



HAL
open science

Pétrologie et géochimie du marbre à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France)

Michel Dubru

► **To cite this version:**

Michel Dubru. Pétrologie et géochimie du marbre à brucite et des borates associés au gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales, France). Sciences de la Terre. Université Catholique de Louvain, 1986. Français. NNT: . tel-01053270

HAL Id: tel-01053270

<https://theses.hal.science/tel-01053270>

Submitted on 30 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES

DE SAINT-ETIENNE (FRANCE)

ET

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN

FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)

PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DU MARBRE
A BRUCITE ET DES BORATES ASSOCIES
AU GISEMENT DE TUNGSTENE DE COSTABONNE
(PYRENEES ORIENTALES , FRANCE)

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

Michel DUBRU

Soutenue devant le jury constitué de MM. K.BUCHER-NURMINEN ,
M.FONTEILLES , B.GUY , J.MOREAU , Ph.SONNET , J.VERKAEREN (PROMOTEUR)

MARS 1986

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

ET

UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN
FACULTE DES SCIENCES (BELGIQUE)

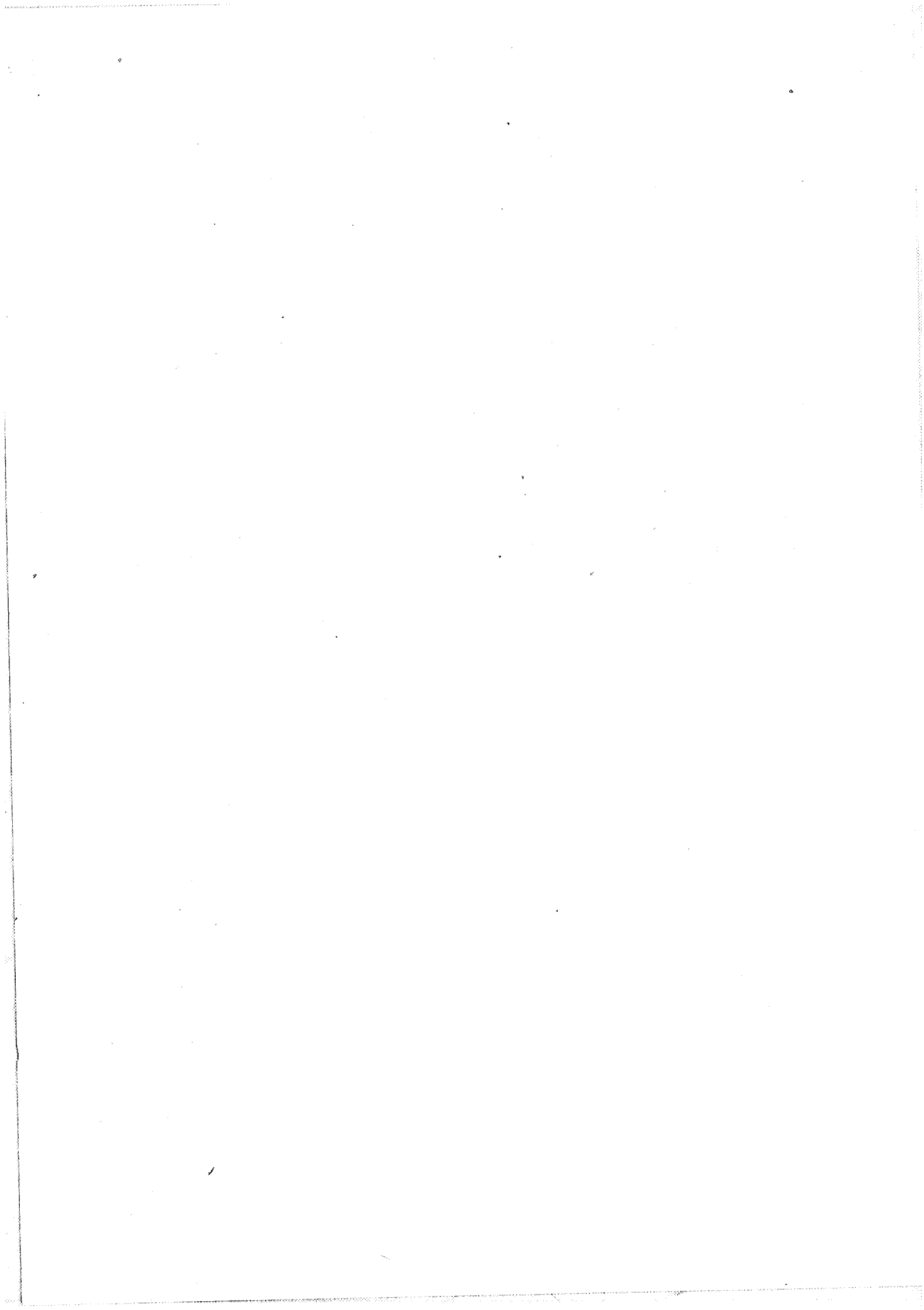
PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DU MARBRE
A BRUCITE ET DES BORATES ASSOCIES
AU GISEMENT DE TUNGSTENE DE COSTABONNE
(PYRENEES ORIENTALES , FRANCE)

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

Michel DUBRU

Soutenue devant le jury constitué de MM. K.BUCHER-NURMINEN ,
M.FONTAILLES , B.GUY , J.MOREAU , Ph.SONNET , J.VERKAEREN (PROMOTEUR)

MARS 1986



SOMMAIRE

SOMMAIRE	.I
CONCLUSIONS GENERALES	.IX
GENERAL CONCLUSIONS	.XII
AVANT PROPOS	.XIV
CHAPITRE 1 : CADRE GEOLOGIQUE	.1
1.1. Etudes précédentes	.2
1.2. Géologie régionale	.3
1.3. Le site du Pic de Costabonne	.9
CHAPITRE 2 : METAMORPHISME DE CONTACT	.21
2.1. Métamorphisme de contact des métapélites	.22
2.2. Métamorphisme de contact des marbres dolomitiques	.22
CHAPITRE 3 : PETROGRAPHIE, MINERALOGIE ET ANALYSE PARAGENETIQUE DES METASOMATITES	.29
3.1. Types de métasomatites	.30
3.1.1. Etablissement de critères de différenciation	.30
3.1.2. Critères retenus	.31
3.1.3. Types de métasomatites	.32
3.2. Situation de ces roches	.35
3.3. Type I (B. Guy, 1979)	.35
3.3.1. Caractères métasomatiques de ces roches	
3.3.2. Zonations	
3.4. Type II (le marbre à brucite)	.37
3.4.1. Introduction et position du	.37

problème	.38
3.4.2. Gisements	.40
3.4.3. Terminologie	.41
3.4.4. Minéralogie, structure minérale et texture des roches dans le "marbre à brucite"	.41
3.4.4.1. La brucite B1	.44
3.4.4.2. La brucite B2	.54
3.4.4.3. La brucite B3	.57
3.4.4.4. Compositions chimiques des brucites	.60
3.4.4.5. Le périclase	.64
3.4.4.6. Les carbonates	.64
3.4.4.7. Relation entre les types de brucite	.64
3.4.5. Les veines à silicates	.72
3.4.5.1. Introduction et description	.72
3.4.5.2. Les veines métasomatiques	.79
3.4.5.3. Les lentilles à calcite - forstérite-spinelle-pérovskite-Ti-Al-magnétites	.83
a. Phases primaires	
b. Phases d'altérations	
3.4.5.4. Minéralogie de la clinohumite	.86
3.4.5.5. Minéralogie des Ti-Al-magnétites et des giékiélites pyrophanites	.98
3.4.5.6. Minéralogie des spinelles	.111
3.4.5.7. Minéralogie des chlorites et xanthophyllites	.112
3.5. Type III, les dolomies veines à spinelle	.112
3.5.1. Introduction	.112
3.5.2. Description des veines	.113
3.5.3. Minéralogie	.116
3.5.3.0. La dolomite	.116
3.5.3.1. La forstérite	.116

3.5.3.2. La clinohumite	.118
3.5.3.3. La chondrodite	.122
3.5.3.4. Le diopside	.123
3.5.3.5. Le spinelle	.123
3.5.3.6. La bromellite, la musgravite	.125
3.5.3.7. La calcite	.132
3.5.3.8. Le rutile	.132
3.5.3.9. La clintonite	.132
3.5.3.10. Le clinochlore	.135
3.5.3.11. La trémolite - pargasite	.135
3.5.3.12. La phlogopite	.141
3.5.3.13. L'ilménite	.141
3.5.3.14. Les serpentines - talc - diaspore	.142
3.5.3.15. La scheelite	.144
3.6. Les minéralisations en Bore, fluor et fer	.145
3.6.1. Les minéralisations en tant qu'altérations de la zonation primaire	.145
3.6.2. Minéralogie et paragenèse des borates	.147
3.6.2.1. La ludwigite	.147
3.6.2.2. La fluoborite	.155
3.6.2.3. La karlite	.159
3.6.2.4. La szaibelyite	.161
3.6.3. Les minéraux contenant du fluor	.164
3.6.4. La magnétite	.167
3.7. Chronologie des l'altération	.167
CHAPITRE 4 : GEOCHIMIE DES ROCHES CARBONATES	.171
4.1. Chimisme de la roche support de la transformation	.172
4.1.1. Les marbres magnésiens de la série de Cannaveilles	.172
4.1.2. Caractérisation du marbre dolomitique	.174
4.1.2.1. Les éléments majeurs	.174

4.1.2.2. Les éléments mineurs	.176
4.2. Le "marbre à brucite"	.179
4.2.1. Géochimie des majeurs	
4.2.2. Les éléments en traces	
4.2.3. Essai de bilan chimique	
4.3. Les veines silicatées [du marbre à brucite et du marbre dolomitique]	.181
4.3.1. Les différents problèmes	.182
4.3.2. Corrélation aluminium - titane	.183
4.3.3. Le calcium et le magnésium	.188
4.3.4. Le fer et le manganèse	.192
4.3.5. Le zirconium, l'yttrium, le phosphore	.194
4.3.6. Et d'autres traces...	.199
4.3.7. En conclusion	.204
4.4. Caractérisation de l'altération de la paragenèse primaire	.204
CHAPITRE 5 : ESTIMATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA TRANSFORMATION	.207
5.1. Le fluide	.208
5.1.1. Introduction	
5.1.2. Nécessité d'un fluide	
5.2. Estimation des paramètres physiques	.209
5.2.1. Pression	.209
5.2.2. Température	.212
5.2.2.1. Métamorphisme de contact	.212
5.2.2.2. Echange entre silicates	.212
5.2.2.2.1. Couples Fo-Sp	.213
5.2.2.2.2. Partage du fluor entre phases hydroxylés	.217
5.2.2.3. Géothermomètre calcite - dolomite	.221
5.2.2.4. Géothermomètre isotopique	.224

	calcite - magnétite	
5.3.	Estimation des paramètres chimiques	.225
5.3.1.	Etude des inclusions fluides	.226
5.3.2.	Etude des équilibres solides - fluide	.230
5.3.2.1.	Fugacité de CO ₂	.231
5.3.2.1.1.	Système CM-COH	.231
5.3.2.1.2.	Système CMS-COH	.234
5.3.2.1.3.	Système CMAS-COH	.239
5.3.2.1.4.	Phases d'altérations	.241
5.3.2.1.5.	Phases contenant du titane	.246
5.3.2.2.	Fugacité de HF	.258
5.3.2.2.1.	Les minéraux du groupe des "humites"	
5.3.2.2.2.	La phlogopite	
5.3.2.2.3.	La trémolite - la pargasite	
5.3.2.3.	La fugacité de l'oxygène	.264
5.3.2.3.1.	Equilibre magnésio-ferrite - périclase	
5.3.2.3.2.	Forstérite	
5.3.3.	Composition de la phase fluide	.269
5.3.3.1.	Les constituants gazeux de la phase fluide	
5.3.3.2.	Les électrolytes de la phase fluide	
5.4.	Fractionnement des isotopes stables du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène	.278
5.4.1.	Etude des rapports isotopiques ¹³ C/ ¹² C et ¹⁸ O/ ¹⁶ O dans les carbonates	.280
5.4.1.1.	Contexte de l'échantillonnage	
5.4.1.2.	Présentation des résultats bruts	

5.4.1.3. Discussion des résultats	
a. Valeur de référence : le sédiment	
b. Dispersion des résultats	
1. Décarbonatation des marbres impurs en système fermé et ouvert	
2. Infiltration de la roche par un fluide	
3. Résultats	
5.4.2. Etude des rapports isotopiques	.291
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, H/D	
5.4.2.1. Contexte de l'échantillonnage	.291
5.4.2.2. Le fractionnement H/D	.293
5.4.2.3. Le fractionnement $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$.294
5.4.2.4. Influence de la composition du fluide	.299
5.4.2.5. Conclusion:	
la représentation $\delta\text{O}-\delta\text{D}$.299
CHAPITRE 6 : MODELISATION DE LA METASOMATOSE	.305
6.1. Enoncé du problème	.306
6.2. Méthode de résolution	.306
6.2.1. L'analyse de Korzhinski	.308
6.2.2. L'analyse topologique qualitative	.310
6.2.3. La méthode d'Helgeson	.310
6.2.4. Les équilibres solides fluides de Frantz et Popp	.312
6.3. Analyse des paragenèses primaires	.312
6.3.1. Le choix du système	.312
6.3.2. Le statut des constituants	.313
6.3.3. Les réactions métasomatiques	.314
6.3.4. Analyse topologique de Korzhinski	.316
6.3.5. Quantification des paramètres intensifs	.317

6.3.5.1. Topologie du système CMS-COH	.319
6.3.5.2. Topologie du système CMS-COHF	.321
6.3.5.3. Effet de la température	.329
6.3.5.4. Comportement du X_{CO_2}	.331
6.3.5.5. Addition de l'alumine le système CMAS-COHF	.333
6.3.5.6. Les paragenèses béryllifères	.335
6.3.6. La composition de la solution	.337
6.4. Comparaison aux roches métasomatiques semblables de la littérature	.340
CHAPITRE 7 : GENESE DES MINERALISATIONS EN BORE, FLUOR ET FER	.345
7.1. Introduction	.346
7.2. Les borates	.346
7.2.1. La ludwigite	.347
7.2.1.1. Synthèse et stabilité de la ludwigite	.347
7.2.1.2. Synthèse et stabilité des borates anhydres de magné- sium	.349
7.2.1.3. Modèles concernant l'origine des borates anhydres	.351
7.2.1.4. Les borates anhydres de Costabonne	.358
7.2.2. La fluoborite	.358
7.2.3. La szaibelyite	.361
7.3. La magnétite	.362
7.4. Les fluorures	.362
7.5. Conclusion	.365

ANNEXES	.367
Annexe 1 : liste des minéraux utilisés et de leur abréviation	.368
Annexe 2 : liste des analyses sondes	.369
Annexe 3 : liste des analyses de roche	.375
Annexe 4 : calcul de l'équilibre impliquant des phases hydroxylées - fluorées (modèle de Rice, 1980)	.379
Annexe 5 : calcul de la composition de la phase fluide	.383
Annexe 6 : l'équation de Redlich - Kwong	.385
Annexe 7 : calcul des équilibres solides - fluide selon la méthode d'Helgeson (1981)	.389
PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES	.394
BIBLIOGRAPHIE	.407

CONCLUSIONS GENERALES.

PETROLOGIE ET GEOCHIMIE DU MARBRE A BRUCITE ET DES BORATES ASSOCIES AU GISEMENT DE TUNGSTENE DE COSTABONNE, PYRENEES ORIENTALES, FRANCE

Le monzogranite hercynien de Costabonne est intrusif dans une série précambrienne à cambrienne. Des roches métasomatiques se sont développées dans l'auréole de contact. L'étude des différentes séquences métasomatiques développées dans les métasédiments et d'une minéralisation en scheelite postérieure est un des objectifs d'un projet CCE.

Les deux résultats principaux de ce travail sont:

- i. Un modèle d'évolution de la lithologie "marbre à brucite"
- ii. un modèle expliquant la variation des paragenèses des zones dans les veines métasomatiques.

Des lentilles et des veines contenant des minéraux calco-magnésiens se rencontrent dans un marbre dolomitique. Sur base de relations de terrain ainsi que de l'analyse des éléments majeurs et mineurs, deux types de corps peuvent être distingués. (1) Des lentilles ayant un rapport Al/Ti constant sont d'origine métasédimentaire. Ce rapport est le même que celui d'un mélange de (1a) un pôle carbonaté et un pôle pélitique ou (1b) d'un pôle carbonaté et d'un pôle volcano-sédimentaire d'origine tholéitique (qui est connu

dans la lithostratigraphie régionale). Dans ces lentilles on rencontre calcite+spinnelle+(calcite ou clinohumite) dans (1a); calcite+forstérite+spinnelle+Ti-magnétite+pérovskite altérée en Ti-clinohumite et Ti-ludwigite. (2) Des veines métasomatiques sont abondantes et ont des dimensions entre quelques millimètres et un demi-mètre d'épaisseur. La succession des zones trouvée dans ces différentes veines est variable. Les assemblages minéraux dans les différentes zones incluent: calcite+brucite, calcite+périclase, calcite+clinohumite+(spinnelle), calcite+chondrodite+(spinnelle), calcite+forstérite+(spinnelle), calcite+trémolite, diopside+(calcite). Des variations significatives des compositions minérales se rencontrent (chondrodite: $0.01 < X_{Fe} < 0.12$, $0 < X_F < 0.66$; forstérite: $0.01 < X_{Fe} < 0.28$; clinohumite: $0 < X_{Fe} < 0.14$, $0 < X_F < 0.69$; spinnelle: $0.04 < X_{Fe} < 0.32$) en réponse à des variations de la teneur en fer du fluide ainsi que le montrent les minéraux opaques dans les inclusions fluides.

Un bilan chimique montre que les veines métasomatiques sont enrichies en Si, (Al), Fe, Mn, Li, Be, Ni, Zn, Cu, W, Sn, H₂ et appauvries en CO₂, (Ca), Sr, Ba, Y, (Na), (K). Les différentes successions zonales sont contrôlées par la température, X_F et X_{Fe}. Un modèle présenté en termes de transport d'éléments par un fluide (méthode d'Helgeson) et une analyse des relations de phases montre que l'on peut admettre une température de formation de 630°C à 550°C pour une pression de 2 Kbs. La fugacité en CO₂ varie entre 0 et 0.2 quelque soit la zonalité. Grâce à des observations de terrain, des analyses chimiques et isotopiques, nous concluons que les zonations observées résultent de l'infiltration d'un fluide riche en silice et alumine dont

l'origine est principalement ignée.

Les stades d'altération des zones externes (calcite+brucite, calcite+périclase, dolomite) produisent un marbre à brucite. On peut distinguer 3 types de brucite: une brucite appelée B1 est la brucite de la zonation primaire, une brucite B3 est une brucite pseudomorphosant le périclase et une brucite B2 est une brucite formée par déformation et recristallisation des deux précédentes.

Les données isotopiques concernant les roches carbonatées s'accordent bien avec un modèle d'infiltration par un fluide d'origine ignée ($\delta C, O = -9,10$). Les données des isotopes D, O dans les silicates et oxydes des stades d'altération montrent un mélange de fluides magmatiques et météoritiques.

Une minéralisation en bore, fluor, et fer est associée aux zones externes. La présence de ludwigite en lieu et place de borates anhydres de magnésium est due à un faible potentiel du bore et un haut potentiel du fer dans le fluide. Le rapport (Fe/Fe+Mg) est bas et s'explique par un potentiel relativement faible du fer et une fugacité faible en CO₂. La fluoborite est parfois un produit d'altération de la ludwigite ou est associée à la magnétite à la place de la ludwigite en raison d'une acidité élevée (fluor).

Une minéralisation en scheelite est associée à de la trémolite-pargasite et/ou à de la phlogopite en altération de l'association calcite+clinohumite+spinelle et diopside.

PETROLOGY AND GEOCHEMISTRY OF THE BRUCITE-MARBLE AND OF BORATES MINERALS ASSOCIATED WITH THE COSTABONNE TUNGSTEN DEPOSIT, EASTERN PYRENEES, FRANCE.

The Hercynian monzogranite of Costabonne intruded Precambrian to Cambrian metasediments. Metasomatic rocks developed within the contact aureole.

Lenticular and vein-shape bodies of calc-magnesian minerals are found in dolomitic marbles. On the basis of major and minor elements analysis and of field relationships, two kinds of veins can be distinguished: (1) a metasedimentary origin is assigned to lens with Al/Ti constant. This ratio is the same as would be found in a mixture of (1a) carbonate and shale or (1b) carbonate and volcano-sedimentary tholeiite (which is known in the regional lithostratigraphy). Within these lens, one finds in (1a) calcite + spinel ± forsterite ± clinohumite; in (1b) calcite + forsterite + spinel + Ti-Al-magnetite + perovskite altered to Ti-clinohumite and Ti-ludwigite. (2) Metasomatic veins are abundant and typically range from a few millimeters to a maximum of 0.5 meter thick. The zonal patterns found in different veins are variable. Mineral assemblages in individual zones include: calcite + brucite, calcite + periclase, calcite + clinohumite ± spinel, calcite + chondrodite ± spinel, calcite + forsterite ± spinel, calcite + tremolite, calcite + diopside. Significant variations in mineral compositions occur (chondrodite: $0 < X_{Fe} < 0.14$, $0 < X_F < 0.66$; forsterite: $0.01 < X_{Fe} < 0.28$; clinohumite: $0 < X_{Fe} < 0.14$, $0 < X_F < 0.69$; spinel: $0.04 < X_{Fe} < 0.32$) owing to variations in Fe-content of the fluids.

A mineralization of boron, fluorine and iron is found in the outer zones. The presence of ludwigite and the absence of anhydrous magnesium borates are due to low boron.

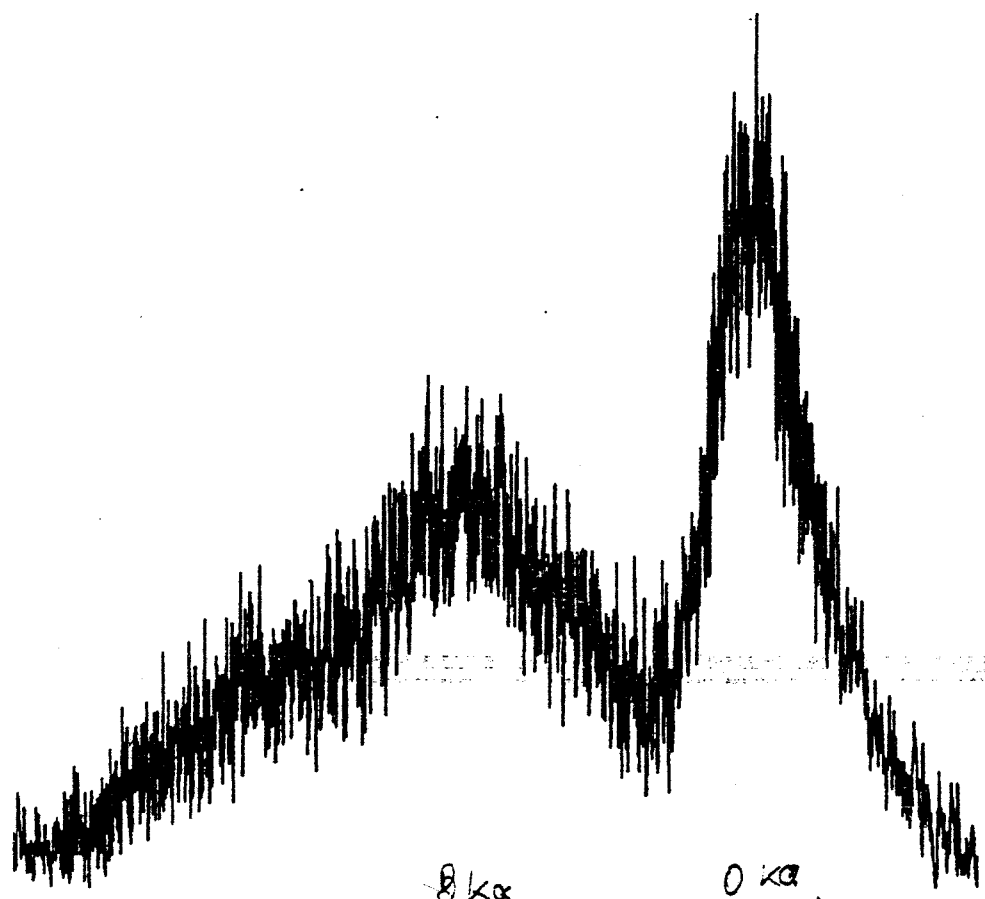
values and high iron chemical potential in fluids. The low Fe/Fe+Mg values of ludwigite originate from relatively low Fe chemical potential and low CO₂ fugacity. Fluoborite is locally an alteration product of ludwigite owing to the high fluid's acidity (fluorine).

Scheelite mineralization is associated with tremolite-pargasite and/or phlogopite and as alteration product of diopside, calcite, spinel and clinohumite.

From mass balance study, we conclude that the rocks have been enriched in Si, (Al), Fe, Mn, Li, Be, Ni, Zn, Cu, W, Sn, H₂O and depleted in CO₂, (Ca), Sr, Ba, Y, (Na), (K). The different zonal sequences appear to be controlled by temperature, X_F and $X_{F=}$ (of fluids). Consistence of modeling in terms of Helgeson's mass transport scheme and phase relations analysis allows to assign a formation temperature of 550°C to 630°C for a $P_{=}$ = 2 Kb. X_{CO_2} kept between 0 to 0.2 whatever the zonality exhibited by the differing veins. From field, isotopic and chemical evidences, it was concluded that the observed zonations resulted from infiltration of a silica- and alumina-rich fluid whose origin is mostly igneous.

Alteration of the wallrock produce a brucite-marble. Different kinds of brucite were distinguished: brucite B1 which is a primary brucite, brucite B3 which is a pseudomorphic brucite after periclase and brucite B2 which formed by recrystallization of B1 and B3. Data on C and O isotopes from the brucite-marbles show a pattern coherent with an infiltration model; The fluids are magmatic with a $\delta(C,O) = (-9,10)$. Data of D,O isotopes from silicates and oxydes of alteration stages are coherent with a mixing of magmatic and meteoritic fluids.

Bore
10kV 100mA
Samburite



ESISS

8ka

0 ka
300ka

AVANT-PROPOS

Au terme de ce travail, il m'est particulièrement agréable de remercier les personnes qui ont contribué à sa réalisation.

Jean Verkaeren m'a proposé ce travail et m'a constamment encouragé, soutenu et conseillé.

Ce travail a été préparé au laboratoire de géologie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne où M. Perrin, directeur du laboratoire, m'a accueilli. Il a toujours su procurer à ses chercheurs le "confort" technique nécessaire à la préparation d'une thèse. Ce déplacement n'a été possible que grâce à l'octroi d'une bourse de préparation de thèse de la Commission des Communautés Européennes (CCE). M. Boissonnas a toujours su être critique vis-à-vis des nébuleux rapports d'avancement de recherche que je lui envoyais.

Bernard (Guy) et M. Fonteilles ont toujours accepté de discuter les résultats de mes travaux. Je remercie également les membres de ce jury qui ont lu et critiqué ce texte.

L'équipe Costabonne (G. van Marcke, R. Le Guyader et B. Guy) dont je faisais partie, m'a sans cesse aidé à évoluer au travers des problèmes de Sciences, Techniques et Logistique.

A Saint-Etienne, Louis (Raimbault), Pierre (Toulhoat), Jean-Louis (Kaelin), Hervé (Hissard), Jean-Luc (Bouchardon), Jean-Jacques (Gruffat) et tant d'autres ... (cités, non par

ordre de préférence, mais au gré de la mémoire) m'ont sans cesse apporté leur connaissance. L'équipe technique (Mde David, Yves Baud, Gaby Brayet, M. Colly, D. Reynaud) a toujours réalisé des travaux de qualité supérieure.

A Louvain, Philippe (Sonnet), Anne-Dominique (Schellen), Jacqueline (Van Der Auwera), Anne (Desmet), Jean-Louis (Guillon), Jean-Louis (Pingot), Etsuo (Ushida) sont (ou furent) d'excellents compagnons d'infortune. Jean Naud a apporté son savoir-faire au côté analytique de ce travail. Marie-Noëlle Hoet, Gaby Meulemans et Roger Paques constituent le groupe technique que je remercie.

Michèle Fain a dactylographié un manuscrit si souvent illisible.

Jacques Wautier (du CAMST) a toujours patiemment accepté les travaux inhabituels que je lui demandais.

Outre la bourse de recherche offerte par la Commission des Communautés Européennes (période de avril 1981 à mars 1984), ce travail a bénéficié d'une aide du Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS).

CHAPITRE 1

CADRE GEOLOGIQUE

1.1. ETUDES PRECEDENTES.

L'indice minéralisé en molybdénite de Turon (côté espagnol) a été découvert par Font y Sagué (Font y Sagué, 1909 in Guitard et Laffitte, 1958). Quant aux skarns, ils furent découverts par G. Guitard au cours d'une campagne de prospection des contacts granitiques pyrénéens. Cette campagne avait débuté en 1949 et était entreprise par le BRGGM (Bureau de Recherches Géologiques, Géophysiques et Minières : ancienne dénomination de l'actuel BRGM). Plusieurs rapports BRGGM (Deremetz et Guitard, 1956, 1957) ainsi que des publications (Guitard, 1951; Destombes J-P et al. 1951; Guitard 1955; Guitard et Pierrot, 1957; Guitard et Laffitte, 1958) consignent l'ensemble des observations de cette époque.

Les skarns développés sur un substrat dolomitique ont fait l'objet des travaux de thèse de B. Guy (1979, 1980). R. Le Guyader (1982) a étudié la répartition des éléments en trace dans divers types de roches de l'indice. G. Van Marcke (1983) a étudié la skarnification de roches pélagiques. De nombreuses données sont disponibles dans les travaux d'option effectués par les élèves de l'ENSM de St Etienne (Raimbault, Kalaydjan, Quenet, Fauré, Le Loc'h, Varenne, Fabre, Touré, Pagis). Des données isotopiques se trouvent dans Toulhoat (1982), Salemink et al. (1984) et Salemink et de Jong (1984). Ces divers travaux s'inscrivent dans le cadre de projets de recherche financés par le département des matières premières de la Commission des Communautés Européennes.

Le complexe des skarns et skarnoïdes de Costabonne (fig.1.1) s'est développé dans la série de Canaveilles au contact sud du massif granitoïde de Costabonne. Ce massif est situé au sud de la zone axiale des Pyrénées, près de la frontière espagnole.

1.2 GEOLOGIE REGIONALE.

1.2.1. La zone axiale des Pyrénées (Autran, 1980; Fonteilles et Guitard, 1977)

La zone axiale des Pyrénées est localisée au sud de la zone des failles nord-pyrénéennes. Elle est constituée de terrains hercyniens où on distingue deux suites stratigraphiques : une couverture paléozoïque et un socle précambrien.

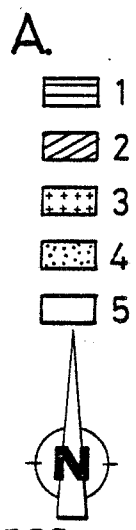
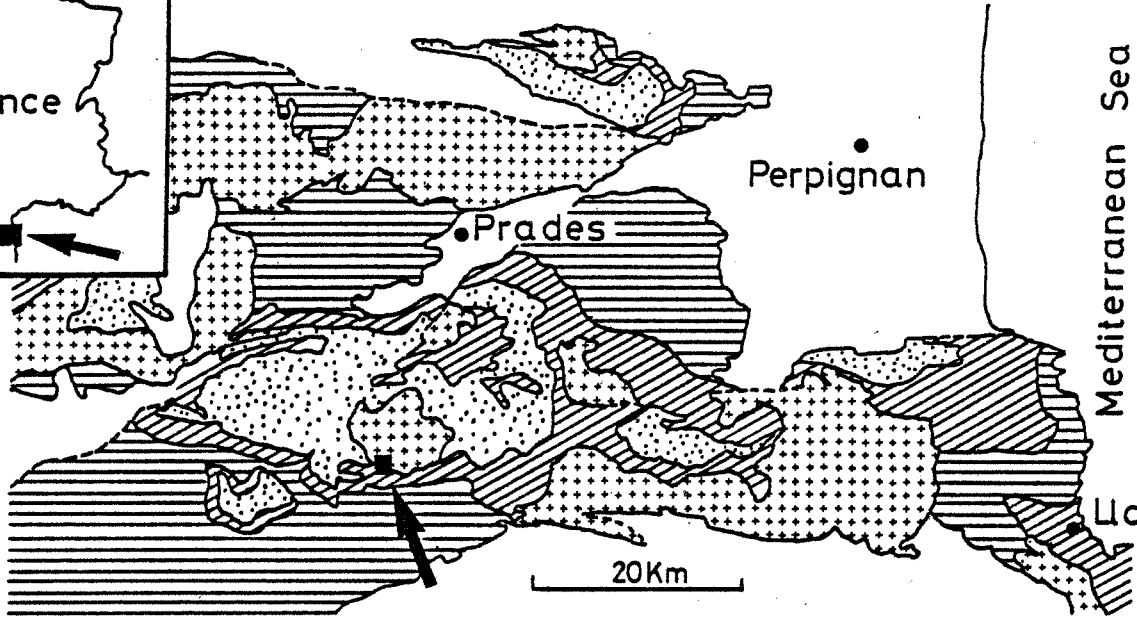
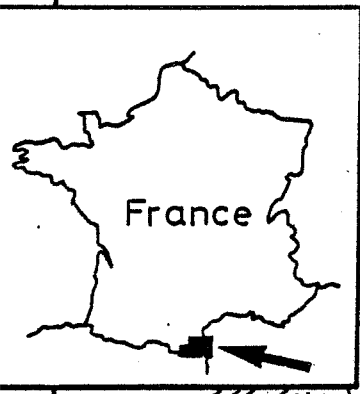
Seul le tiers oriental des Pyrénées montre la base de la série paléozoïque transgressive sur un socle formé de paragneiss (Grauwackes, volcanites basiques et séquence de schistes, grès et carbonates) assimilés au briovérien et traversé de granitoïdes cadomiens datés vers 580 MA dans le Canigou (Autran, 1980). Cette discordance de base du paléozoïque se marque par une discordance cartographique et l'existence d'un horizon détritique de base particulièrement net dans les Albères (Autran et al. 1966), le Canigou et le massif de l'Hospitalet (Autran, 1980).

1.2.2. La série paléozoïque

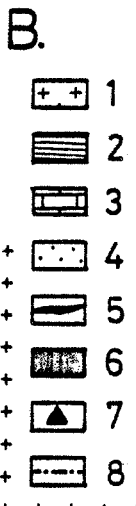
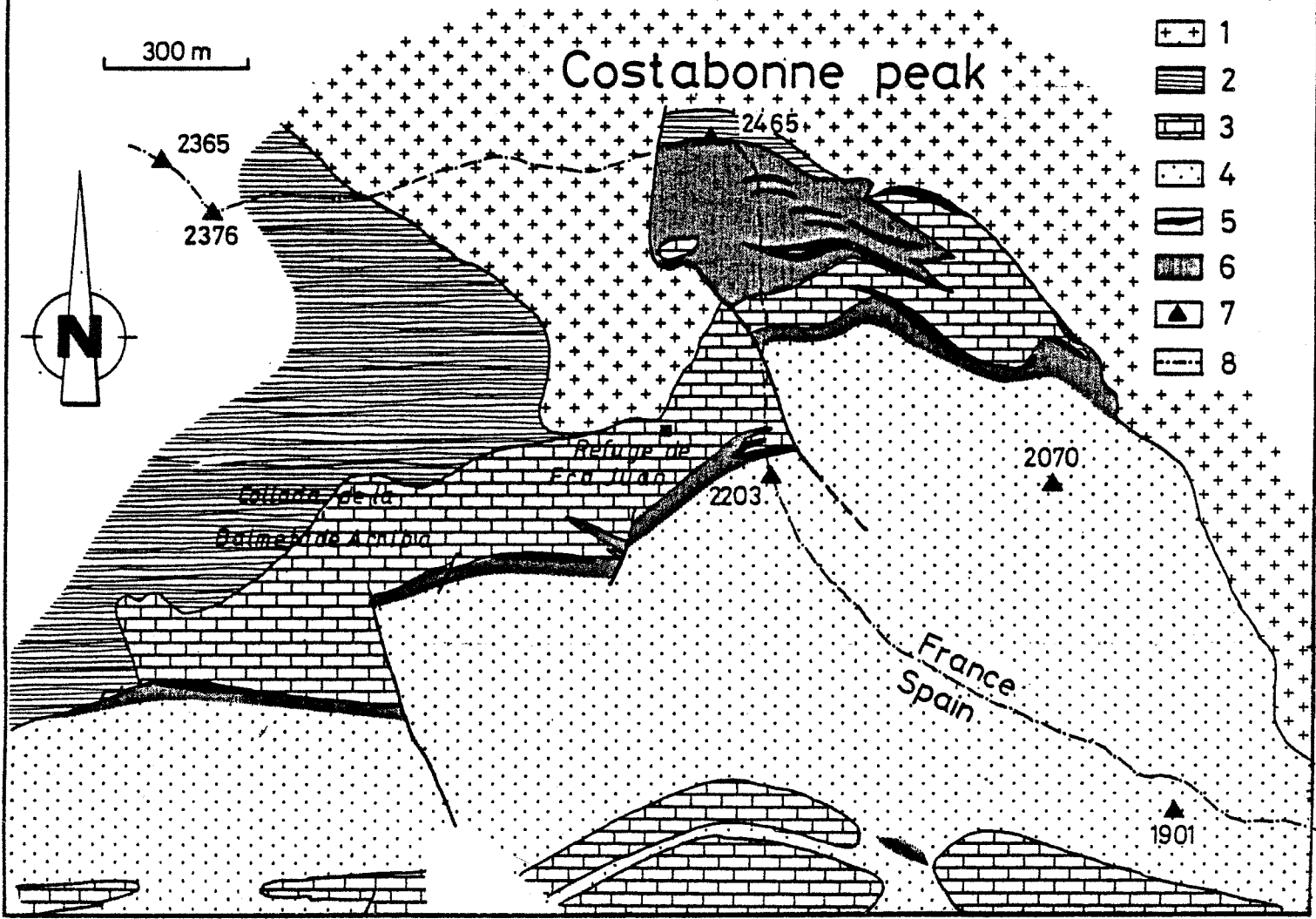
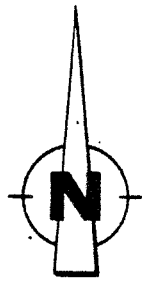
La série paléozoïque des Pyrénées orientales est divisée en un paléozoïque supérieur comprenant de haut en bas le viséen (faciès Culm), le dévonien (carbonaté) comportant au sommet une série pélagique condensée à calcaires noduleux (griottes) et manganésifères, le silurien et le sommet de l'ordovicien (Caradoc), comprenant des calcaires lenticulaires, des schistes argileux carburés, ferrifères ou kaolinifères. Dans le Caradoc, il existe une série volcanique avec des termes acides et basiques.

En conformité, on passe au paléozoïque inférieur. Au sommet, une série très monotone de type flysch est attribuée

Fig. 1.1a Situation de l'indice de Costabonne: A. D'après Guitard (1965): sédiments paléozoïques métamorphiques de l'épizone (1), de la mésozone et catazone (2), intrusions hercyniennes (3), socle précambrien (4), couverture mésozoïque (5). B. Contexte régional de l'indice: granite de Costabonne (1), gneiss du socle (2), faisceaux carbonatés (3), sédiments pélitiques (4), grenatopyroxénites (5), skarns sur pélites (6), altitudes repères (7), frontière franco-espagnole (8).



300 m



à l'ordovicien. A la base, sous l'ordovicien, se présente une série définie dans le Canigou où elle est très importante, sous le nom de "série de Canaveilles" (Cavet, 1951). Elle présente des variations régionales importantes et possède plusieurs caractères contrastant avec l'ordovicien. Elle comprend plusieurs niveaux de calcaires et de dolomies d'épaisseur décamétriques et plus, associés à des marnes (gneiss calco - magnésiens), de minces bancs de quartzites rubanés, des niveaux carburés, des roches volcanogènes acides et basiques en particulier, des roches d'origine tuffacée à phénocristaux d'albite, dits "gneiss granulés". Ces roches volcanogènes sont à divers niveaux de la série. Au sommet de la série de Canaveilles, apparaît une formation volcanogène importante, rhyolitique, que l'on retrouve sporadiquement dans le Canigou. Cette série est datée du cambrien par analogie avec la Montagne Noire (Fontboté, 1948; Cavet, 1957).

A l'est, dans le massif de l'Agly, cette série (ce que l'on peut considérer comme telle) est réduite (Fonteilles, 1970). Elle comprend des intercalations de gneiss plagioclasiques et un mince niveau très continu de marbre (marbre de base).

Au nord et à l'ouest, cette série se suit difficilement.

1.2.3. Le socle précambien

Le socle précambien est constitué de gneiss feldspathiques contrastant plus ou moins fortement avec les micaschistes de la série paléozoïque inférieure. Guitard et al. a établi une distinction entre deux types de formations dans la plupart des massifs pyrénéens (Fonteilles et Guitard, 1977; Guitard, 1970; Fonteilles, 1976).

a) Au sommet, une série de gneiss de transition (méta-arkoses, méta-arènes, des roches volcanogénétiques acides et basiques).

b) A la base, le socle (ss) selon les massifs, le socle précambrien (ss) renferme des gneiss ocellés massifs et monotones ou des gneiss lités à intercalations variées calciques, basiques ou pélitiques. Les premiers sont des orthogneiss, les seconds dérivent de séries sédimentaires ou volcano-sédimentaires. La distribution de ces gneiss permet de mettre en évidence trois bandes allongées WNW-ESE. La bande de la zone nord-pyrénéenne, formée de noyaux de paragneiss sans orthogneiss, la bande septentrionale de la zone axiale, formée de noyaux avec orthogneiss ocellés et paragneiss, la bande méridionale formée d'orthogneiss sans paragneiss (entre autres : Canigou).

1.2.4. Métamorphisme et tectonique hercyniens

Les grands évènements tectoniques qui se sont succédés dans les Pyrénées, sont, du plus ancien au plus récent :

a) Cycle orogénique baïkalien (assyntien) affecte les noyaux précambriens dont les plissements propres sont très difficiles à mettre en évidence.

b) Cycle orogénique hercynien (varisque) affecte les terrains antérieurs au stéphanien

c) Cycle orogénique pyrénéen (fin Crétacé - fin Eocène)

d) Soulèvement de la chaîne à la fin de Pliocène ayant donné à celle-ci son relief actuel

Les déformations des terrains paléozoïques et antérieurs ont engagé les noyaux précambriens méridionaux dans les terrains paléozoïques sous forme de nappes de socles de style pennique (Guitard, 1964).

Dans les Pyrénées, le métamorphisme régional hercynien affecte à la fois les noyaux précambriens et la couverture paléozoïque. Il est du type à andalousite - sillimanite et est caractérisé par la faible épaisseur des zones de métamorphisme. Les isogrades limites des zones métamorphiques se centrent sur des noyaux de socle précambrien. Cette relation socle - couverture constitue ce que Fontelles et Guitard (1964, 1963) ont appelé l'"effet de socle". Les trois degrés classiques du métamorphisme prograde sont représentés (épizone, mésozone, catazone).

1.2.5. Le magmatisme hercynien

Les Pyrénées hercyniennes ont été le siège d'une activité magmatique comme en témoignent les nombreuses intrusions granitiques. On les classe par rapport à leur situation dans le métamorphisme régional. (Raguin, 1957; Autran et al., 1970).

a. *Les granitoïdes supérieurs*, batholitiques, ayant leur sommet dans l'épizone, sont circonscrits et exercent un métamorphisme de contact exprimé par une auréole surimposée aux isogrades du métamorphisme régional (ex. : Costabonne, Salau). Ils sont de type calco-alcalin.

b. *Les granitoïdes intermédiaires* ont leur sommet dans la mésozone. Ils forment des corps de petites dimensions à contour non circonscrits, à bord diffus.

