Na	0,01	0,00	0,03	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,05	0,03	0,12
K	1,74	1,82	1,53	1,57	0,63	2,09	1,97	1,46	1,08	1,61	1,89
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	3,86	3,90	3,79	3,87	3,53	3,85	3,89	3,60	3,68	3,84	3,93
$\sum'$	99,78	101,07	97,73	100,18	88,61	99,98	100,82	25,15	97,53	101,23	101,10
$\frac{Fe}{Fe+Mg+Mn}$	0,655	0,644	0,630	0,634	0,61	0,67	0,63	0,62	0,71	0,71	0,60

BIOTITES

réf.	46'	50'	52'	57'	75'	83'	86'	90'	91'	92'	1"
SiO_2	36,14	35,51	36,00	37,76	34,42	34,14	34,35	34,83	34,51	33,85	34,40
TiO_2	2,53	1,50	1,84	1,11	1,33	2,57	2,30	3,91	2,20	2,19	2,75
Al_2O_3	16,75	17,73	17,29	18,02	17,98	19,34	19,65	18,17	19,76	20,01	19,84
FeO	22,30	22,53	20,32	19,60	26,55	22,74	23,17	23,40	23,16	23,78	23,54
MnO	0,32	0,30	0,20	0,38	0,34	0,10	0,02	0,17	0,26	0,23	0,18
MgO	8,69	8,37	10,12	10,98	6,13	5,76	5,53	6,38	5,58	5,09	5,17
CaO	0,00	0,00	0,02	0,18	0,00	0,01	0,00	0,00	0,04	0,01	0,02
Na_2O	0,04	0,08	0,13	0,67	0,65	0,07	0,00	0,00	0,06	0,00	0,05
K_2O	9,84	9,40	9,31	9,93	9,56	9,90	9,75	9,94	9,71	9,62	9,74
$\sum$	96,63	95,44	95,21	97,64	96,95	94,67	94,92	96,88	95,32	94,83	95,74
Si	5,52	5,49	5,51	5,49	5,37	5,35	5,36	5,35	5,36	5,31	5,33
Al IV	2,48	2,51	2,49	2,51	2,63	2,65	2,64	2,65	2,64	2,69	2,67
Al VI	0,54	0,72	0,63	0,66	0,68	0,92	0,97	0,04	0,98	1,01	0,95
Ti	0,29	0,17	0,21	0,12	0,16	0,30	0,27	0,45	0,26	0,26	0,32
$(Fe^{II})t$	2,85	2,91	2,60	2,45	3,46	2,98	3,03	3,00	3,01	3,12	3,05
Mn	0,04	0,04	0,03	0,05	0,04	0,01	0,00	0,02	0,03	0,03	0,02
Mg	1,98	1,93	2,31	2,44	1,42	1,35	1,29	1,46	1,29	1,19	1,19
Ca	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Na	0,01	0,02	0,04	0,19	0,19	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02
K	1,92	1,85	1,82	1,89	1,90	1,98	1,94	1,95	1,93	1,92	1,93
Fe^{III}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Fe^{II}	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\%H_2O$	3,92	3,87	3,91	4,01	3,84	3,83	3,84	3,90	3,85	3,82	3,86
$\sum'$	100,55	99,31	99,12	101,65	100,79	98,50	98,76	100,78	99,17	98,65	99,60
$\frac{Fe}{Fe+Mg+Mn}$	0,59	0,60	0,53	0,51	0,71	0,69	0,70	0,67	0,70	0,73	0,72

	Sphènes					Zéolites				Ilménites	
réf.	30	60	76	43'	23''	4	141	142	143	38'	40'
SiO_2	28,80	30,21	30,59	29,75	29,26	50,86	49,27	57,70	56,02	0,08	0,00
TiO_2	33,66	34,32	37,23	37,79	35,66	0,00	0,00	0,03	0,02	54,85	55,33
Al_2O_3	2,70	3,33	2,08	1,98	2,57	16,52	19,42	16,11	16,36	0,00	0,00
FeO	0,41	0,56	0,74	0,61	0,04	0,00	3,50	0,13	0,17	44,73	44,07
MnO	0,00	0,12	0,17	0,06	0,38	0,00	0,02	0,03	0,08	2,24	2,35
MgO	0,02	0,00	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01	0,01	0,00	0,21	0,14
CaO	27,97	28,79	27,90	27,33	26,30	7,45	13,63	7,66	7,71	0,00	0,02
Na_2O	0,02	0,00	0,00	0,05	0,00	0,11	0,02	0,01	0,02	0,27	0,00
K_2O	0,00	0,02	0,05	0,00	0,00	1,35	0,56	0,97	1,52	0,01	0,00
$\sum$	93,69	97,34	98,83	97,07	94,25	76,31	86,43	82,64	81,90	102,39	101,92
Si	0,98	0,99	1,00	0,99	1,00	4,43	3,81	6,68	6,53	0,00	0,00
Al IV	0,11	0,13	0,08	0,08	0,10	1,70	1,77	2,20	2,25	0,00	0,00
Al VI											
Ti	0,87	0,85	0,91	0,93	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	2,02	2,04
$(Fe^{II})t$	0,01	0,02	0,02	0,02	0,00	0,00	0,22	0,01	0,02	1,83	1,81
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,10
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01
Ca	1,02	1,01	0,98	0,98	0,96	0,70	1,13	0,95	0,96	0,00	0,00
Na	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,05	0,14	0,23	0,00	0,00
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$						∿12%	∿12%	∿18%			
$\sum'$							98,43	102,64	99,90		
							7	10	10		