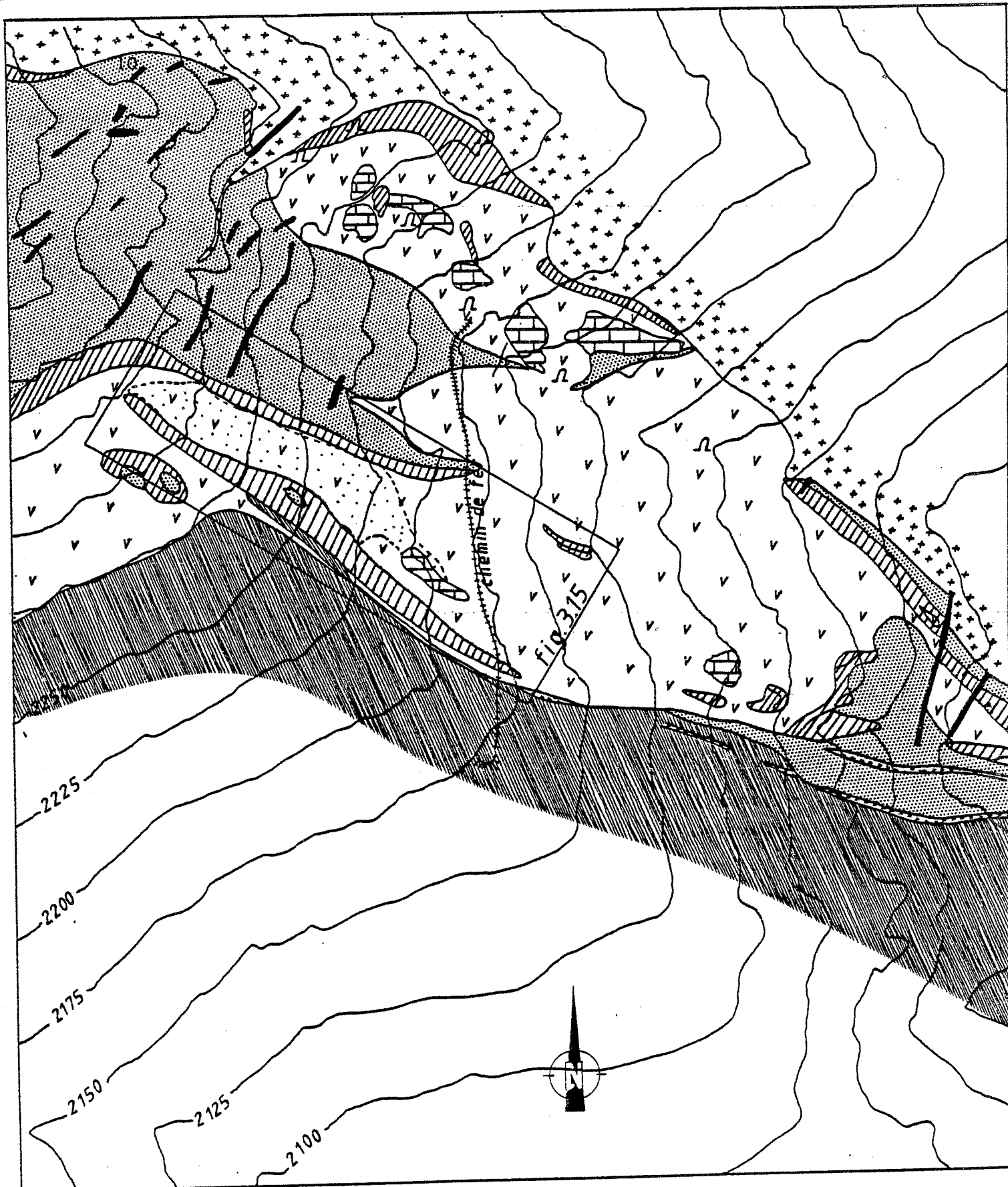
c. *Les granitoïdes inférieurs* ne sont représentés que par le massif de l'Agly (massif charnockitique d'Ansignan). Il est situé dans la catazone et le domaine de l'anatexis régionale. Il a néanmoins un caractère intrusif.











La grande masse des granitoïdes des Pyrénées forme des "massifs supérieurs". Ce sont des "massifs composites" formés de l'association de plusieurs types pétrographiques, les variétés les plus basiques étant généralement à la périphérie ou à la base. Ils forment une suite calco - alcaline. Les faciès monzogranitiques et surtout les faciès granitiques ne paraissent pas tous cogénétiques des termes plus basiques (Autran, 1980). C'est évident pour les granites leucocrates alumineux à deux micas et enclaves surmicacées à sillimanite qui recoupent souvent tous les autres termes des massifs composites. Ces granites semblent issus d'un mélange entre les produits de fusion de la croûte supérieure et la lignée alcaline. L'origine des monzogranites à biotite est plus problématique (Autran, 1980).

La lignée calco - alcaline des Pyrénées est plus potassique, plus alumineuse et nettement moins sodique que les lignées de références classiques. Ceci est en faveur d'une composition dont une part crustale serait importante. Dans certains cas, on a pu mettre en évidence une source mantellique mélangée à un magma issu de la fusion de la croûte (massif de Saint Laurent - La Junquera : Cocherie, 1984; Quérigut : Fourcade, 1981).

1.3. LE SITE DU PIC DE COSTABONNE.

Le granite de Costabonne est intrudé dans une série précambrienne à cambrienne (fig. 1.1a). Dans l'auréole de contact, se sont formés des masses de skarns situées en majorité entre deux lithologies contrastées. Ces masses affleurent en Espagne et en France. Nous les suivons d'Ouest en Est, le long du contact sud et nord du premier faisceau carbonaté (Collada de la Balmeta de Arriba, refuge de montagne de Fra Juan et indice du pic de Costabonne). Entre le refuge de Fra Juan et l'indice du pic de Costabonne, les affleurements sont décalés vers le Nord par une faille



- | | | | |
|---|---|---|----|
|  | 1 |  | 7 |
|  | 2 |  | 8 |
|  | 3 |  | 9 |
|  | 4 |  | 10 |
|  | 5 | | |
|  | 6 | | |

0 100 m

Fig 1.1b

Carte de détail du gisement de Costabonne d'après Deremetz et Guitard (1957)
 1: marbre calcitique; 2: marbre dolomitique; 3: granite de Costabonne; 4:
 roches silico-alumineuses en partie skarnifiées (voir van Marcke de Lummen,
 1983); 5: grenato-pyroxénites (skarns massifs); 6: micaschistes de l'encaissant
 7: filons de quartz; 8: filons d'aprites, pegmatites et alaskites (granites
 blancs); 9: entrées de galerie; 10: marbres à brucite.

orientée nord-sud. Les affleurements sont bien exposés sur le flanc sud-est du pic de Costabonne. A cet endroit, on dispose en outre de nombreux travaux miniers de reconnaissance (5 galeries totalisant 1500m et 17 sondages décrits dans les rapports du BRGM).

La figure 1.1b constitue une représentation simplifiée du prospect. Sur cette figure sont localisés quatre des cinq galeries d'explorations (la cinquième n'étant pas dans le champ représenté). Nous avons également situé le chemin de roulage qui permettait l'évacuation des déblais. Lorsque nous parlerons de ce chemin, nous utiliserons le terme de "chemin de fer" à l'instar de Guy (1979,1980). En moyenne, la direction des couches est est-ouest et le pendage de 50° sud (fig. 1.1c et d). Les masses de skarns sont localisées principalement au contact sud de la masse de marbre dolomitique ("skarn sud" de Guitard et Laffitte 1958; Guy 1979,1980), au contact nord ("skarn nord", ibidem) et dans la masse des roches silico-alumineuses du haut de l'indice ("skarns intermédiaires", ibidem).

1.3.1. La roche granitique de Costabonne (Guitard et Laffitte, 1958; Le Guyader, 1982)

Le massif granitique constitue un ensemble très homogène. Le faciès est porphyroïde. Le grain de la mésostase est régulier et assez grossier. La roche est constituée de quartz, plagioclase, biotite et feldspath potassique. Des cristaux centimétriques de microcline idiomorphe quelquefois rapakivi sont presque toujours présents. La muscovite courante, semble d'origine deutérique. Le plagioclase est zoné (An 45 à An 20) ou en petits cristaux (An 30 - 20). Guitard et Laffitte (1958) distinguent deux faciès :

- i) faciès de Peyrafeu : grain fin et concentration de biotite en "tâches" de l'ordre d'un centimètre. Il constituerait un faciès de bordure.

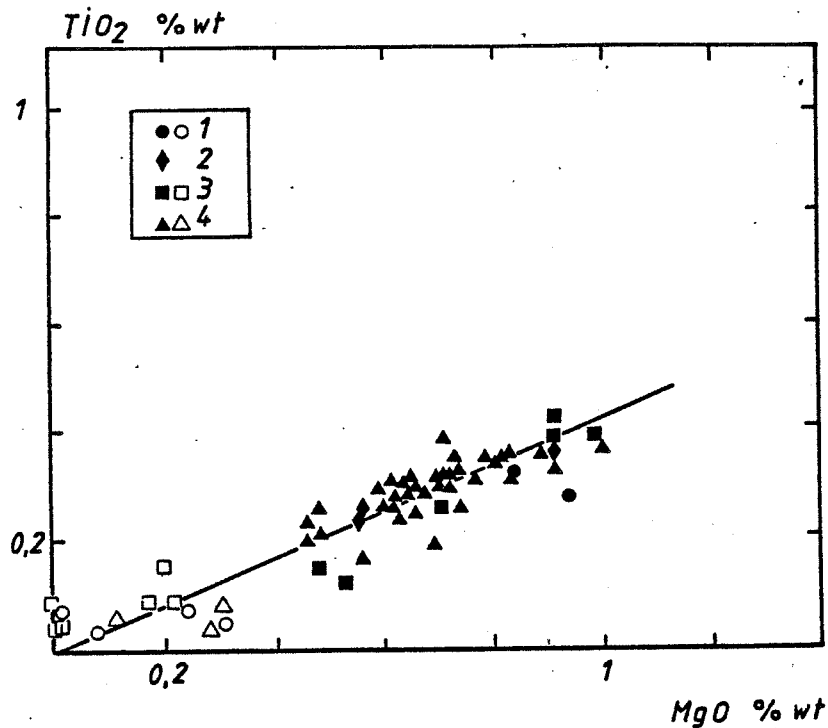


Fig. 1.2 Diagramme $TiO_2:MgO$ des analyses du granite de Costabonne. Les figurés pleins concernent les granites à biotite, les figurés ouverts les roches sans biotites. (1): données personnelles, (2): Guitard et Laffitte (1958); (3): Le Guyader (1982); (4): Salemink et al. (1984).

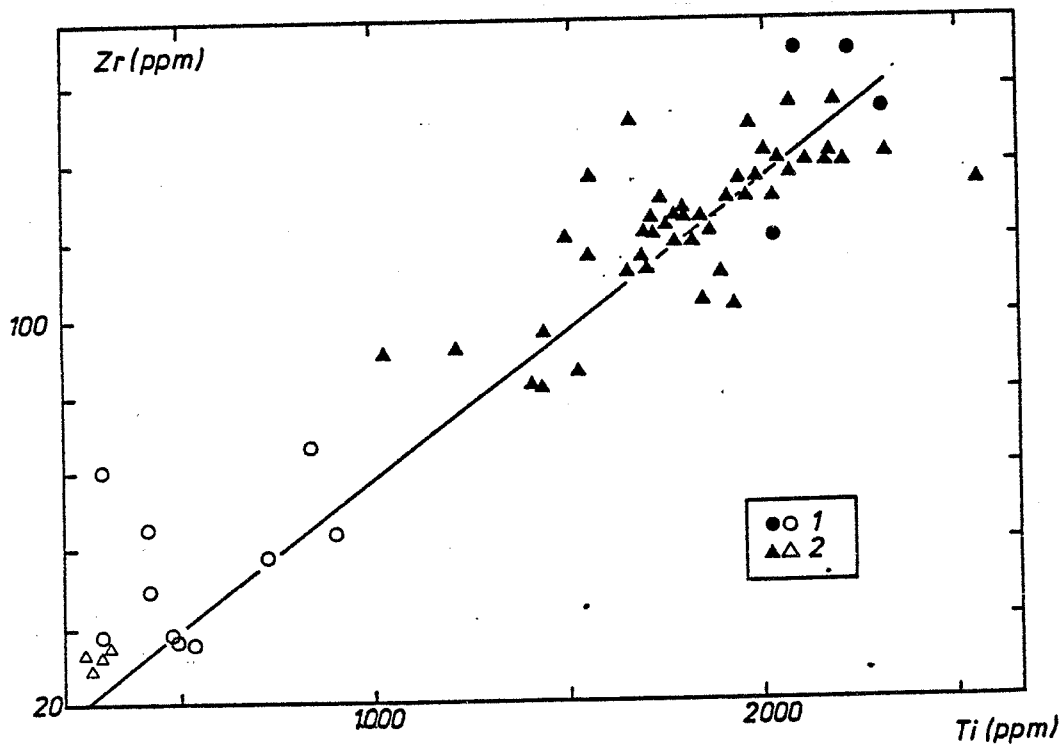


Fig. 1.3 Diagramme $TiO_2:Zr$ des analyses de Costabonne. Les figurés pleins concernent les roches à biotite, les figurés ouverts les roches sans biotites: (1) Le Guyader (1982); (2): Salemink et al. (1984).

ii) faciès à deux micas (biotite + muscovite)

Le Guyader (1982), quant à elle, distingue deux types de granite :

i) *Le granite "noir"* (de teinte grise): à biotite, forme la masse du pluton. Ce serait un monzogranite qui contient parfois des enclaves sombres à petits grains.

ii) *Le granite blanc* : de faciès aplitique, il forme des filons dans le granite massif et les terrains encaissants (= alaskite de Guitard et Laffitte, 1958). Il ne contient que de rares biotites et se caractérise par l'abondance de feldspath potassique (microcline).

La principale différence entre les deux granites est l'absence de biotite dans le granite blanc. En conséquence, les teneurs en MgO varient de 0.5 à 1 % wt pour les granites noirs à 0.20 % wt pour les granites blancs.

Les données géochimiques de R. Le Guyader l'amènent à concevoir un modèle de cristallisation fractionnée. Le granite à biotite se différencie en un granite blanc (alaskite). Ce modèle explique globalement l'évolution des majeurs et mineurs.

Le granite et ses altérations ont également été étudiés par Quenet (1981) et Kalaydjian (1983).

Salemink et al. (1984) ont analysé 47 granites à biotite provenant de la moitié sud du granite de Costabonne. Ces analyses concernent 10 majeurs et 20 éléments en trace. Elles montrent la grande homogénéité de ce granite bien qu'une tendance de différenciation soit discernable (fig. 1.2 et 1.3).

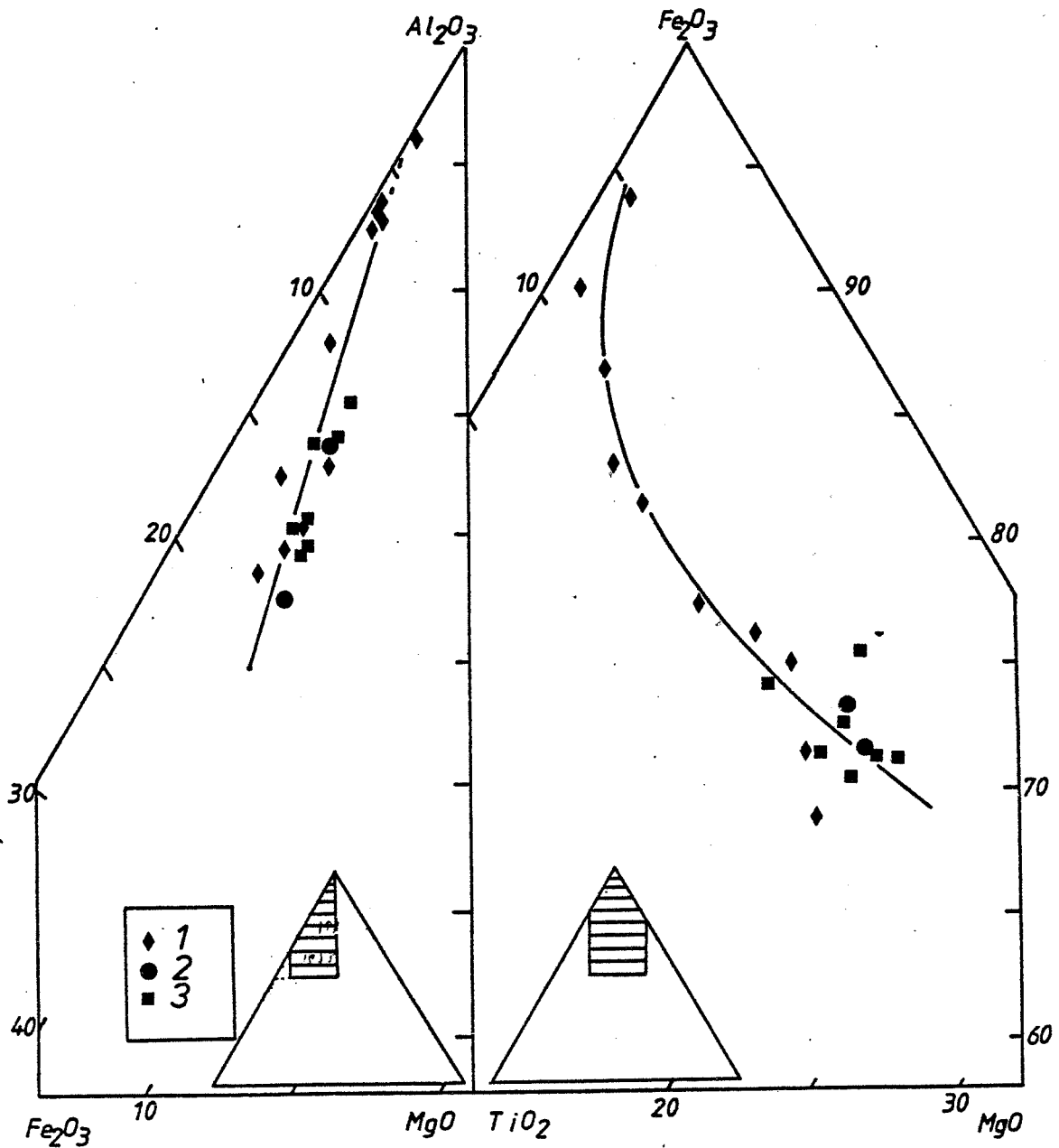


Fig 1.4 Tendence évolutive du granite de Costabonne (Raimbault 1981). Analyses de 1: Quenet (1981); 2: Guitard et Laffitte (1958); 3: Guy (1980)

Dans ces analyses, le tungstène varie autour d'une moyenne de 1.7 ppm (valeurs de 0 à 6 ppm sur 44 analyses, nous n'avons pas considéré les faciès altérés). Le Guyader (1982) obtient une valeur de 1 ppm. Cette valeur est pratiquement identique au clark des granites (1 ppm Krauskof, 1969). Des micaschistes de la série de Canaveilles ont par contre, des teneurs élevées de 5.7 ppm (moyenne de 6 analyses de 0 à 16 ppm).

L'étain est uniformément bas : moyenne 0.4 ppm (44 analyses entre 0 et 3 ppm). Dans les micaschistes, on a 0.5 ppm (6 analyses entre 0 et 3 ppm). Les clarkes étant 3 et 6 ppm respectivement pour les granites et les métashales.

La fig. 1.5 représente la tendance évolutive du granite de Costabonne (Raimbault, 1981). Elle est comparable aux autres lignées des Pyrénées.

1.3.2. Lithostratigraphie de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne (Perrin et Guy, 1985).

La colonne lithostratigraphique de la base de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne a fait l'objet de travaux de cartographie de la part de l'école des Mines de St Etienne sous la direction de Perrin et Guy. La succession contient (au-dessus des gneiss du socle G1, type "La Carança" de Guitard, 1970) :

1. Un faisceau carbonaté, dit de Costabonne. En partie dolomitisé
2. Un niveau de roches à silicates calciques, dures et compactes dérivant (pro parte...) de marnes.
3. Un ensemble de micaschistes
4. Un deuxième faisceau carbonaté (dit de la balmeta)

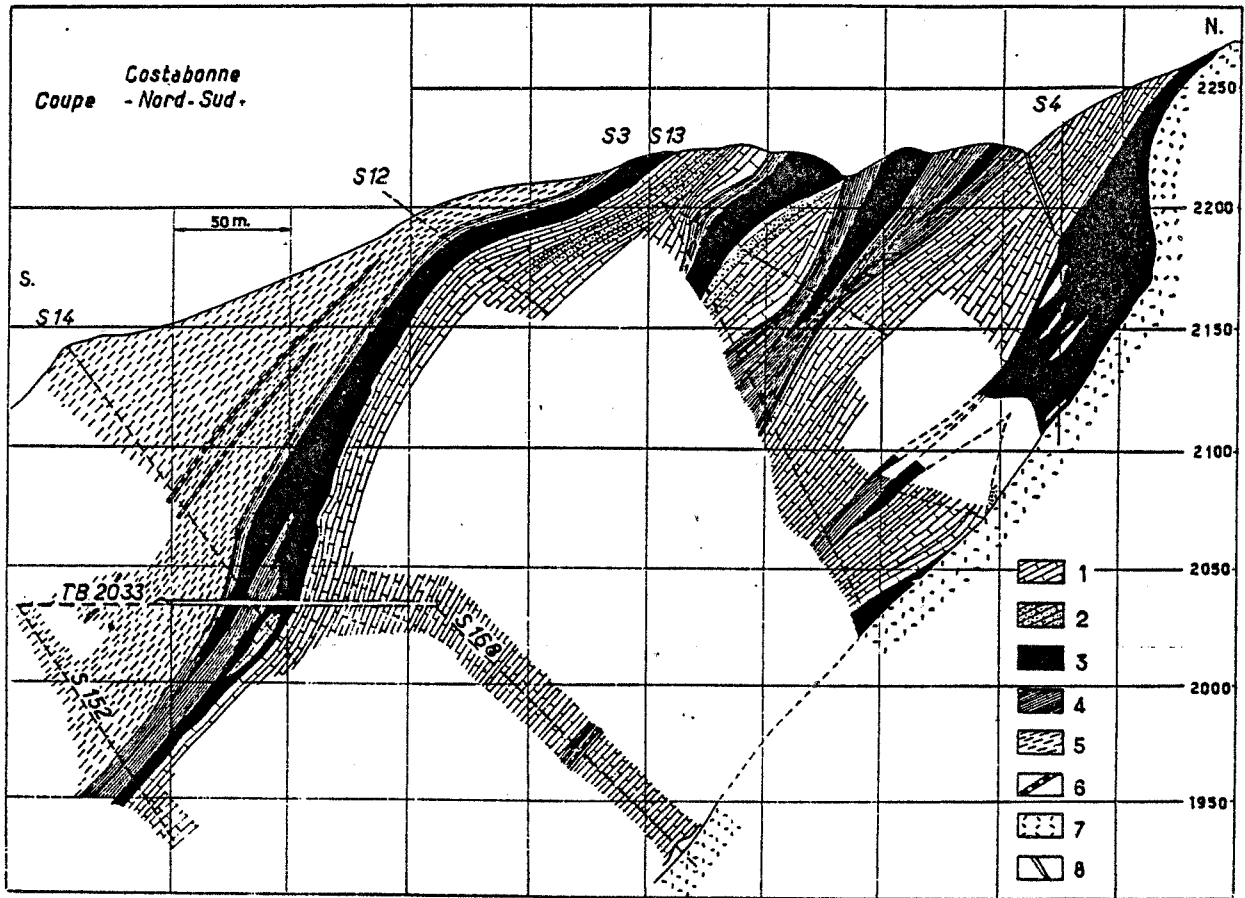


Fig. 1.1c Coupe Nord-Sud de l'indice du pic de Costabonne. Figure empruntée à Guitard et Laffitte (1958). 1) marbres calcitiques et dolomitiques; 2) marbres à brucite; 3) skarns; 4) roches silico-alumineuses en partie skarnifiées; 5) micaschistes de l'encaissant; 6) alaskite; 7) granite; 8) filons de quartz

5. Un deuxième ensemble de micaschistes contenant localement un tuf à ocelles de plagioclases.

6. Un troisième faisceau carbonaté

Les indices de tungstène se développant principalement aux dépens du premier faisceau. Les micaschistes non transformés ont été caractérisés géochimiquement par Van Marcke (1983).

1.3.3. Structure du secteur de Costabonne

Perrin et Guy (1985) distinguent quatre phases tectoniques d'importance cartographique. La phase 1 n'est mise en évidence que par la dispersion systématique des axes de 2 et 3 dans leur plan de schistosité. La phase 2 est majeure. Les plis sont isoclinaux, synschiteux d'axe E-W. La phase 3 est coaxiale de 2. Les plis ont une charnière ronde. Une schistosité de fracture est associée. La phase 4 est exprimée sous la forme de plis en chevrons. Les zones de charnière forment des couloirs de largeur infra-
hctométrique, horizontalisant la séquence. Les principaux accidents cassants sont le contact de la série avec les gneiss G1 et le décrochement senestre de la crête frontière qui décale le faisceau de Costabonne. La forme de l'affleurement des masses dolomitiques constituant l'indice du pic de Costabonne s'explique par le jeu de l'érosion et de la disposition des axes de plissements de phase 2 (Perrin et Guy, 1985).

1.3.4. Situation de la minéralisation de tungstène.

A la suite de Guitard et Laffitte (1958), on distingue classiquement quatre phases dans la mise en place de la minéralisation de Costabonne :

Phase 1 : mise en place du granite accompagnée de phénomènes de contact (métamorphisme, endomorphisme,

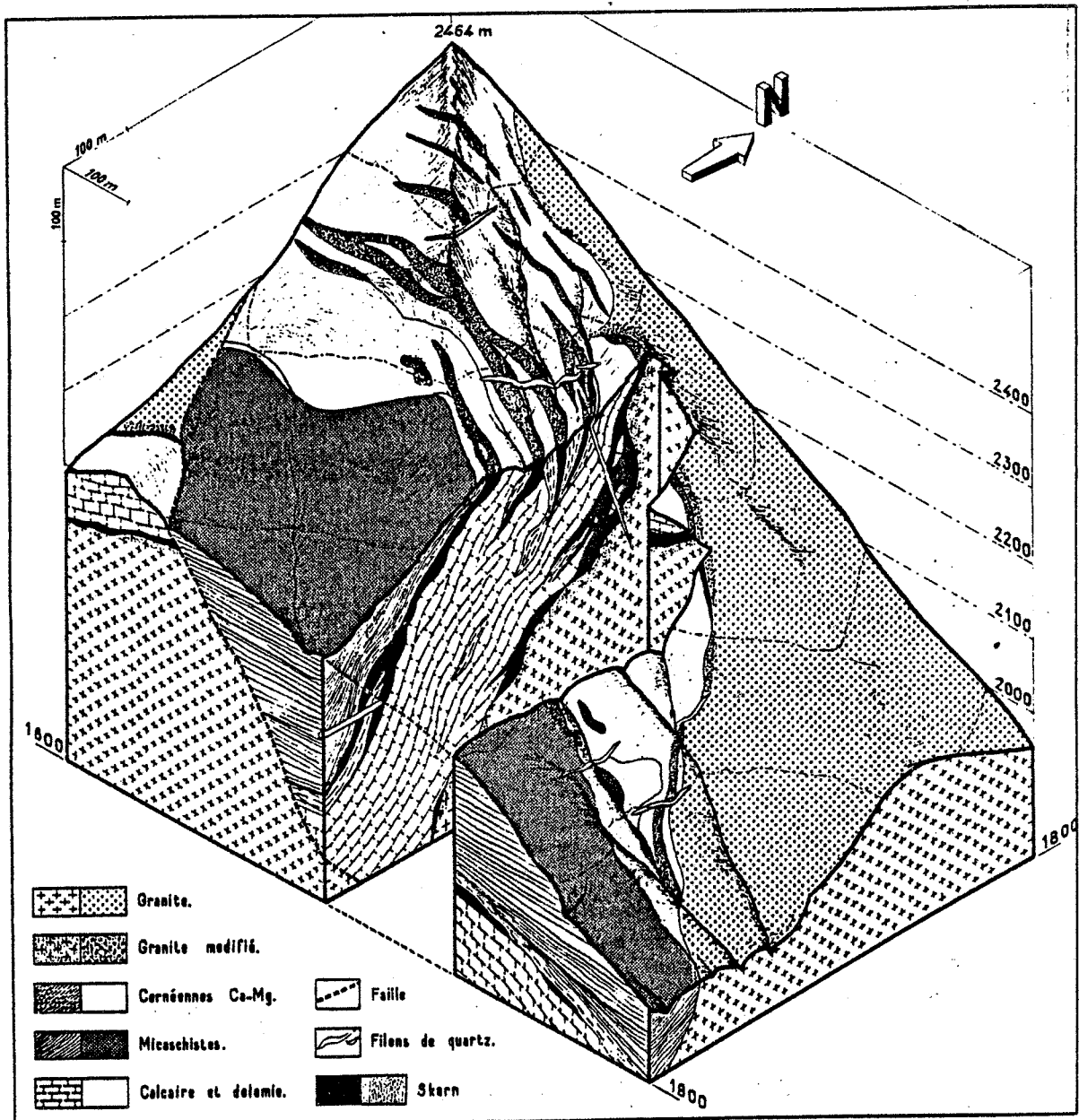


Fig. 1.1d Bloc-diagramme de l'indice du pic de Costabonne.
Figure empruntée à Guitard et Laffitte (1958).

skarns clairs,...)

Phase 2 : développement des skarns minéralisés principaux (apport de Si, Al, Fe, W)

Phase 3 : altération des skarns principaux par silicification et hydroxylation

Phase 4 : filons tardifs de quartz

La minéralisation est contrôlée étroitement par la lithologie et la structure. En ce qui concerne le contrôle lithologique, on constate que le tungstène est piégé sous la forme de scheelite dans les skarns développés sur marbres dolomitiques ou calcitiques. Par contre, dans les skarnoïdes développés aux dépens de métapelites, on rencontre localement une concentration de molybdénite (Van Marcke, 1983). Le contrôle structural se marque par le fait que les skarns sont localisés au contact entre lithologies différentes. De plus, les corps minéralisés importants apparaîtraient lorsqu'il existe des indentations de roches carbonates dans l'encaissant silicate, (Perrin et Guy, 1985). Ce qui est semblable à l'idée des "structures en golfes" de Salau (Kaelin, 1982).

Le minerai se présente sous la forme de scheelite. On distingue une scheelite primaire molybdique (0.6 à 4% MO_3) située dans la pyroxénite d'une scheelite secondaire pauvre en molybdène (<0.6% MO_3) (Guitard et Laffitte 1958). Selon les données disponibles (Guitard et Laffitte 1958, Guy 1980), le minerai à scheelite primaire de Costabonne a des teneurs de 0,1 à 0,4 % WO_3 . Le minerai secondaire est plus riche. Nous atteignons en moyenne 1% WO_3 et localement 15% WO_3 . Le skarn nord contient le minerai le plus riche. Il se situe entre le granite et la grenatite, dans une zone de skarn très quartzique (fig. 1.1c et d). Les estimations sont de 600 T WO_3 à une teneur supérieure à 1%. Néanmoins, le tonnage important est contenu dans les grenatites et grenatopyroxénites qui forment le plus grand volume de roche (du skarn, voir § 3.4). Selon les rapports du BRGM, les réserves connues seraient estimées à quelque 2500 T WO_3 dans un minerai à 0,35% WO_3 de teneur moyenne.

CHAPITRE 2

METAMORPHISME DE
CONTACT

2.1. METAMORPHISME DE CONTACT DES METAPELITES

Le métamorphisme des pélites a été étudié par Van Marcke (1983). Il met en évidence un métamorphisme augmentant du sud vers le nord.

Les associations rencontrées:

- a) les micaschistes à chlorite et chlorite - biotite
- b) les micaschistes à cordiérite - biotite
- c) les cornéennes à cordiérite - andalousite
- d) les cornéennes à cordiérite - feldspath potassique

lui permettent de dériver un métamorphisme croissant dont la température maximale serait de $\approx 600^{\circ}\text{C}$ à $P = 2 \text{ Kb}$ pour l'association de la roche d). L'association des roches b) et c) est indicatrice d'une température $> 530^{\circ}\text{C}$.

Le métamorphisme de contact est assez semblable au métamorphisme régional du point de vue de sa répartition géographique et des associations minérales. Il est dès lors parfois délicat de distinguer ces deux-ci.

2.2. METAMORPHISME DE CONTACT DES MARBRES DOLOMITIQUES

Nous étudierons au chapitre 4 le chimisme des marbres dolomitiques. Signalons dès à présent que ces marbres sont souvent massifs et très purs (rareté de passées pélitiques et quartzieuses). Les impuretés sont souvent du quartz (fraction siliceuse) et très rarement des argiles (fraction argileuse). Les phénomènes de diffusion sont assez courants au contact des métapélites et des marbres sur des épaisseurs de quelques centimètres. Ces échantillons ont été éliminés.

2.2.1. Assemblages minéralogiques observés

L'aspect des marbres dolomitiques est différent selon que l'on considère les marbres du premier faisceau ou ceux

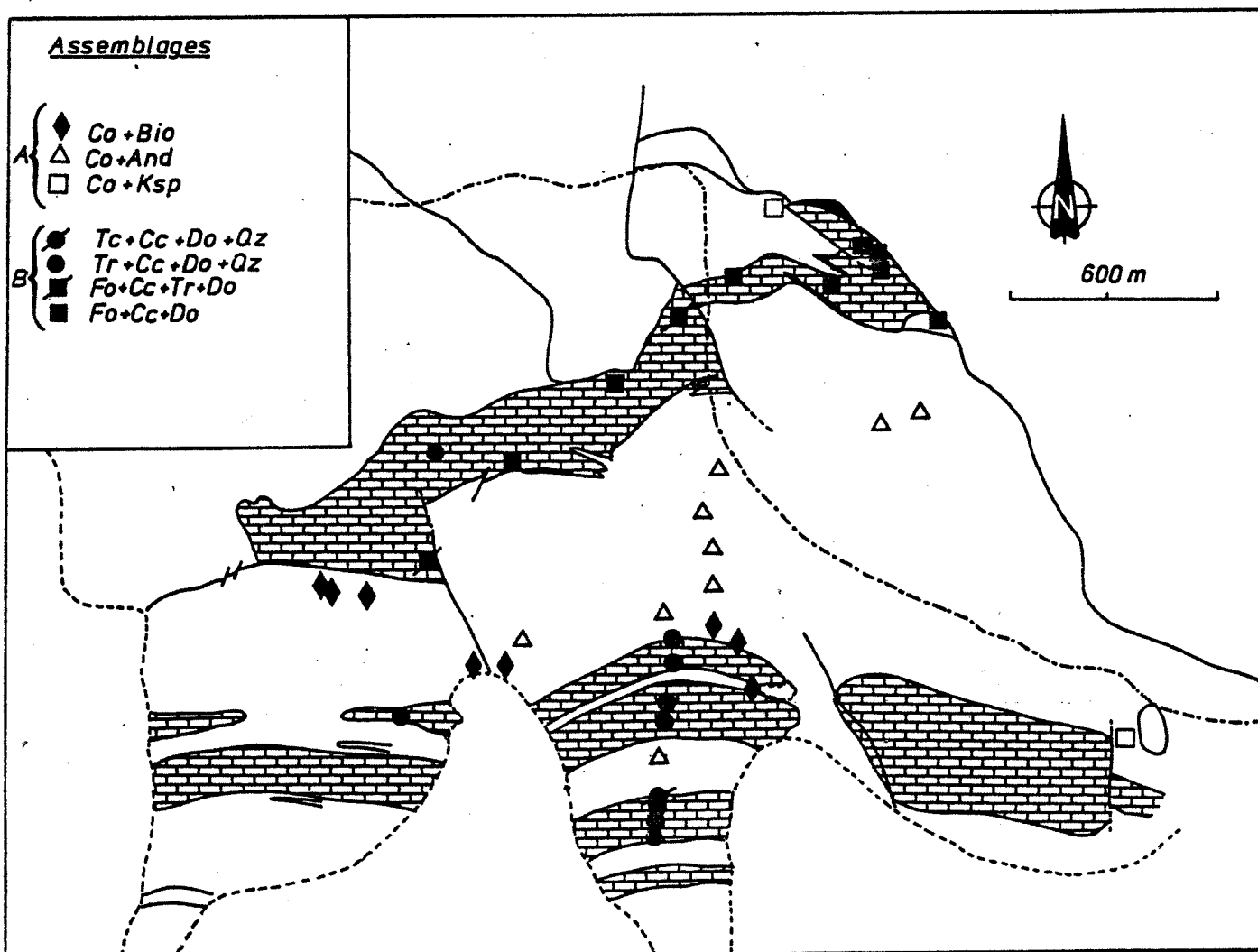


Fig. 2.1 Assemblages observés dans les marbres métamorphiques de Costabonne comparés aux pélites (van Marcke 1983). Même légende que fig.1.1.

du second (Perrin et Guy 1985 et chap. 1.3.3.). Les marbres du premier faisceau (auxquels se rattachent les marbres de l'indice minéralisé de Costabonne), sont très purs et massifs. De rares passées siliceuses ont produit par métamorphisme de la forstérite ou de la trémolite. Les assemblages observés sont (fig.2.1):

- forstérite + calcite + dolomite (1)
- clinohumite + calcite + dolomite (2)
- clinohumite + calcite + spinelle + chlorite + dolomite (3)
- clinohumite + calcite + chlorite + dolomite (4)
- trémolite + forstérite + calcite + dolomite (5)

Le faible nombre d'échantillon ne permet pas de distinguer une zone à clinohumite ou à forstérite. L'analyse à la sonde n'a d'ailleurs pas été entreprise. Ces échantillons ont été collectés en dehors de tout contexte métasomatique. Les marbres du second faisceau sont situés plus au sud. Ils sont constitués de "calcaires en plaquettes gris-blanchâtres alternant avec de minces lits de roches à silicates calciques..." (Perrin et Guy, 1985). Les assemblages observés sont :

- Trémolite + calcite + dolomite + quartz (6)
- Talc + calcite + dolomite + quartz (7)

2.2.2. Conditions du métamorphisme de contact

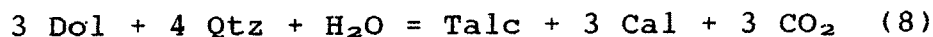
Ces assemblages sont couramment observés lors de l'étude du métamorphisme des roches carbonatées dolomitiques. Le schéma principal de décarbonatation dans le système CMSCH (CaO - MgO - SiO₂ - COH) a été dégagé par Korzhinskii (1936), Bowen (1940) et Tilley (1951). Le problème, vu sous l'angle thermodynamique, de l'influence de

la phase fluide biphasée (H₂O - CO₂) fut étudié par Greenwood (1962, 1967) qui proposa l'emploi de diagrammes T-X_{CO₂} plus adaptés à figurer les équilibres.

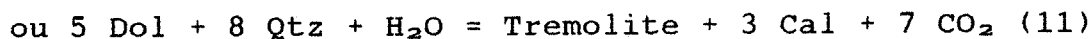
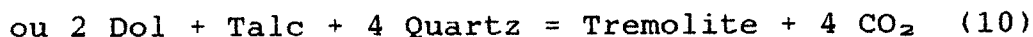
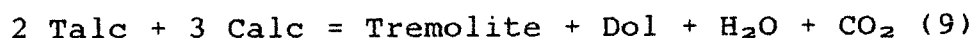
Ce type d'étude ne permet malheureusement pas de fixer des conditions de pression et température très étroites du fait de l'influence de la composition de la phase fluide.

Pour une pression totale de 2Kb (=pression fluide, voir plus loin), nous avons figuré à la fig. 1.2, le diagramme T-X_{CO₂} d'après Walther et Helgeson (1981). La séquence de décarbonatation des assemblages produit, à partir d'un assemblage dolomite + quartz (± calcite) :

a) du talc :



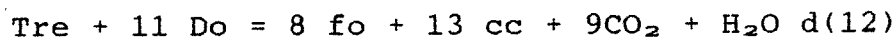
b) de la trémolite



l'assemblage (6) est l'assemblage univariant correspondant à la réaction (11). Les autres assemblages (réaction (9) et (10) n'ont pas été observés.

c) la forstérite

L'assemblage (5) correspond à la réaction (12) :



la trémolite montre, en effet, des évidences de transformation. L'assemblage (1) est l'assemblage divariant issu de cette même réaction (12).

Dans un diagramme T-X_{CO₂} comme celui de la fig 1.2, cette séquence de décarbonatation correspond à une élévation de la température de 450°C à 550°C-600°C. On évolue d'une roche en présence d'une phase fluide contenant relativement

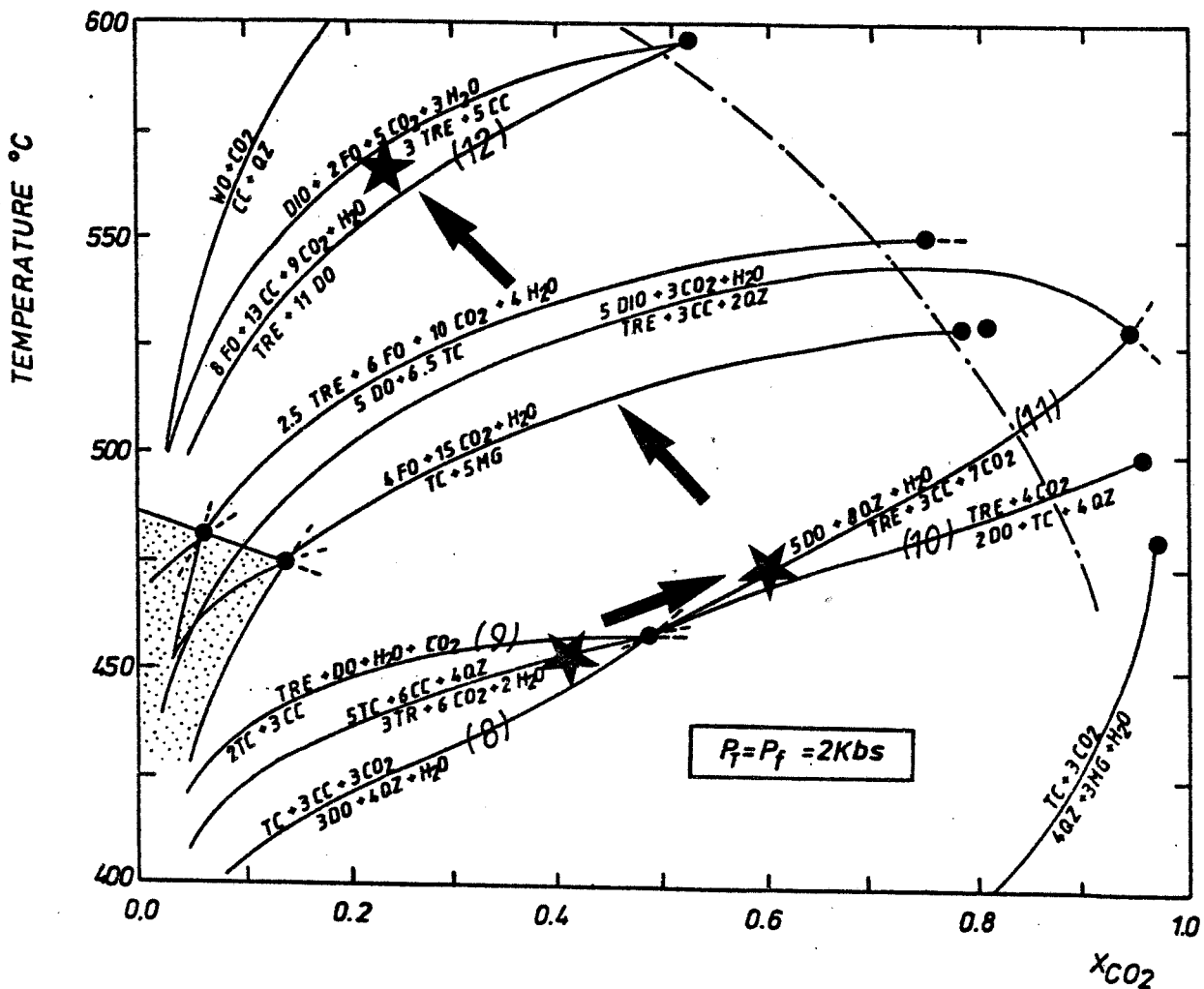


Fig. 2.2 Diagramme T-X_{CO2} du système CMS-COH . Le champ en pointillé est celui de l'antigorite et est détaillé à la fig. 5.10. Les réactions situées à droite de la ligne tiretée-pointillée ne sont pas détaillées. d'après Helgeson et Walther (1981). L'évolution du métamorphisme est figurée.

peu de CO_2 ($0.2 < X_{\text{CO}_2} < 0.4$) vers une roche à trémolite en présence d'un fluide plus riche en CO_2 ($0.6-0.7$). Ensuite, on observe un appauvrissement du X_{CO_2} lors de l'apparition de la forstérite ($X_{\text{CO}_2} < 0.4$).