	Magnétite			Ilménite			Idocrases		Muscovites		
réf.	134	140	14	25	84	85	64	ENS 5	81"	82"	85"
SiO_2	0,17	0,25	0,00	0,02	0,12	0,12	36,07	35,51	46,14	45,92	46,13
TiO_2	0,07	52,32	52,22	51,91	52,49	53,09	3,18	ND	0,00	0,00	0,00
Al_2O_3	0,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,37	15,34	35,04	35,00	34,12
FeO	91,50	41,29	40,93	41,93	39,56	39,27	4,29	3,29	1,34	1,11	2,14
MnO	0,59	4,24	5,24	5,51	4,54	4,62	0,07	0,08	0,00	0,09	0,04
MgO	0,07	0,03	0,09	0,06	0,10	0,15	1,90	1,33	1,19	0,98	0,78
CaO	0,00	0,01	0,07	0,05	0,59	0,46	35,28	34,33	0,00	0,00	0,04
Na_2O	0,07	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,19	0,23	0,18
K_2O	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,04	11,15	11,39	11,21
$\sum$	92,74	98,24	98,67	99,48	97,40	97,74	96,40	89,92	95,06	94,73	94,64
Si	0,05	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	8,1		6,17	6,17	6,23
Al IV									1,83	1,83	1,77
Al VI	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,54		3,70	3,71	3,66
Ti	0,02	2,01	2,00	1,98	2,03	2,04	0,59		0,00	0,00	0,00
$(Fe^{II})t$	23,61	1,76	1,75	1,78	1,70	1,68	0,89		0,15	0,12	0,24
Mn	0,15	0,18	0,23	0,24	0,20	0,20	0,00		0,00	0,01	0,00
Mg	0,03	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,70		0,24	0,20	0,16
Ca	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,03	9,34		0,00	0,00	0,01
Na	0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00		0,05	0,06	0,05
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		1,90	1,95	1,93
Fe^{III}	15,81	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	–		–	–	–
Fe^{II}	7,80	1,76	1,75	1,74	1,70	1,68	–		–	–	–
$\%H_2O$	–	–	–	–	–	–	–		–	–	–
$\sum'$	99,57	98,24	98,67	99,76	97,40	97,74			99,54	99,19	99,08

	MUSCOVITES			STILPNOMELANES		MARGARITES			TOURMALINES		
réf.	122	123	125	108	109	113	83"	84"	120	84'	26"
SiO_2	46,93	44,07	47,87	42,51	35,05	39,91	32,03	32,75	34,09	33,92	35,47
TiO_2	0,33	0,03	0,00	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	1,48	1,00	1,64
Al_2O_3	32,04	29,82	32,51	6,67	5,55	6,35	49,91	49,04	33,28	32,27	31,15
FeO	2,76	7,65	2,67	34,26	39,08	37,95	0,22	0,00	8,57	11,01	1,17
MnO	0,00	0,00	0,00	1,74	1,36	0,79	0,00	0,27	0,00	0,03	0,24
MgO	1,82	2,90	1,70	0,26	0,26	0,23	0,02	0,25	5,13	5,01	11,30
CaO	0,02	0,02	0,05	0,07	0,38	0,23	10,15	10,16	2,06	2,13	2,55
Na_2O	0,12	0,09	0,12	0,10	0,07	0,15	1,59	1,21	1,08	1,09	1,52
K_2O	10,34	10,71	11,64	0,76	0,46	0,60	0,59	1,14	0,02	0,06	0,09
$\sum$	94,37	95,39	97,09	86,42	82,21	86,25	94,51	94,80	85,89	86,57	85,34
Si	6,34	6,11	6,36	8,000	8,000	8,000	4,26	4,35	5,83	5,78	5,84
Al IV	1,76	1,89	1,74	1,480	1,494	1,499	7,83	7,68	6,70	6,48	6,04
Ti	0,03	0,00	0,00	0,000	0,000	0,000	0,00	0,00	0,19	0,13	0,20
$(Fe^{II})t$	0,31	0,89	0,30	5,394	7,463	6,362	0,02	0,00	1,23	1,57	0,16
Mn	0,00	0,00	0,00	0,275	0,266	0,134	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03
Mg	0,37	0,60	0,34	0,074	0,089	0,072	0,00	0,05	1,31	1,27	2,77
Ca	0,00	0,00	0,01	0,015	0,094	0,052	1,45	1,45	0,38	0,39	0,45
Na	0,03	0,02	0,03	0,034	0,030	0,057	0,41	0,31	0,36	0,36	0,48
K	1,78	1,90	1,97	0,0182	0,136	0,155	0,10	0,19	0,00	0,00	0,02
Fe^{III}	0,00	0,00	0,00	5,394	7,463	6,362	–	–	–	–	
Fe^{II}	0,31	0,89	0,30	0,00	0,000	0,000	–	–	–	–	
$\%H_2O$	4,43	4,32	4,51				4,50	4,51	–		
$\sum'$	98,80	99,61	101,06				99,01	99,31	–		
									B=3	B=3	B=3