Cette évolution peut être le reflet de la dilution du fluide métamorphique issu des réactions (8), (11), (12) qui produisent du CO_2 par un fluide riche en H_2O venant du granite et percolant la masse des roches au voisinage du granite. Cette interprétation est appuyée par :

- 1) L'observation du métamorphisme régional qui produit des assemblages issus de réactions situées à $X_{\text{CO}_2} > 0.7$. La littérature contient de nombreux exemples (Rice et Ferry, 1982).
- 2) La littérature concernant le métamorphisme de contact montre que pour les contacts de l'intrusif, les assemblages observés sont typiques d'une phase fluide pauvre en CO_2 et d'un comportement de type infiltration de celle-ci. (Rice et Ferry).
- 3) Des espèces telles que la clinohumite peuvent refléter un apport de fluor (mais pas toujours).

Si nous comparons le métamorphisme des pélites et des marbres, nous obtenons des valeurs grossièrement comparables. La transition micaschiste à cordiérite-biotite, cornéennes à cordiérite-andalousite est située à environ $510^\circ - 530^\circ\text{C}$, ce qui correspond à la température estimée d'apparition de la forstérite.

CHAPITRE 3

PETROGRAPHIE,
MINERALOGIE ET
ANALYSE
PARAGENETIQUE DES
METASOMATITES

Ce chapitre contient une description des roches transformées par apport ou départ de composants chimiques. Il est donc important à priori de définir en quelques mots ce qui nous a permis d'affirmer que telle roche a subi des altérations de composition chimique.

Nous allons définir au chapitre suivant (§ 4.1) ce qu'était la roche de départ.

3.1. TYPES DE METASOMATITES

3.1.1. Etablissement de critères de différenciation

Les roches étudiées ici se présentent sur le terrain en roches massives, lenticulaires ou en veines selon les diaclases de la dolomie massive. Certaines forment des veines guidées de manière évidente par le réseau de diaclases de la dolomie massive. Cette dolomie est en pendage subvertical. Elle contient un "chevelu" de veines qui s'enracinent dans la masse de dolomie en pendage subverticale et dont l'affleurement n'est qu'une section horizontale.

On peut se poser la question de savoir si ces roches assez variées ont une unité. Cette unité, nous la trouvons dans le fait que ces roches proviennent de la transformation de la dolomie massive dans une certaine gamme de température.

Les échantillons étudiés contiennent souvent des restes de la dolomie massive (fig. 3.2c). Ces restes sont ici interprétés comme des témoins de la roche de départ. Ils sont rarement disposés en chapelet et sont de forme ovoïde (fig. 3.2b). Leur taille varie du centimètre à la dizaine de mètres.

Le fait que la roche originelle soit unique est important : il est à la base de la modélisation. La variété des colonnes observées est alors expliquée par une variation des paramètres du fluide.

La différenciation des types de métasomatites repose sur plusieurs critères selon la commodité que cela introduit dans le traitement théorique ou dans les descriptions. Un caractère d'unité des zonations observées est leur dérivation à partir d'une roche unique. Ce point controversé nous semble irréfutable au vu de l'analyse des données géochimiques (voir chapitre 4).

Un autre caractère métasomatique est l'arrangement en zones. Ces roches constituent parfois les premières transformations d'une zonation dont les zones internes sont massives, d'autres fois elles sont le produit d'une extension importante de l'altération d'un système de zone préexistant. Cette observation se vérifie pour toutes les métasomatites.

Nous avons choisi des critères afin de distinguer les roches métasomatiques des roches métamorphiques.

3.1.2. Critères retenus

3.1.2.1. Variations minéralogiques

Ce critère est évident et constitue le critère principal de distinction des principales zonations. Il est l'expression d'une variation de la composition chimique du fluide et des paramètres physico-chimiques.

3.1.2.2. Relations spatio-temporelles

L'observation des métasomatites met en évidence des constances dans les relations géométriques qui expriment des relations temporelles : l'altération de tel système de zones par tel autre, le recoupement de l'un par l'autre, etc...

3.1.2.3. Composition chimique globale de la roche métasomatique

Il n'est en fait qu'une composante du critère des variations minéralogiques. Les deux sont liés par la règle des phases, le nombre de phases dépendant en effet en partie du nombre de constituants. Nous en discuterons lors de l'établissement d'un modèle génétique.

3.1.3. Types de métasomatites

3.1.3.1. Définition pétrologique des métasomatites que nous étudions

Ce terme recouvre les roches métasomatiques c'est-à-dire ayant vu leur composition chimique changée par apport ou départ de constituants.

Les métasomatites dont nous nous occupons ici sont en fait restreintes aux roches carbonatées marmorisées ayant subi un apport ou un départ de constituants chimiques.

Le terme calciphyre utilisé par les skarnologues russes (Aleksandrov, Pertsev, Shabynin et Zharikov) désigne les premières zones de transformation métasomatique qui contiennent une proportion de calcite importante (par exemple un calciphyre à forstérite et spinelle contient l'association calcite-forstérite-spinelle).

Nous n'utilisons pas le terme skarn qui, à l'origine désignait la gangue silicatée des sulfures ou oxydes dans

les gisements métasomatiques (différent de "métamorphisme de contact") de Fennoscandinavie. Bien que l'usage actuel du terme englobe toute roche métasomatique contenant des silicates de calcium, aluminium, silicium, fer et magnésium, nous suivons la remarque de S.M. Aleksandrov (1981 comm. pers.) qui réserve le terme skarn à une roche exclusivement formée de silicates. Un emploi rigoureux de ce terme amène à scinder une colonne en un skarn et un calciphyre... Cette notation est un peu lourde. Nous emploierons donc exclusivement le terme de métasomatite, tout en étant conscient de l'imprécision que son emploi introduit.

Les roches qui retiennent notre intérêt dans cette étude sont donc des roches qui ont subi un même phénomène (apport et/ou départ sous les mêmes conditions physico-chimiques). Nous entendons donc par métasomatite toute roche qui a été le siège d'une transformation chimique par apport ou départ de matière, H₂O, CO₂ et HF exclus.

Les minéraux sont principalement des silicates, des carbonates, des oxides et des hydroxydes. Ces minéraux se trouvent, pour la plupart, également dans un contexte métamorphique. Seuls les borates et les minéraux de béryllium n'ont été trouvés à ce jour, que dans un contexte métasomatique. Les borates sont à ce titre les plus intéressants puisqu'un minéral comme la ludwigite est connu dans quelques 80 occurrences toutes de caractère métasomatique.

Tous les minéraux sont typiques d'un environnement déficient en silice et certains sont même instables avec le quartz. Une liste des espèces minérales utilisées ainsi que leur abbréviation est donnée en annexe 1.

Les types de métasomatites inventoriés sont les suivants :

- type I. Ce type correspond aux veines étudiées par B. Guy (1979) et pro parte aux dolomies veinées de Guitard

et Laffitte (1958). La composition chimique se représente par le système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$

- type II. Ce sont les roches connues sous le vocable de "Marbre à Brucite". Elles contiennent également des silicates. Elles se modélisent dans le même système chimique que les précédents.

- type III. Ces roches contiennent en plus de la même minéralogie que le type I précédent, des minéraux alumineux et (parfois) titanés. Ces veines sont également classées par Guitard et Laffitte (1958) dans les dolomies veinées. Nous les appellerons dolomies veinées à spinelle afin de les distinguer du type I.

Les types I, II, III se forment aux dépens du marbre dolomitique. Nous utiliserons donc le terme de dolomie veinée pour tout marbre dolomitique contenant des minéraux silicatés et des oxides en veines.

3.2. SITUATION DE CES ROCHES

Toutes les roches décrites dans ce chapitre proviennent de la transformation des dolomies massives décrites plus haut. Ces transformations sont particulièrement intenses le long du skarn sud. Elles s'échelonnent entre la côte 2175 m et la côte 2350 m où les affleurements de dolomie se terminent (fig. 1.1b). La masse de dolomie massive entre 2050 et 2150 m ainsi que les affleurements contigus au skarn nord entre 2150 m et 2275 m n'en contiennent que près des skarns à l'altitude 2080 m ainsi que près de la masse de grenatite contigüe à l'entrée de la galerie de l'altitude 2230 m.

Sur la crête de Fra Joan, signalons les affleurements de la plate-forme d'exploration à l'altitude 2140 m sur le flanc est de la crête et à 2060 m sur le flanc ouest.

3.3. TYPE I. (B. GUY, 1979)

3.3.1. Caractère métasomatique des roches

Dans son travail, B. Guy reconnaît une zonation primaire et des altérations postérieures. Le caractère métasomatique, déjà reconnu par Guitard et Laffitte (1958), est démontré par l'existence de veines selon les diaclases, le système de zones emboîtées et la cohérence d'un modèle explicatif de type métasomatique.

3.3.2. Zonations

Il est décrit une zonation dite "primaire" qui comporte

un ensemble de zones emboîtées de succession identique en tout affleurement (caractère métasomatique) à fronts de séparation nets.

Zone a : marbre dolomitique

Massive, composée de dolomite et rare calcite.

Zone b : calcite + forstérite

Veines symétriques selon les diaclases de la dolomie et transformant celle-ci en masse. Composée de calcite, forstérite, rare spinelle, clinohumite (B. Guy signale de la chondrodite).

On rencontre souvent un phénomène de ségrégation entre le silicate (forstérite) et la calcite. La calcite forme une zone à tendance monominérale près de la dolomite, la forstérite constituant le coeur de la veine. on observe également une différence entre les tailles de cristaux : une population de gros cristaux au centre de la veine et de plus petits à l'extérieur.

Zone c : diopside

Veines de diopsides blancs massifs. Ce sont de grands cristaux en allongement parallèles à c, à clivage [110] bien exprimé. Le contact avec la zone b est net. On observe des agrégats de petits cristaux granulaires entre de grands cristaux déformés et fragmentés.

Ce diopside forme le centre des veines.

B. Guy (1979) décrit trois zones supplémentaires (zones d, e, f) à salite et grenat auxquelles nous ne nous intéresserons pas. On ne trouve pas, en règle générale de

veines à zones emboîtées à centre de grenat dans les veines étudiées. Le "marbre à brucite" sujet premier de l'étude ne contenant pas de grenat (voir préface), nous ne nous intéresserons pas plus longtemps à ces zones internes. Elles affleurent au contact du skarn sud (et dans celui-ci). Ce sont des zones massives

3.4. TYPE II. "LE MARBRE A BRUCITE"

3.4.1. Introduction et position du problème

Le "marbres à brucite", de Costabonne fut décrit par Guitard et Laffitte (1958). Se basant sur des considérations minéralogiques et texturales, ces derniers proposèrent que la formation des marbres à brucite était postérieure à celle des dolomies veinées et ainsi qu'il y avait deux stades dans la dédolomitisation du substrat. Ils écrivent notamment : "Il semble donc qu'à Costabonne la dédolomitisation complète se soit achevée après la phase de formation des veines et skarns à diopside ou spinelle et non dans un stade précoce de marmorisation par métamorphisme de contact thermique" (p. 90).

Cette façon d'envisager les choses procédait de deux observations. En premier lieu, l'absence de périclase à Costabonne. Dans la littérature parue à ce jour, de nombreux auteurs ont, en effet, refusé d'accréditer la thèse du remplacement pseudomorphique du périclase par la brucite. En second lieu, la brucite se présente également en plaquettes montrant les caractères d'une cristallisation en remplacement des minéraux des dolomies veinées.

Leur interprétation s'opposait à de nombreuses observations effectuées sur d'autres gisements tant dans un contexte de métamorphisme pur que dans celui de roches métasomatiques. La récente découverte de périclase (Dubru

1980, confirmée par analyses sondes et rayons X) rarement conservé au centre de structures brucitiques en tout point semblables aux "onion skin structure" de la littérature confirme la présence d'une phase de dédolomitisation avec production de périclase. Néanmoins, l'absence de périclase et de brucite dans les 9/10 de la masse de dolomie (dont tous les contacts dolomie-granite) soulève un problème interprétatif.

D'autre part, une minéralisation en bore est principalement associée à ces marbres. Ce type de minéralisation est fréquemment décrit dans la littérature (voir chap.7). Faut-il y voir l'expression d'un piège à déterminer qui concentrerait le bore dans cette lithologie ?

Enfin, il est apparu au cours de l'étude que la brucite participait à des zonations. Cela n'est que rarement évident. En général, on est en présence d'une masse de roche à assemblage calcite-brucite dans laquelle on trouve beaucoup de veines silicatées dépassant rarement le mètre en épaisseur. Il y a donc souvent une disproportion entre l'épaisseur du marbre à brucite (entre 2 et 10 m) et les veines silicatées (1 m au maximum). Nous reprendrons ce problème lors de l'établissement d'un modèle. Notre description s'attachera dans un premier temps (3.5.4.) à décrire cette masse de calcite + brucite et les relations entre minéraux. Nous décrirons ensuite les veines à silicate qui s'y trouvent et nous tenterons un lien entre ces observations.

3.4.2. Gisements

Les affleurements de marbres à brucite se localisent dans les roches carbonatées entre les niveaux 2200 m et 2325 m au contact du skarn sud. La figure 2.2d est une coupe construite à l'aide de différents sondages. Dans le skarn

intermédiaire, ceux-ci ont recoupé des masses de marbre à brucite dans une lentille de marbre à brucite. On en découvre également à la côte 2140 m du flanc est de la crête de Fra Joan.

A l'affleurement, nous reconnaissons les caractères suivants :

- Le marbre à brucite est blanc et se distingue ainsi de la dolomie le plus souvent rousse. Les nodules, s'ils étaient présents, sont altérés en surface (dissolution par l'eau de ruissellement) et le marbre présente un aspect grêlé caractéristique. La cassure révèle des nodules bruns ou gris millimétriques à centrimétriques. Certains marbres ne contiennent que des paillettes nacrées (brucite) de la taille du millimètre.

- Les affleurements sont lenticulaires. Les formes allongées ont jusqu'à cinq mètres. Nous avons réalisé une cartographie de détail à laquelle nous pouvons nous référer (carte en annexe) afin de constater que les lentilles se suivent en se relayant.

Un caractère remarquable est la structure de ces lentilles et leur alignement selon une direction préférentielle (grossièrement N 300 Em) qui correspond à celle du contact de l'horizon carbonate avec le skarn sud et les cornéennes du skarn intermédiaire. Cette direction préférentielle est également celle des minéraux orientés.

- Les lentilles sont localisées au contact de deux lithologies différentes à savoir les marbres dolomitiques et calcitiques. Cela est évident dans la partie sud des affleurements (altitude 2175 m). La partie intermédiaire montre un mélange de dolomie et marbre à brucite. La dolomie a un caractère de "remnants" montrant des restes non "digérés", des veines et veinules de marbre à brucite la

pénétrant selon les diaclases.

- On observe souvent des veines de dix centimètres de large contenant des nodules gris noir (de brucite) pénétrant le marbre à nodules bruns suivant deux réseaux de fissures (diaclasses) se recoupant selon un angle plus aigu que celui des diaclases de la dolomie.

- Les lentilles de marbre à brucite montrent l'empreinte d'une (ou plusieurs ?) phase tectonique. L'orientation des minéraux à habitus allongé (brucite, ludwigite) est visible à l'oeil et se fait parallèlement aux limites lithologiques. Elle est en outre indissociable des phénomènes de boudinage dont sont affectés les veines de silicates. Cet aspect sera développé lors de la description des lames pétrographiques.

- Le marbre à brucite montre des variations internes. Nous avons vu qu'il existait des marbres à brucite sans nodules avec plaquettes de brucite, d'autres uniquement à nodules et enfin des marbres mixtes. On y rencontre également des veines de silicate.

3.4.3. Terminologie

Le "marbre à brucite" de Costabonne (Guitard et Laffitte, 1958) s'est avéré être polygénique. Trois types de brucite vont être distingués (B1, B2, B3). A cette fin, nous emploierons les terminologies suivantes :

- "marbre à brucite" (entre guillemets) englobe l'ensemble du marbre à brucite au sens de Guitard et Laffitte (1958) et B. Guy (1979). Ce terme a un caractère pratique car il décrit les trois types de marbre décrits ci-dessous.

- marbre dont la brucite est de type B1, B2 ou B3 concerne un type de marbre à brucite spécifique et a un contenu génétique ainsi que descriptif (texture).

Nous avons distingué trois types de brucite:

- Brucite B1 : cette brucite se présente en plaquettes polygonales de dimension parfois réduite (0,5 mm), parfois plus grande (1 cm). Le clivage selon (0001) est parfait. Trois types de transformation l'affectent : dissolution, déformation et recristallisation.

- Brucite B2 : il s'agit de la brucite en fins cristaux. Ce sont des tablettes de l'ordre de la dizaine de microns. Elle forme des agrégats associés à la brucite B1 ou B3.

- Brucite B3 : cette brucite forme des nodules de 1 mm à 5 mm. Ces nodules présentent la célèbre texture en "onion skin", pseudomorphe de périclase.

Nous allons tenter de démontrer l'hypothèse de travail qui suit. On observe une convergence des aspects du marbre à brucite vers un marbre à nodule B2. Mais il y a trois processus différents amenant la brucite B2. Le schéma d'évolution est donné à la figure 3.11.

3.4.4. Minéralogie, structure minérale et texture des roches

3.4.4.1. La brucite B1

La brucite B1 en plaquettes polygonales se rencontre en

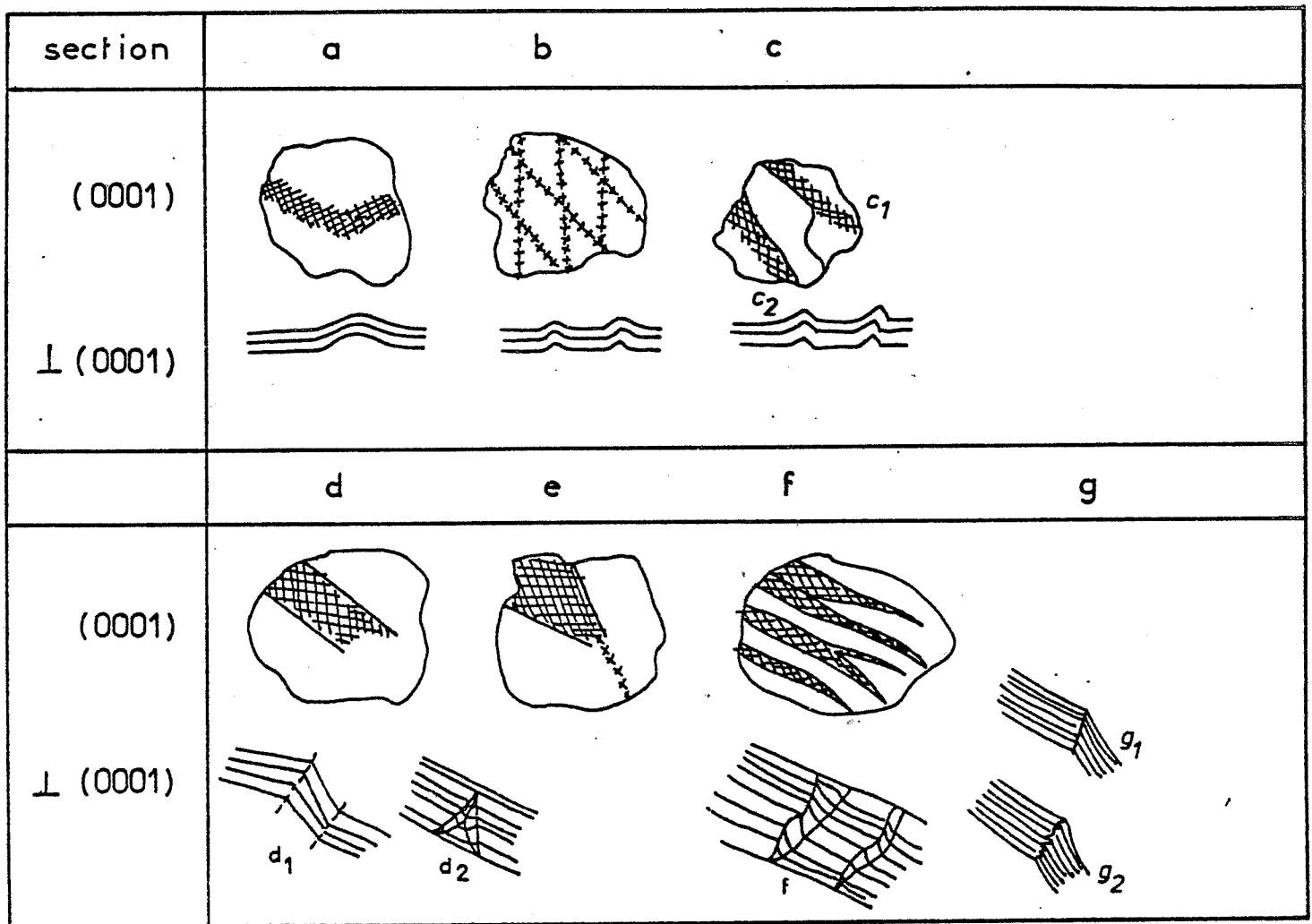


Fig. 3.1 Différents aspects de la déformation des brucites B1

relation étroite avec des veines à silicates (forstérite - calcite - spinelle) ou en veines centimétriques dans le marbre à brucite B3.

Le marbre la contenant ne constitue qu'une partie peu importante de la masse du "marbre à brucite".

Ces brucites sont homogènes en taille dans l'échantillon. Elles se clivent facilement au canif. Elles sont orientées selon le réglage de la roche.

Cette brucite est affectée par trois types de transformations

1. DISSOLUTION : ces plaquettes sont parfois en voie de transformation en dolomite (voir : altération dans le système $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O-HF}$). Elles subsistent alors à l'état de reliques orientées dans de grandes plages de dolomite. On rencontre aussi des brucites B1 dentelées dans le marbre. Ces brucites sont d'autant plus dentelées que la "fabric" du marbre est orientée (impression générale).

2. DEFORMATION : Les plaquettes sont à extinction ondulante et cela de manière ubiquiste. Ces extinctions ne se font pas de manière quelconque puisqu'il existe des directions génératrices. (Planche photographique 2 et fig. 3.1.b). Les sections (0001) montrent souvent l'apparition de plusieurs régions dans un même grain. Ces régions sont à frontières nettes (3.1.c); elles peuvent être à extinction ondulante ou nette (respectivement fig.3.1 c1 et c2).

Des sections transverses à (0001) sont courbées. Lorsque la courbure est accentuée, apparaissent des bandes de Kink. Ces "kink bands" sont parfois conjuguées faisant un angle de 30° entre elles (fig 3.1 d2). On n'a pas su vérifier si ces "kink bands" correspondent à des orientations précises dans le plan (0001). L'orientation des kinks en section (0001) est parfois parallèle, parfois sécante (fig. 3.1 e) parfois onduleuse (fig.3.1 f).

Certains brucites sont très déformées et on observe un début de glissement de translation sur (0001). Les limites entre les "kink bands" sont soit planes, soit dentelées (fig.3.1 g1, g2). Si les limites nettes peuvent être identifiées aux plans de décrochement, les limites dentelées sont plus difficiles à expliquer. Ce phénomène relève, à notre sens, de la dissolution (voir plus loin).

Tous ces phénomènes concourent à un même résultat : celui du développement d'une orientation préférentielle.

Cette orientation préférentielle est maximale dans les zones de déformation. Les causes peuvent en être :

- i) Rotation mécanique des fragments clivés
- ii) Nucléation et/ou croissance coaxiale de nouvelles brucites parallèlement aux portions notés et déformées de brucite.
- iii) Cristallisation préférentielle de nucléi sélectionnés, due à des contraintes de croissance anisotropes ou à des chenaux de perméabilité plus grands.

3. RECRISTALLISATION: Nous remarquons que les deux dernières hypothèses supposent une recristallisation. Ce type d'évolution de la brucite B1 nous est apparu comme expliquant l'origine de la brucite B2 que nous allons décrire maintenant.

3.4.4.2. La brucite B2

La brucite B2 se présente en fins cristaux. Ils forment des tablettes de l'ordre de la dizaine de microns. Ces tablettes se groupent en agrégats s'insinuant entre les brucites B1. Elles ont des rapports longueur/largeur variant de 2:1 à 20:1. Progressivement, elles peuvent se réunir en masses nodulaires ("marbre à brucite" en nodules *pro parte*) variant de 1 mm à 40 mm. Notons ici qu'il faut

bien distinguer ces nodules à brucite B2 des nodules à brucite B3 que nous verrons par la suite.

On observe une autre orientation de B2 que celle héritée de B1 dans le stade transitoire de déformation. Lorsqu'une grande plaquette de B1 se morcelle à cause de la déformation en petits fragments de B2, on observe que les plaquettes de B2 adoptent progressivement une orientation différente. Elle reste grossièrement parallèle à l'orientation des B1 et se marque par l'orientation de l'allongement des nodules de B2. Les brucites B2 orientées montrent des bords nets vis-à-vis de leurs voisins et une extinction franche. Elles diffèrent en cela des B2 provenant du dépeçage des B1. Ces caractères sont ceux d'une brucite recristallisée.

En effet, nous allons montrer pourquoi, à notre avis, cette brucite B2 se forme principalement selon deux modes : déformation et recristallisation.

DEFORMATION : Les plaquettes de B1 subissent une déformation par des kink bands et les fragments kinkés montrent souvent un morcellement en de petits fragments gardant l'orientation de B1. Ce processus est semblable au dépeçage en "subgrain" que l'on observe lors de la déformation des alliages (polygonization de Spry 1969, p.62 et Friedel 1964, p. 275).

Ce morcellement se fait aux dépens d'un fragment très déformé. La planche photo 3b montre un fragment de B1 polygonalisé contenant des inclusions d'un opaque (magnétite) en fines baguettes. Le même opaque se retrouve en plus gros grains isométriques accompagnant les Brucites B2 recristallisées. Parfois, un cristal de magnétite "blinde" un morceau de Brucite B1 dans un nodule de B2. Les Brucites B2 formées sont à extinction roulante. Il s'en suit une désorganisation de l'ensemble qui peut aboutir à une structure nodulaire à orientation préférentielle globale des B2 conservant des restes de B1 dispersés à extinction commune.

RECRISTALLISATION : Nous rassemblons ci-dessous une courte synthèse d'idées concernant la recristallisation induite par la déformation. Elles ont été développées par les métallurgistes et appliquées récemment à la pétrologie (Poirier et Guillopé, 1979). Lors du traitement de l'influence de la déformation sur la recristallisation, on distingue classiquement deux cas selon que la recristallisation est induite par une contrainte (stress-induced recrystallisation) ou par une déformation (strain-induced recrystallisation) (Nicolas et Poirier, 1976; Friedel, 1964)

Le premier cas, développé par Kamh (1961), exclu toute déformation plastique du matériel. La différence d'énergie libre est attribuée à une différence d'énergie de déformation élastique entre les cristaux dans un champ de force non hydrostatique.

Le deuxième cas concerne la recristallisation des cristaux ayant subis une déformation plastique. C'est ce cas qui nous intéresse particulièrement. Rappelons quelques notions appliquées par les métallurgistes. Tout grain subissant une déformation plastique voit apparaître dans son réseau des dislocations. Il existe une interaction entre les dislocations dans un cristal. Durant cette interaction, les dislocations de signe opposé s'annihilent, les autres forment des configurations bidimensionnelles appelées murs de dislocation. Ces murs introduisent une orientation différente entre deux régions adjacentes du cristal ou subgrains. La polygonisation est le réarrangement localisé des dislocations, produisant des jonctions (sous un angle faible) dans les grains déformés. Tout solide polycristallin (ou l'ensemble des subgrains) présente un état d'énergie plus élevé qu'un monocristal de la même matière. Cet excès d'énergie, associé à la surface est connu sous le nom d'énergie de surface et donne naissance à une tension superficielle.

Dans la recristallisation induite par la déformation plastique, la différence d'énergie libre est attribuée à l'énergie stockée sous la forme de déformation plastique (dislocations). L'étape suivante est une recristallisation générée par deux forces. La force de volume, génératrice de la croissance du grain est la décroissance de l'énergie

de déformation correspondante au remplacement d'un grain à haute densité de dislocation par un grain (presque) sans dislocations. La force de surface, génératrice de la croissance de grain, est la décroissance de l'énergie intergranulaire correspondante à la diminution de la surface totale. On recristallise donc un grain plus grand et exempt de dislocations.

Il est nécessaire de nucléer cette phase et de faire grandir ce nucléus. Les mécanismes de nucléation peuvent, en toute généralité, être les suivants:

- i) nucléation homogène (à partir de "rien"). Ce modèle, basé sur la théorie des fluctuations, est en général considéré comme étant peu vraisemblable.
- ii) nucléation hétérogène. Les nucléus sont les subgrains. En métallurgie, on a accumulé les observations prouvant que ce mécanisme se passe réellement.
- iii) nucléation aidée par des fluctuations chimiques. Etheridge et hobbs (1974) ont suggéré que, dans le cas du mica, la nucléation pouvait être aidée par une différence d'énergie libre résultant d'un changement de composition chimique entre le nouveau grain et l'hôte.

Ce processus de recristallisation des portions plissées ("recovery" ou "recrystallization" des métallurgistes) est connu dans les alliages déformés ainsi que dans les biotites (Nicolas et Poirier, 1976; Wilson, 1979; Bell, 1979).

Les micas et la brucite peuvent être comparés du point de vue des caractéristiques de déformation :

	Slip Plan	Dir.	
Muscovite	(001)	[100] <110>	Mügge (1898)

		<110>	
Biotite	(001)	[100]	Nicolas et Poirier(1976)
Brucite	(012) =(0001)	[100]	Mügge (1898) Spy (1969)

Un marbre à brucite B1 dérivant d'une dolomie est assimilable à un quartzite à muscovite (Spy 1969, p. 267). Son comportement incomptéent s'opposerait alors à celui de la dolomie ou du marbre calcitique qui aurait tendance à se diaclaser. Sa déformation serait de type plastique à orientation préférentielle.

Les expériences de cristallisation et recristallisation à haute température dans les micas ont été menées par Etheridge et al. (1973), Etheridge et Hobbs (1974). Ces derniers auteurs proposent que la nucléation et la croissance dans les micas déformés soit favorisée par une différence de composition chimique (Na et Fe) et d'énergie de cisaillement induisant une différence de potentiel chimique.

Ces conclusions expérimentales ont été documentées par Wilson et Bell (1979), Bell (1979), Vernon (1977) grâce à l'étude de biotites, phlogopites et muscovites déformées dans des environnements naturels.

Si nous portons notre attention sur les limites entre les petits grains de brucite B2, nous constatons que les B2 encore orientés selon les plaquettes de B1 génératrices, ont des limites communes un peu floues; par contre, il existe des B2 "désorientés" aux limites franches (formes tabulaires). Ceci peut faire penser à une recristallisation au moins partielle des fragments de B1. Nous verrons plus loin que ces brucites B2 ont une composition différente de B1. Elles sont plus riches en fer.

L'observation de la structure fine des brucites met donc en évidence l'influence de la déformation. Celle-ci provoque la polygonisation des brucites B1 en brucites B2.

Il existe deux types de nodules permettant de mettre en

évidence les relations entre B1 et B2 (fig. 3.11 3ββ et 3'βα):

i) nodule de B2 avec fragments de B1 en extinction commune (pl. photo 3d). Ces nodules sont les plus fréquents.

ii) nodule de B2 au centre entouré de B1 en plaquettes disposées (globalement) concentriquement (fig. 3.11 3ββ) de manière que seules les B1 soient en contact avec la trame de calcite (lame 8072 - 8078). Comme nous allons le voir dans le développement qui suit, cette brucite B2 est postérieure à B1. Ces nodules ont une structure différente de la majorité des nodules (qui sont de type i)). Ils montrent un centre de brucite B2 contenant de fins grains d'opacités (magnétite $<5\mu$) en relation avec des plaquettes de brucite B1 qui forment une enveloppe (fig. 3.11 3Bβ).

D'une façon générale, la brucite forme des nodules de 1 mm à 1 cm dans une matrice de calcite. Dans cette matrice, de rares cristaux de dolomite proviennent sans doute d'une transformation brucite + calcite = dolomite sous l'action postérieure de fluides. Les calcites montrent une déformation intense en fuseaux (ou en "poissons" : "fishlike structure" des auteurs). On observe une relation entre l'intensité de la déformation de la brucite et de calcite, la taille des nodules et l'abondance de ceux-ci. Dans une roche à gros nodules, ceux-ci ont une abondance moins élevée. Ceci se vérifie par analyse chimique. Il semble donc que l'intensité de la déformation induise une séparation des phases calcite et brucite B1.

A l'affleurement les roches à gros nodules forment des lentilles métriques disposées selon l'alignement général des roches. Nous invoquons un mécanisme de dissolution de la

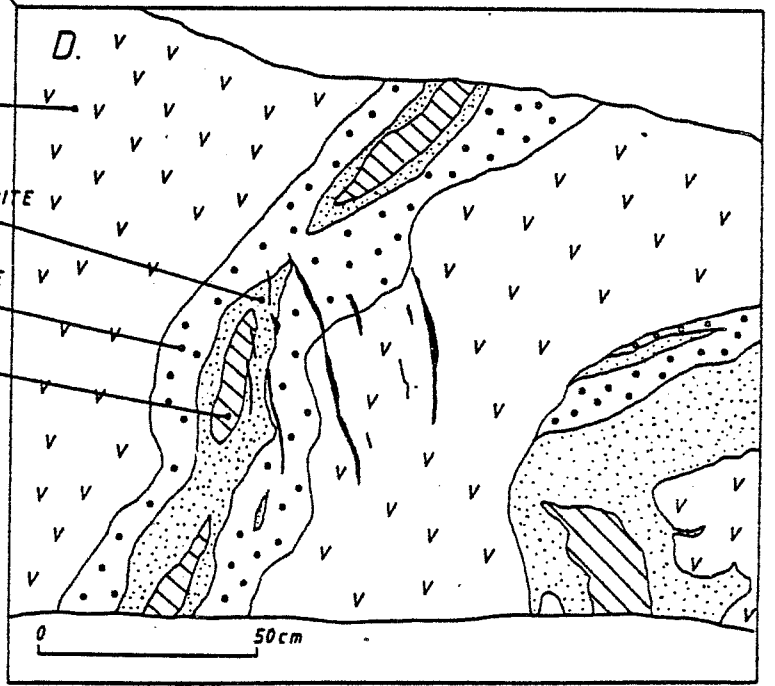
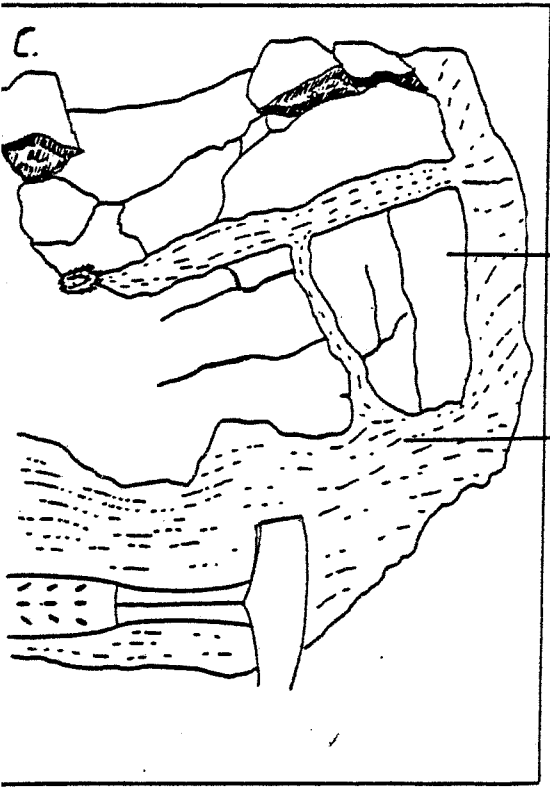
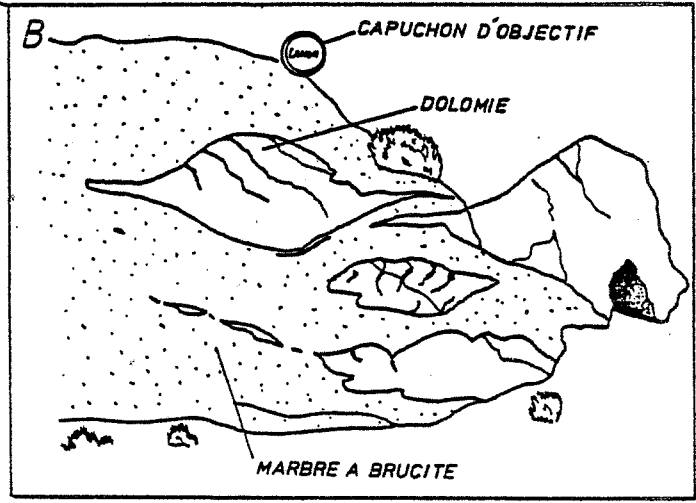
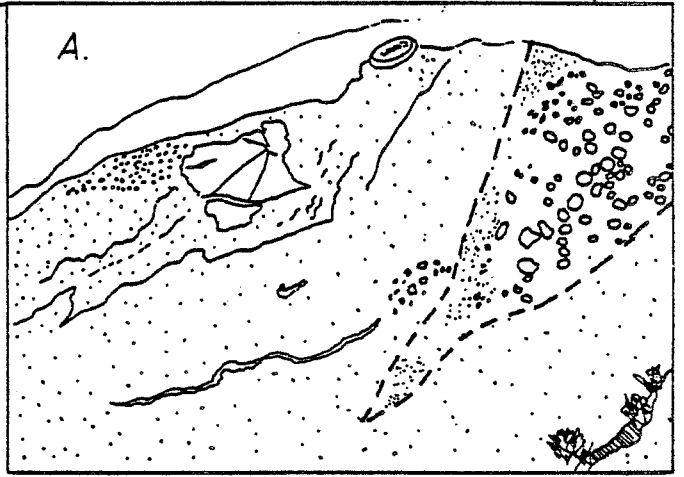
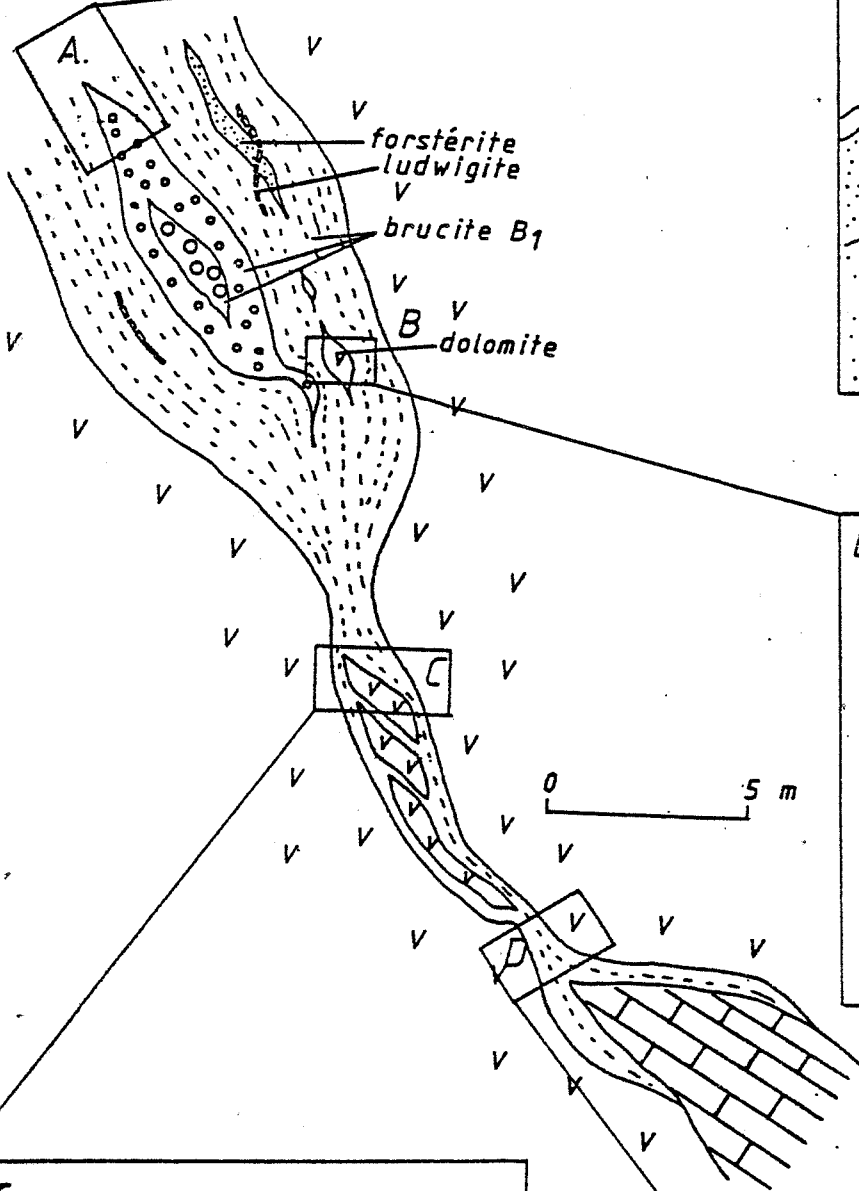


Fig. 3.2 Représentation des aspects du marbre à brucite que nous avons replacé dans un schéma fictif.

2A: On observe la terminaison d'une lentille métrique d'amas de brucite B1, ainsi que le dégradé de taille de ces amas vers l'extérieur de la lentille.

2B: On observe des restes de marbre dolomitique dans le marbre à brucite. Leur forme boudinée est visible.

2C: Même illustration que 2B. Ici l'aspect anguleux des restes dolomitiques est remarquable.

2D: Veine de marbre à brucite montrant un coeur de silicates.

brucite et sa reconcentration en amas de plaquettes B1 (fig. 3.11 3B α). Ces roches à gros nodules subissent plus tard une altération amenant la formation de brucite B2 grâce à un fluide (mécanisme évoqué plus haut et fig. 3.11 3B β). Nous trouvons des arguments pour ce mécanisme de formation des gros nodules dans les observations qui suivent.