PREHNITES

réf.	65	31''	32''	35''							
SiO_2	43,19	41,82	42,40	42,51	42,81						
TiO_2	0,09	0,00	0,00	0,00	0,01						
Al_2O_3	24,74	25,00	25,53	25,18	25,41						
FeO	0,12	0,21	0,08	0,14	0,16						
MnO	0,00	0,00	0,00	0,11	0,01						
MgO	0,00	0,05	0,00	0,02	0,03						
CaO	26,95	25,92	25,59	25,66	25,31						
Na_2O	0,05	0,04	0,01	0,01	0,04						
K_2O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04						
$\sum$	95,13	93,04	93,61	93,66	93,82						
Si	2,98	2,95	2,96	2,97	2,98						
Al $\{$ IV / VI	2,01	2,07	2,10	2,08	2,09						
Ti	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
$(Fe^{II})t$	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01						
Mn	0?00	0,00	0,00	0,01	0,00						
Mg	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00						
Ca	1,99	1,96	1,92	1,92	1,89						
Na	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01						
K	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00						
Fe^{III}											
Fe^{II}											
$\%H_2O$	4,20	4,25	4,29	4,28	4,30						
$\sum'$	99,33	97,29	97,90	97,94	98,12						

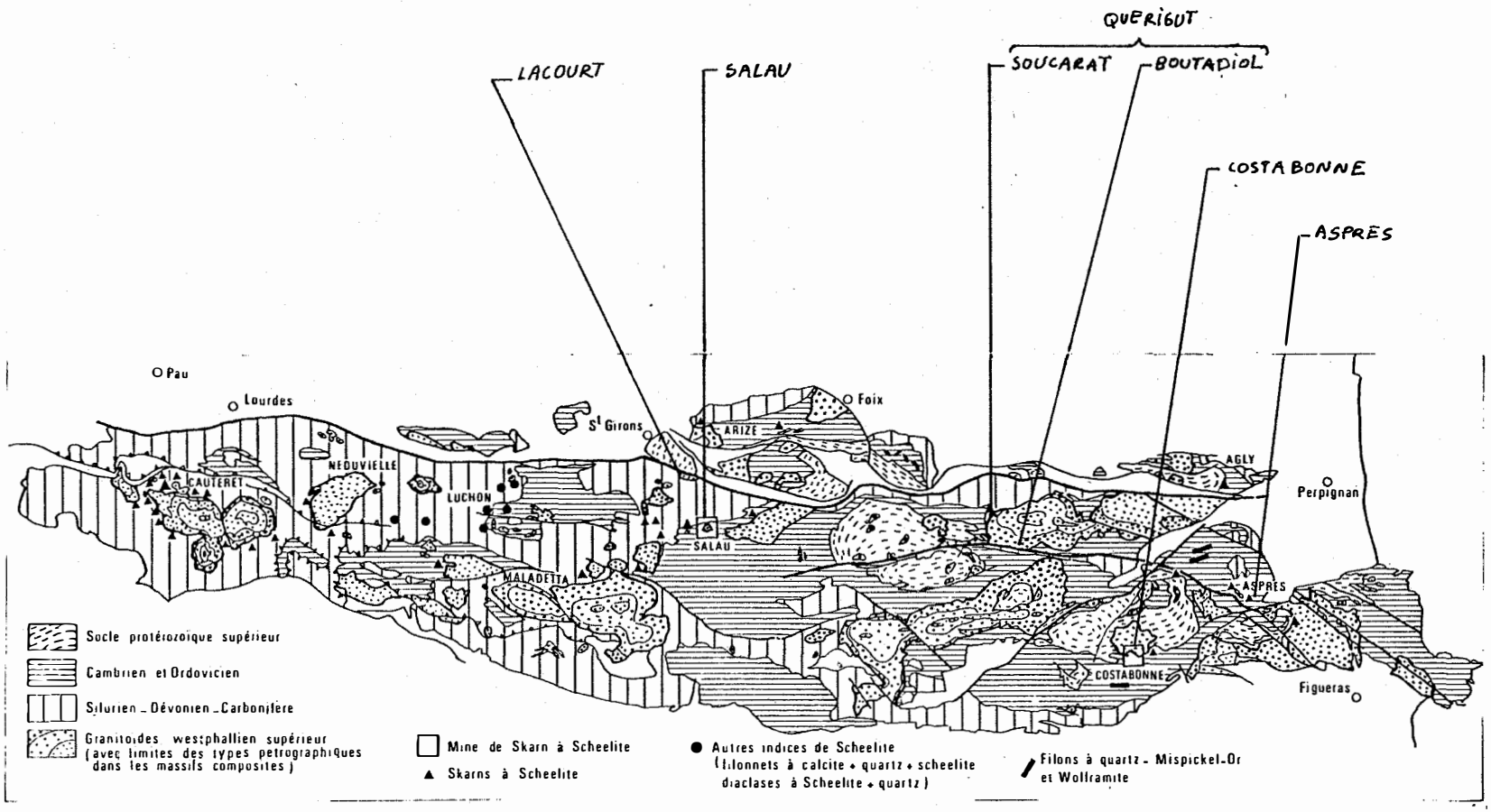


Fig. n °103 Lieux de prélèvement et situation géologique des échantillons

RESULTATS ISOTOPIQUES DES CARBONATES

- Caractérisation et localisation des échantillons -

78-116 Calcite recristallisée à proximité d'un filon de microgranite à environ 200 m du contact (secteur de Paillères).

78-120 Echantillon de marbre du secteur de Paillères.

78-122 Carbonate (calcite) du contact de la wollastonite d'Escouloubre.

78-123 Calcite hydrothermale, contact du γ, région des arrachements blancs d'Escouloubre.

78-146 Marbres métamorphiques à interlits rouge noir, vallée du Laurenti.

78-153 Calcaire à minéraux et grenats, dans le secteur du lac de Paillères.

78-159 Même secteur, calcite $\pm$ recristallisée associée à Ep, Gr, Cpx.

78-161 (carbonates) calcites + minéraux de skarn, même secteur.

78-164 Calcite hydrothermale, skarns rubanés.

A_2 Carbonates rubanés. Secteur de Counozouls la Forge, à proximité du contact.

C_1 Dolomies impures à chlorites pâles, route de Counozouls (1 km devant le village.

N_1 Marbre sombre en relique dans le grenat, carrière du Four à chaux PC 1345 - Mijanès.

N_2	Marbre à proximité de la calcite.	même secteur
N_3	Calcite dans grenatite.	
O_1	Calcite associée à du grenat et pyroxène vert. Soucarat.	
O_{3b}	Marbre àgrenat un peu lité, à altérations ferrugineuses. Soucarat.	
O_4	Marbre avec grenats, normals. Soucarat.	
O_6	Marbre associé à des zonations de faible amplitude. Soucarat.	
P_1	Marbre à petits lits blancs crème d'épidotes. Soucarat.	
P_2	Idem, mais avec grenat . Soucarat.	
P_{3a} P_3b	Près du grenat, loin du grenat.	
V_{1a} V_{1b} V_2	Zonation isotopique dans les marbres et calcites du skarn à magnétite de Boutadiol.	
W_1	Zone interne de la dolomie de Counozouls, proche du contact, à sulfures.	
W_3	Partie plus blanche, calcitique (zone à calcite + forstérite).	
W_4	Echantillon de dolomie normale, à 15 ou 20 m du contact.	
W_5	Dolomie	
W_6	Calcite + forstérite	
X_{1a} X_{1b}	Partie décolorée autour de rognons de quartz.	
Y_1	Calcite interstitielle, grenato-pyroxénite à pyrrhotine sporadique de Puy Valador.	
AA_1	Dolomie massive. Bordes.	
AA_2	Dolomie cristallisée à minéraux, assez proches du contact. Bordes	
AH_2	Marbre proche d'une apophyse de γ, au voisinage de petits skarns de diffusion (Lisse d'Embarre).	
AI_3	Marbre à grenats, près d'un skarn à cpx sombre + scheelites (sud du lac de la Lisse d'Embarre).	

- AL_3 Marbre ≠ impur, lité, peu transformé entre 2 lits grenatiques. Soucarat.

AO_1 Niveau de marbre à proximité de skarns de réaction à grenat Pic de la Musique).

AP_2 Marbre à minéraux métamorphiques, Pic du Pic de la Musique (Amph + Bi).

ANALYSE ISOTOPIQUE DES CARBONATES. RESULTATS

N° échantillon	C : Calcite D : Dolomie	$\delta\ ^{B}C$ PdB (°/oo)	$\delta^{18}O$ SMOW (°/oo)
78 116	C	- 0,6 ± 0,1	+ 14,8 ± 0,1
78 120	C	+ 1,4 "	+ 20,0 "
78 122	C	+ 0,3 "	+ 24,5 "
78 123	C	- 1,7 "	+ 16,5 "
78 146	C	+ 1,2 "	+ 23,1 "
78 153	C	- 4,6 "	+ 12,2 "
78 159	C	- 2,1 "	+ 12,8 "
78 161	C	- 2,5 "	+ 12,5 "
78 164	C	+ 2,8 "	+ 15,3 "
A_2	C	- 0,5 "	+ 16,0 "
C_1	D	- 1,3 "	+ 14,6 "
N_1	C	- 7,3 "	+ 18,0 "
N_2	C	- 0,4 "	+ 18,2 "
N_3	C	- 0,9 "	+ 18,8 "
O_1	C	-11,9 "	+ 13,0 "
O_3b	C	- 7,0 "	+ 13,2 "
O_4	C	- 6,4 "	+ 14,8 "
O_6	C	- 4,2 "	+ 15,0 "
P_1	C	- 0,8 "	+ 15,5 "
P_2	C	- 3,1 "	+ 16,0 "
P_3a	C	- 2,2 "	+ 17,2 "
P_3b	C	- 8,1 "	+ 14,1 "
V_1a	C	+ 2,2 "	+ 19,1 "
V_1b	C	- 2,8 "	+ 13,3 "
V_2	C	+ 0,9 "	+ 22,8 "
W_1	D	+ 0,7 "	+ 20,0 "
W_3	C	+ 0,6 "	+ 20,6 "
W_4	D	+ 0,4 "	+ 22,8 "
W_5	D	+ 2,7 "	+ 23,8 "
W_6	C	+ 2,1 "	+ 25,8 "
X_1a	C	+ 0,6 "	+ 28,5 "
X_1b	C	+ 0,6 "	+ 28,6 "
Y_1	C	- 1,5 "	+ 19,6 "
Z_1	C	- 9,6 "	+ 20,8 "
AA_1	D	+ 0,8 "	+ 15,2 "
AA_2	D	+ 0,5 "	+ 16,4 "
AH_2	C	+ 1,6 "	+ 22,9 "
AI_3	C	- 6,6 "	+ 13,42 "
AL_3	C	- 2,1 "	+ 18,4 "
AO_1	C	+ 0,3 "	+ 22,4 "
AP_2	C	- 1,0 "	+ 20,9 "