Les marbres à amas de B1 de plus en plus gros s'emboîtent de manière à disposer les plus gros au centre. (fig.3.2a.). La plupart de ces amas de B1 sont maintenant entièrement transformés en brucite B2. Il existe néanmoins des roches où cette transformation n'est pas complète et même des exemplaires de reliques de la roche à amas de B1. (fig.3.3.). Ces reliques montrent une association calcite-brucite B1-ludwigite (la ludwigite sera décrite au §3.6.2.1) qui donne une coloration foncée à la roche. Ceci contraste avec la roche en voie de transformation B1=B2, qui apparaît claire, où la ludwigite est lessivée et où il ne subsiste que de la magnétite dans des pseudomorphes de ludwigite. Le mécanisme de reconcentration de plaquettes dissoutes en amas de B1 a pu jouer avant ou pendant la cristallisation de la ludwigite qui se forme aux dépens de B1 selon les clivages. La roche à amas de plaquettes B1 forme des masses ovoïdes à lenticulaires foncées. Le passage du marbre à B1 à celui de nodules de B2 se fait par une zone de un centimètre de nodules en voie de transformation (fig.3.3.).

Un épisode distinct sera donc la formation de B2 dans les nodosités aux dépens de B1. Cette formation se fait à la faveur de jeux de déformation des brucites entre elles (ondulation, kinking, morcellement). C'est toujours lorsqu'on a plusieurs fragments de B1 qu'apparaissent les B2.

La szaibelyite se forme dans une des dernières phases

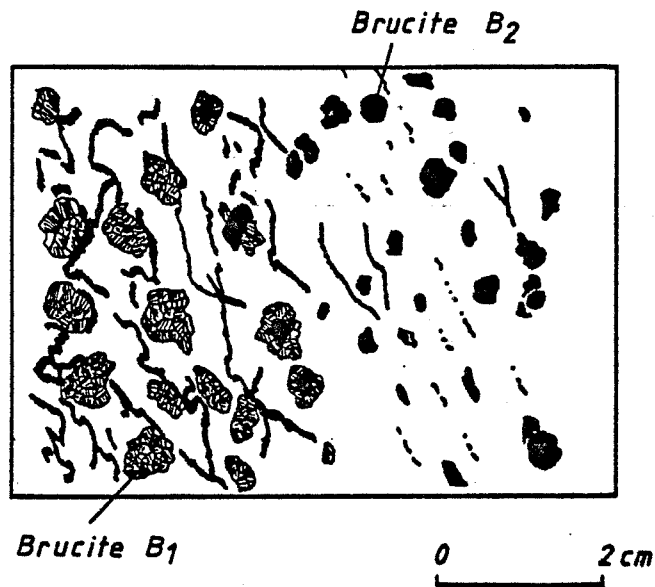


Fig. 3.3 Altération d'un marbre à brucite B1 en un marbre à brucite B2

Fig. 3.4 Structures en "onion skin"

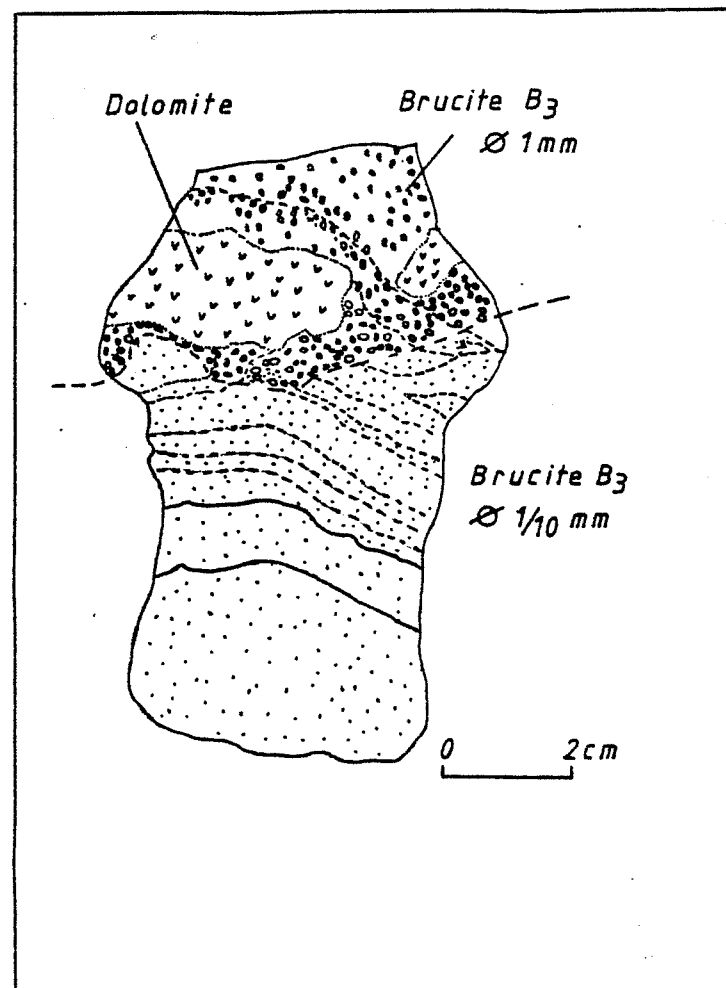
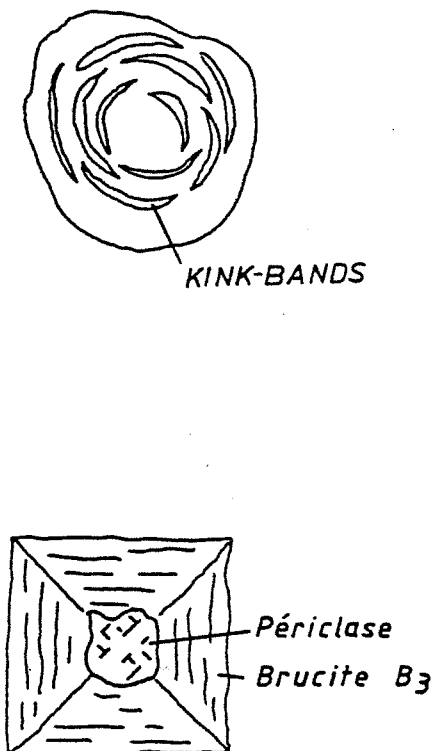


Fig. 3.5 Echantillon de marbre à brucite montrant deux granulométries de nodules. Le rubanement de l'échantillon est dû à une pigmentation de la calcite.

mise en évidence (voir plus loin la description des borates). Notons que la szaibelyite qui se forme aux dépens de la brucite dans une phase tardive est déformée par des kinks affectant celle-ci. Cela semble montrer que la tectonique joue très longtemps et met en évidence son rôle primordial dans l'apparition des textures.

3.4.4.3. La brucite B3

Cette brucite forme des nodules de 1 mm à 5 mm brun à noir dans un marbre contenant également de la calcite, de rares dolomite, spinelle, forstérite, clinohumite, brucite B1 et périclase.

Les nodules présentent une structure dite "onion like", "onion-skin like" or "scaly concentric" typique des occurrences de brucite pseudomorphosant le périclase. On retrouve rarement un centre de périclase non transformé. La brucite B3 est composée de plaquettes intensément déformées. Cette brucite n'est donc pas une brucite en fibre (fibrous brucite = "némalite"). Une étude au microscope électronique à balayage montre une déformation selon (0001) (glissement de translation) et perpendiculairement à (0001) (kink bands) contemporaine de la transformation du périclase en brucite (pl. photo 4 c,d). Ces kinks sont dus à une compression radiale générée par la différence de volume entre réactants et réactifs de la réaction



$$\Delta V \text{ molaire} = 24.63 - 11.25 \quad (\text{Robie et Hemingway, 1978})$$

$$\Delta V (\% \text{ molaire}) = 119 \%$$

Cette réaction a lieu pendant ou après la formation de B1. Nous pensons qu'elle a eu lieu après. On observe en

effet des restes de périclase qui s'hydratent en B3 ce qui déforme des brucites B1 (fig. 3.11 2B β).

Diverses observations ont été réalisées concernant la pseudomorphose périclase-brucite. Garrido (1951), Ball et Taylor (1961), ont montré que le périclase formé par la déshydratation de la brucite était orienté de façon que $\{111\}$ de MgO soit parallèle à $\{0001\}$ de la brucite. Une telle relation se retrouve dans l'hydratation naturelle du périclase.

À Costabonne on observe rarement, en lame mince, que le pseudomorphe a une forme losangique dont les quatre côtés sont parallèles aux clivages de quatre cristaux de brucite qui occupent la cavité. Cela est schématiquement illustré à la figure 3.4. Rodgers (1918) illustre p. 581 un tel nodule. Nous en avons observé en grand nombre dans des lames de Crestmore (USA), du Tazheran (URSS) et Predazzo (Italie).

Dans tous les exemples observés, les kinks sont disposés en symétrie radiale (fig.3.4. et planche photo 4c,d qui donne le détail d'une pelure). La contrainte compressive principale responsable de la structure est donc dirigée radialement.

Ceci suggère que la contrainte est induite dans une brucite déjà formée dans les enveloppes extérieures par la cristallisation de brucite à l'interface périclase-brucite.

Turner (1965) a comparé la formation de cette structure à la déformation du gypse. Dans des conditions expérimentales, il fait apparaître des kinks par compression et cette déformation peut être comparée à celle de la brucite dans la structure pseudomorphique. Le cristal de gypse développé est raccourci de 25% par déformation.

La roche contenant B3 forme des masses métriques, lenticulaires, allongées selon le réglage général des roches. Elle est souvent située au contact des dolomies

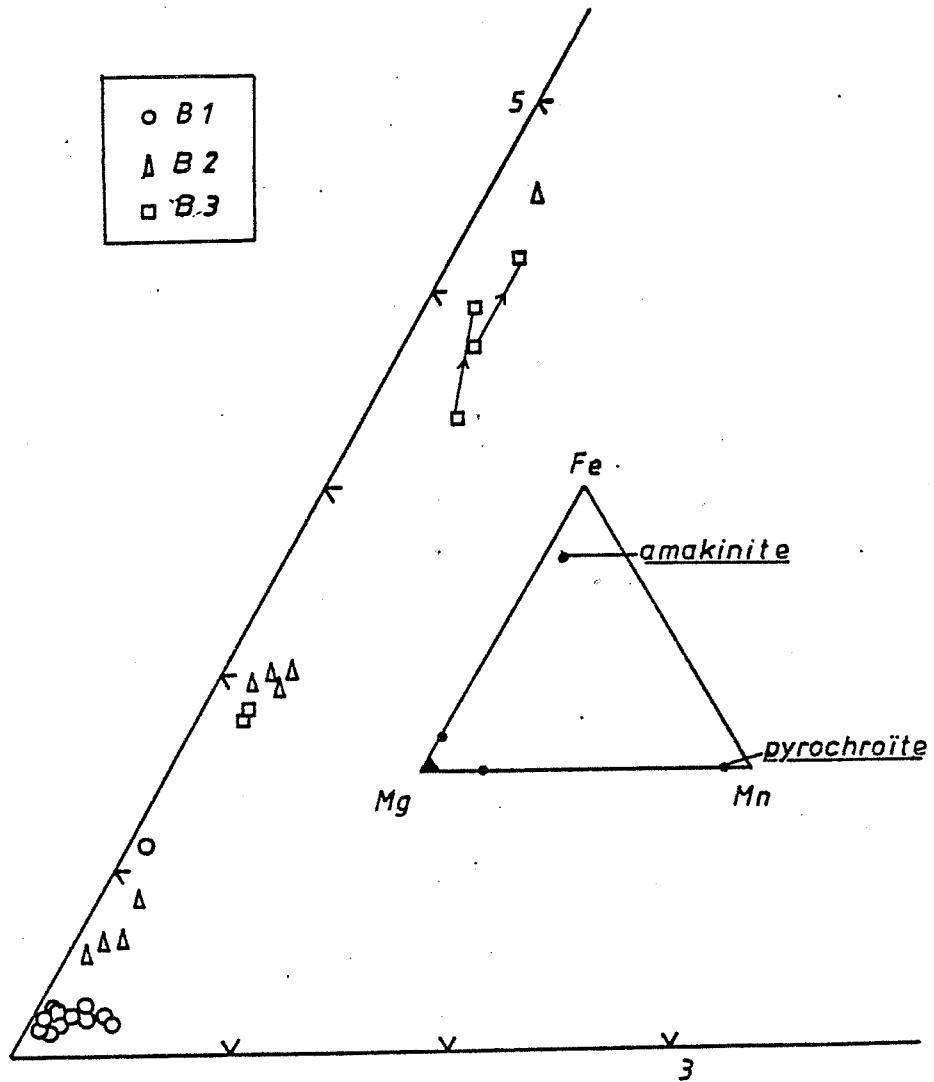


Fig. 3.6 Distribution des cations dans la brucite en proportion molaire.

massives à patine rousse et renferme souvent des résidus de celle-ci.

Ce marbre a une teinte beige ou blanche. Massif, il se débite suivant un réseau de diaclases grossièrement rhombiques. On observe des ponctuations brunes à noires qui sont les nodules de brucite. Leur taille varie. Quelques aspects sont rassemblés à la fig.3.5.

3.4.4.4. Compositions chimiques des brucites

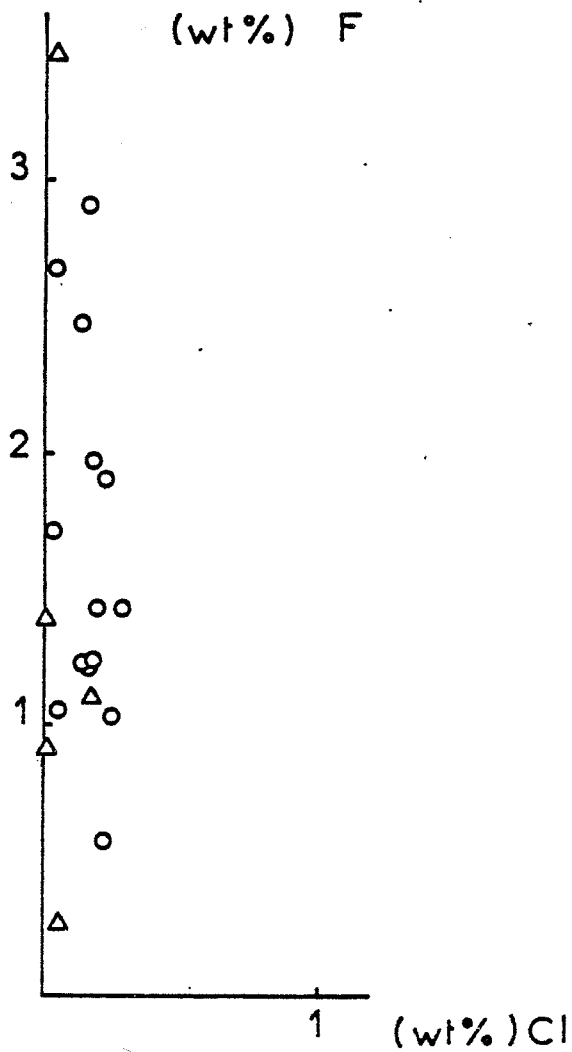
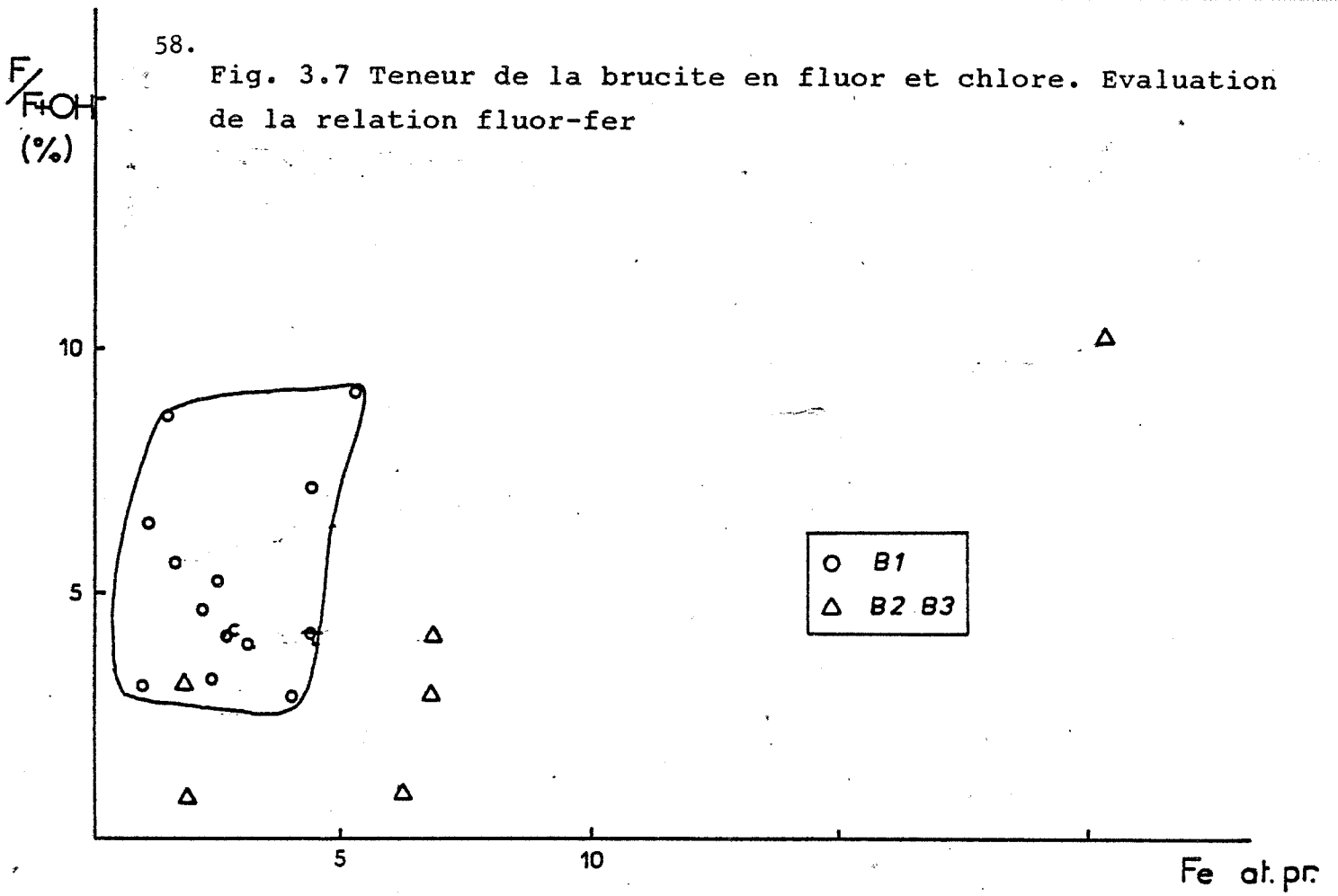
La figure 3.6. montre les substitutions des cations bivalents dans la brucite.

- Substitution Mg-Mn. La PYROCHROITE ($Mn(OH)_2$) se rencontre dans les métasomatites riches en manganèse (Langban et Nordmark en Suède, Franklin, New Jersey voir Dana (1944) pour la bibliographie). Elle accepte une substitution de 20 % (Mn-Mg). La brucite contient parfois 14 % wt de manganèse. Nos brucites sont uniformément pauvres en manganèse : leur teneur est de l'ordre de celle de la dolomite d'origine.

- Substitution Mg-Fe. On connaît un minéral proche du pôle $Fe(OH)_2$ hypothétique : l'AMAKINITE ($R3m - (Fe_{0.75}Mg_{0.22}Mn_{0.04})(OH)_2$) trouvé dans une veinule recoupant un pipe de kimberlite (Yakoutie, URSS). Allman et Delnavez (1983) ont tenté d'incorporer du fer dans la brucite en présence du tampon Fe/Fe_3O_4 . Les expériences menées à 1-2 kbar et 300-600°C montrent que des mélanges brucite + 2, 4, 6, 8, 10% at.Fe ne donnent qu'une brucite contenant $2,9 \pm 0.1$ at. % à 600° et 1 Kbar. Ils mettent en évidence une augmentation du Fer. $\Delta_{201-103}$ (différence en 2θ pour Cu $K\alpha$) leur semble une bonne mesure de la teneur en fer de la brucite: $\Delta_{201-103} = 3.79^\circ$ pour $Mg(OH)_2$ et $\Delta_{200-103} = -0.06^\circ$ pour $Fe(OH)_2$ pur (hypothétique).

58.

Fig. 3.7 Teneur de la brucite en fluor et chlore. Evaluation de la relation fluor-fer



Les brucites de Costabonne se divisent en deux populations (fig.3.6). Une première pauvre en fer correspond à la brucite B1; elle contient moins de 0.5 % Mol.FeO. L'autre regroupe les brucites B2 et B3 qui sont significativement plus riches en fer jusqu'à 4.5 % Mol FeO. Les analyses jointes par une flèche correspondent à des nodules de brucite B3 spéciaux. Ils montrent en effet une différenciation de couleur : une partie brune et une partie incolore contenant des opaques (magnétite). La flèche est dirigée vers la zone brune. L'enrichissement en fer n'est pas significatif.

Nous tenions à vérifier si la teneur en fer n'était pas due à des oxydes de fer finement disséminés. Nous avons en effet des teneurs de 5 % mol FeO, or Allmann et Delnavez (1983) n'ont pu incorporer que 2.9 % mol. FeO au max. Un spectre de diffraction aux R.X. confirme que cet enrichissement en fer n'est pas dû à de la magnétite.

En ce qui concerne la teneur en fluor (fig.3.7.), elle varie de 1 à 2 % wt, ce qui correspond à 10 % Mol MgF_2 . Remarquons que Crane et Ehlers (1969) ont synthétisé, dans le système MgF_2 - MgO - H_2O des brucites contenant ± 10 % Mol MgF_2 à 400° et 1 Kb. Le modèle élaboré à partir de leurs données expérimentales montre donc que des brucites contenant en 5 et 15 % Mol MgF_2 à des températures de 400 à 600°C à 1 Kbar sont possibles.

Le chlore montre des teneurs peu élevées (maximum 0.3 % wt) mais significatives. Nous remarquons une différence nette entre l'enrichissement en fluor et chlore des brucites : il est de l'ordre d'un facteur 10.

S'il existe des données concernant les systèmes $MgCl_2$ - $Mg(OH)_2$ (Glasner et Mayer (1961), Pechkovskii et Kostin (1964) et MgF_2 - $Mg(OH)_2$ (Crane et

Ehlers (1969), Duffy et Greenwood (1979), nous n'avons pas encore de données sur le coefficient de partage du F et du Cl entre un fluide et de la brucite. Remarquons néanmoins que:

- dans les systèmes MgF_2 - $Mg(OH)_2$ et dans $MgCl_2$ - $Mg(OH)_2$ apparaît des phases intermédiaires $Mg(OH)F$ et $Mg(OH)Cl$ qui ne sont pas connues actuellement dans la nature.

- les minéraux qui cristallisent avec un rapport variable F/Cl sont des indicateurs potentiels de l'activité relative de HF et HCl dans les fluides hydrothermaux. Nous y reviendrons.

3.4.4.5. Le périclase

Le périclase a été observé au centre de nodules de brucite B3. Il est isotrope et peut être distingué du spinelle incolore par son clivage (100) parfois malheureusement absent. La texture nettement pseudomorphique des nodules (voir plus haut) permet de penser que l'association calcite-périclase s'est transformée en calcite-brucite B3.

Le périclase fut découvert par Scacchi en 1841 sous la forme d'octaèdres dans les éjectats de marbres du Monte Somma (Vésuve - Italie)(Scacchi 1841, Damour 1843, 1849, Cossa 1876, Lenecek 1891, Zambonini 1909, Cesaro 1917, voir les références bibliographiques dans Zambonini (1935).

Les premiers marbres à brucite étudiés furent découverts par Leonardi à Predazzo (Dolomites - Italie). Il les nomma predazzites. La nature de la roche échappa également à Petzold qui crut avoir découvert une nouvelle espèce minérale de formule $2CaCO_3.Mg(OH)_2$ (Petzold 1843*). Ce fut Damour qui soupçonna dans ce "minéral" un mélange de calcite et brucite. (Damour 1849*). Roth introduisit, en 1851, le nom de pencatite pour désigner une variété plus sombre de composition $CaCO_3.Mg(OH)_2$ trouvée près de Monzoni (Dolomites, Italie)(Roth 1851*,

1875'. Il semblait que l'on avait deux espèces minérales distinctes de composition déterminée par des rapports moléculaires simples.

L'avènement de la pétrographie microscopique amena de nombreux chercheurs (Richthofen 1860', De Lapparent, Tchernak 1869', Hansenschild 1869', Lenberg 1872', Kalkowski 1891',...) à la conclusion que pencazite et predazzite étaient en fait des mélanges de calcite et brucite en différents rapports.

De nouvelles occurrences de prédazzites (Teall 1903, Peruzzi 1905', Harker 1904', Lindemann 1904' confirmèrent l'opinion selon laquelle prédazzite et pencazite étaient des mélanges de calcite et brucite. Teall (1903) introduisit à cette occasion l'hypothèse d'une origine pseudomorphique de la brucite : "The brucite is probably a pseudomorph after periclase" (p. 514). Il reliait aussi les marbres à périclase aux roches de contact. Cette hypothèse découlait tout naturellement de la découverte du périclase à Predazzo (Lenecek 1891 et dans un prédazzite du Vésuve (Cossa, 1876', voir ces références (*) dans l'article de Watanabe, 1935).

Cette origine pseudomorphique fut popularisée par la découverte de périclase dans les prédazzites de Riverside (Californie) par Eakle (1917) et Crestmore (Californie) par Rodgers (1918) et (1929). De nombreuses occurrences de marbre à brucite sont actuellement connus dans le monde (liste non limitative dans Reverdatto (1974)). Le problème des marbres à brucite fut ainsi rattaché à celui du métamorphisme des dolomies (Korzhinskii 1936, Bowen 1940 et ouvrages classiques de Myashiro, Winkler et Turner).

Si le problème de la dédolomitisation thermique semble résolu, il subsiste deux questions :

- Mobilité du magnésium question soulevée par Goudge (1939), Keith (1946) et Campbell (1948).

- Relation entre la percolation de fluide et le

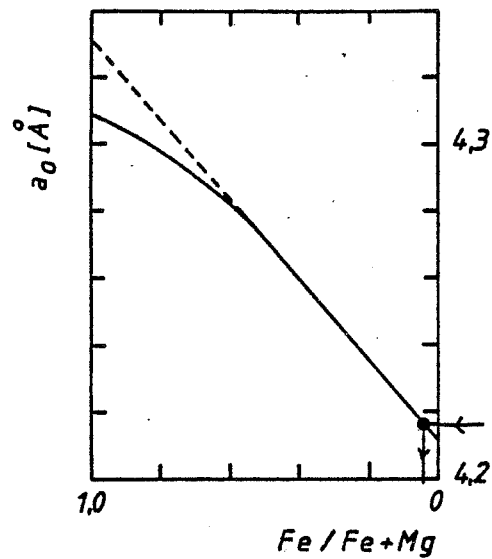


Fig. 3.8 Variation de la maille (a) du périclase en fonction de la substitution Mg-Fe d'après Simmons (1979).

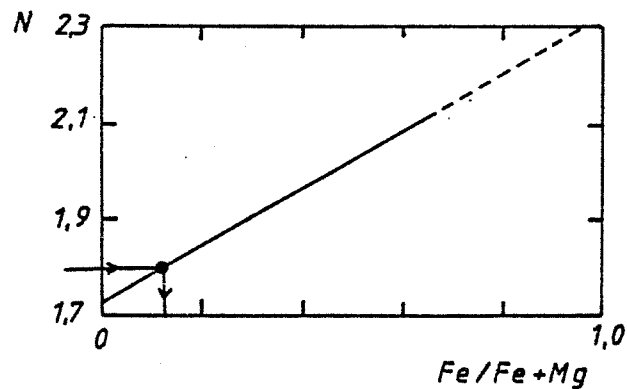


Fig. 3.9 Variation de l'indice de réfraction N en fonction de la teneur en Fer dans le périclase d'après Winchell et Winchell (1956)

métamorphisme pur.

Les périclases que nous avons dosés contiennent jusqu'à 5 % Mol. FeO (analyses annexe 2). Dans l'échantillon 7968, le périclase, de composition $Mg_{0.95}Fe_{0.02}O$, présente des lamelles de démixtions de magnésioferrites ($Mg_{4.5}Fe_{2.3}Mn_{1.0}Fe_{15.9}O_{32}$). Dans l'échantillon 8061 par contre le périclase est plus riche en fer ($Mg_{0.95}Fe_{0.05}O$) mais ne présente pas de démixtions. Les teneurs en manganèse sont basses (0.50 %) et de l'ordre de celles de la dolomite de départ.

Les occurrences et les analyses du périclase étant peu nombreuses, il existe peu d'analyses dans la littérature. Certains "ferropériclases" (auctores) contiennent 10 % wt FeO (Tilley (1951) et même 15 % wt FeO (Aleksandrov comm. pers.)).

La série synthétique MgO-FeO montre, d'après les expériences de Bowen et Schairer (1935) une solution solide complète à fO_2 contrôlée. Néanmoins, le pôle pur wüstite (FeO) est connu comme n'étant pas stoechiométrique jusqu'au moins 60 Kbar à 1200°C. Il semble d'ailleurs (Simmons et Seifert (1978) que la wüstite ne soit stoechiométrique sous aucune condition de pression et température.

Cela est dû à la présence de fer ferrique dans la structure de la wüstite à toute pression. Leider et Pipkern (1968) démontrèrent par spectroscopie mossbauer que du périclase dopé avec 0.04 % at Fe contenait encore du Fe^{3+} .

Simmons (1979) a étudié la série MgO-FeO et donne la relation composition-paramètre de maille a de la figure 3.8. Il semble que l'écart vis-à-vis de la loi de Vegard est à mettre en relation avec la teneur en Fe^{3+} . Il propose une relation entre la teneur en fer ferrique et celle en Fe total.

$$X_{Fe^{3+}} = a(X_{Fe})^3$$

où a est une constante.

Une substitution de 3 Fe^{2+} pour 2 Fe^{3+} (balance de charge) conduit à une structure à défauts où les complexes ordonnés de vacances de cations sont associés à des Fe^{3+} coordonnés tétraédriquement.

Nous avons observé des démixtions de magnésioferrite selon (111). Nous tenterons plus loin de tirer parti de ce phénomène lié à des variations de la fugacité en oxygène (Treffner, 1964) Elle se démixte selon ce plan du fait de la différence de structure. Frondel (1940) a décrit des exsolutions de manganosite (MnO) dans du périclase à Langban (Suède). La manganosite se disposait selon (100) (même structure : $NaCl$).

Les grains de périclase étant très petits (<1 mm) et rares, nous n'avons pas pu mesurer avec exactitude l'indice du minéral. La valeur obtenue (1.78 +/- 0.02) ne donne pas une composition de l'ordre des analyses (5% mol.) dans le diagramme de winchell et Winchell (1956) (fig.3.9.). Par contre, la valeur calculée de a (spectre de poudre obtenu sur caméra de Gandolfi) s'accorde bien avec la valeur de l'analyse dans le diagramme de Simmons (fig.3.8.).

3.4.4.6. Les carbonates

Les dolomites du marbre dolomitique contiennent moins de 0.5 % wt de Mn et Fe. La substitution Ca-Mg dans la calcite montre une grande variation (voir fig. 5.5). Les valeurs de Mg les plus élevées sont caractéristiques de carbonates haute température .

3.4.4.7. Relation entre les types de brucite

On rencontre des restes de dolomie dans l'ensemble du marbre à brucite. Cette dolomie est à l'origine des

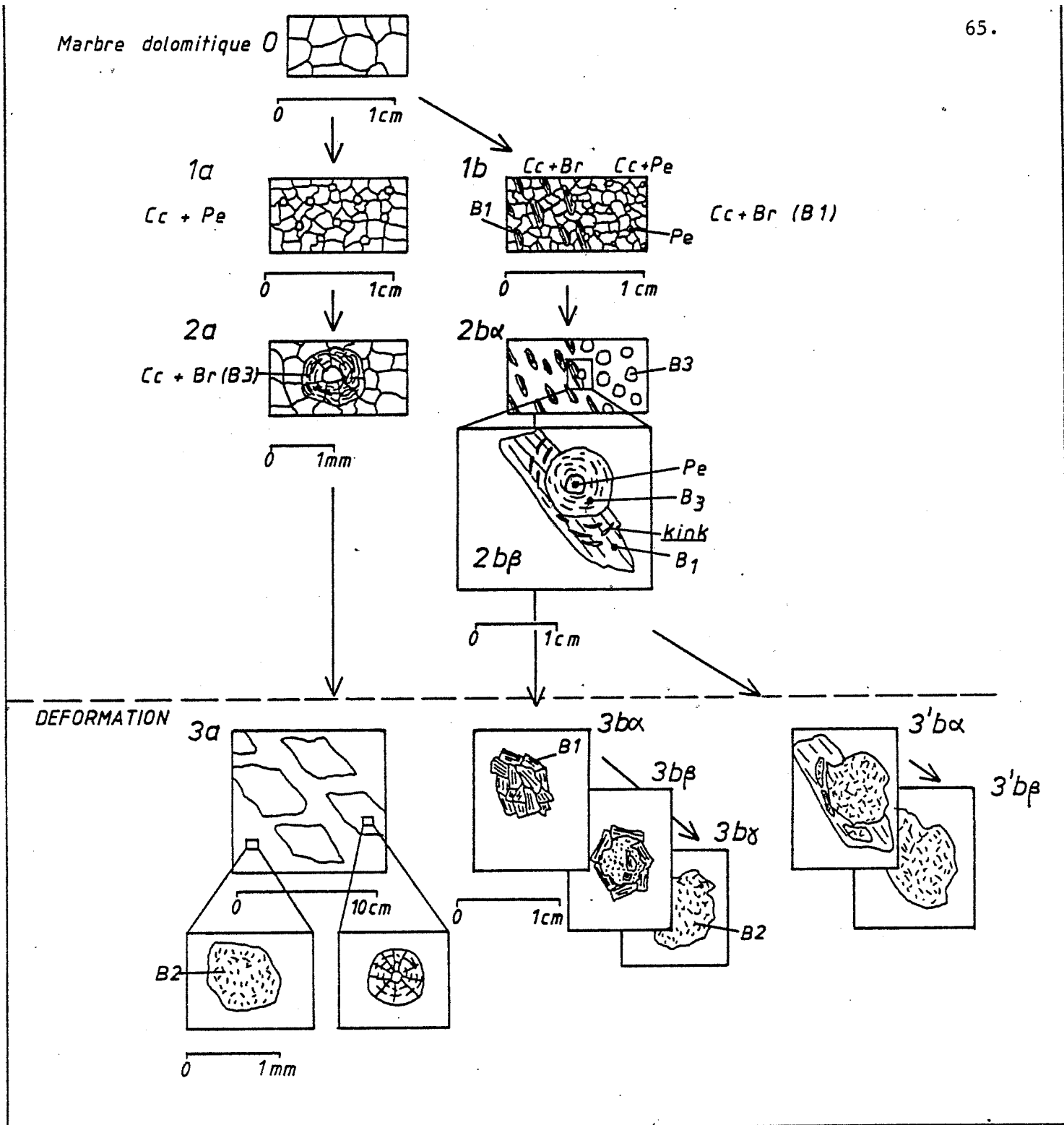


Fig. 3.11 Schéma d'évolution du marbre à brucite

1a ou 1b: Formation de périclase (1a) ou de brucite (1b)

2a: hydratation du périclase (2a) ou (2bα droite)

3a: déformation du marbre à B3 avec conservation de la structure B3 ou sa transformation en B2

3bα: rassemblement de brucite en amas de B1 sous l'effet de la déformation

3bβ, altération en B2

3'bα: si la déformation n'est pas trop intense, altération directe de la plaquette (3'bβ).

différents types de marbre à brucite.

Le périclase est formé en premier lieu. Cette idée repose sur deux appuis. Thermodynamiquement, elle est la seule possible (voir plus loin); ensuite toutes les observations pétrographiques concernant les successions minérales l'attestent:

i) la brucite B3 est un produit de pseudomorphose, donc postérieure.

ii) à la limite entre le marbre à B1 et celui à B3, on observe le phénomène suivant: la brucite B1 contient parfois des nodules de B3 qui lors de leur formation et croissance ont déformé la brucite B1 (fig.3.11 2B β). On observe en effet des kinks de déformation dans celle-ci.

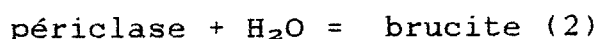
On peut imaginer un schéma d'évolution du type de la figure 3.11.

STADE 0 : La roche dolomitique est la roche de départ

STADE 1 : C'est un stade hypothétique car nous n'en observons que les produits de transformation. Une dolomie préexistante subit la transformation (fig. 3.11 1A):



et dans un second temps (fig. 3.11 1B)



laissant des restes de marbre à périclase non transformés. Nous n'avons pas observé de zonations de

type métasomatiques prouvant une simultanéité de (1) et (2) qui serait du type:

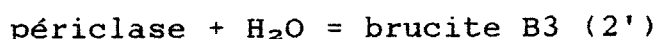
calcite + brucite B1 / calcite + périclase/dolomite

La juxtaposition de ces trois assemblages existe sur le terrain et est souvent observée mais n'est pas clairement isochrone. Nous n'avons pas clairement observé d'exemples où ces zones se disposent en auréole autour de ces veines. La succession observée peut correspondre à des restes de dolomie dans le marbre à B3 lui-même en relique dans le marbre à B1.

Tout au contraire, l'observation de veines contenant l'assemblage calcite + B1 dans le marbre à périclase indique la postériorité d'au moins une partie des brucites B1 par rapport au périclase (fig.3.12.). Ces veines sont assez nombreuses et s'enracinent dans le marbre à B1.

STADE 2:

En 2A, on observe la transformation du périclase en brucite B3. Nous voyons également s'opérer la réaction



identique à la réaction (2) mais dont le résultat textural est différent. Dans un cas l'hydratation produit une roche dont la texture est entièrement recristallisée, dans le second, nous avons une réhydratation in situ.

En 2B, à la limite entre le marbre à B1 et le marbre à calcite + périclase, on observe, à ce stade, des plaquettes de brucite B1 contenant des B3 avec des restes de périclase au centre (fig. 3.11 2Bβ).

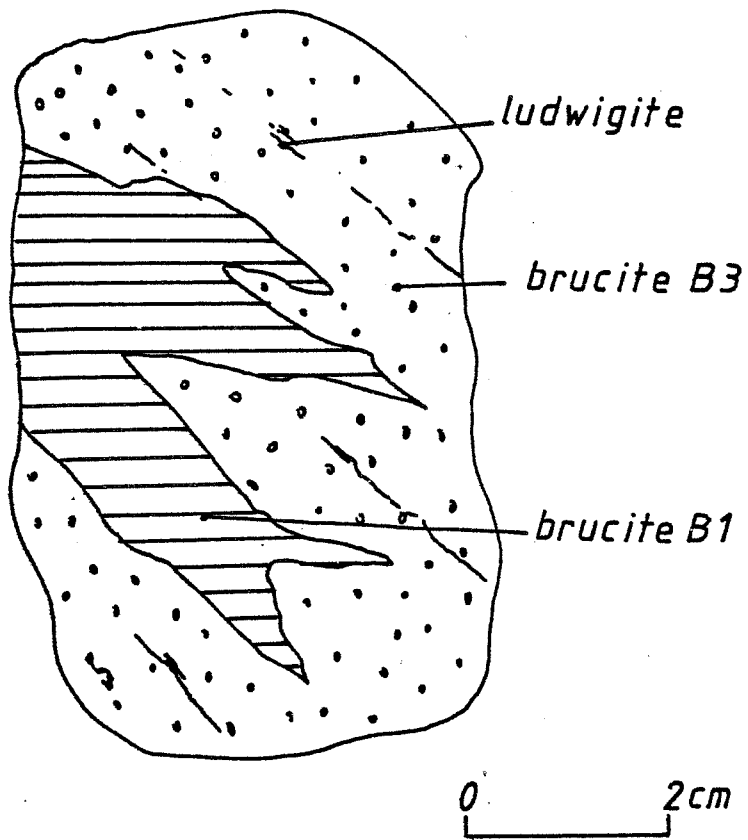


Fig. 3.12 Veines de marbre à brucite B1 dans le marbre à périclase (maintenant transformé en B3).

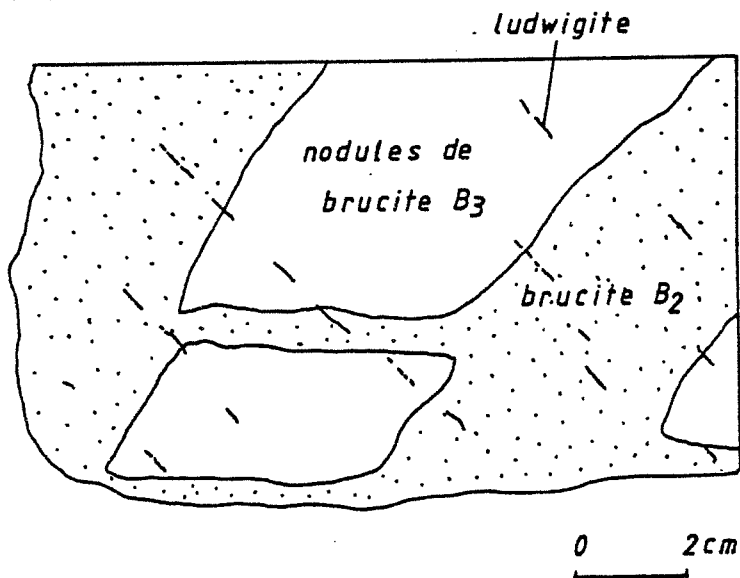


Fig. 3.13 marbre à brucite B3 diaclasé et en voie de transformation en marbre à brucite B2

STADE 3:

En 3A: Au stade de la fig.3.11 3A, on observe la transformation de la brucite B3 en brucite B2. Celui-ci se présente comme une roche massive diaclasée à nodules bruns (couleur tabac). Selon les diaclases, on remarque une variation de couleur, les nodules deviennent progressivement foncés puis noirs. En lames minces, cela correspond à l'apparition de fins granulés de magnétite dans la brucite qui passe de brunâtre à incolore (nodules foncés) puis à une brucite en très fines plaquettes (brucite B2) : nodules noirs. Des restes de marbre à brucite B3 aux allures grossièrement rhomboïdales (2 directions de diaclase) se rencontrent fréquemment (fig. 3.11 3A).

En 3B α , la déformation induit une remobilisation de la brucite qui se concentre en amas de plaquettes B1.

En 3'B α , on n'observe pas de phénomène d'agglomération.

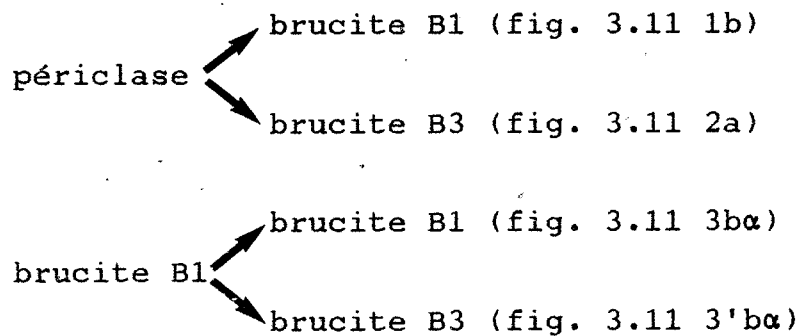
Suivant l'évolution de notre schéma, nous voyons les brucites B1 subir l'influence d'une déformation intense (fig. 3.11 3B β et 3'B β). Comme nous l'avons expliqué en (3.4.4.1.) et (3.4.4.2.) les brucites B1 vont recristalliser en B2 sous l'influence d'une contrainte et d'un fluide plus riche en fer (brucite plus ferrifère et magnétite) : déformation, formation de "subgrains" et polygonisation à l'échelle du millimètre donnent naissance à des nodules millimétriques à centimétriques.