ISOTOPES DE L'OXYGENE DANS LES SILICATES

n° Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	δ	n. an
	Quérigut			
78-121	Wollastonite des petits skarns inclus dans les bancs de marbre de Soucarat	Cc, Gr, Woll, Di,	+ 9,7*	2
78-148	Pyroxène entourant les hornblendes d'un granite contaminé du contact avec un skarn minéralisé (endoskarn) (Lisse d'Embarre).	Amp,Pl, Qtz, Fk, Px	+ 7,7*	2
78-148	Amphibole (hornblende) dans le contexte précédent	"	+ 8,6	2
78-153	Hornblende d'un faciès contaminé (Lisse d'Embarre)	Amp, Pl, Qtz, Fk (Bi)	+ 9,0	1
78-156 78-156	Biotite } dans un faciès contaminé à pyroxène Chlorite } (Lisse d'Embarre)	Amp.,Pl, Qtz Bi, Px	+ 7,6	1
78-161	Grenat dans les skarns minéralisés de la Lisse d'Embarre	Cr, Px, Cc, Sch.	+ 8,6*	
78-166b	Wollastonite dans une cornéenne calcique (vallée de Boutadiol)	Woll, Gr, Id Cc, Di,	+14,3*	2
78-168	Ferropargasite du skarn à magnétite de Boutadiol	Amp, Gr, Ep	+ 8,5 ± 0,1	2
	Salau			
79-2	Chlorite pulvérulente dans une fracture ouverte assez tardive (niveau 1446)	Qtz, Cc, Chl Po	+ 4,3 ± 0,3	3
79-5	Amphibole fibreuse verte dans une fracture très tardive (niveau 1470)	Qtz, Cc, Amph Po	+ 6,8 ± 0,1	2
79-13	Grenat tardif (niveau 1478)	Gr, Qtz	+10,6*	2
79-19	Muscovite dans un petit greisen (parement NW, niveau 1478)	Qtz, Musc	+ 10,6 ± 0,2	3
KSA346	Amphibole fibreuse dans des fissures tardives (niveau 1470)	Qtz, Cc,Amph	+ 8,4*	2
KSA3412	Quartz associé au grenat tardif (niveau 1478)	Gr, Qtz	+ 11,7*	2

* Analyse effectuée au B.R.G.M.

n° Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	γ	n. an
	Costabonne			
NT6	Serpentine se développant aux dépens de la dolomie	Cc, Serp	+ 5,3*	2
CB12	dans les skarns magnésiens (chemin de fer)	Cc, Serp	+ 7,5*	2
C40	Amphibole actinolitique liée à l'ouralitisation des salites (chemin de fer)	Px, Amph	+ 7,8 ± 0,1	2
C41	Chlorite liée à une altération de grenat de skarn (chemin de fer)	Gr, Chl, Qtz	+ 5,8*	2
			+ 6,5 ± 0,05	2
1053	Phlogopite se développant dans des poches au sein de la diopsidite massive (chemin de fer)	Diops, Phl	+ 7,6*	2
2033SN$_1$	Grenat II de la zonation de Costabonne (chemin de fer)	Gr	+ 6,6*	2
CB101	Scheelite secondaire (galerie 2185)	Sch, Qtz, Amph Px	+ 4,9*	2
	Rocajalera/Aspres			
78-29	Hedenbergite de skarns sombres minéralisés (Rocajalera)	Px	+ 7,3*	2
78-94	Trémolite dans des marbres dolomitiques impurs proche des skarns ci-dessus (Rocajalera)	Amph, Cc, Dd	+11,3*	2
	Lacourt			
La 12	Wollastonite } Cornéennes calciques stériles	Woll, Gr, Diops, Cc	+10,2*	2
La 14	Grenat } Carrière de Lacourt		+11,5*	2