Ces deux transformations, formation des amas de B1 et formation de B2 en réponse à des contraintes, s'opposent par la distance du transport de matière (reconcentration à l'échelle de 5 cm pour la première

et du millimètre pour la seconde) et le mécanisme (mise en solutions et transport ou déformation recristallisation).

Il y a une analogie entre l'hydratation du périclase et la déformation de la brucite B1. Elle consiste en ce que, dans les deux cas, on a deux comportements contrastés.

En effet, nous avons vu, dans ce qui précède, que les transformations suivantes s'effectuaient:



Dans le cas de la formation de B1 à partir de périclase et de la concentration de brucite B1 en amas, nous pouvons considérer que la roche était dans un état permettant sa recristallisation "en grand". Telle n'est pas la situation pour les deux autres cas pour lesquels nous devons imaginer que la roche était moins déformable. Il semble qu'une différence de comportement de ce type soit à relier aux variables (P , t , $\sigma_1 - \sigma_3$, λ , ϵ) (P pour la pression totale, T pour la température, λ pour la pression fluide interstitielle, $\sigma_1 - \sigma_3$ pour la contrainte différentielle et ϵ pour le taux de déformation) qui s'exerçaient sur la roche. De telles relations existent pour les olivines (voir Nicolas et Poirier (1976) fig.11.13. p.403) ou pour la calcite et le quartz (Fyfe et al. (1978) p.8.41 A et B p. 222). Elles permettent de distinguer divers régimes de paramètres.

Nous voyons que la texture du marbre à brucite est nettement influencée par la déformation. Le comportement du marbre à brucite B1 est comparable à celui d'un quartzite à micas et diffère totalement de celui de la dolomie de départ. Toute roche compétente incluse dans celui-ci subira cette contrainte et aura son comportement particulier (boudinage, plissement...).

3.4.5. Veines à silicates

3.4.5.1. Localisation et description

On rencontre des veines à silicate dans l'entièreté de l'affleurement du "marbre à brucite". Elles sont le plus souvent discrètes : elles ont alors de 1 à 10 m de long et quelques centimètres de large. Certaines sont néanmoins plus puissantes (de l'ordre du mètre, fig. 3.2d).

Alors que sur le terrain rien ne laisse pressentir la possibilité de plusieurs origines pour les veines, nous montrerons au chapitre 4 (par la géochimie) que les veines peuvent être métasomatiques ou métamorphiques. Pour des raisons tectoniques, il y a une convergence dans l'aspect morphologique de ces veines (étirement, pincement, boudinage). Les premières, d'origine métasomatique, sont appelées veines (elles seront décrites au § 3.4.5.2), les secondes, lentilles (décrites au § 3.4.5.3).

De façon générale, l'assemblage contient au moins calcite et forstérite. Selon l'endroit s'ajoutent le diopside, la chondrodite, la clinohumite, le spinelle (ss), la magnétite, les serpentines, le clinochlore, la ludwigite, la pérovskite, la clintonite (par ordre décroissant d'importance) et quelques minéraux mineurs décrits dans le texte. L'analyse paragénétique nous montrera que parmi ces minéraux la calcite, forstérite, clinohumite, chondrodite (pro parte) spinelle, diopside peuvent être considérés de cristallisation précoce (paragénèse primaire) les autres étant d'apparition plus tardive (paragénèses secondaires). Nous pensons que la paragénèse primaire est contemporaine des marbres à brucite B1. En effet, dans les volumes de roches où la brucite B1 est bien conservée, les paragénèses primaires sont peu altérés.

Les veines métasomatiques sont parfois reliées aux skarns à pyroxène-grenat du skarn sud (Guitard et Laffitte, 1960) et leur origine métasomatique ne peut être mise en doute. Elles n'ont pas toujours la même morphologie que les veines à calcite-forstérite du chevelu dense lié au skarn à grenat qui se développe dans les dolomies (B. Guy, 1979). Elles sont alors toujours boudinées, plissées (fig.3.14.). Ces phénomènes s'observent dans les restes de dolomie. Les principaux arguments que nous apportons au sujet de leur origine métasomatique sont :

i) Arguments géométriques : le remplissage est constitué de zones mono ou biminérales parfois centrées sur le diopside. Divers types de zonations se rencontrent (pour la signification des abréviations utilisées, voir annexe 1) :

A. Système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(HF)}$

A1 cc+fo/cc+pe/do
 A2 dio(+/-cc)/cc+fo/cc+B1/do
 A3 dio(+/-cc)/cc+fo/cc+chu/cc+B1/do
 A'3 dio(+/-cc)/fo/chu/cc/cc+B1
 A4 tr+cc/chu+cc/cc+B1

B. Système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2\text{-(HF)}$

B1 cc+fo+sp/cc+pe/dol
 B2 cc+fo+sp/cc+B1
 B3 cc+chu+sp/cc+B1
 B4 tr+cc/cc+chu+sp/cc+B1

Les deux plus fréquentes sont A2 et B3. A3 n'a été observée que dans deux échantillons. Ces veines ne ressemblent pas morphologiquement aux veines dans la dolomie; mais nous avons vu que le comportement mécanique différent du "marbre à brucite" ne permet

pas aux veines de conserver la même géométrie que dans la dolomie. Dans le marbre à brucite B3 dérivé d'un marbre à périclase, qui a le comportement le plus proche de celui d'une dolomie (présence de diaclases), les veines sont plus massives et digitées parfois à angle droit. La structure interne de ces veines présente cependant des similitudes vis-à-vis des veines dans la dolomie. On retrouve une zonation avec parfois diopside au coeur des veines (diopside massif)(A2,A3,A'3). Les veines voient parfois s'opérer une ségrégation des silicates (forstérite seule, spinelle + forstérite, spinelle + clinohumite ou clinohumite seule) et de la calcite : une "sous-zone" à calcite se développe entre le "marbre à brucite" et la veine de silicates (oxydes) sans calcite. Le spinelle (ss) a une tendance à se regrouper en une sous-zone à silicate + spinelle au coeur de la veine de manière à obtenir à partir de la zonation B2 ou B3 une zonation du type :

silicate + spinelle/silicate seul/calcite/marbre à brucite

Nous verrons que cela s'observe dans les veines qui seront décrites en 3.6 (fig. 3.16).

Les veines ont une minéralogie cohérente vis-à-vis de la minéralogie des veines dans la dolomie massive (que nous allons décrire en 3.6.) : les veines contenant du spinelle que ce soit dans la dolomie ou dans le marbre à brucite sont localisées dans des zones décimétriques communes (voir fig.3.15).

ii) Arguments chimiques. Ils seront discutés au chap. 4. La composition de ces veines ne se comprend pas en terme d'évolution isochimique.

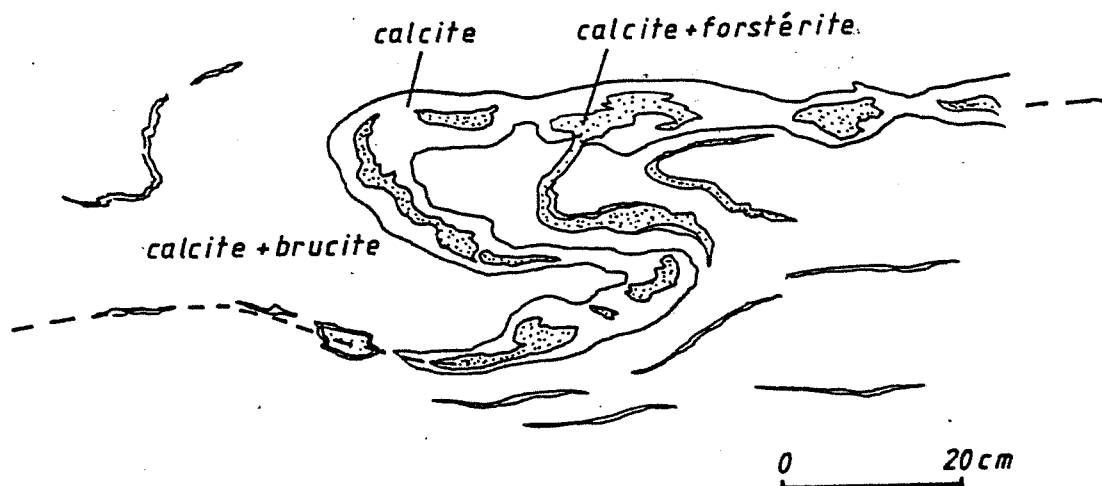


Fig. 3.14 Veines de calcite et forstérite plissée et boudinée

Fig. 3.15 Carte jointe

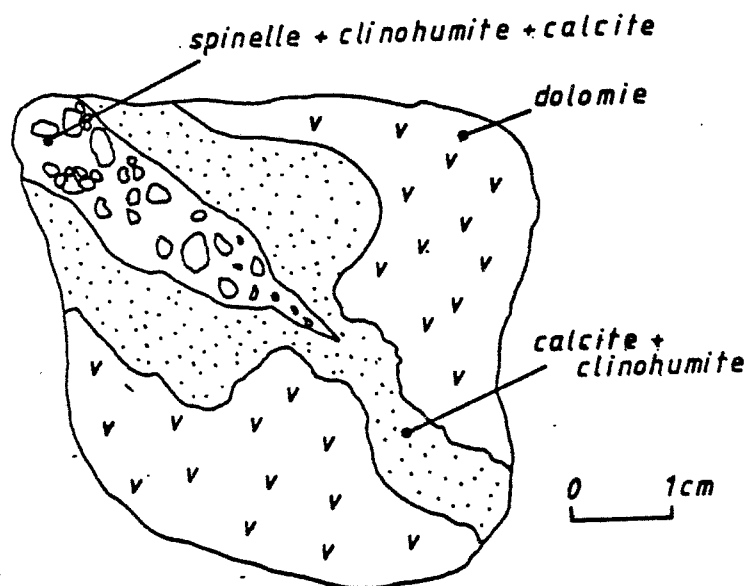


Fig. 3.16 Illustration de la tendance qu'ont les spinelles à s'individualiser en une zone séparée

iii) Arguments thermodynamiques : suivant le type d'assemblage, le nombre de minéraux varie. D'une façon générale, le métamorphisme d'une roche constituée de l'assemblage dolomite + quartz, donne, pour des rapports quelconques de dolomite+quartz, un assemblage calcite + forstérite + dolomite. Pour n'obtenir que deux phases (calcite - forstérite) il faut un rapport défini qui a peu de chances d'avoir été réalisé lors de la sédimentation.

Un assemblage biminéral (ou triminéral si on a un composant, Al_2O_3 , en plus) est un cas particulier qui a peu de chances de se produire (sédiments de composition particulière) et à fortiori sous la forme des dizaines de veines du "marbre à brucite". Nos veines ne contiennent jamais de dolomite typomorphe (la seule dolomite observée est secondaire).

Les *lentilles métamorphiques* ne sont pas reliées au skarn. Elles ont la même morphologie que les veines métasomatiques. Les critères que nous présentons pour leur origine métamorphique sont:

i. arguments géométriques: bien que la déformation métamorphique induise une ségrégation (voir chap.4), les lentilles ne montrent pas de structure zonaire selon un schéma systématique (contrairement aux veines métasomatiques).

ii. arguments chimiques: développés au chapitre 4, des arguments géochimiques nous permettront d'assimiler ces lentilles à des lits volcano-sédimentaires et à des lits argileux.

iii. arguments thermodynamiques: on n'observe pas d'assemblages de grande variance (petit nombre de phases associé) caractéristique des phénomènes métasomatiques.

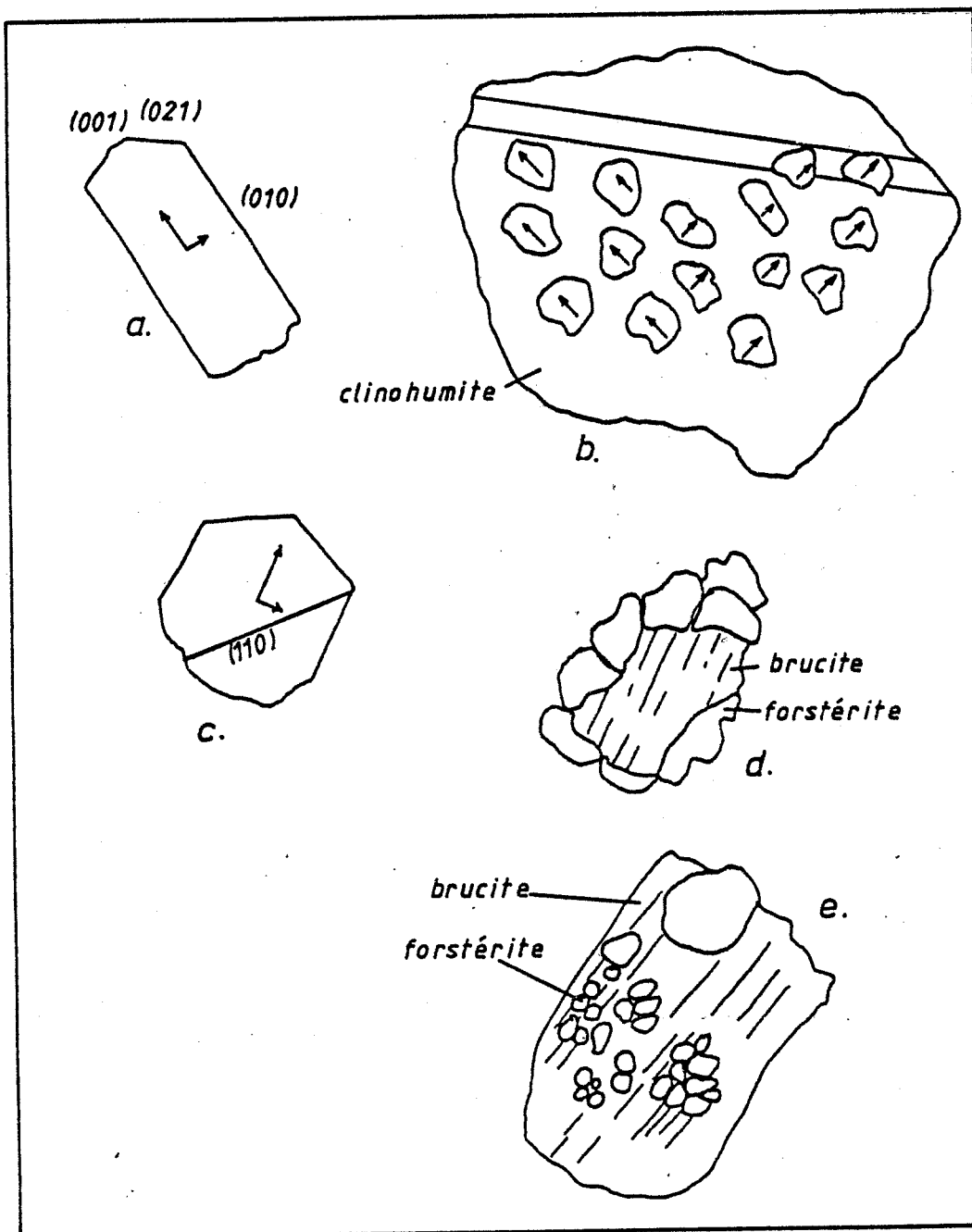


Fig. 3.17 Illustration des aspects de la forstérite

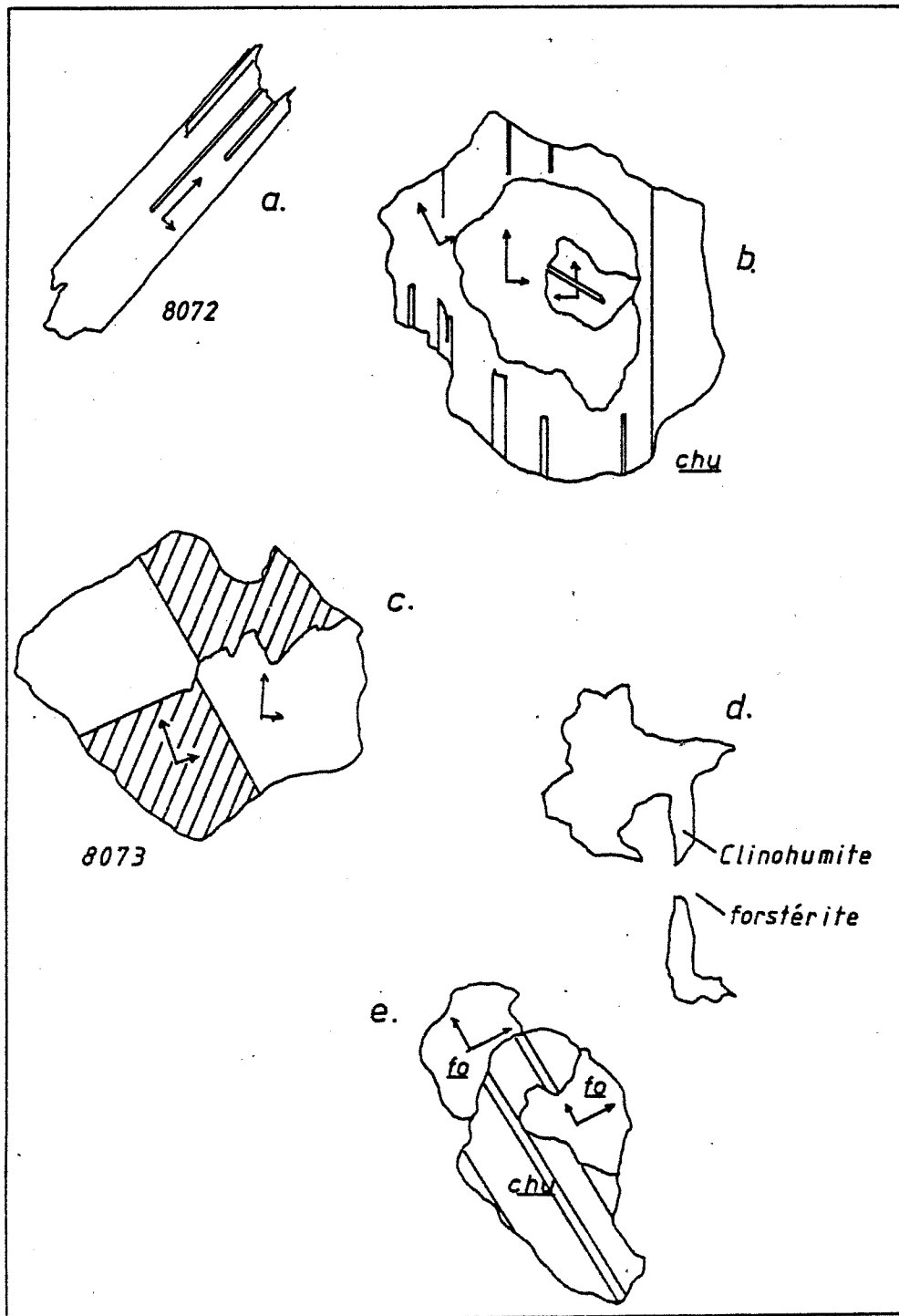
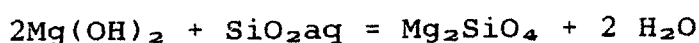


Fig. 3.18 Illustration des aspects de la clinohumite

3.4.5.2. Les veines métasomatiques.

Les veines dans le marbre à brucite B1 contiennent l'assemblage calcite ± forstérite ± clinohumite ± spinelle. La forstérite est souvent en grains isométriques, hypidioblastiques (à tendance idioblastiques fig.3.17 a). La forstérite des veines dans le marbre à brucite B1 montre des exemples de transformations de brucite B1 en forstérite (fig.3.17 d) selon la réaction



De rares macles de forstérite (\diamond (110)) s'observent (fig. 3.17c). La forstérite est typiquement pauvre en fer. La composition varie entre $\text{Fo}_{97}\text{Fa}_2\text{Te}_1$ et $\text{Fo}_{92}\text{Fa}_7\text{Te}_1$ (Fo=forstérite, Fa=fayalite, Te=téphroïte).

Les clinohumites primaires présentent deux types de morphologies différentes. Tout d'abord une clinohumite, souvent en cristaux à habitus allongés en plaquettes (fig. 3.18), formant une zone entourant des forstérites en petits grains isomorphes de 50 μm , peu de calcite. Cette clinohumite présente une fine striation selon (100) qui, au fort grossissement, s'avère être un fin maillage répété. Parfois, deux individus s'interpénètrent selon une macle non identifiée dont il résulte une sorte de macle en sablier (fig.3.18c). Elle se développe sur calcite-brucite.

On observe ensuite des petites clinohumites (< 50 μm) qui croissent dans des brucites B1. Il s'individualise dans certains échantillons une zone à calcite seule entre le marbre à brucite B1 et la zone à clinohumite.

Les deux types de clinohumite primaire que nous venons de décrire sont pauvres en fer ($X_{\text{Fe}} < 0.03$) et en fluor ($X_{\text{F}} < 0.15$) ne contiennent pas de titane ($\text{TiO}_2 < 0.10\%$ wt)(fig.3.19).

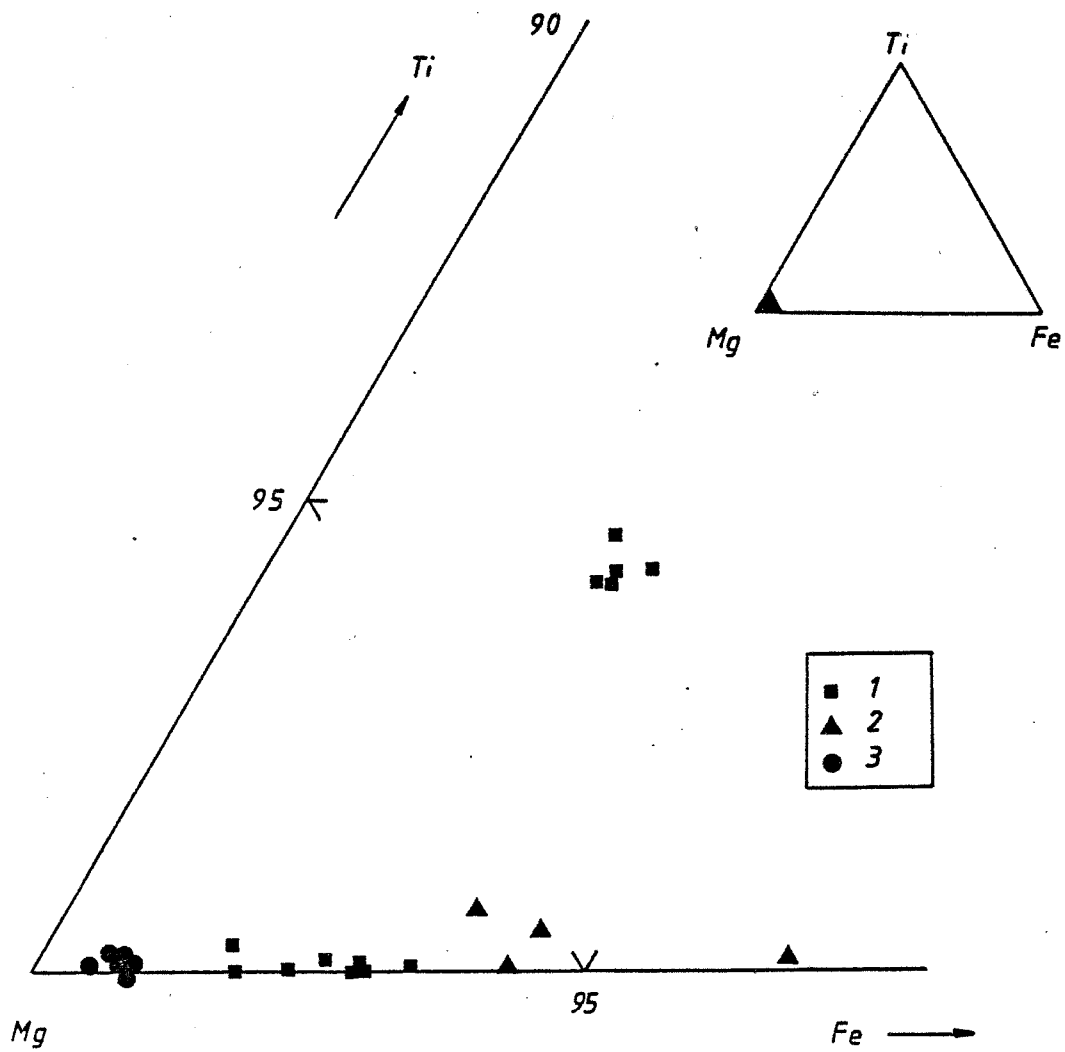


Fig. 3.19 Substitutions dans la clinohumite

Les clinohumites secondaires sont également de deux types : de gros porphyroblastes de clinohumites primaires maclés selon (100) s'individualisent parfois. Ils sont entourés d'un manchon d'une clinohumite plus riche en fluor ($X_F = 0.10$ pour 0.20). Cette dernière peut être tardive. Il existe un deuxième type qui est une clinohumite secondaire correspondant à des individus isolés, croissant aux dépens de forstérite qu'ils corrodent suivant les fractures (fig.3.18d). Elles semblent croître en épitaxie sur la forstérite (parallèles à (100)). Cette clinohumite est associée géométriquement et temporellement à la venue de la ludwigite (voir § 3.7.).

De rares veines contiennent au centre une zone de diopside seul ou de trémolite + calcite (A4). Le diopside est en grands cristaux déformés, d'une composition proche du diopside pur. L'amphibole contient 1.20 % wt Al_2O_3 et un $X_{Fe} = 0.05$.

Les altérations subies par le marbre à brucite B1 sont très développées, il est donc difficile de voir les relations entre ces veines et la transformation du marbre à périclase en marbre à brucite B1. Un échantillon 7935 est cependant très convaincant. Il montre en effet une veine de silicates se développant sur le marbre à brucite B1 (fig. 3.20), celui-ci n'ayant que 1 cm d'extension dans un marbre à brucite B3. L'échantillon constitue donc la preuve du développement de veines de plusieurs types dans le marbre à périclase, les unes entourées d'un manchon de brucite B1, les autres ne présentant pas ce manchon. Il nous restera à mettre en évidence les facteurs qui ont influencés cette minéralogie (température, X_{CO_2} , f HF, ...).

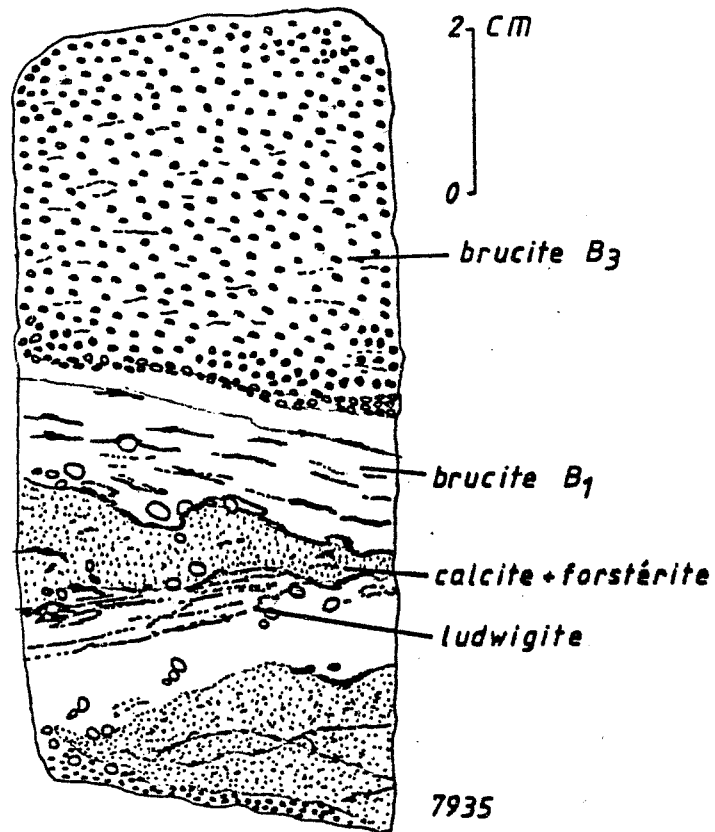


Fig. 3.20 Veines à silicate et à brucite B1 dans le marbre à brucite B3 (ex-périclase)

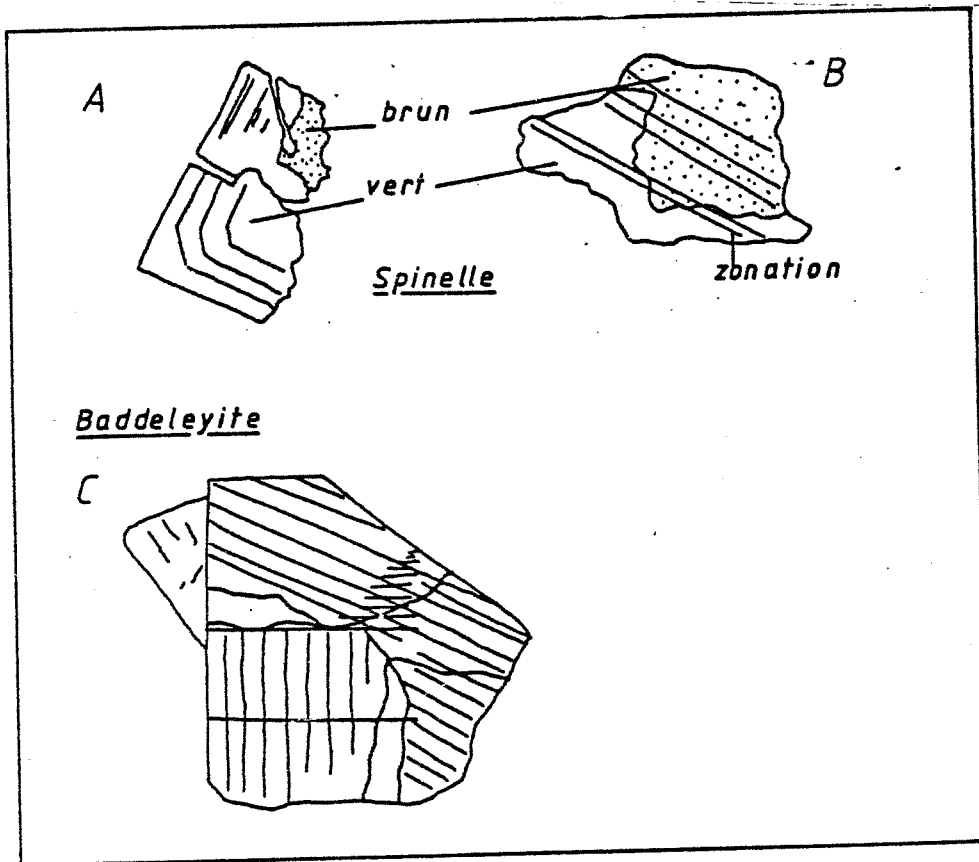


Fig. 3.21 Aspects du spinelle et de la baddeleyite

3.4.5.3. Les lentilles métamorphiques à calcite - forstérite - spinelle - pérovskite - Ti-Al-magnétite.

Appliqués à ces lentilles, les critères utilisés en 3.4.5.1. ne permettent pas de déduire une origine métasomatique. Nous montrerons au chap.4 (4.3.) que la composition chimique suggère une origine volcanosédimentaire.

Nous avons observé une dizaine de ces lentilles. Elles sont localisées entre les niveaux 2240 m et 2250 m dans le marbre à brucite B1. (83102). Leur aspect est celui de corps lenticulaires très déformés (boudinages pour les veines de plus de 10 cm, plis pour les plus fines).

On observe une répartition non-uniforme de la minéralogie. Celle-ci est composée de phases primaires (forstérite, spinelle, calcite, pérovskite, Ti-Al-magnétite, baddeleyite et apatite) et de phases d'altération (Ti-ludwigite, Ti-clinohumite, geikiélite, pyrophanite, clinochlore et xanthophyllite).

a. Phases primaires

la forstérite présente les mêmes caractères que vus précédemment. Elle est très pauvre en fer ($\text{Fo}_{97}\text{Fa}_{1-2}\text{Te}_{2-1}$).

Le spinelle est un spinelle vrai (voir 3.5.5.5.). Il admet peu de substitutions ($<0.4\%$ wt ZnO, $<1.8\%$ wt MnO ce qui est <0.02 de X_{Mn}). Le fer est, selon l'analyse, du Fe^{2+} ou du Fe^{3+} , il est toujours <0.15 de X_{Fe} (quel que soit le site) et le titane est <0.05 de X_{Ti} . Il cristallise en grains à tendance idiomorphe. On observe parfois des cristaux entièrement formés (sections carrées). Il est très souvent zoné dans les teintes vertes (variation de la teneur en fer bivalent) ou brunes (variation du fer

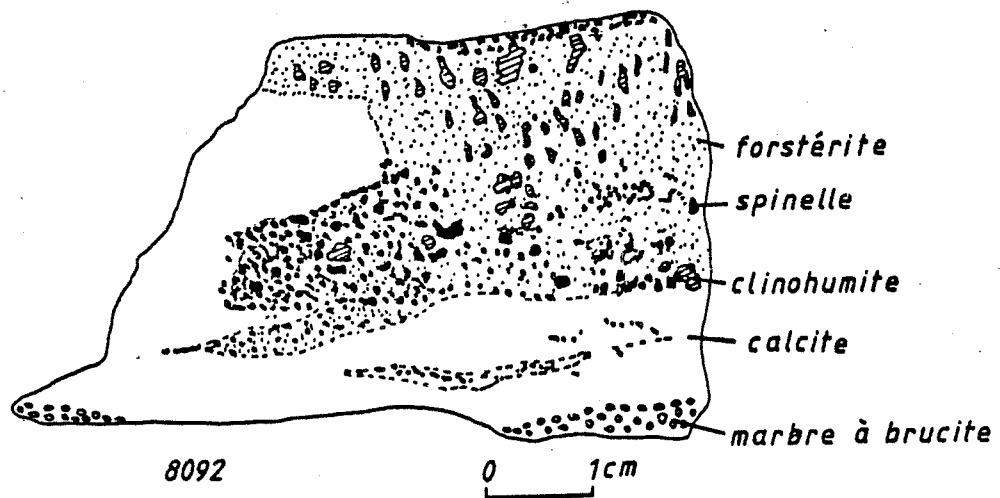


Fig. 3.22 Séparation du spinelle et des silicates dans les lits volcano-sédimentaires

trivalent)(fig.3.21a,b). La teneur en Fe^{3+} semble due à un phénomène postérieur car on observe des grains zonés en brun transversalement à une zonation en vert (fig.3.21b). Les cristaux atteignent parfois 3 cm (octaèdres formés).

La pérovskite est très transformée et ne subsiste qu'en reliques de $< 50 \mu m$ dans la magnétite ou la geikiélite-pyrophanite. La formule basée sur les analyses est proche de $CaTiO_3$. Elle contient $< 0.5 \%$ wt de MnO ce qui correspond à $< 1\% X_{Mn} (=Mn/Mn + Ca)$. Elle ne contient pas de quantités appréciables de lanthanides, ni de fer et s'oppose donc par sa composition aux pérovskites des carbonatites. Les cristaux sont souvent idiomorphes (pseudocubiques ou en sections rectangulaires). L'indice élevé, la couleur miel sont de bons caractères distinctifs.

La baddeleyite (ZrO_2) est rarement associée à la pérovskite dont elle se distingue par la biaxialité. Elle forme des tablettes de $50 \mu m$, toujours maclées polysynthétiquement montrant un bon clivage perpendiculaire à la macle (clivage (001) perpendiculaire à la macle (100)?). La biréfringence est élevée. Elle est pléochroïque dans les bruns-rouges (fig.3.21). Elle ne s'altère pas. Une analyse qualitative effectuée par spectrométrie dispersive d'énergie (KEVEX) n'a pas révélé d'autres éléments que le zirconium.

L'apatite n'a été trouvée que dans l'échantillon 83102. Elle est abondante en petits grains de $< 100 \mu m$ arrondis. Il est difficile de la placer dans l'évolution de la roche. Néanmoins elle ne montre aucune relation spatiale avec les altérations postérieures. Ceci nous incite à penser qu'elle appartient à la paragenèse primaire.

La fig.3.22 illustre une certaine tendance à la ségrégation entre le spinelle et la forstérite. Dans les lentilles qui ne sont pas trop altérées, cette ségrégation

est commune. A notre connaissance, les roches carbonatées impures métamorphisées ne montrent pas ce type de ségrégation.

On observe en bordure des lentilles, des transformations de brucite B1 en spinelle. Les grains de spinelle xénomorphes, arrondis, entourent des plaquettes et semblent croître aux dépens de celle-ci. Ce type de relation s'observe aussi entre forstérite et brucite B1. On a toujours des ensembles de grains bien séparés : une brucite B1 ne se transforme qu'en spinelle ou qu'en forstérite mais jamais en spinelle et forstérite à la fois.

La Ti-Al-magnétite subit des altérations et ne se trouve préservée qu'au centre des grains (voir 3.5.5.5.).

b. Phases d'altérations

Cette association primaire subit une altération particulière que nous schématisons comme suit (voir l'annexe 1 pour la signification des abbréviations):

1. $fo + pev + HF = Ti\text{-}chu + cc + H_2O + CO_2$
et $fo + pev + (Fe)(sol) = Ti\text{-}chu + cc$
2. $fo + sp + cc + H_2 = xa + CO_2$
3. $sp + Ti\text{-}Al\text{-}mt + (B)(sol) = Ti\text{-}Al\text{-}lu$

Nous reparlerons des borates au § 3.7. Nous allons étudier de plus près les autres minéraux d'altération.

3.4.5.4. Minéralogie de la clinohumite

a. Structure cristalline des humites

La structure cristalline des minéraux appartenant au

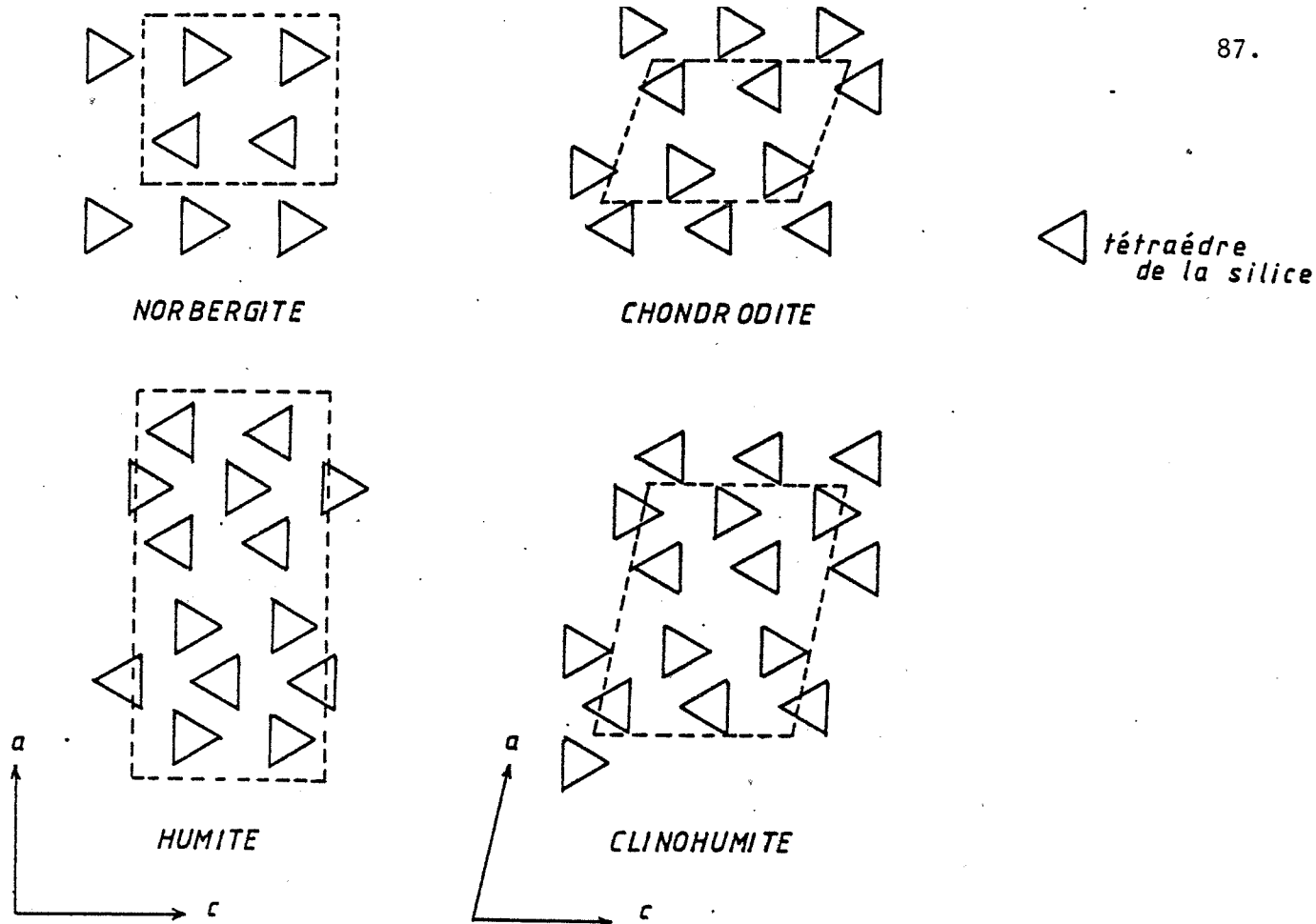


Fig. 3.23 Structure des minéraux du groupe des humites

(Taylor et West, 1929)

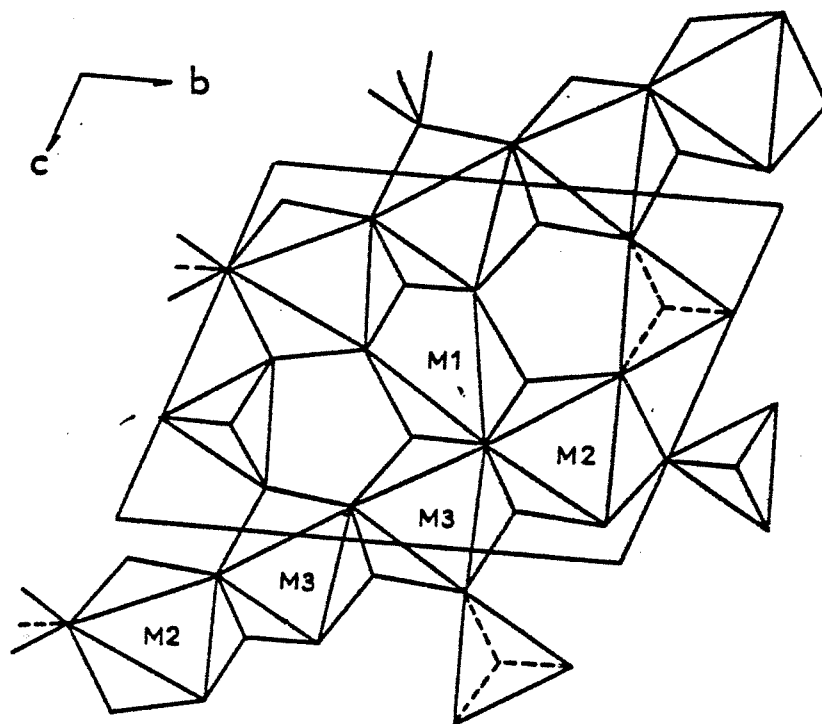


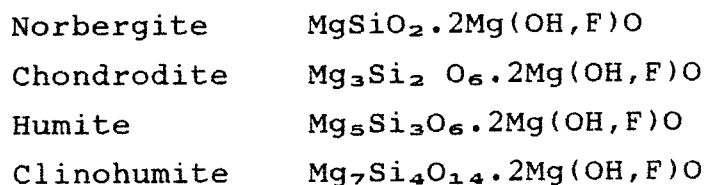
Fig. 3.24 Vue des couches (O,OH,F) dans la chondrodite montrant les chaînes d'octaèdres liés par les tétraèdres de Si (d'après Deer et al. 1982)

groupe des humites a été déterminée expérimentalement par Taylor et West (1928 - 1929). Ces derniers ont insisté sur la ressemblance structurale entre l'olivine et les humites. Celle-ci est clairement indiquée par la similitude entre les paramètres b et c et leur formule chimique.

	a	b	c	β	axsin β (Å)	
forstérite :	5.981	4.736	10.195	0	5.98	4x1.49
norbergite :	8.727	4.709	10.271	0	8.72	6x1.45
chondrodite:	7.87	4.733	10.27	109°	7.44	5x1.49
humite :	20.72	4.735	10.243	0	20.72	14x1.48
clinohumite:	13.68	4.745	10.27	101°	13.44	9x1.49

(Orientation conventionnelle adoptée par Deer, Howie et Zussman (1982))

Ils ont décrit la structure comme un empilement dans la direction a de composants brucite ($Mg(OH,F)_2$) et de composants forstérite (Mg_2SiO_4). Le nombre de composants forstérite augmentant : 1 pour la norbergite, 2 pour la chondrodite, 3 pour l'humite et 4 pour la clinohumite (fig.3.23). En ce qui concerne la composition chimique globale, ceci est correct mais structurellement, cette vue des choses est quelque peu simpliste (Ribbe 1979). En effet, tous les oxygènes et les hydroxyls ne sont pas confinés dans les blocs "brucite" et "forstérite" mais certains sont partagés. Les composants sont plutôt $Mg_2SiO_3(OH,F)$ et $MgO(OH,F)$. Ceci mène à une représentation du type :



Une autre représentation nous est donnée par Thompson (1978) qui décrit la série comme construite en empilant un composant norbergite (N) et n composants olivine (O). On a donc

Norbergite	N
Chondrodite	ON
Humite	O ₂ N
Clinohumite	O ₃ N

La visualisation du principe de l'empilement fut obtenue par microscopie électronique à haute résolution (Müller et Wenk (1978)).

La structure est caractérisée par des assemblages compacts hexagonaux de (O,OH,F) en couches parallèles à (010). La moitié des sites octaédriques disponibles sont occupés par des cations divalents (principalement Mg). Ribbe et al (1968) ont mis en évidence des chaînes d'octaèdres partageant leurs arêtes dans chacune des "humites", similarité supplémentaire avec la forstérite. La figure 3.24 montre la structure de ces chaînes.

La chondrodite a 3 sites octaédriques distincts (Gibbs et al, 1970). Ceci a été démontré par l'étude de la structure d'une chondrodite naturelle $Mg_{4.95}Fe_{0.05}(SiO_4)F_{1.3}(OH)_{0.7}$ et d'une hydroxychondrodite de synthèse (Yamamoto, 1977).)

M	MO ₆
M2	MO ₅ (F,OH)
M3	MO ₄ (F,OH) ₂

Ces sites, principalement occupés par Mg acceptent néanmoins du Fe, du Ti et du Mn. Le fer est concentré dans l'octaèdre MO₆. Fujino et Takeuchi (1978) ont étudié une Ti-chondrodite et ont trouvé une préférence du Ti et Fe pour M3 (MO₄(F,OH)₂)

Dans la clinohumite, on distingue 5 sites octaédraux différents

M1, M1', M2 de composition MO₆

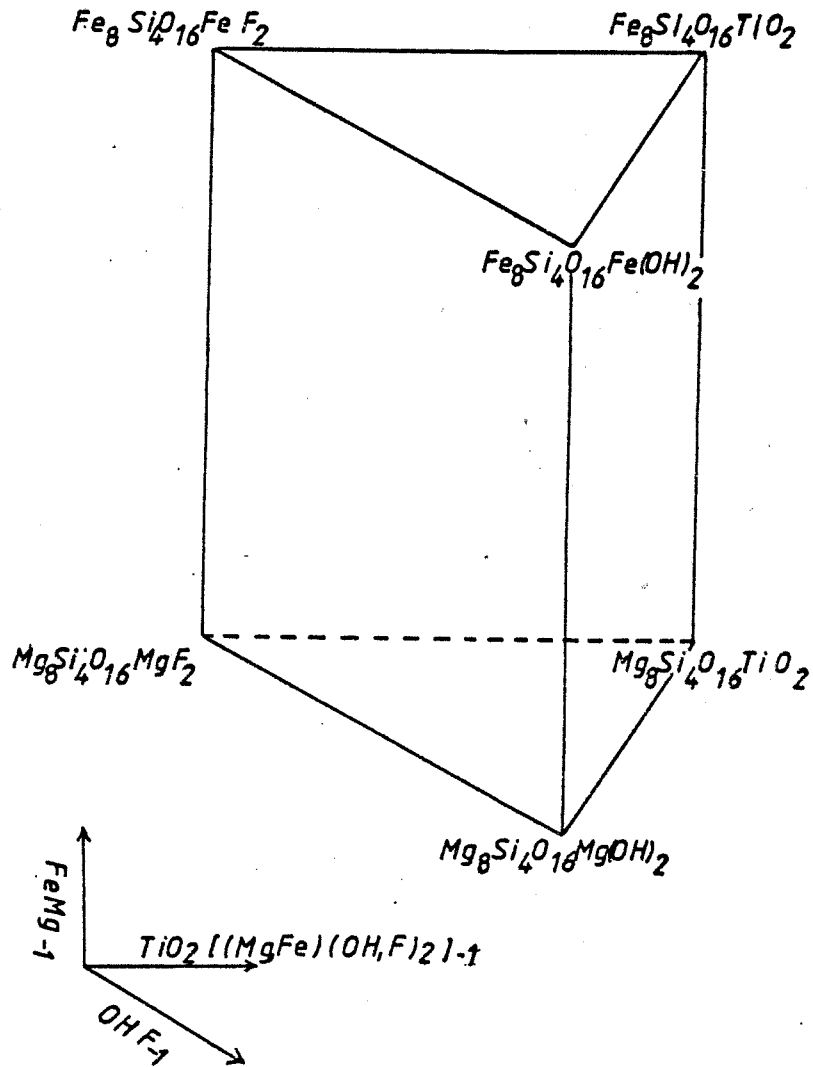


Fig. 3.25 Opérateurs d'échange dans les solutions solides de la clinohumite (d'après Trommsdorff et Evans 1983).

M2'	de composition $MO_5(OH, F)$
M3	de composition $MO_4(OH, F)$

Le fer est entièrement dans MO_6 (Robinson et Al, 1973). Par contre, dans une Ti-clinohumite, le même auteur trouve une légère préférence du Fe pour M3 (confirmée par Fujino et Takeuchi (1978)) et une distribution aléatoire de Ti (Fujino et Takeuchi(1978) observent une préférence de Ti pour M3). La substitution maximum de Mg par Ti serait de 0.5 atome par unité de formule au delà de quoi, le manque de compensation de charge électrostatique serait trop grand (Ribbe, 1979). Par contre, la substitution de OH par O ou F stabiliserait la structure en diminuant la forte répulsion en hydrogènes.

b. Variation de la composition chimique des clinohumites

Si l'on excepte l'échantillon 83102, la variation de composition des clinohumites peut être décrite complètement par trois substitutions exprimées par trois vecteurs d'échanges (Thompson, 1982).

- i) $FeMg_{-1}$
- ii) OHF_{-1}
- iii) $TiO_2 Mg_{-1}F_{-2}$ (= $TiMg_{-1}H_{-2}$)

Ces trois vecteurs peuvent être arrangés spatialement pour former un prisme triangulaire dont les sommets correspondent aux six "end-members" théoriques (Evans et Trommsdorff, 1983 et fig.3.25). On définit ainsi les fractions atomiques (selon les mêmes auteurs) :

$$X_{Fe} = Fe/Fe + Mg$$

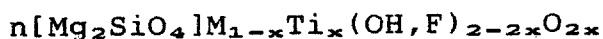
$$X_F = F/F+OH \quad (=0.5 F \text{ par formule-unité})$$

$$X_{Ti} = Ti \text{ (pour une formule-unité de 13 cations)}$$

Selon Ribbe (1979), $X_{Ti} < 0.5$; le X_F est souvent inférieur

à 0.5 (il est au maximum de 0.63 - Rice, 1980). Seule une portion réduite de ce prisme est donc utile.

Si M_{Ti} représente la somme des proportions atomiques de tous les cations octaédraux (Ti y compris), alors en prenant une formule générale pour le groupe des humites



on déduit que $(2n/[2n+1])M_{Ti}$ est la proportion atomique des cations octaédraux dans la partie Mg_2SiO_4 de la formule. De même, $(1-(2n/[2n+1]))M_{Ti} = (1/[2n+1])M_{Ti}$ est la proportion atomique des cations octaédraux dans $M_{1-x}Ti_x(OH,F)_{2-2x}O_{2x}$.

Si Ti est absent, alors $(OH+F)$ est donné par $2(1/[2n+1])M_{Ti}$. Dans le cas contraire, $2(OH,F)$ sont remplacés par $2(0)$ pour chaque Ti et

$$OH+F=2(1/[2n+1])M_{Ti}-2Ti$$

$$\text{ou } OH=(2/[2n+1])M_{Ti}-2Ti-F \text{ (Jones et Al, 1969)}$$

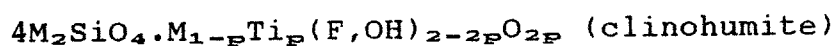
Avant de nous intéresser à l'application à nos échantillons des lois de substitution des cations et anions dans la clinohumite, nous avons reporté nos analyses dans un diagramme $Si(\text{at.prop.})/(2/2n+1)M_{Ti}(\text{at.prop.})$ où M_{Ti} est la somme des cations octaédraux, Ti y compris.

Conformément à l'étude de Jones (Jones et al., 1969), ce rapport permet de vérifier la validité des dosages. Les analyses se placent sur les droites qui matérialisent les rapports de la clinohumite et de la chondrodite, et qui corrobore nos identifications. Un léger déplacement de certaines analyses laissaient prévoir une lacune de dosage. Nous avons alors dosé le bore dans ces clinohumites et une teneur (qualitative) de 1 à 2 %wt a été détectée. La présence de petites quantités de bore a déjà été rapportée dans des minéraux du groupe des humites. Sendyuchenko (1967

in Deer et Al., 1982) a dosé 0.81 % wt B_2O_3 dans une clinohumite de Sibérie orientale. Hinthorne et Ribbe (1974) ont trouvé 1.20 % wt B_2O_3 dans des chondrodites, ce qui correspond à un remplacement de 5 % du site tétraédrique et un déficit important en Si.

De même, le rapport $2Si/(2n/[(2n+1)]M_{Ti})$ permet de vérifier la stoechiométrie des analyses. Les analyses de certains échantillons, recalculées en y incluant la teneur en B_2O_3 se placent dans le groupe des analyses qui vérifient la stoechiométrie. Néanmoins, l'échantillon SP08B ne peut être corrigé de cette manière. Il semble que la teneur en fluor dosée pourrait être erronée car l'analyse se calcule très bien comme celle d'une forstérite. Müller et Wenk (1978) ont cependant montré que les humites pouvaient présenter des défauts d'empilement de plans selon a. Des images de réseaux vus au microscope électronique à transmission montrent des séquences de plans humite ou chondrodite dans une clinohumite du Val Malenco (Italie). Des compositions non stoechiométriques pourraient être expliquées ainsi.

Le titane est, d'un assentiment commun, assigné au site M3, site contenant le plus de liaisons avec (OH,F). La substitution de (Mg,Fe) par Ti est compensée par le remplacement de O par (OH,F) selon la formule



Fujino et Takeuchi (1978) rencontrent un maximum de 10.19 et 5.7 % wt respectivement pour la chondrodite et la clinohumite, ce qui correspond à une occupation d'un quart du site M3. Ils ont suggéré que cela constituait une limite structurale de substitution.

Si nous reportons toutes nos analyses de clinohumites (celles que nous avons décrites en 3.4.5.2 dans marbre à

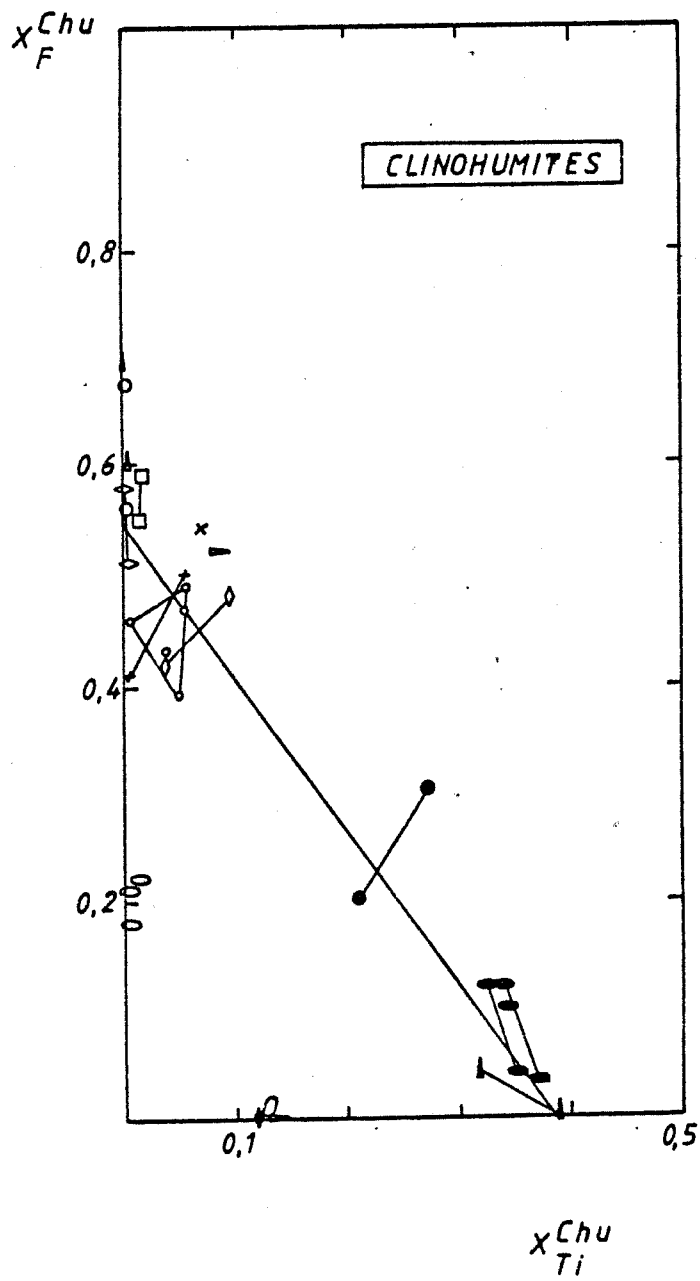


Fig. 3.26 Evaluation de la relation Ti-F dans les clinohumites

brucite et celles que nous décrirons en 3.5) sur un diagramme $X_{Ti}-X_F$, nous observons une tendance corrélative de pente négative. Pour des valeurs élevées de $X_F (>0.45)$, X_{Ti} est quasi nul (<0.05). Les valeurs élevées de $X_{Ti} (>0.30)$ correspondent à des valeurs <0.15 pour X_F . Ces données sont en accord avec les vues de Ribbe (1979) qui fixe une substitution limite de 0.5 atome de Ti par formule-unité (fig.3.26).

Signalons à propos de nos hautes valeurs en X_F que Jones et al. (1969) et Rice (1980) n'ont jamais observé de clinohumite présentant un X_F supérieur à 0.63. Faut-il y voir une contrainte interne de type structural comme semble le penser Ribbe (1979) ?

Le fer substitue le magnésium à concurrence de 10 % at selon Deer et Al. (1982). Nos clinohumites montrent quatre dosages supérieurs à 11 % at. La figure 3.27 évalue la relation pouvant relier X_{Fe} et X_F . Classiquement, on considère que dans les minéraux susceptibles d'échanges leur Mg par Fe et leur OH par F, il existe une corrélation négative entre X_{Fe} et X_F . Une fois de plus, des contraintes de type structurale sont invoquées. Nous n'observons pas cette corrélation inverse, nos valeurs se situant dans l'ensemble du champ. Les clinohumites des veines dans le marbre à brucite sont pauvres en fer excepté 83102 qui se place à $X_{Fe}=0.22$ et 0.13.

Le manganèse est toujours inférieur à 2 % wt ($X_{Mn}=Mn/Mn+Mg+Fe=0.08$)

c. Propriétés physiques de la clinohumite et de la chondrodite.

Dans les ouvrages classiques de minéralogie optique (Tröger (1979), Winchell et Winchell (1951), Deer et

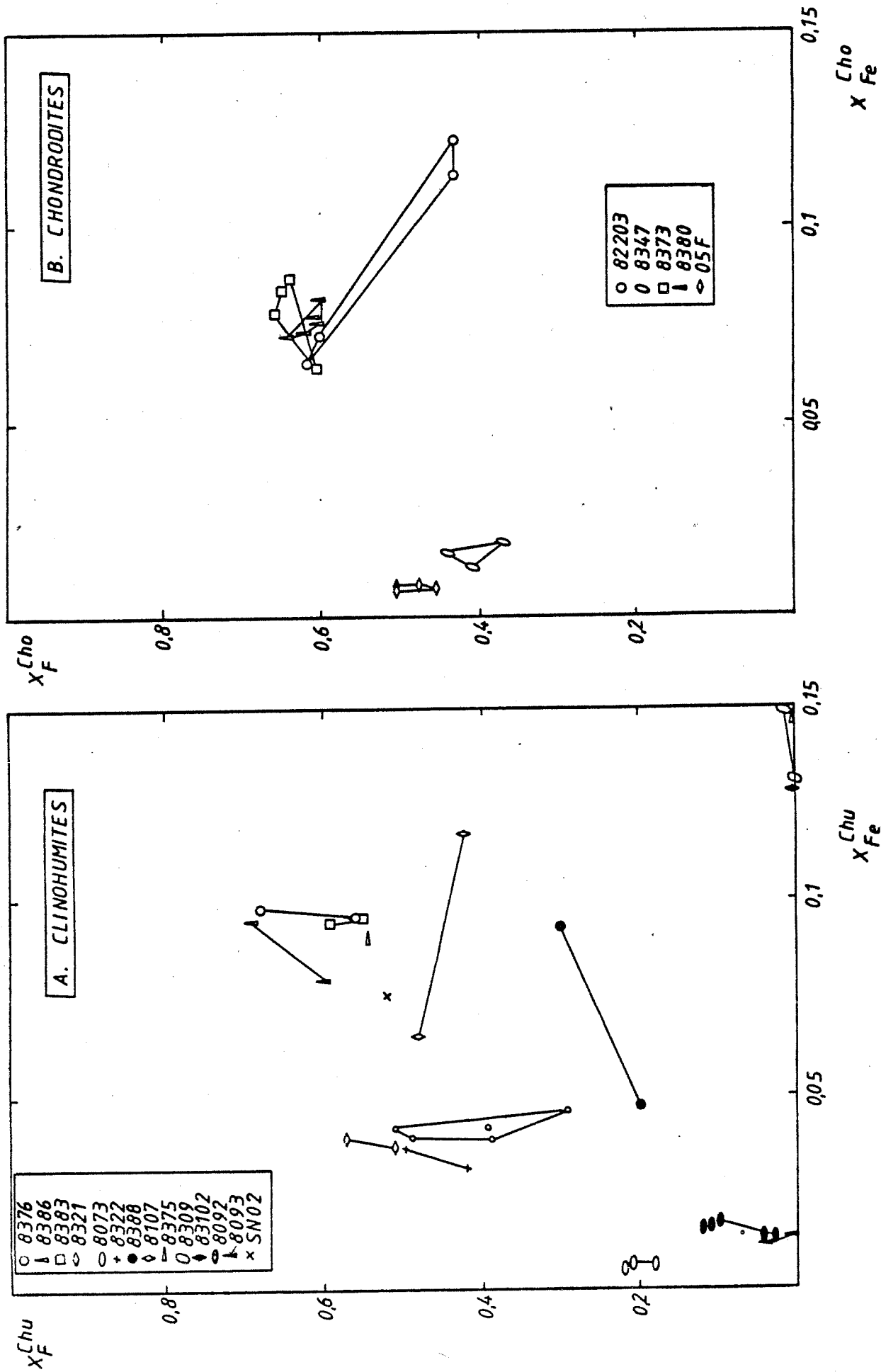


Fig. 3.27 Evaluation de la relation Fe-F dans les clinohumites (A) et les chondrodités (B)

al.(1962) et autres), il existe une incohérence dans la notation des macles par rapport au positionnement des axes cristallographiques, ainsi que dans la nomenclature des groupes spatiaux.

Cette incohérence, corrigée par Jones (1969), est due à la profusion des choix d'axes.

Une étude détaillée des correspondances se trouve dans Jones (1969). Signalons toutefois, que Tröger (1979), qui a choisi une orientation identique à celle de Deer et al.(1962), note une macle (100) lamellaire pour la chondrodite et (001) pour la clinohumite. Cette dernière doit être remplacée par (100) pour être cohérente avec son choix d'axe.

La figure 3.28 donne l'orientation des éléments optiques de la chondrodite et de la clinohumite selon l'orientation de Deer et al. (1982). Cette orientation n'est pas celle de Taylor et West (1928, 1929). L'empilement des feuillets "forstérite" et "brucite" se fait selon b chez Taylor et West (dans le choix de Deer et al. (1982)).

Les plans de macles connus sont pour la chondrodite (100), (501) et (503) pour la clinohumite (100) et (301) dans le choix d'axes de Deer et al. (1982).

Ribbe (1979) a montré que les indices de réfraction ou le $2V$ ne pouvaient être utilisés de façon univoque pour l'identification des minéraux de la série. Seul l'angle d'extinction $Z \wedge \alpha$ dans une section (010) permet de distinguer la chondrodite (22° - 31°) de la clinohumite (9° - 15°) et bien sûr, les phases monocliniques, des phases orthorhombiques.

3.4.5.5. Minéralogie des Ti-Al-magnétites et des geikiélites

On rencontre à Costabonne des spinelles proches du pôle $MgAl_2O_4$ que nous avons décrits en 3.4.5.1. Ces spinelles admettent peu de substitutions et font parties des paragenèses primaires des veines métasomatiques. Nous avons également trouvé des spinelles plus ferrifères contenant des cations en solutions plus étendues que nous appellerons les Ti-Al-magnétites. Elles montrent des phénomènes de transformations intéressants.

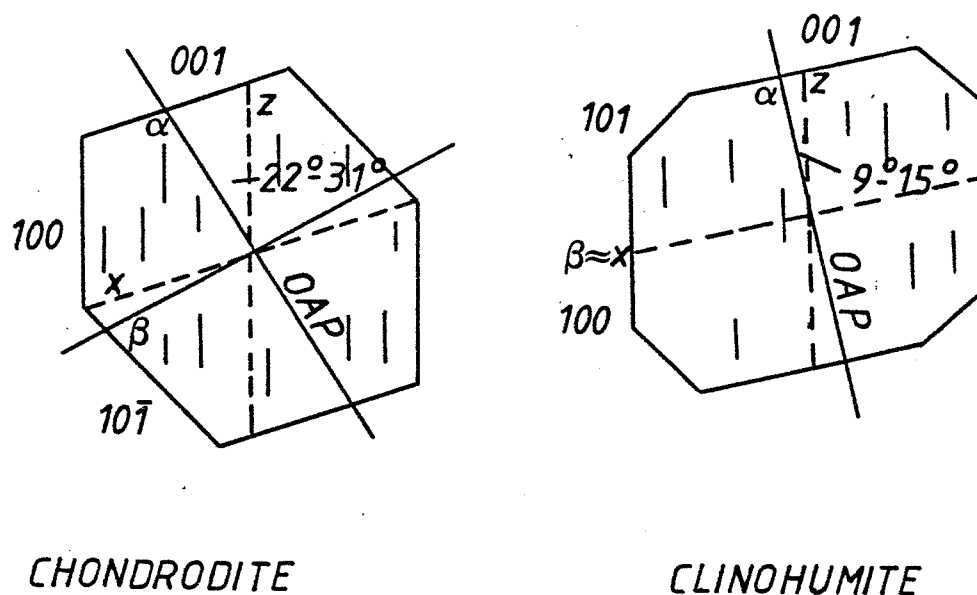


Fig. 3.28 Orientation optique des humites

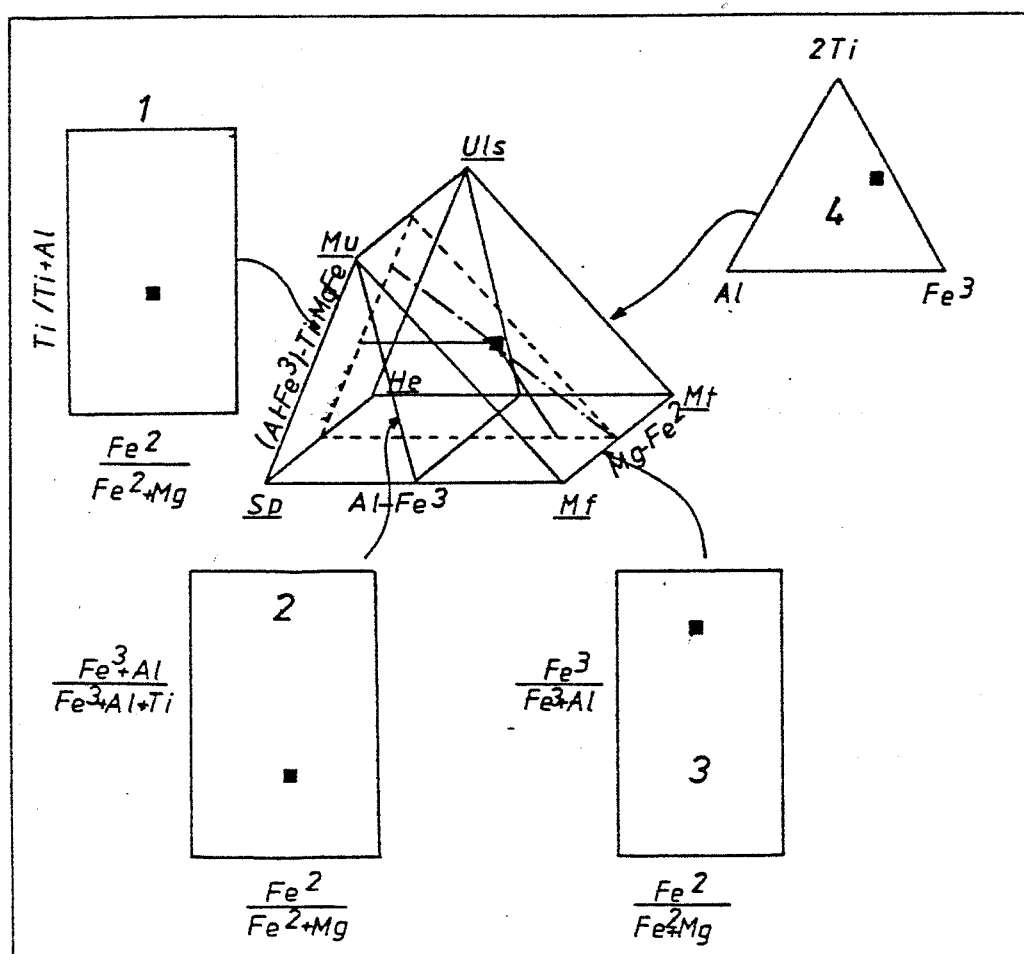


Fig. 3.29 Mode de représentation des spinelles dans le prisme des spinelles (d'après Rumble III 1976)

Mu: magnésio-ulvite; Uls: ulvospinelle; Sp: spinelle; He: hercynite
 Mf: magnésioferrite; Mt: magnétite.

a. Analyses chimiques des Ti-Al-magnétites.

La nomenclature des spinelles naturels, de formule générale $[D_8T_{16}O_{32}]$ a été établie par Palache et Al. (1944). Ils divisent ce groupe en trois séries selon que l'ion trivalent (T) est Fe^{3+} , Al ou Cr, l'ion divalent étant noté D.

L'examen de nos analyses révèle l'absence de Cr. Nous discuterons donc nos résultats dans un système Mg, Fe^{2+} , Mn, Al, Fe^{3+} . Il nous faut tenir compte également de Ti. Si, dans les spinelles contenant des ions 2^+ et 3^+ , on observe une tendance à voir l'ion le plus large préférer le site tétraédrique, l'inverse se passe pour les spinelles à cations 2^+ et 4^+ (Mg_2TiO_4) conduisant à une formule $[D_{16}^{2+}T_8^{4+}O_{32}]$.

Un premier système simplifié Mg, Fe^{2+} , Al, Ti, Fe^{3+} se représente par un prisme de spinelles (fig.3.29) qui est une modification de la projection de Pavlov (Pavlov, 1949 ; Rumble III, 1976). Ce prisme triangulaire tient compte de ce que :

1. Les analyses sont calculées en moles sur base de 32 oxygènes (24 cations pour certains magnétites présentant un déficit en oxygène, voir Rumble III (1976)).

2. Les analyses-sonde donnent le fer sous forme de FeO. Nous avons recalculé le Fe^{2+} et le Fe^{3+} selon la méthode de Epchtein et Al. (1981)).

On peut réaliser, à l'aide du prisme, plusieurs types de projections (fig. 3.29):

- les projections orthogonales se font selon une ligne de projection perpendiculaire au plan (2)

- les projections polaires se font selon des droites de projection issues des arêtes du prisme triangulaire (1 et 3)

- les projections orthogonales sur la base du prisme (4)

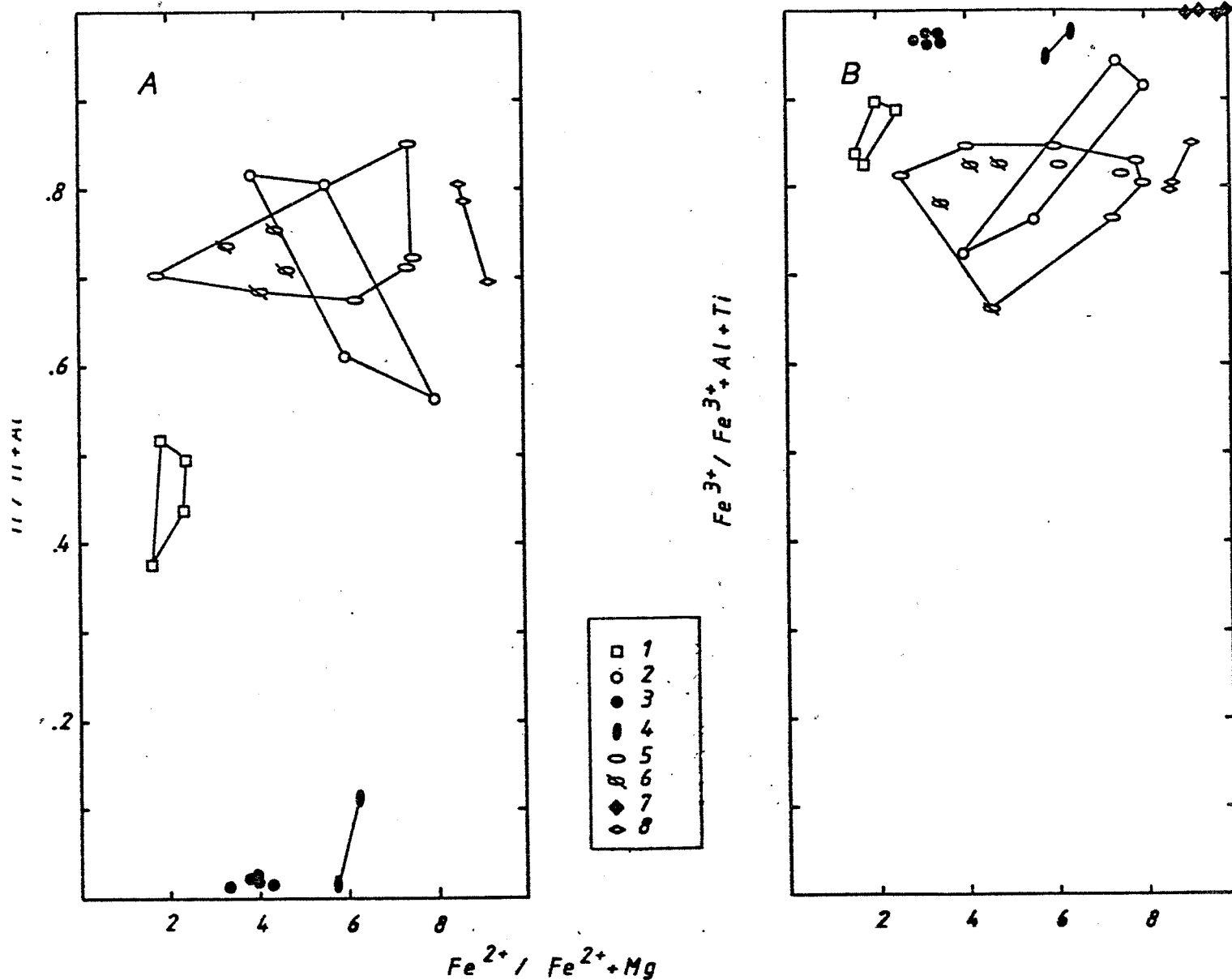


Fig. 3.30 Diagramme $Ti/Ti+Al$ et $Fe^{3+}/Fe^{3+} + Ti + Al$ par rapport à la substitution (Fe-Mg) dans les magnétites des lentilles volcano-sédimentaires (symboles vides) comparés à quelques magnétites (symboles pleins) de diverses provenances (voir la description des altérations en 3.7): 1: SP08B, 2: 8093, 3: 7968, 4: 81100, 5: 8092, 6: 8093, 7: 7901, 8347, 8129, 8: 83102. Les analyses supposées représenter la composition originelle de la Ti-Al-magnétite sont figurées par l'ellipse barrée.

Les projections sur la face 1 à partir des pôles ferriques et les projections orthogonales sur la face 3 en fonction de $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{2+}+\text{Mg})$ révèlent la forte proportion de Fe^{3+} : $(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Al}+\text{Ti}) > 0.6$. (fig.3.30 b).

La solution solide magnésioferrite-magnétite (MgFe_2O_4 - FeFe_2O_4) est complète à des teneurs de $X_{\text{Fe}^{3+}} = 3+(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}+\text{Al}+\text{Ti})$ situées entre 0.7 et 0.9. Ces magnétites contiennent plus de TiO_2 que de Al_2O_3 ($\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Al}$ entre 0.6 et 0.8) excepté SP08 où $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Al}$ 0.45. Les analyses de magnétite riches en Fe^{3+} (7901, 8347, 8129, 7968, 81100) concernent d'autres roches et seront expliqués au § 3.6.

Les valeurs de l'échantillon SP08 se distinguent du groupe 8092-8093-83102 surtout en ce qui concerne $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Al}$. Les valeurs sont dispersées. Cette dispersion est à relier au processus d'altération que subit la Ti-Al-magnétite.

Le rapport $\text{Ti}/\text{Ti}+\text{Al}$ du diagramme de la fig.3.30 a ne fait pas bien apparaître les valeurs élevées en TiO_2 % wt et Al_2O_3 % wt que contiennent nos magnétites (de l'ordre de 6 à 15 % wt TiO_2 et 1.5 à 7.5 % wt Al_2O_3). De telles teneurs de TiO_2 et Al_2O_3 ne sont pas compatibles avec les expériences de Turnock et Eugster (1962) et Buddington et Lindsley (1964). A une température de moins de 600°C , une Ti-magnétite ou une Al-magnétite contient moins de 20 % at. de Al ou Ti. Cependant nos magnétites ne sont pas des Ti-Al-magnétites pures. Leur stabilité est due à la présence de Mg et Mn (Mn varie entre 3 et 15 % wt MnO).

b. Altération de la magnétite

La Ti-Al-magnétite se présente en plages idiomorphes à subidiomorphes. Ces plages présentent des textures semblables aux textures de démixtion classiques (Duchesne

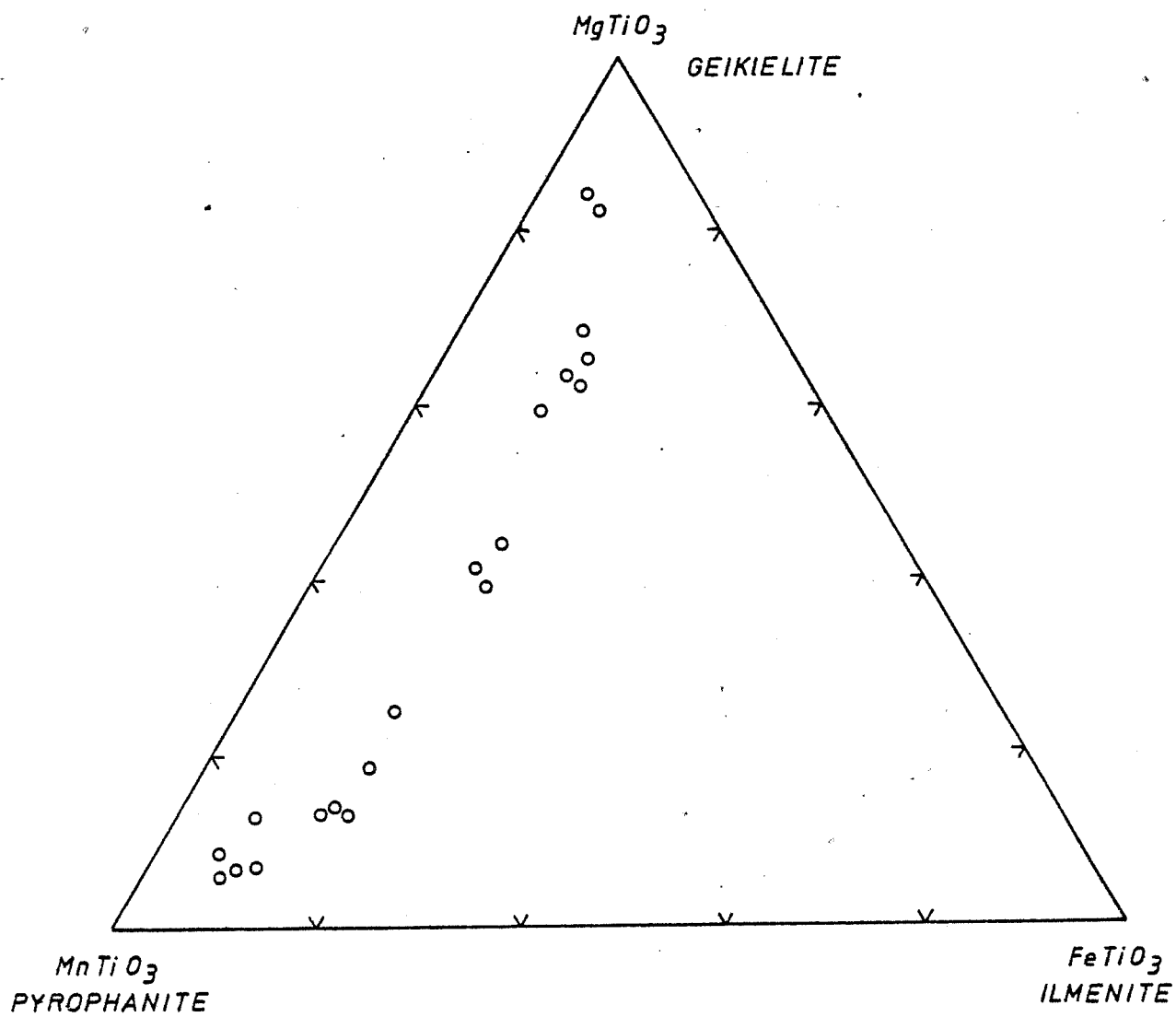
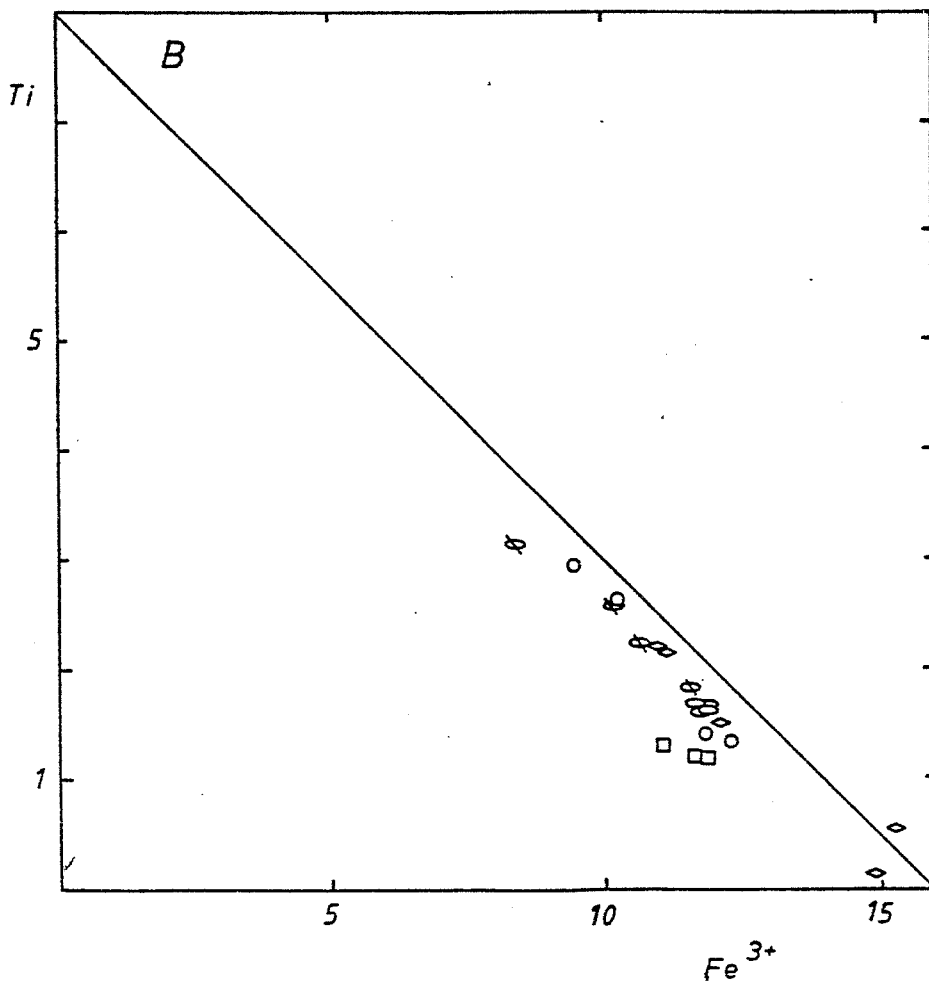
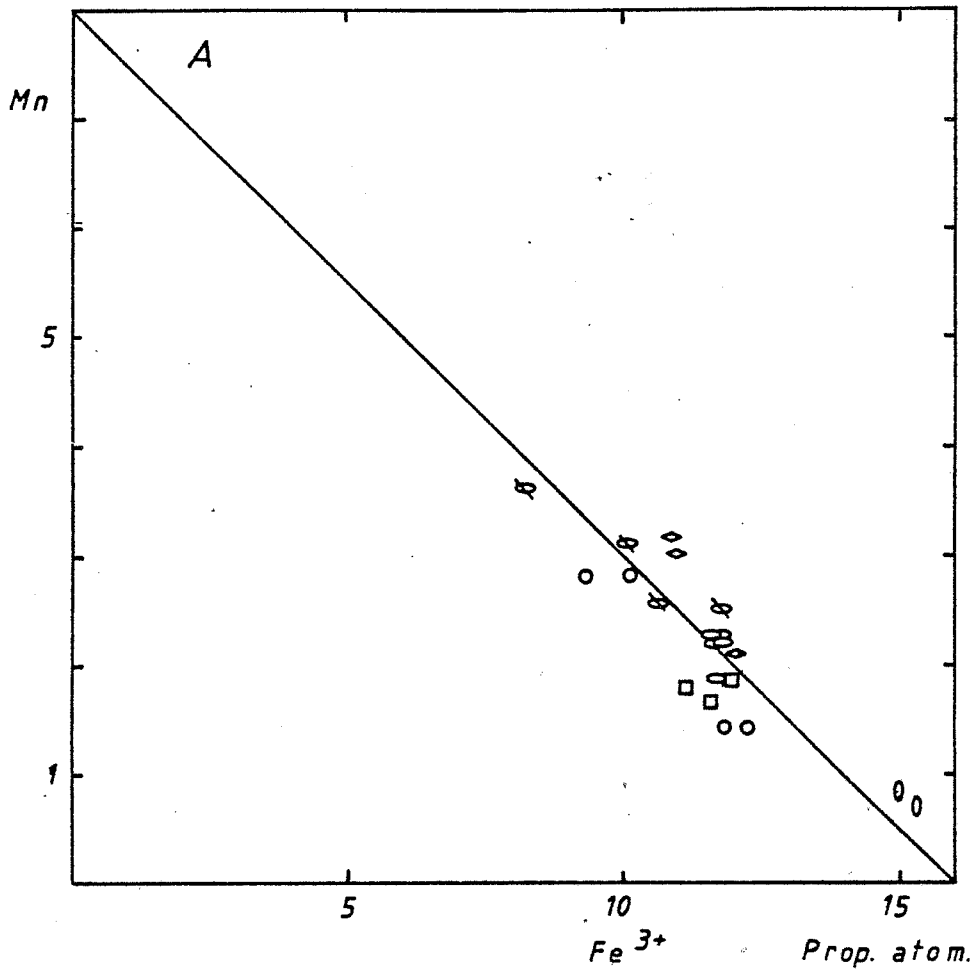


Fig. 3.31 Ternaire Mg-Mn-Fe des geikiélites-pyrophanites

104.