ISOTOPES DE L'HYDROGENE DANS LES SILICATES

n° Ech.	Nature, contexte, localisation.	Paragenèse	δ	n. an.
	Salau			
79-1	Biotite en partie altérée dans un granite (galerie d'accès du niveau 1320).	Qtz, Pl, Sk, Bi, Chl	- 46	2
79-2	Chlorite pulvérulente dans une fracture ouverte assez tardive (niveau 1446).	Qtz, Cc, Chl, Po	- 48	3
79-5	Amphibole fibreuse verte dans une fracture très tardive (niveau 1470).	Qtz, Cc, Amph Po	- 79	2
79-6	Biotite dans un faciès de granodiorite assez frais (galerie de recherche EW).	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 73	2
79-19	Muscovite dans un petit grain (parement NW, niveau 1478)	Qtz, musc.	- 38	2
S-1470-1 } S-1470-2 }	Muscovites dans un contexte analogue (niveau 1470)	"	- 31	1
Sγ	Biotite d'un faciès de granodiorite apparemment préservé (éch. non en place)	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 49	1
S-1619	Biotite d'un faciès de granodiorite asses préservé (niveau 1619)	Qtz, Pl, Fk, Bi.	- 47	1
	Costabonne			
NT6 }	Serpentine se développant aux dépens de la forstérite dans les skarns magnésiens (chemin de fer)	Cc, Serp.	-109	3
CB12 }		" "	-105	2
1053	Phlogopite, se développant dans des poches au sein de la diopsidite massive (chemin de fer)	Diops, Phl.	-113	1
C40	Amphibole actinolitique liée à l'ornalitisation des salites (C.I.F.)	Px, Amph.	- 93	1
C41	Chlorite liée à une altération de grenat de skarn (chemin de fer)	Gr, Chl, Qtz	-108	1

n° Ech.	Nature, contexte, localisation	Paragenèse	γ	n. am
	Quérigut			
78-139	Ferrotrémolite en grandes fibres dans des skarns et cornéennes calciques rubanés (Lisse d'Embarre)	Amph, Qtz	-68	2
78-148	Hornblendes de faciès de bordure du granite monzonitique (Lisse d'Embarre)	Amph, Pl, Qtz Fk, (Px)	-66	2
78-151	"	"	-54	1
78-153	"	"	-64	2
78-156	Biotite d'un faciès contaminé à pyroxène (Lisse d'Embarre)	Qtz, Pl, Fk, Bi, Amph, Chl	-47	2
78-162	Biotite d'un granite, assez loin du contact (Lisse d'Embarre)	Qtz, Pl, Fk, Bi, Chl	-57	1
78-168	Ferropargasite du skarn à magnétite de Boutadiol	Amph, Gr, Ep	-119	2
	Aspres			
78-94	Trémolite dans des marbres dolomitiques impurs, proche (30 m) des skarns à hedenbergite (Rocajalera)	Amph, Cc, Dol.	-70	2

BIBLIOGRAPHIE

-AHMAD SN, ROSE AW., 1980, Fluid inclusions in porphyry and skarn ore at Santa Rita. New Mexico. Econ. Geol. Vol.75 p.229.250.

-APARICIO M.,(1975) métamorphisme et déformation au contact d'un massif plutonique : l'encaissant du complexe de Quérigut. Thèse 3ème cycle. Toulouse, 1 vol. ron. 88p.

-AUTRAN A., FONTEILLES M., GUITARD G.,(1970) relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional, considérés principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées Orientales. Bull. Soc. Géol. Fr.(7) XII n°4 p.673-731.

-BOTTINGA Y., and JAVOY M.,(1974) oxygen isotope geothermometry of igneous and metamorphic rocks [abs] Eos Am geophys. Union.trans. V 55. p.477.

-BOYD F.R., 1959, hydrothermal investigation of amphiboles in Research in geochemistry p.377. Wiley New York.

-BURNHAM C.W.,(1959) contact metamorphism of magnesian Limestones at Crest More, California. Bull. Geol. Soc. Am. Vol.70. p.879-920.

- BURNHAM C.W.(1979) "magma and hydrothermal fluids" in geochemistry of hydrothermal ore deposits, Barnes H.I.éd.J. Wiley & Sons.

-CAVET P.,(1957) le paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées Orientales Francaises. Bull.Serv.carte.géole.Fr.IV n°354.

-CAVET P.,(1960) l'ordovicien supérieur de la série paléozoïque au nord du granite de Quérigut (Pyrénées de l'aude).Bull.Soc.Géol.Fr.(7)II p.847-853.

-CHATTERJEE ND., 1976. Margarite Stability and compatibility relationships in the system CaO Al_2O_3 SiO_2 H_2O as a pressure temperature indicator Am. Mineral 61 - 699-709.

-CHOU I.M and EUGSTER H.P(1977) Solubility of magnetite in supercritical chloride Solutions.Am J. Sci.n°277, p.1296-1314.

-DEATON W.M and FROST E.M(1946) gaz hydrates and their relation to the operation to natural gas pipelines US Bur.Mines.Monogr.8 103p.

-DEER, WA,HOWIE RA,ZUSSMAN J.(1978) Rock Forming Minerals. 2 A. Single chain Silicates. Longmans London.

- DICK L,A and ROBINSON G,W Chlorine bearing potassian Hastingsite from a sphalerite skarn in southern Yukon. Can.Min. 17 25-26. 1979.

-DIMANCHE F.,(1970)Les amphiboles et leurs associations dans les skarns à magnétite du Ginévro (île d'Elbe, Italie). Bull.Soc.Fr.Min.Crist.1970, p89-100.

-ERICSSON DB; EWING M; WOLLIN G; HEEZEN B; 1961, Atlantic Deep Sea Sediment cores. Geol. Soc. Am. Bull. V 72. p.193-286.

-FERRY F; SPEAR FS; 1978. Experimental Calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. Contr. Min. Petrol. V.66 n°2.

-FONTEILLES M., et MACHAIRAS G.,(1968) éléments d'une description pétrographique et métallogénique du gisement de Salau (Pyrénées ariégeoises, France) Bull.BRGM 2.II.3.