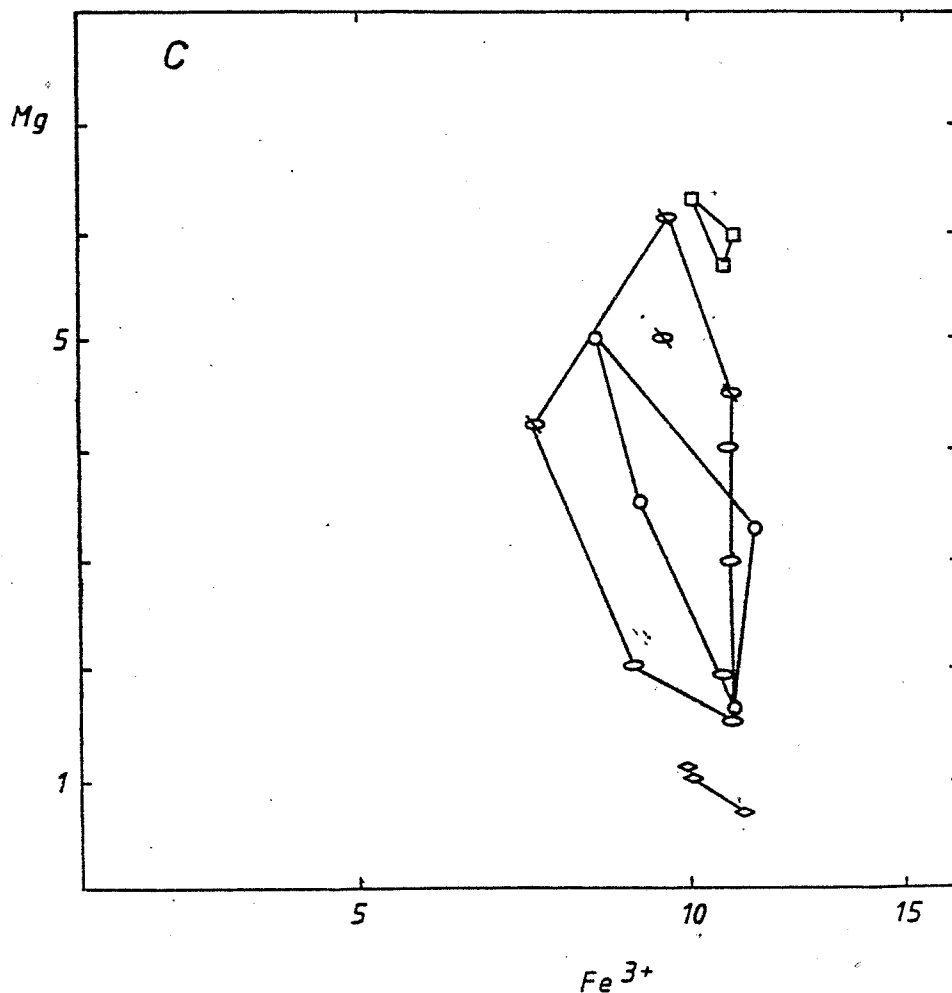


Fig. 3.32 Diagramme Mn-Fe, Ti-Fe et Mg-Fe des magnétites de lits volcano-sédimentaires. Pour la signification des symboles, voir la fig. 3.30. Les droites sont tracées en supposant que Mn et Ti occupent le site tétraédrique de la magnétite.

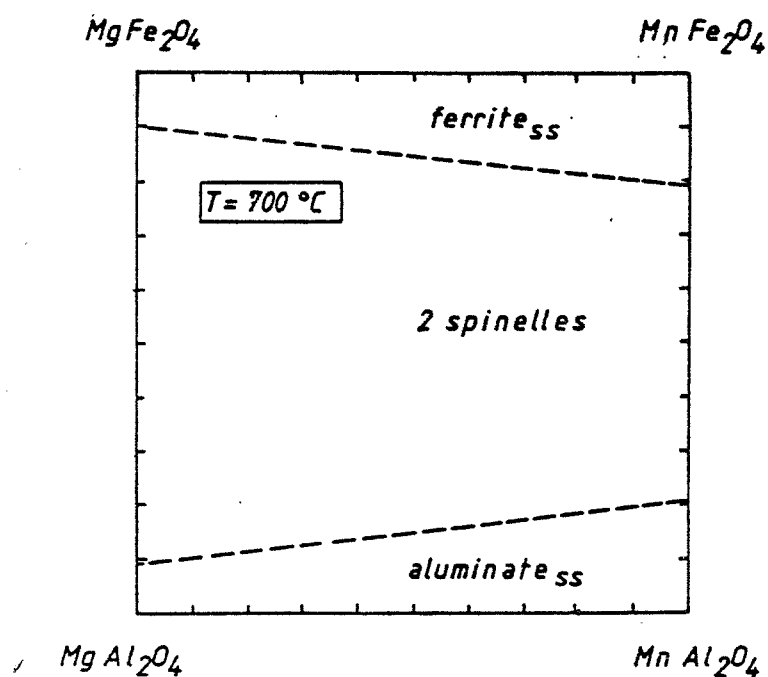


Fig. 3.33a Solvus dans le système $(\text{Mn}, \text{Mg})(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_4$ proposé par Essene et Peacor (1983)

1972) des titanomagnétites (pl. photo 5).

Ces textures d'exolutions sont de 3 types:

1) exolutions selon (100). Elles sont malheureusement très petites et ne peuvent être étudiées à la microsonde analytique. L'étude par microscopie à réflexion permet d'identifier un pléonaste.

2) exolutions selon (111). Elles sont très fines et constituées d'un minéral de la solution solide geikiélite-pyrophanite-ilménite ($MgTiO_3$ - $MnTiO_3$ - $FeTiO_3$).

3) Des inclusions xénomorphes de geikiélite-pyrophanite sont fréquents dans la Ti-Al-magnétite. Ces inclusions ont des contacts nets avec l'hôte et ne sont jamais orientées selon (100) ou (111). Ces inclusions s'apparentent aux inclusions internes ou externes de Buddington et Lindsley (1964). Ces termes et d'autres comme "exolutions composites" ou "exolutions granulaires" s'appliquent à des ilménites primaires ou exsolvées.

Les exolutions selon (100) délimitent au sein du grain des bandes symétriques centrées sur elles-mêmes et qui restent dépourvues d'exolutions. En dehors de ces bandes, il y a une accumulation d'exolutions plus courtes selon (111).

La geikiélite-pyrophanite dont les analyses montrent une composition continue depuis $MgTiO_3$ jusque $MnTiO_3$ est remarquablement zonée que se soit optiquement ou chimiquement (fig.3.31). Cette zonation est toujours la même : le centre des grains est geikiélitique (Mg) et le bord pyrophanitique (Mn). La geikiélite entoure souvent des plages de pérovskite qu'elle pénètre selon les fractures ou qu'elle anastomose entièrement.

De nombreuses magnétites montrent des exsolutions sur la bordure des grains et pas au centre. On observe également des grains de geikiélite-pyrophanite dans cette zone exsolvée. La plage centrale pourrait constituer un témoin de la composition initiale de la magnétite.

Nos analyses nous permettent d'observer les faits suivants:

a. Une corrélation inverse ($Fe^{2+}-Fe^{3+}$). La fig. 3.30 étudie le rapport $(Fe^{3+}/Fe^{3+}+Al+Ti) - (Fe^{2+}/Fe^{2+}+Mg)$. Nos échantillons n'ont pas une variation très ample du Fe^{3+} (max. 20 %). Les analyses des plages centrales des cristaux qui sont supposées primaires ne se distinguent pas des autres (figuré ellipse vide barrée).

b. La fig. 3.32A (rapport Ti- Fe^{3+}) est, par contre, significative d'un appauvrissement en Ti lors d'un enrichissement en Fe^{3+} . Cette tendance est alignée sur la droite joignant 8 Ti à 16 Fe^{3+} (occupation théorique des sites de la magnétite et de l'ulvospinel).

Les hautes teneurs en Ti sont celles des magnétites supposées primaires .

c. La fig. 3.32B (rapport Mn- Fe^{3+}) montre la même déplétion que subit le spinelle. Les échantillons riches en Mn sont à nouveau les magnétites supposées primaires sur base texturale.

d. Le Mg n'a par contre pas le comportement du Mn (fig. 3.32C). Cela pourrait s'expliquer par une affinité moins forte de Mg pour la geikiélite-pyrophanite.

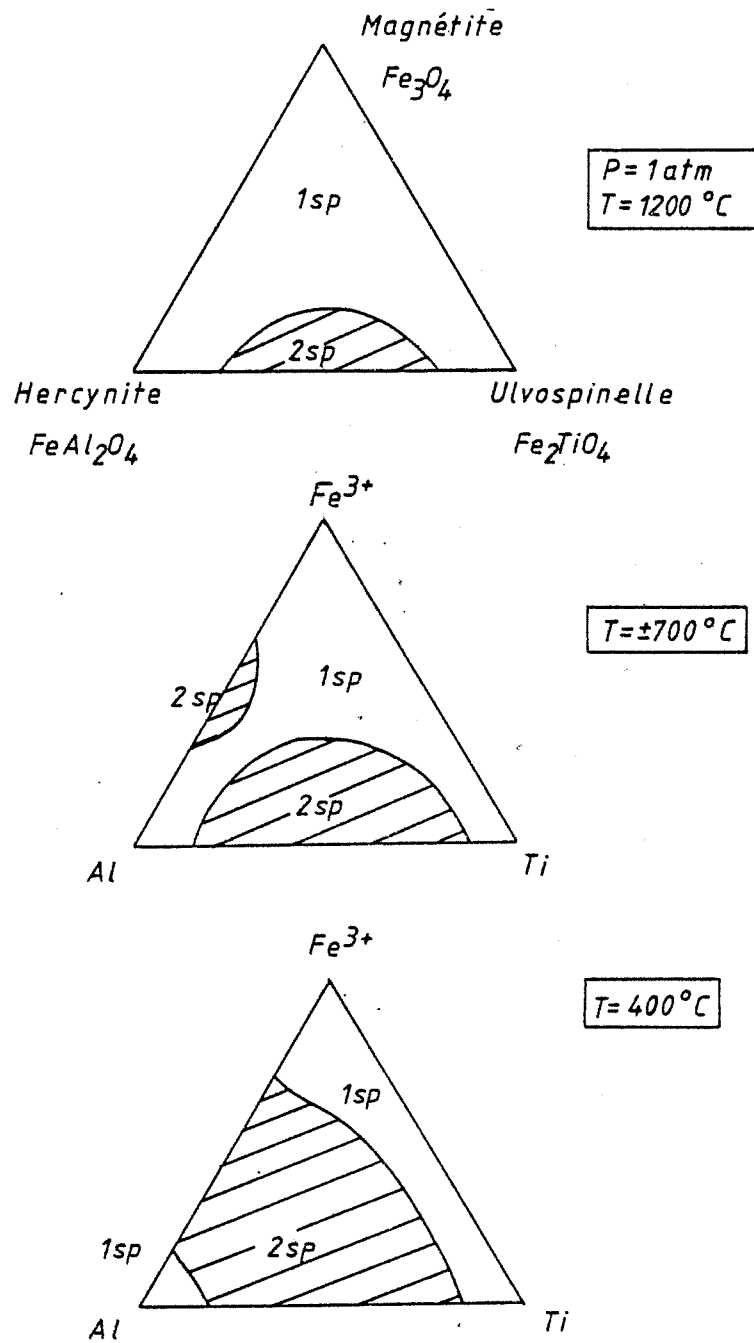


Fig. 3.33 b. Esquisse du système ternaire Fe_3O_4 - FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4 à 1200°C , 700°C , 400°C en fonction des analyses publiées (Sack, 1982) et des données expérimentales.

L'hypothèse que nous avançons est que la séparation de geikiélite-pyrophanite (à 20% at.Fe) est due à une oxydation du fer ferreux qui entraîne une déplétion en Ti, Mg et Mn de la magnétite. Le rôle stabilisateur de Mg et Mn peut retarder l'exsolution de geikiélite-pyrophanite lors des processus de démixtion de phase des magnétites (Price, 1981; Lindsley, 1981). Ce mécanisme est semblable à celui invoqué pour expliquer la séparation d'ilménite d'une magnétite riche en titane (Duchesne, 1972). Néanmoins, ce processus est ici compliqué par les nombreux échanges cationiques. Discutons, en premier lieu, les expériences réalisées dans les différents systèmes discutés:

a) Buddington et Lindsley (1964) ont appelé oxydation-"exsolution" le processus de démixtion d'une phase ilménite selon les plans (111) d'une magnétite riche en titane. Ils ont construit une grille f02-T paramétrée selon la composition des couples ilménite-magnétite produits.

b) Les joints FeAl_2O_4 - Fe_2TiO_4 et FeAl_2O_4 - Fe_3O_4 ont été étudiés par Muan et al. (1972) et Turnock et Eugster (1962). Ils ont mis en évidence une lacune de solubilité. Ce solvus est asymétrique. La température critique est supérieure à 1300°C dans le cas du système Al-Ti et entre 800°C-900°C pour le système Al-Fe.

c) Il n'existe pas d'expériences concernant le système ternaire Fe-Al-Ti. Une revue des analyses publiées est réalisée par Sack (1982). Ces analyses suggèrent des relations telles que celles illustrées à la figure 3.33b. Cette figure est valable à 1200°C, le champ de la solution solide diminue lorsque la température diminue.

d) La substitution des cations bivalents est, d'un avis unanime, un élément important à considérer. Le remplacement de fer ferreux par du magnésium ou du manganèse stabilise en effet la magnétite (Speidel, 1970). Par exemple, à 1200°C, la limite de solubilité de MgAl_2O_4 dans Mg_2TiO_4 est de 36 % mol. alors qu'en ce qui concerne l'équivalent ferreux, la limite de solubilité de FeAl_2O_4 dans Fe_2TiO_4 est de 24 %

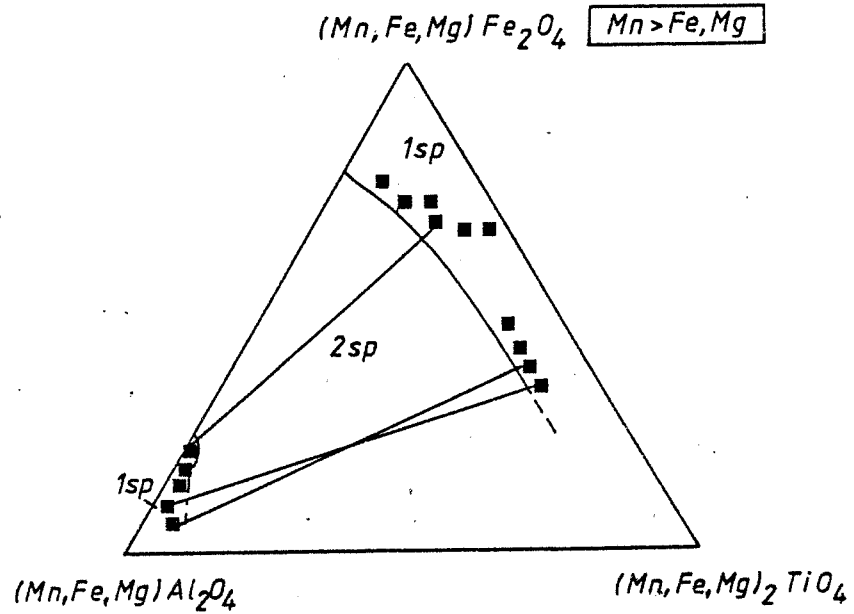


Fig. 3.33 c. Spinelles manganéux des lits sédimentaires du Japon (Fukuoka, 1983)

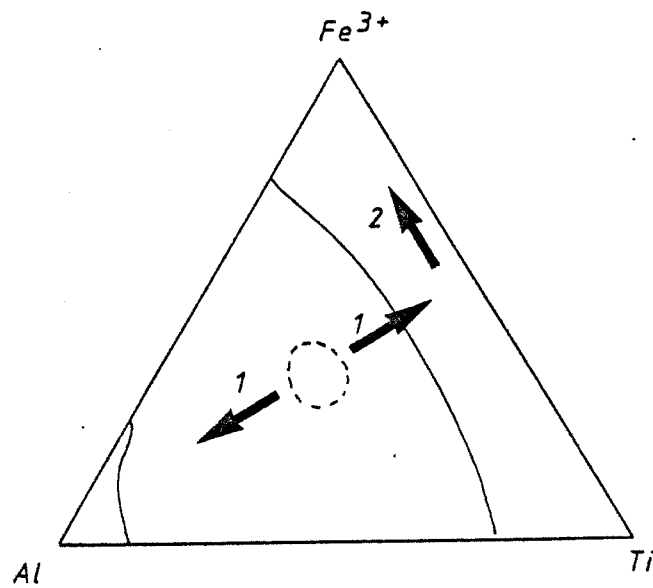


Fig. 3.33 d. Evolution des spinelles $(\text{Fe, Mg, Mn})(\text{Fe, Ti, Al})_2\text{O}_4$ à température décroissante (1) et dans des conditions oxydantes (2).

mol. Muan et al., 1972). Le magnésium et le manganèse ont des influences sensiblement égales. Essene et Peacor (1983) ont montré au moyen des données de la littérature que le solvus ne se rétrécissait que de 10 % mol. en passant aux pôles manganeux à 700°C (fig. 3.33a). Ces substitutions font donc varier la topologie dans le sens d'un rétrécissement des champs de démixtion des phases (Muan et al., 1972 pour le système magnésien et Fukuoka (1983) pour le système manganeux) (fig. 3.33c).

e) Pickney et Lindsley (1976) ont étudié le comportement du magnésium lors de la séparation de l'ilménite dans des conditions de 700°C à 1000°C et ont montré que le magnésium se plaçait de préférence dans l'ilménite. Ce phénomène s'accroît à température décroissante. Neumann (1974) a montré qu'il en était de même pour le manganèse dans les couples magnétite-ilménite exsolvée des roches ignées de Norvège. Le manganèse préfère la structure ilménite. Cette préférence augmente avec la décroissance de température.

En résumé, des spinelles de composition complexe $(Mg, Mn, Fe)(Fe, Ti, Al)_2O_4$ évoluent selon deux directions:

a) à température décroissante, le spinelle se décompose en deux spinelles: un proche de $(Fe, Mg, Mn)Al_2O_4$ et l'autre de $(Fe, Mg, Mn)_2(Fe, Ti)O_4$ (trajet 1 sur la fig. 3.33d).

b) oxydation-exsolution d'une geikiélite-pyrophanite hors d'une magnétite, si la fugacité en fO_2 excède une certaine valeur (trajet 2 sur la fig. 3.33d).

Ces données qualitatives et fragmentaires expliquent l'évolution de nos magnétites.

3.4.5.6. Minéralogie des spinelles

Le spinelle est un spinelle vrai contenant peu de magnésioferrite (max. 10 % mol) mais il semble s'ébaucher une relation $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ (fig. 3.38 a). La teneur en composant hercynite est également basse.

3.4.5.7. Minéralogie des chlorites et xanthophyllites

Ces minéraux seront décrits en 3.5.3.9. et 3.5.3.10.

3.5. TUPE III: LES DOLOMIES VEINEES A SPINELLE

3.5.1. Introduction

Dans leur étude des skarns de Costabonne, Guitard et Laffitte (1960) décrivent des "veines à spinelle" (p.78 à 80), ces veines contenant essentiellement des minéraux magnésiens (spinelle, forstérite, clinohumite, ...).

B. Guy (1979) attribue au spinelle un rôle accessoire ("le spinelle n'est que rarement observé dans les veines" p. XXXI).

S'il est vrai que le spinelle est rare au niveau du chemin de fer (altitude 2180 m : on l'observe néanmoins en îlots de plusieurs grains par endroits dans la zonation), il devient abondant et même essentiel dans les veines au-dessus de l'altitude 2220 m ainsi qu'au bas du gisement à l'altitude 2100 m.

Cette abondance justifiait, nous semble-t-il, qu'on s'y intéresse. Ces veines sortaient du cadre de cette étude dont le but était d'expliquer le "marbre à brucite". Les résultats permettent néanmoins d'inclure ces roches dans un schéma unique (voir plus loin).

Ces veines sont, sans équivoque, métasomatiques. Guitard et Laffitte (1960) notaient déjà leur caractère de répartition des minéraux par zones, de développement aux

dépens des dolomies grâce au réseau de diaclases.

La cartographie des affleurements du marbre à brucite nous révèle un autre caractère de ces veines : elles se disposent en groupes isolés d'une dizaine de mètres de longueur souvent contiguës aux veines à silicates + spinelles du "marbre à brucite".

3.5.2. Description des veines

Ces veines, comme nous l'avons dit, se développent selon les diaclases de la dolomie. Cette transformation débute par de fines veines discrètes ponctuées de cristaux de spinelle ou clinohumite. Elles s'élargissent en amont, prennent des puissances centimétriques puis décimétriques. Le réseau montre des veines s'intersectant. A l'intersection, la zone transformée s'épaissit. Parfois, il reste des reliques de dolomie non transformée, sous forme de fragments arrondis de dolomie pure. Le caractère anguleux du réseau se retrouve à tout endroit.

La minéralogie est la suivante :

- phases précoces (primaires) : forstérite, calcite, clinohumite, chondrodite, spinelle, musgravite, bromellite, diopside.

- phases d'altération : dolomite, xanthophyllite, chinocllore, trémolite, pargasite, clinohumite, phlogopite, fluorite, scheelite, magnétite, pyrophanite, diverses serpentines, talc, diaspore, ludwigite, szaibelyite, fluoborite.

L'épisode "précoce" de transformation est sans doute complexe, on rencontre en effet un grand nombre de veines se

recoupant sans que la minéralogie change ou au contraire, avec variation de la minéralogie et de la composition mais sans phase d'altération. Ce type de relation s'observe en général au centre des masses de dolomie des affleurements. Les altérations massives, au contraire, se rencontrent le long des contacts lithologiques (phlogopitites au contact marbre calcitique - dolomitique à 2320 m). On rencontre ainsi : calcite + clinohumite (\pm spinelle) recoupant calcite + forstérite ou calcite + clinohumite recoupant calcite + clinohumite + spinelle (fig. 3.34A et B). L'échantillon com 8117 est intéressant car il illustre une veine à calcite + clinohumite recoupant un réseau de veines à calcite + clinohumite + spinelle. Cette veine rectiligne recoupe également des restes de dolomie non transformés par le système de veines installé précédemment (fig. 3.34B). L'échantillon SP40 montre une veine de calcite + clinohumite + spinelle qui recoupe une veine de calcite + clinohumite (fig. 3.34A). Il semble donc qu'il soit nécessaire de concevoir une période de déformation durant laquelle la dolomie subit une déformation cassante (diaclasses) permettant à plusieurs systèmes de veines de s'installer.

Les textures des veines nous permettent de faire des observations déjà familières. On observe en effet que plus la veine est puissante, plus la taille des cristaux augmente au centre. De façon ubiquiste, on a une zone à calcite + clinohumite + spinelle en grands cristaux au centre, dans les veines de cette minéralogie. Cela se remarque parfois dans les veines à calcite + clinohumite, la zone à fins cristaux de clinohumite correspond alors à un renflement de la veine (fig. 3.34B).

Nous avons classé les différentes zonations selon la minéralogie dans les différents systèmes chimiques qui permettent de les exprimer (pour les abréviations des minéraux, voir l'annexe 1) .

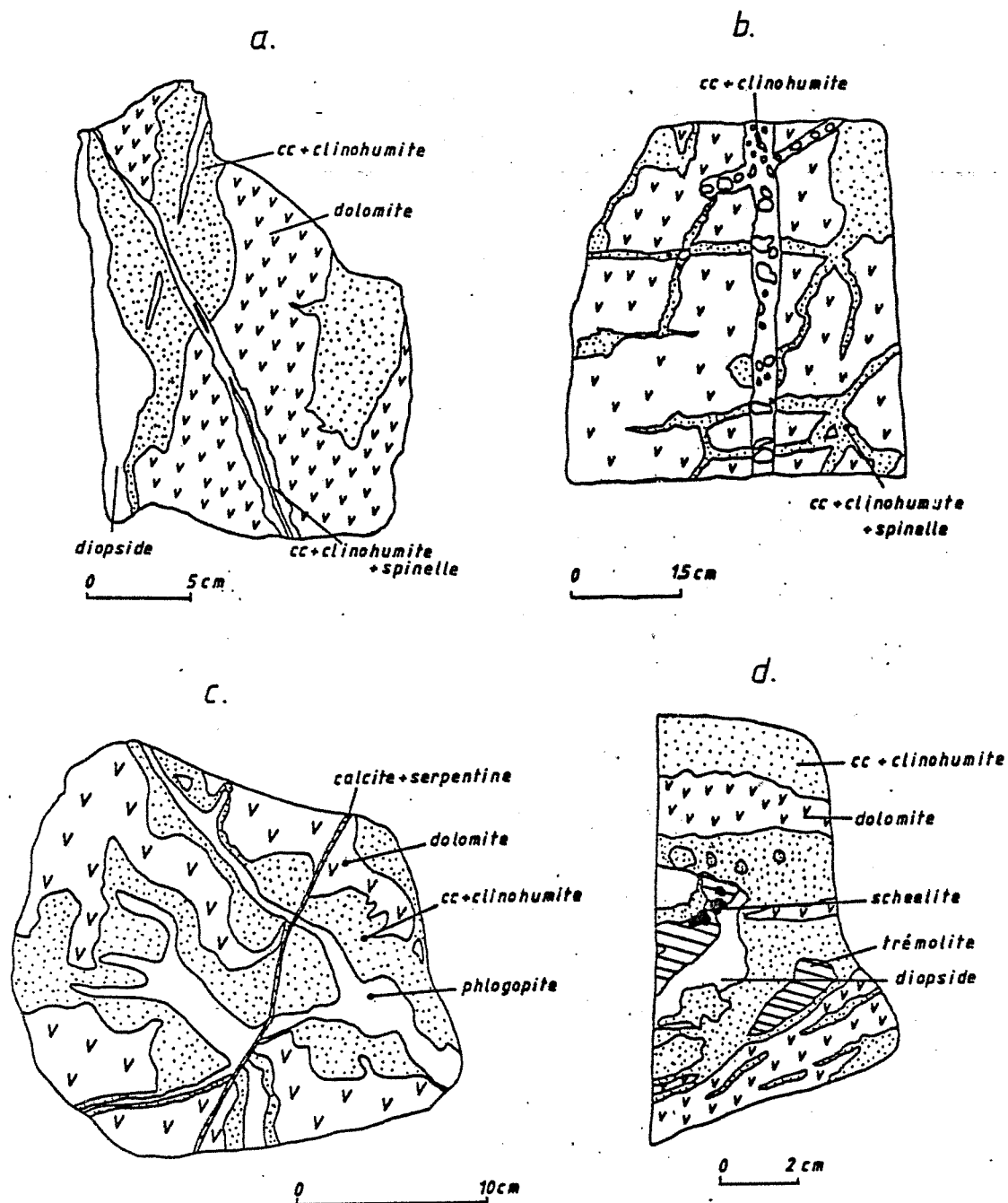


Fig. 3.34 Aspects de veines à silicates dans le marbre dolomitique

A. Système CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂-HF

- A.1. dio (±cc)/fo+cc/dol(±cc)
- A.2. dio (+cc)/chu+cc/dol(±cc)
- A.3. dio (+cc)/cho+cc/dol(±cc)

B. Système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂-HF

- B.1. dio(±cc)/fo+sp+cc/dol(±cc)
- B.2. dio(±cc)/fo+sp+cc/chu+sp+cc/dol(±cc)
- B.3. dio(±cc)/chu+sp+cc/dol(±cc)
- B.4. dio(±cc)/cho+sp+cc/dol(±cc)

C. Système CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-BeO-H₂O-CO₂-HF

- C.1. cho+br+tf+cc/cho+tf+cc/dol(±cc)
- C.2. ?/ch+tf+cc/dol

3.5.3. Minéralogie

3.5.3.0. La dolomite

La dolomite est le minéral de départ de la transformation. Il contient des valeurs en MnO sensiblement égales à celles de la calcite (§ 3.5.3.7) mais des valeurs plus élevées en FeO (jusqu'à 1.6 % wt).

3.5.3.1. La forstérite

La forstérite contient au maximum 24 % wt FeO ($X_{Fe} = 0.28$). Elle contient moins de 1 % wt MnO (fig. 3.35). Si elle est riche en fer, sa couleur se brunit. Les cristaux ne sont jamais idiomorphes mais très souvent ils forment des groupes de petits grains isométriques qui sont

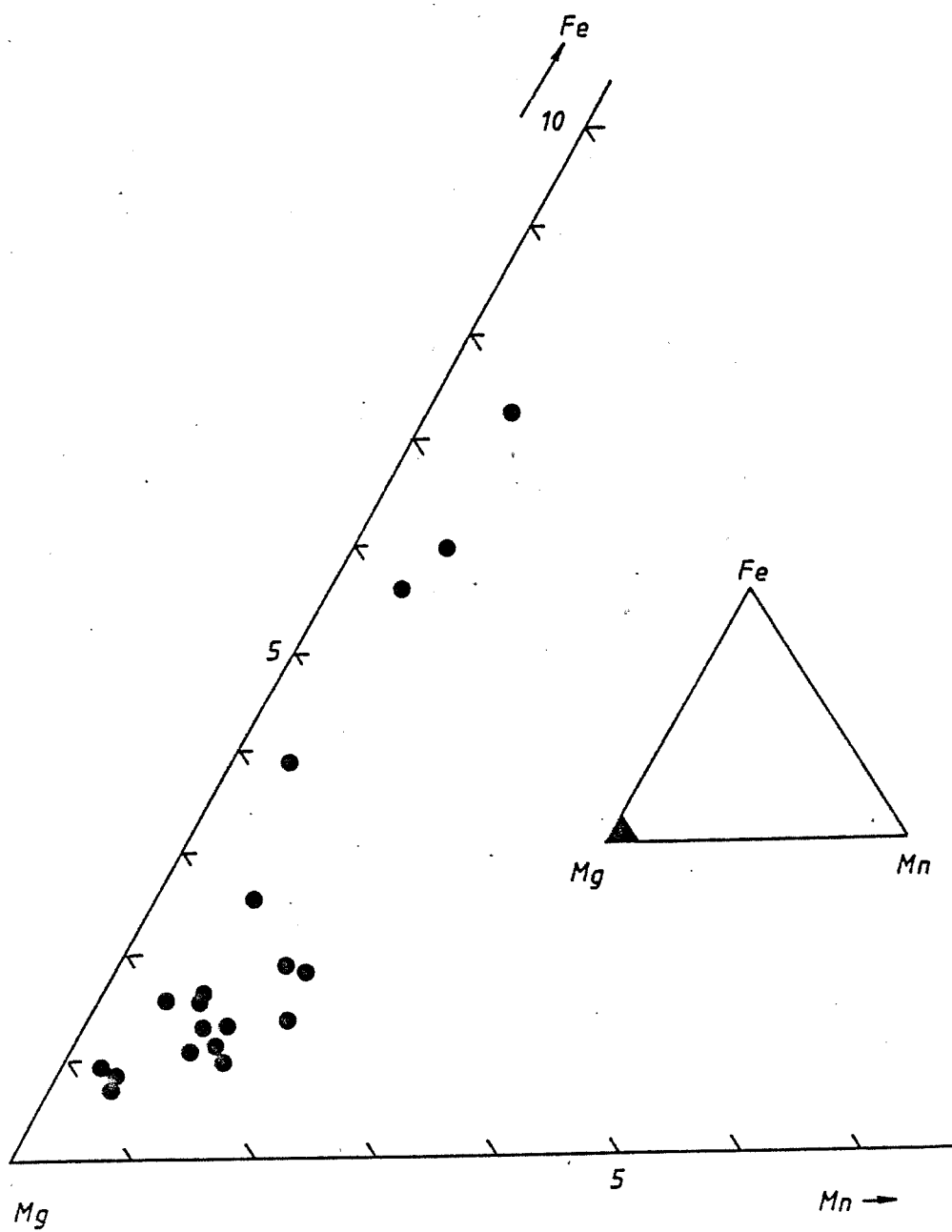


Fig. 3.35 Substitutions dans la forstérite

en extinction commune. Ce type de croissance dendritique est classiquement relié à une croissance rapide de cristaux (Spry, 1969). De nombreux exemples sont décrits dans la littérature. Struwe (1958) en observe dans des forstérites. Watanabe (1943), Aleksandrov (1968) et Pertsev (1971) les ont remarqués dans un marbre à kotoïte (borate de magnésium à structure olivine). Enfin, à Costabonne, ce genre de croissance est commun à la forstérite et la clinohumite. Expérimentalement, on produit des cristaux dendritiques par précipitation rapide à partir d'un gaz ou un liquide sous gradients de sursaturation en utilisant un nombre limité de nucléi.

La forstérite est abondante dans les veines. On l'observe souvent en relique dans les veines à clinohumite qui "télescopent" celles-ci. Des forstérites en voie de transformation en clinohumite montrent des relations épitaxiales remarquables. Cette observation a déjà été faite lors de la description des veines silicatées dans le "marbre à brucite". La clinohumite croît épitaxialement C(chu) parallèle à C(fo). Les deux plans (100) respectifs des minéraux sont parallèles. On a donc, en section montrant la bissectrice aigue, un angle d'extinction de $\approx 10^\circ$ pour la clinohumite (orientation de Deer et al., 1982).

3.5.3.2. La clinohumite

La clinohumite constitue le minéral prépondérant des veines. Il se développe seul ou accompagné de spinelles. (rarement de musgravite). Il forme des grains à croissance dendritique lorsqu'il est au contact de la dolomie. On l'observe souvent sous forme de grandes plages maclées polysynthétiquement selon (100) (macles de croissance) groupées dans une région de la lame en grains de même taille accompagnés de spinelle. Les spinelles sont localisés

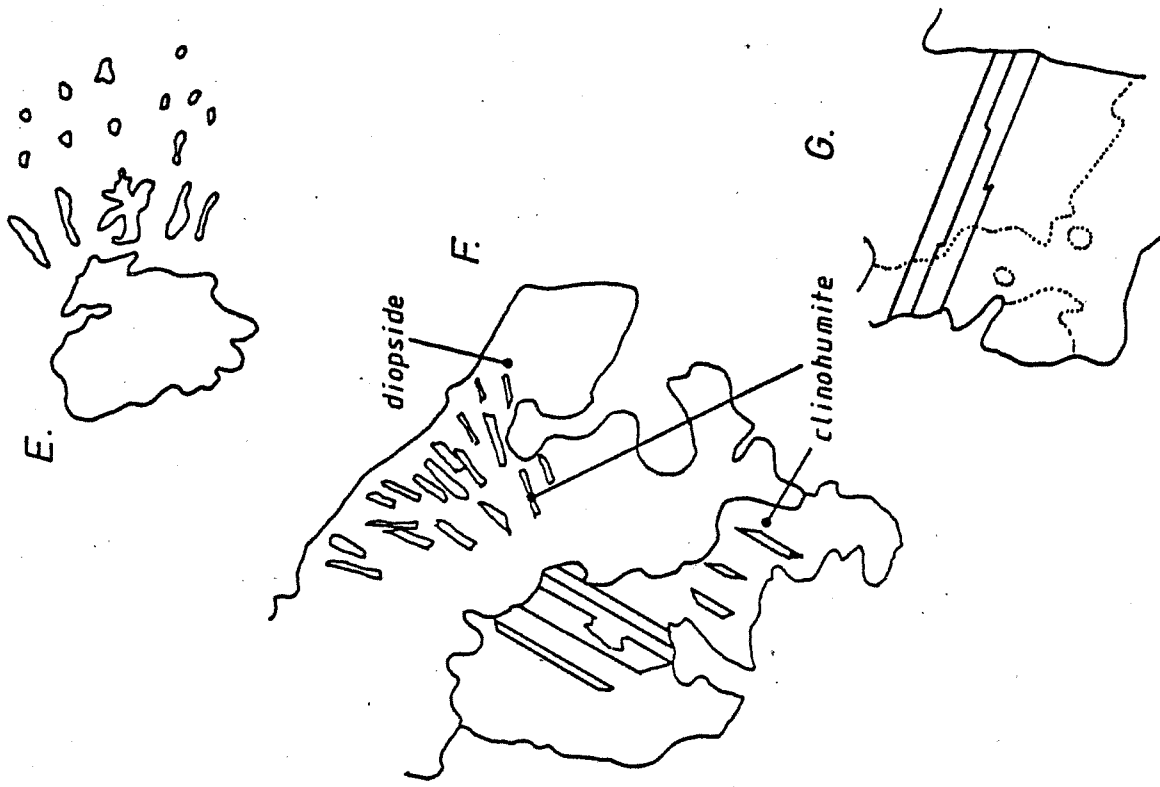
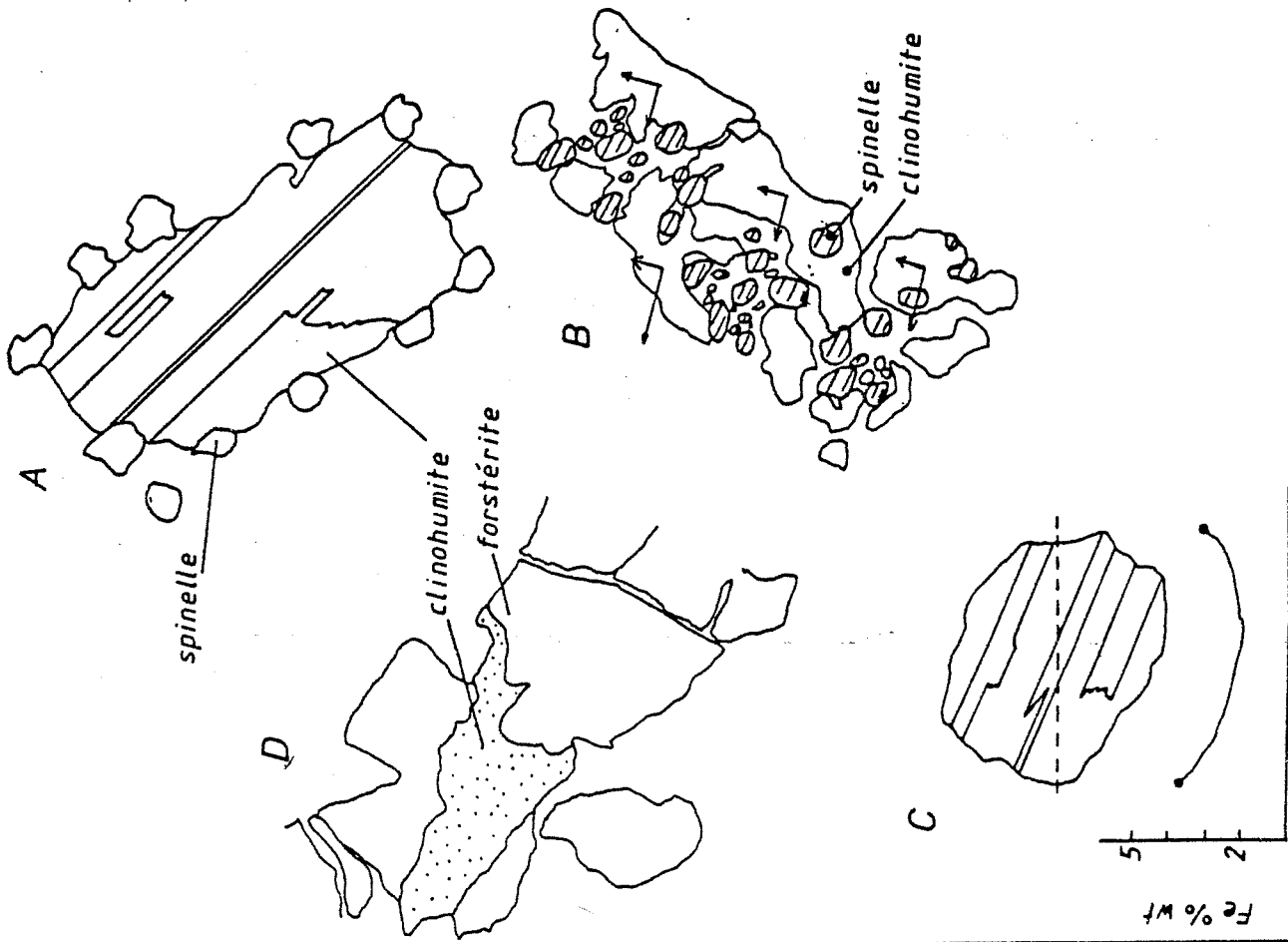


Fig. 3.36 Quelques relations forstérite-spinelle-clinohumite dans les veines

autour de ces grandes plages en appuyant les contours (fig. 3.36A). Ils sont souvent xénomorphes dans cette situation. Par contre, lorsqu'ils sont groupés, ils sont souvent idiomorphes. Une association remarquable s'observe rarement : un spinelle et une clinohumite sont intimement associés en une intercroissance dendritique (fig. 3.36B).

Les sections de clinohumite sont souvent pléochroïques. L'absorption maximale (jaune-orange) se fait selon X. On observe une zonalité de la couleur qui est à mettre en rapport avec une teneur en fer. Comme l'indiquent les dosages par microsonde, la teneur en fer augmente dans les zones plus oranges (fig. 3.36C).

La clinohumite est souvent un produit de transformation de la forstérite (fig. 3.36D et G). La transformation procède de façon épitaxiale (voir ce qui a été décrit plus haut).

Ces clinohumites contiennent peu de substitution cationiques. Le Fe^{2+} substitue le Mg pour, au maximum, 14 % du site. Le taux de substitution est bien distribué entre 2 % et 14 % at. Il y a peu de Mn (fig. 3.37).

Le Ti est également bas sauf dans 8388 où il n'atteint néanmoins pas les valeurs des échantillons discutés précédemment (§ 3.4.5.4). La fig. 3.26 nous montre que ces valeurs en Ti sont accompagnées de fortes valeurs en fluor.

Il semble se dessiner une tendance à deux pôles. Les clinohumites des lentilles métamorphiques riches en Ti sont faibles en F tandis que les clinohumites des dolomies veinées sont riches en F et pauvres en Ti. Les valeurs de 8388 sont intermédiaires. Par contre, il existe des échantillons avec un peu de Ti et sans F (83102, 8309).