-FONTEILLES M.,(1976) essai d'interprétation des compositions chimiques des roches d'origines métamorphique et magmatique du massif hercynien de l'Agly (Pyrénées Orientales) Thèse d'Etat. Univ.P.VI. 2 tomes 685p.

-FOURCADE S.,(1981) "géochimie des granitoïdes" Thèse d'Etat. Université Paris VII.

-GOLDSCHMIDT V; 1954. geochemistry. Clarendon Press.

-GORDON T.H, and GREENWOOD H,J(1971) the stability of grossularite in H_2O-CO_2 mixture. Am.Min.Vol 56 p.565-591.

-GRAHAM C.M. and SHEPPARD SMF.,(1978) hydrogen fractionation between aluminous hornblendeand water."progress in experimental petrology" NERC publ. Série D n°11 p.152-15.

GRAHAM C.M.,(1980) "experimental hydrogen isotope studies I" : systematics of hydrogen isotope fractionation in systems epidote-H_2O,zoïsite H_2O $Al_0(OH)H_2O$ Geoch-Cosm.Acta 44-353-364

-GRAHAM C.M.,(1981) "experimental hydrogen isotope studies III" : diffusion of hydrogen in hydrous mineral an stable isotope exchange in metamorphic rocks. Cont. Min. Petr 76. 216-228.

-GUITARD G.,(1953) étude géologique et pétrographique des tactites minéralisées en schéelite dans la région située au N.W. d'Amélie Palalda(Pyr.Orientales) Rapport BRGM A 510 (inédit).

-GUITARD G et LAFFITE P.,(1960) les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales) Sci.Terre .Tome VI 1958 p.57-137.

-GUITARD G.,(1969) Mode de formation des skarns à grossulaire et diopside dans la mésozone du massif du Canigou (Pyrénées Orientales). C.R.A.S. Paris 268. Série D p.2649-2652.

-GUY B.,(1979) pétrologie et géochimie isotopique des skarns à scheelite de Costabonne, Pyrénées Orientales. Thèse.doc.ing.ENSMP.

-GUY B.,(1980) in mém.BRGM n°99. "La genèse des skarns à tungstène des Pyrénées".

-HOLLISTER L.S., and BURRUS R.C.,(1976) Phase equilibria in fluid inclusions from the Khtada Lake metamorphic complex. Geoch.Cosm.Acta.Vol.40. 163-175.

-IIYAMA J.T.,(1965) influence des anions sur les équilibres d'échange Na-K dans les feldspaths alcalins à 600°C sous une pression de 1000 bars. Bull. Soc.Fr.Min.Crist. 88 p.618-622.

-IIYAMA J.T.,(1980) VCHIDA E; Congrès. Géol.internat. Paris:

-JACOBS.G.K and KERRICK D.M.,(1981) methane : an equation of state with the application to the ternary system H_2O-CO_2-CH_4. Geoch.Cosm Acta V 45. p 607-614.

-KAELIN J.L.,(1982) thèse à paraître. Le gisement de scheelite de Salau et son cadre structural.

-KELLY W.C., and RYE R.O.,(1980) geology, fluid inclusions and stable isotope of the tin-tungsten deposits at Panasqueira, Portugal.Ecom geol. Vol.74 n°8 p.1721-1822.

-LACROIX A.,(1899) Sur un gîte de magnétite en relation avec le granite de Quérigut (Ariège).C.R. 1 semestre.(TCXXVIII,n°24).

-LAFFONT D., 1971, le Massif granitique de Quérigut Millas entre Roquefort de Sault et Mosset, Pétrologie et structure. Thèse 3ème cycle Toulouse.

-LATTANZI P., and RYE D.R., RICE J.M.,(1980) Behavior of ^{13}C and ^{18}O in carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana, implications for isotope systematics in impure dolomitic marbles. Am.Journ.of.Science.Vol.280 p.890-906.

-LETERRIER J.,(1972) étude pétrographique et géochimique du massif de Quérigut (Ariège) Sciences de la Terre. Nancy.Mém.n°23- 292p.

-MARRE J.,(1973) Le complexe éruptif de Quérigut; Pétrologie, Structurologie et cinématique de mise en place. Thèse 530 p.Lab.géol.Pétr.Univ.Toulouse.

-MULLIS J.,(1979) the system methane-Water as a geological thermometer and barometer from the external part of the Central Alps Bull.Minéral 102 526-536.

-OHMOTO H., and RYE R.O.,(1979) "Isotopes of sulfur and carbon" in geochemistry of hydrothermal ore deposits, Barnes H.I.éd. J.Wiley & Sons.

-O'NEIL J.R., and TAYLOR H.P.,(1967) the oxygen isotope and cation exchange chemistry of feldspars.Am.Min.V 52. p.1414-1437.

-PHAN KIEU DUONG.,(1969) Skarns et Minéralisations associées.Chron.Mines. et Rech.Minière n°387-388 p.292-360.

-POTTER R.W.,and BROWN D.L.,(1977) the volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 Bars based on a regression of available data in the litterature.Geol.Surv. Bull.USA 1421-C- p C1 - p C36.

-POTTER R.W.,(1977) Pressure corrections for fluid inclusion homogeneisation temperature based on the volumetric properties of the system NaCl-H_2O. J.res.US.geol.Surv.5 n°5 -603-607.

-POTY B., LEROY J., et JACHIMOWICZ L.,(1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope. L'installation de microthermométrie Chaix. Méca.
Bull.Soc.Fr.Min.Crist. 99 p.182-186.

-PRICE L.C.,(1979) Aqueous Solubilty of Methane at elevated pressures and temperatures. AAPG. Bull. 1527-1533.

-RAGUIN E.,(1946) Découvertes de roches éruptives ordoviciennes dans les Pyrénées Centrales CRASS Paris. t.223 p.816.

-RAIMBAULT L.,(1981) Le gisement de scheelite de Salau dans son cadre géologique (géochimie des granitoïdes). Rapport de travail personnel d'option. ENSMSE. 80p.

-RAMBOZ C.,(1979) a fluid inclusion study of the copper mineralization in Southwest Tintic district, Utah.Bull.Min. 102 p 622-632.

-RAMBOZ C.,(1980) Geochimie et étude des phases fluides des gisements et indices d'étai du Sud du Massif Central. Thèse 3ème cycle. INPL Nancy.

-RAYMOND D.,(1981) Découverte d'une unité allochtone varisque dans le haut pays de Sault.(Zone axiale pyrénéenne, confins de l'Aude et de l'Ariège) C.R.A.S.

-ROEDDER E.,(1963) Studies of fluid inclusions II : freezing data and their interpretation.Ec.Geol. 58 167-210.

-SHIMAZAKI H.,(1977) GrossularSpessartine almandine garnets from some Japanese sheelite skarns. Can.Min.Vol.15 pp.74-80.

-SCHULIEN S.,(1979) Mg-Fe partitionning between biotite and a supercritical chloride solution.Contr.Min.Petr.n° 74 p. 85-93.

-SOLER P.,(1977) Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises).Thèse.Ing.Doct. ENSMP. 220p.

-SPEARS DA., and KANARIS SOTIRIOU R.,(1976) Titanium in some carboniferous sediments from great Britain.Geoch.Cosm.Acta.vol.40 p.345-351.

-STRUWE H.,(1959) Data on the mineralogy and petrology of the dolomite. Bearing northern contact zone of Querigut granite French Pyrenees. Leidse Geol. Meded. D 22 : 235-349.

-SUZUOKI T., and EPSTEIN S.,(1976) Hydrogen isotope fractionation between OH minerals and water.Geoch.Cosm.Acta. 40 p.1229-1240.

-SWANENBERG H.E.C(1979) Phase equilibria in carbonic systems, and their application to freezing studies of fluid inclusions.Contr.Min.Petr.V. 68 p.303-306.

-TAYLOR B.E.,(1977)" Stable isotope studies of metasomatic Ca Al Fe Si skarns and associated igneous ans metamorphic rocks, Osgood Mountains,Nevada Cont.Min.Petr. V. 63 n°1 p.1-49.

-TAYLOR HP.,(1974)"the application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition.Econ.Geol. 69 843-8.

-TAYLOR HP.,(1979)"Oxygen and hydrogen relation ships in hydrothermal mineral deposits" in geochemistry of hydrothermal ore deposits, Barnes H.I. éd. Joshn Wiley & Sons.

-THOMPSON A.B.,(1975) Calc Silicate diffusion zones between marble and pelitic schists. Jour.of Petr. Vol.16 part.2 p. 314-346.

-TOULHOAT P.,(1980) in "La genèse des skarns à tungstène des Pyrénées.Chap.9. mém.BRGM.n°99.

-TURPIN L.,(1980) Rapport de DEA. ENSG Nancy.

- UCHIDA E; 1980. The physico chemical study of the skarnization in the Shinyama ore deposit of the KAMAISHJ MINE, Northeastern Japan. These fac.of Sciences TOKYO, 160 p.

-VARGAFTIK NB; 1973, Tables on the thermophysical properties of liquids and gases 1975, Wiley.

-VELDE; 1963, Carnegie inst yearbook 63-142.

-VIDALE R.,(1969) metasomatism in a chemical gradient and the formation of calcsilicates bands. Am.J.Sci. 267. 857-74.

-WATTERS W.A.,(1958) some zoned skarns from granite marble contacts near Puyvalador, in the Quérigut area, esatern Pyrénées, and their petrogenesis. Min.Mag.n° 240 V.31 pp.703-725.

- WEISBROD A., POTY B., TOURET J.,(1976) utilisation des inclusions fluides en géochimie pétrologie; tendances actuelles. Bull. Soc.Fr.Min.Crist. 99 pp. 140-151.

-YANATIEVA OK,,1949. DOKI-Nauk, SSSR 67 (3) 481.

-YUI S.,(1966) a thermochemical interpretation of the mode of occurence of pyrrhotite in the Gaguki mine, Japan and the possible note of graphite. Journ.Min.Akita Univ .Ser.A.vol IV n° 1. p 21-34.

-YUND R.A., ANDERSON T.F.,(1978) the effect of fluid pressure on oxygen isotope exchange between feldspar and water geoch.Cosm.Acta 42 p. 235-239.

-ZHARIKOV V.A.,(1970) Skarns. Intern.Geol.Rev.Vol. 12 pp. 541-559, 619-647, 760-775.