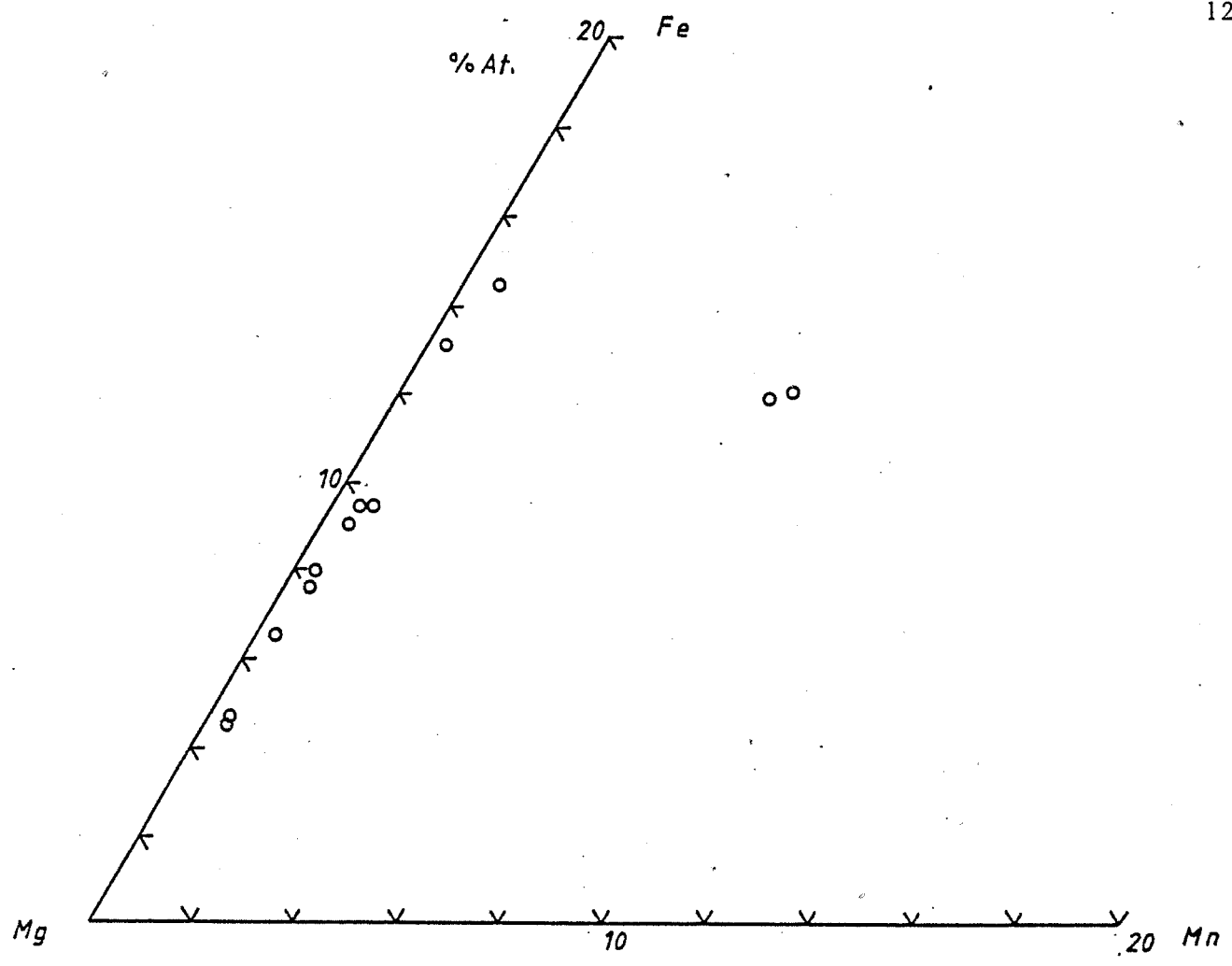


Fig. 3.37 Substitutions Fe-Mn-Mg dans les clinohumites des veines sur marbre dolomitique

La fig. 3.27 est un diagramme (Fe - F). Plus la teneur en Fe est élevée, plus la teneur en F est élevée. Les clinohumites de veines dans le marbre dolomitique sont plus riches en Fe que celles des lentilles métamorphiques riches en Ti. Les valeurs les plus riches en Fe (8309-8375) étant par contre dépourvues de F.

3.5.3.3. La chondrodite

Quelques échantillons contiennent de grandes plages (jusqu'à 1 cm²) de chondrodites poecilitiques et xénomorphes (rarement hypidiomorphes) associées à de beaux cristaux idiomorphes de spinelle. Ces plages contiennent une grande densité de macles selon {100}.

Parfois on trouve la chondrodite en grains isométriques maclés semblables à ceux associés à la fluoborite (voir plus loin). Dans ce cas, elle montre de larges macles qui s'espacent régulièrement.

La chondrodite est pléochroïque dans les jaunes d'or avec

- α = faiblement jaune à incolore
- γ = jaune d'or
- β = jaunâtre

L'échantillon 8380 montre des grains zonés optiquement; le bord a un pléochroïsme intense incolore à orange, le centre est jaunâtre. L'analyse des zones ne montre pas de variation importante en F ou Fe.

Les analyses reportées dans un diagramme X_F - X_{Fe} montre la grande homogénéité des compositions. Le X_F varie entre $0.4 < X_F < 0.65$ et $X_{Fe} = 0.8$ (fig. 3.27).

3.5.3.4. Le diopside

Le diopside forme de grands cristaux de 1 à 5 cm de long, disposés parallèlement aux veines à silicates. Ils sont hypidiomorphes à idiomorphes mais néanmoins souvent poecilitiques. Le prisme {100} se développe très bien. Ces veines sont peu épaisses (maximum 5 cm) et parfois suivies sur plusieurs mètres. On comprend donc que cette description pose le problème du réglage de ces cristaux de diopside. Dans le plan de la veine, les cristaux sont orientés de façon apparemment désordonnée. Ils constituent un treillis de cristaux allongés entre lesquels subsiste l'assemblage calcite-clinohumite ± spinelle (le plus fréquent) ou calcite + chondrodite ± spinelle. On observe d'ailleurs des relations de transformation de ces assemblages (inclusions de clinohumite dans le diopside). La fig. 3.36F montre une plage de diopside se formant au dépens de calcite + clinohumite, dans laquelle on retrouve des fragments de clinohumite.

Les diopsides dosés sont communs, peu riches en fer (<5 % atom.). Ils ne contiennent pas d'aluminium (ou très peu...).

3.5.3.5. Le spinelle

Le spinelle est un spinelle vrai très semblable à celui décrit précédemment. Il contient peu de magnésioferrite (fig. 3.38b) si ce n'est 8061 et 81100 (7 % atomique). Il contient jusqu'à 30 % de hercynite FeAl_2O_4 . On a dosé peu de Mn (teneur de 0,30 % wt maximum). Par contre, le Zn peut atteindre 9,63 % wt (20 % de ZnAl_2O_4) correspondant à des dosages de 0.13 % wt dans la clinohumite associée (éch 8364).

Nous ne retrouvons pas dans la fig.3.38b la tendance

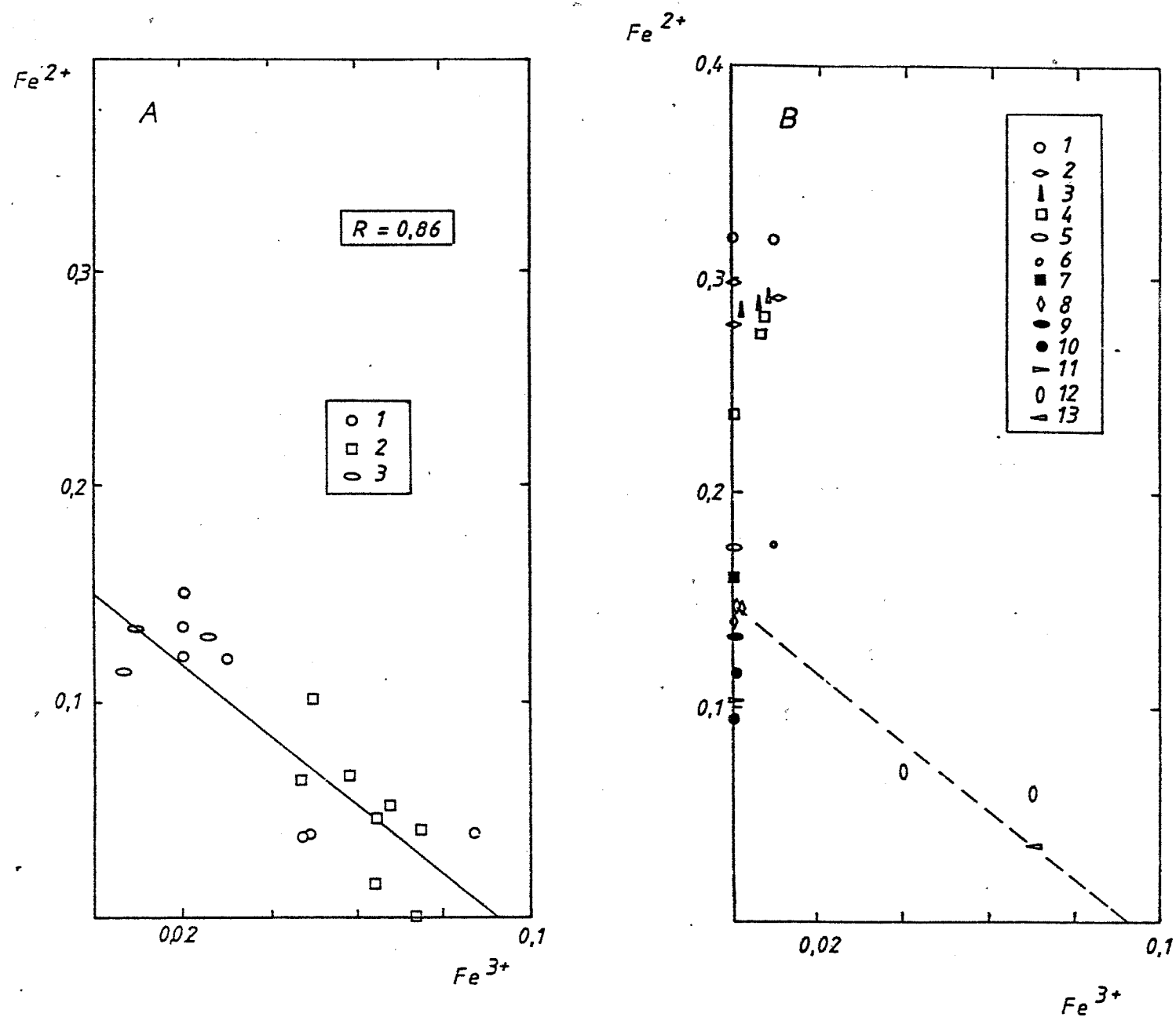


Fig. 3.38 Diagramme fer ferreux-fer ferrique des spinelles (ss). Figure A: spinelles des lentilles riches en titane (1: 8093; 2: SP08B; 3: 8092). Figure B: spinelles des dolomies veinées (1: 8383, 2: 8380, 3: 8373, 4: 8309, 5: SN02, 6: 8107, 7: 8321, 8: 81100, 9: G1a, 10: 8388, 11: 8322, 12: 81100, 13: 8061)

ébauchée dans les spinelles associées aux veines riches en Ti. Remarquons néanmoins que 8061 et 81100 qui contiennent jusqu'à 7 % mol. de hercynite sont situés sur cette droite de régression.

Les solutions solides dans le système spinelle(s.s.)-hercynite-gahnite (Mg-Fe-Zn) sont complètes et on connaît de nombreuses occurrences des spinelles (Zn-Fe) contenant peu de Mg. Par contre, les spinelles de la série spinelles (s.s.)-gahnite contenant peu d'hercynite sont très rares (Anderson, 1937). Il n'y a pourtant pas d'évidence de lacune de solubilité.

3.5.3.6. La bromellite et la musgravite.

La présence de minéraux de béryllium à Costabonne n'est pas nouvelle puisque Guitard et Laffitte (1958) signalaient de l'helvite associée aux grenatites. Nous avons découvert la musgravite et la bromellite qui sont deux phases beaucoup moins fréquemment décrites dans la littérature. Elles sont toutes deux caractéristiques de milieux sous saturés en silice (pegmatites désilicifiées, marbres peu siliceux,...).

Nous ne les avons rencontrés que dans trois échantillons (82203, 8375, 8364). Ces échantillons sont des veines à silicates et spinelle dans le marbre dolomitique. L'échantillon 82203 révèle une division en zones (fig. 3.39). Le marbre dolomitique est envahi de veinules contenant calcite - chondrodite (finement maclée), musgravite et de rares spinelles. En bordure de l'échantillon apparaît une zone avec l'assemblage bromellite + musgravite + chondrodite + calcite (s'altère en phlogopite et chlorite). La bromellite elle-même se transforme en un matériel phylliteux ($\text{Be}(\text{OH})_2$?). 8375 est une veine de deux centimètres de puissance qui a la même structure que la

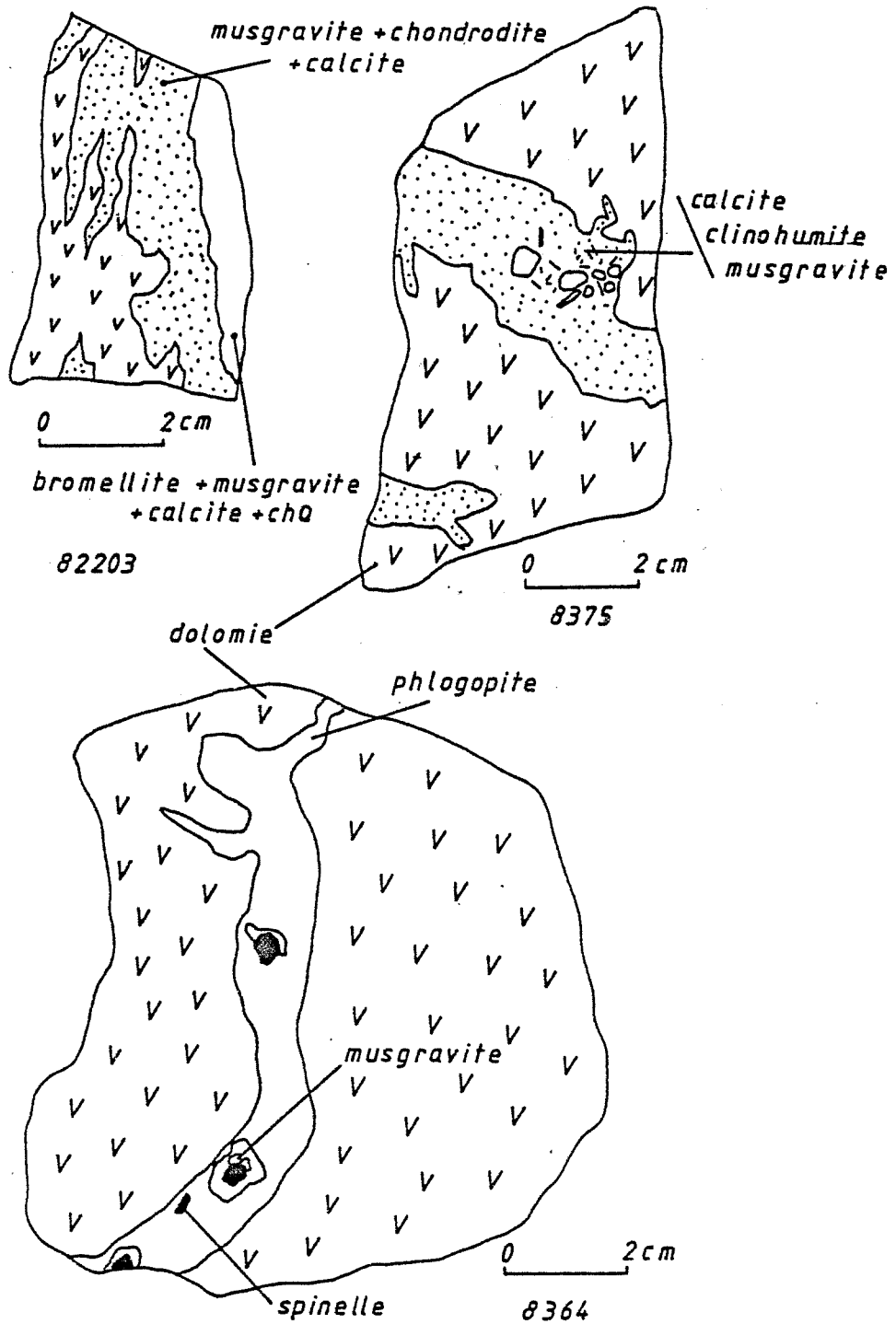


Fig. 3.39 Aspect des veines qui contiennent des minéraux de béryllium

plupart des veines de ce type : de petits cristaux (<1 mm) de clinohumite en bordure et de grosses clinohumites (1 cm) au coeur de la veine. La musgravite est associée à la clinohumite au centre. De rares spinelles sont associés à la clinohumite en bordure. 8364 est différent puisqu'il s'agit d'une veinule de 1 centimètre de phlogopite massive dans laquelle on rencontre de petits îlots de calcite et spinelle (jusqu'à 0.5 cm) accompagnés de rares cristaux de musgravite allant jusqu'à 3 millimètres. Les observations laissent penser que la phlogopite est un produit d'altération de l'association originelle constituée de calcite-clinohumite-spinelle-musgravite.

D'après la littérature, la bromellite est un minéral rare. Il se présente en cristaux à habitus prismatique de quelques dixièmes de millimètre. Les formes {0001} et {1010} du système hexagonal (P63) sont bien développés. Le clivage (1010) est distinct sur les sections selon l'allongement où il est parallèle à c. Dans les sections isotropes, on observe trois directions de clivage. Le minéral est cassant, incolore et transparent, d'un lustre vitreux. Uniaxe positif, les indices de réfraction, sont :

	Klementyeva(1969)	Sergeyev(1973)	Aminoff(1925)
w	1.719	1.718(±2)	1.719
ε	1.733	1.739(±2)	1.733

La biréfringence est de 0.012 à 0.014. La structure hexagonale est du type Wurtzite avec (en Å)

	Klementyeva (1969)	Sergeyev(1973)	Aminoff(1925):
a	2.70	2.7(±0.002)	2.69
c	4.38	4.382(±0.005)	4.34

La rareté du matériel à Costabonne n'a pas permis d'effectuer la mesure de densité. Le spectre obtenu a permis d'identifier la bromellite de Costabonne par comparaison aux données de Langban (Aminoff, 1925) (annexe 3) et de calculer des paramètres de maille de la bromellite.

L'analyse chimique à la microsonde montre l'absence de teneurs majeures en Si, Ti, Fe, Al, Mn, Ca, Mg, Zn, ce qui confirme les données des auteurs (voir analyses en annexe).

Dans la littérature, on rapporte 5 autres occurrences de bromellite. Ces occurrences ont une minéralogie différente et ne sont comparables que par le degré qualitatif de sous-saturation en silice.

L'altération de la bromellite enveloppe les cristaux d'une auréole d'un matériel fin et brunâtre de biréfringence basse qui semble également s'insinuer le long des clivages. En l'absence d'éléments déterminants, nous n'avons pas pu identifier le minéral qui altère la bromellite. Notons à ce propos qu'il existe un hydroxyde de béryllium, la béhoïte ($\beta\text{-Be}(\text{OH})_2$), qui se rencontre dans les zones d'altération d'une pegmatite du Texas (Ehlmann et Mitchell, 1970). Ce minéral remplace de la gadolinite. Il est biréfringent ($\alpha=1.533$, $\beta=1.544$). Il présente des teintes anormales bleues ou brunes et une extinction roulante.

La musgravite. En ce qui concerne la nomenclature de la musgravite, il existait une confusion dans la littérature au sujet des oxides de Be-Mg-Al de structure "högbomite". Trois minéraux avaient été successivement décrits sous les noms de taaffeite (Anderson et al., 1951), musgravite (Hudson et al., 1967) et taprobanite (Moor et al., 1983).

		groupe spatial	
taaffeite	$\text{Be}_2\text{Mg}_2\text{Al}_8\text{O}_{16}$	P63 cm	5.72 18.38
musgravite	$\text{BeMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$	R32,R3M,R3M	5.68 41.1
taprobanite	$\text{BeMg}_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$	P63 cm	5.72 18.38

Bien que le nom de musgravite ait été approuvé par la commission des nouveaux minéraux de l'IMA, Hudson et al. (ibidem) ont publié la description de leur minéral sous le nom de taaffeite-9R. Le suffixe 9R est conforme à la nomenclature des polytypes de l'högbomite de McKie (1963). Il est synonyme de 18R dans la nomenclature de Peacor (1967). Ceci est une question de nombre de couches d'oxygènes dans la maille.

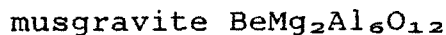
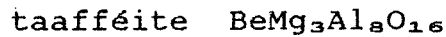
Deux articles récents de Schmetzer (Schmetzer, 1983; Nuber et Schmetzer, 1983) résolvent ce problème de nomenclature en considérant les faits suivants :

- Ces minéraux sont des polytypoides dans lesquels la différence entre Be et Mg est supérieure à 0.25 atome par formule-unité.

- On n'observe jamais de solution solide dans les échantillons naturels ou artificiels.

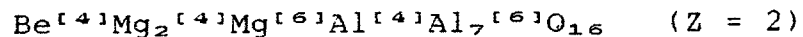
Schmetzer propose donc de conserver les termes

taaffeite et musgravite (taaffeite-8H = taaffeite et taaffeite-18R = musgravite, selon la nomenclature de Peacor) et de discréditer le terme taprobanite qui, au vu des données, s'impose comme un synonyme de taaffeite-8H. Nous retiendrons donc

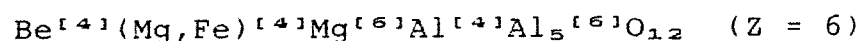


Signalons qu'on connaît l'équivalent ferreux de la musgravite, la pehrmanite ($\text{BeFe}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$, Burke et Lustenhouwer, 1981). Découvert dans une pegmatite de Finlande, ce minéral a un X_{Fe} de 0.73.

La structure consiste en un empilement de couches compactes d'atomes d'oxygènes. Trois types de couches de cations alternent dans la structure de la taaffeite ; couches appelées O avec sites octaédraux pour l'aluminium, couches T1 avec sites tétraédriques pour Al, Be et Mg dans les sites octaédraux et couches T2 avec Mg dans des sites tétraédraux, Al dans des sites octaédraux. Les couches de cations sont empilés selon la séquence (T1OT2O...) conduisant à une formule chimique



Dans la musgravite, les couches de cations s'empilent selon la séquence (T1 O T1 O T2 O ...) nous avons donc la formule



Tenant compte du fait que les valeurs de la substitution publiées pour l'équivalent ferreux, la

pehrmanite sont de 0.73, nous nous sommes posés la question du mode de substitution Fe-Mg dans les minéraux de cette famille. Le remplacement du Mg par le Fe s'observe principalement dans le site tétraédrique (Nuber et Schmetzer, 1983). Cela est démontré par les spectres d'absorption et le raffinement de la structure. Le X_{Fe} de nos échantillons de musgravite varie de 0 à 0.30. Le zinc se substitue de même au Mg du site tétraédrique.

Le matériel de Costabonne est macroscopiquement bleu à vert foncé. Incolore en lames minces, il n'est pas pléochroïque. Les cristaux ont jusqu'à 2 mm de long et 0.5 mm d'épaisseur. Ils se présentent sous l'aspect de tablettes aplaties selon (0001). On observe un clivage basal parfait. Sa réfringence est élevée, semblable au corindon avec lequel nous l'avions cofondu dans un premier temps. Le minéral est uniaxial négatif, la biréfringence est basse (± 0.004). Le diagramme de poudre de l'échantillon 8375 est celui d'une musgravite. Les raies sont indexées sans problème par comparaison aux données de la littérature

On connaît actuellement dans la littérature trois occurrences de musgravite et quatre de taaffeite. Les trois occurrences de musgravite se situent dans le faciès granulite où elle est associée à des minéraux comme la sillimanite (2 occurrences), la saphirine (2 occurrences) et le chrysobéryl (2 occurrences). Le mode de gisement de la musgravite à Costabonne est donc franchement différent de ceux rapportés ailleurs. Par contre, il se rapproche des occurrences de taaffeite déjà décrites dans les skarns.

Le problème est de comprendre la raison pour laquelle on a l'une ou l'autre des deux structures. On peut invoquer deux types de raisons : composition ou condition P,T. Grey et Gatehouse (1979) ont démontré que, en ce qui concerne le

groupe de l'högbomite, le polytype est dépendant de la teneur en Sn. Si une influence du régime P,T est fort probable et inconnue à ce jour, on remarque néanmoins une plus forte substitution Mg-(Fe,Zn) dans les musgravites que dans les taafféites.

3.5.3.7. La calcite.

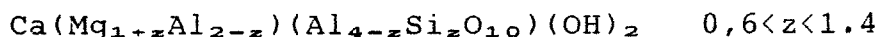
La calcite contient de 0,25 à 0,40 % wt MnO. Cette valeur est assez constante. Par contre, la teneur en FeO varie dans une fourchette plus large (de 0.03 à 0.30 % wt). Le MgO peut atteindre 4 % wt avec une valeur moyenne de 2,3 % wt.

3.5.3.8. Le rutile

Quelques rutilles se rencontrent dans la paragenèse des veines. Il se présente en petits grains de 10 à 50 μm et accompagne calcite, forstérite, clinohumite ou chondrodite. Ces derniers contiennent alors généralement du titane.

3.5.3.9. La clintonite (xanthophyllite)

Nous rapportant à l'édition 1983 du "glossary of mineral species" de M. Fleischer, (Fleischer, 1983), nous utiliserons le nom unique de clintonite pour désigner les micas cassants trioctahédraux de composition



En général, ce minéral est typiquement associé au spinelle et phlogopite dans des environnements métasomatiques. C'est un minéral peu courant et peu abondant dans ses gisements.

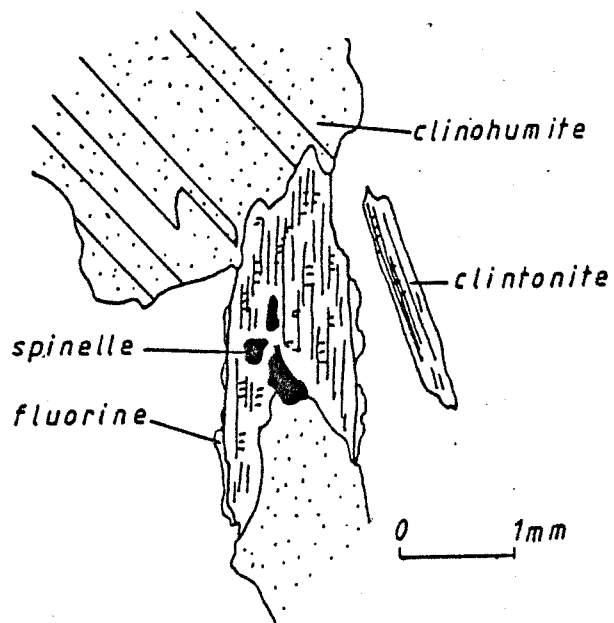
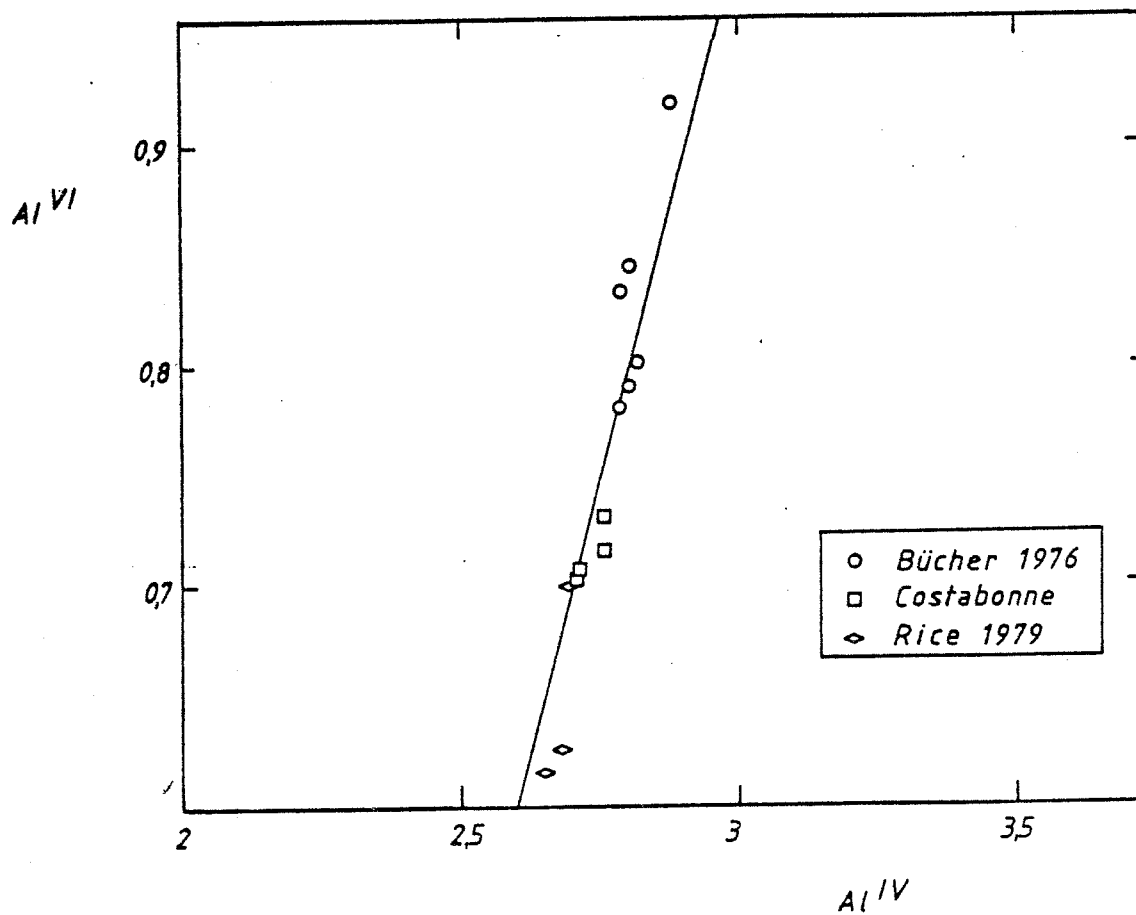


Fig. 3.40 Formation de clintonite

Fig. 3.41 Distribution de l'aluminium dans la clintonite



A Costabonne, on rencontre la clintonite dans deux contextes. En premier lieu, elle est associée au spinelle, à la clinohumite, à la phlogopite et la fluorite. Elle forme des cristaux de 1 mm de long incluant de fréquents restes de spinelle (fig. 3.40). On observe souvent cette relation de transformation spinelle-clintonite. La clintonite subit elle-même une transformation en phlogopite ou en phlogopite et fluorite. On observe, en effet, un liseré d'un minéral isotrope, de faible indice autour de la clintonite lorsqu'on a de la phlogopite en plaquettes qui se développe. Cette fluorite n'est néanmoins pas toujours présente quand la clintonite s'altère. Le deuxième type de contexte se retrouve dans 83102 où la clintonite se présente en petites tablettes dans de grandes plages de calcite. Le second type correspond à celui qui a été décrit en 3.4.5.7, à propos des lentilles métamorphiques à minéraux titanés. Les clintonites sont associées à de petits spinelles, de la Ti-Al-magnétite, de la pérovskite, de la chlorite. D'après les textures observées, la formation de clintonite est antérieure à la formation de la Ti-Al-magnétite; les différentes étapes sont : une association clinohumite-spinelle-calcite-pérovskite puis transformation massive de spinelle+clinohumite+calcite en clintonite. Postérieurement, on observe la formation de chlorite. Cette clintonite est plus petite (<50 μm) et abondante.

Nos clintonites ont des compositions chimiques intermédiaires ($Z = 1.234$ à 1.272 atome) et ne sont pas enrichies en Al comme les clintonites décrites par Bücher (1976). Comparées aux données de la littérature (Olesch, 1975) elles sont intermédiaires. Ce fait indique peu de substitution $2\text{Al}-\text{MgSi}$ (fig. 3.41). De plus, les clintonites apparaissent strictement trioctaédriques du fait qu'elles n'ont pas de substitution $2\text{Al}3\text{Mg}^{-1}$ vers le mica cassant margarite

3.5.3.10. Le clinochlore

Toutes les chlorites de nos échantillons sont tardives et proviennent de l'altération des associations primaires (spinelle - clinohumite) ou de la phlogopite et de la xanthophyllite. Le X_{Fe} est < 0.05 et la substitution de type tschermak est assez importante. Cet échange du type $2AlMg^{-1}Si^{-1}$ a été étudié dans le cas du métamorphisme de marbres impurs où il prend une valeur imposée par l'équilibre $Sp = Fo + 2AlMg^{-1}Si^{-1}$ dans l'assemblage dolomite + calcite + forstérite + spinelle + chlorite. (Bücher, 1981 et Rice, 1977). Cette valeur est 0.25 (% substitué) ce qui revient à 4,50 atomes d'Al par formule. Nos valeurs sont différentes et beaucoup plus dispersées. Dans la classification de Hey (1954) nos chlorites sont des clinochlores - corundophyllites (fig. 3.42).

3.5.3.11. La trémolite-pargasite

Les amphiboles des veines à silicates étudiées se rencontrent dans deux contextes. Le premier consiste en une altération de diopside, forstérite et clinohumite. L'amphibole, une trémolite, est rarement accompagnée de phlogopite et est typiquement associée à dolomite- calcite- chlorite- scheelite. Elle est incolore, macroscopiquement blanchâtre et dépasse rarement le millimètre. Cette trémolite est pauvre en fer (maximum $X_{Fe} = 0.15$). Nous avons réalisé un profil au travers d'un cristal. Celui-ci ne montrait pas de zonation chimique. Le site M4 est entièrement occupé par le Ca. La somme des alcalis se situe entre 0.1 et 0.2 : la substitution édénitique n'est pas importante. La substitution hydroxyl-halogène est plus importante: en effet, on observe des $F/F+OH$ situé entre 0.20 et 0.40. Le chlore est présent en teneur moins élevée.

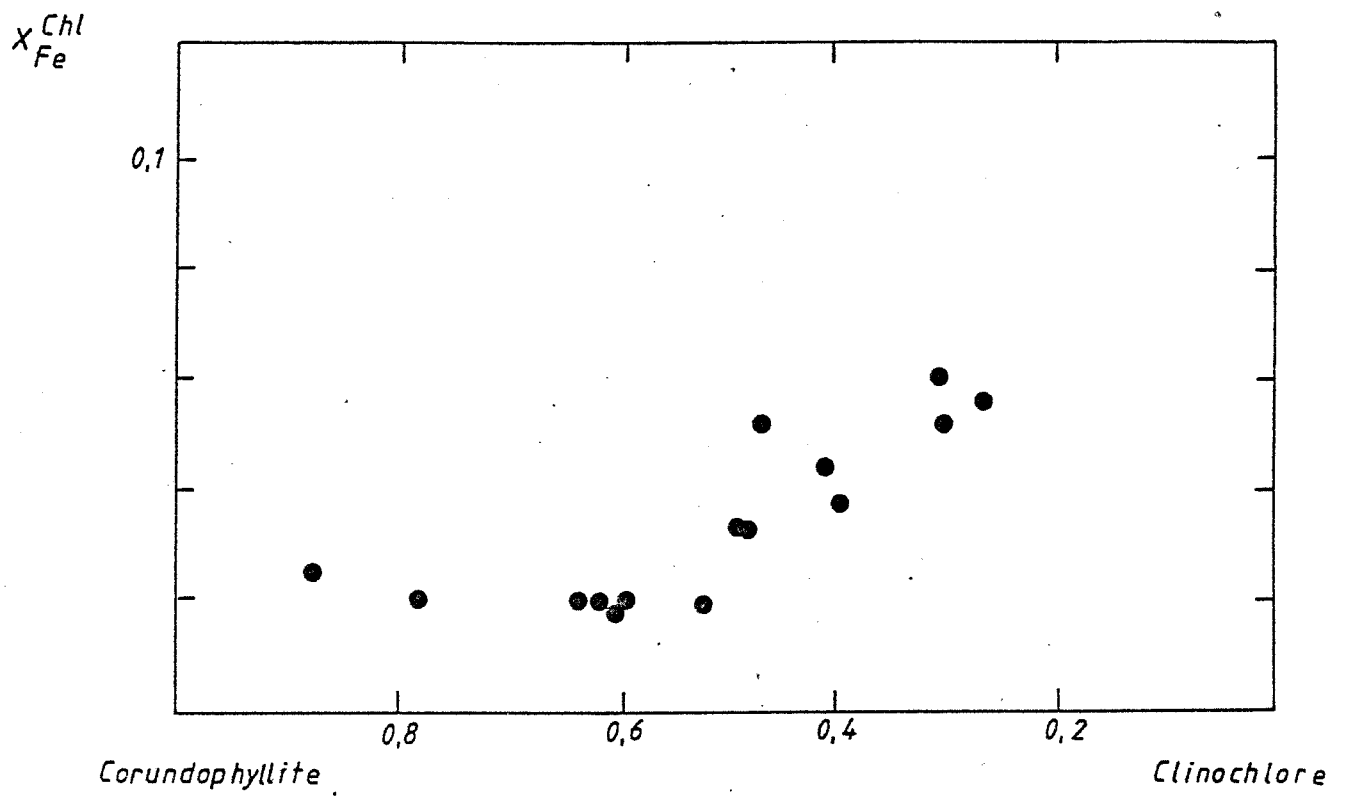


Fig. 3.42 Diagramme Fe-Al des chlorites

Le deuxième type d'occurrence de l'amphibole est une association amphibole-phlogopite qui altère diopside - forstérite - clinohumite - spinelle - calcite. Cette altération est parfois très importante au point de vue volume. Cette amphibole est une pargasite contenant jusqu'à 2.52 atomes d'Al total par formule-unité. Elle forme de beaux cristaux idiomorphes allongés, isolés disposés dans la phlogopite et atteignant le centimètre. Parfois, on observe des nodosités centimétriques composées de pargasites en cristaux enchevêtrés et associés à de la scheelite. La teneur en fer est plus importante que dans la trémolite de Costabonne, atteignant un X_{Fe} de 0.30. La somme des alcalis varie entre 0.5 et 0.65 : (fig. 3.43). Une teneur de $X_{Fe} = F/(F+OH) = 0.4$ est assez comparable aux valeurs rencontrées dans la trémolite vue ci-dessus. Le $X_{Ca} = Ca/(OH+F+Cl)$ peut atteindre 0.10. La substitution de tschermak $2AlMg^{-1}Si^{-1}$ est couplée avec une substitution édénitique $(Na,K)AlSi^{-1}$.

La figure 3.44 représente l'Al total comparé à l'Al tétraédrique substituant le Si pour l'ensemble des amphiboles. On observe une lacune de composition située entre 0.8 et 1.8 atomes Al^{IV} par formule unité. Cette lacune est comparable à celle observée par Rice (1977) et Bücher (1981). Nous n'observons néanmoins pas la coexistence de ces deux amphiboles ou leur croissance en zonations telles que ces auteurs l'ont décrite.

Dans ce qui suit, nous allons examiner à l'aide de la littérature, le problème d'une éventuelle lacune de solubilité entre actinote et hornblende.

L'occupation des sites et la proportion moléculaire peut être calculée selon :

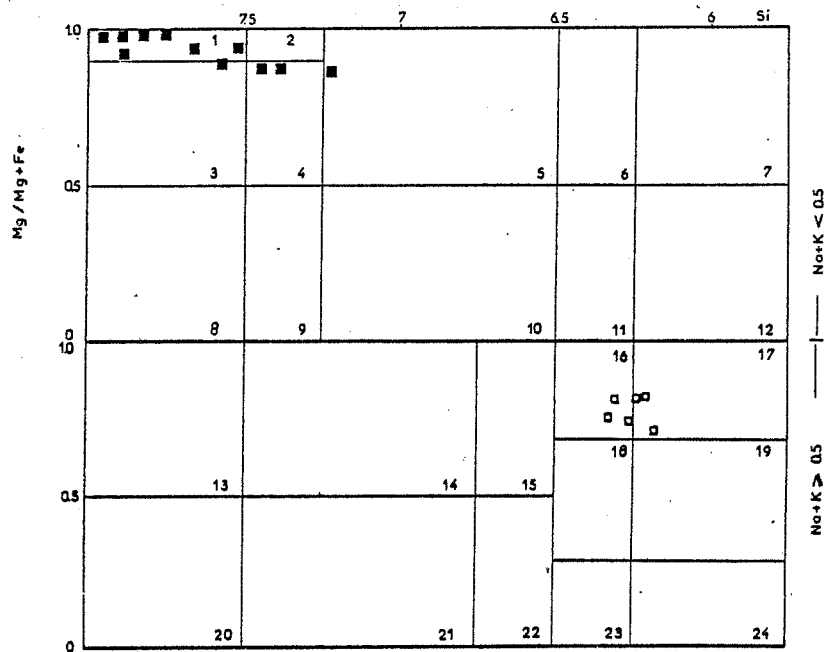


Fig. 3.43 Position des amphiboles dans la charte de nomenclature de Leake (1978)

1: trémolite; 2: hornblende trémolitique; 3: actinolite; 4: hornblende actinolitique; 16: hornblende pargasitique; 17: pargasite.

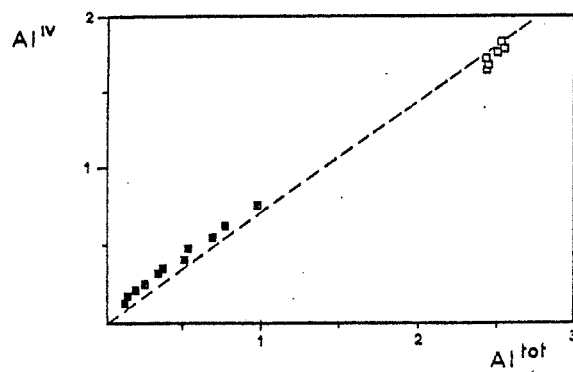


Fig. 3.44 Distribution de l'aluminium dans les sites de l'amphibole

$$T = \text{Si} + \text{Al}^{\text{IV}} = 8$$

$$M1 + M2 + M3 = 5$$

$$M4 = 2$$

$$A = \Sigma \text{cations} - T - 7$$

où les sites sont nommés selon la nomenclature de Leake (1978)

Les pôles utilisés ici sont

1	Edenite	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$
2	Tschermakite	$\text{OCa}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
3	Pargasite	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
4	Tremolite	$\text{OCa}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
5	Molécule de Hallimond	$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

Les trois end members 2, 4, 5 sont les pôles utilisés dans le diagramme ternaire de la fig. 3.45.

L'existence d'une lacune de miscibilité entre les actinolites et les hornblendes a été discutée par de nombreux auteurs. Misch et Rice (1975) localisent cette lacune à 5 kb entre 300° et 700°C. Tagini (1977) propose une représentation schématique des relations entre phases solides et met l'accent sur l'influence de la substitution (Fe,Mg) sur l'étendue du solvus. Oba (1980) a étudié expérimentalement le joint trémolite - pargasite entre 750°C - 1150°C et 1 à 5 kbs. Leurs résultats sont compatibles avec l'existence d'un solvus qui restreint les compositions à Tre_{80} et Parg_{80} . Il y a cependant une forte différence entre les données du système sans fer et les données naturelles que Oba emprunte à Leake (1968). Le domaine d'immiscibilité est considérablement réduit (fig. 3.45) et ce serait vérifié par des données non publiées de Oba (Oba,

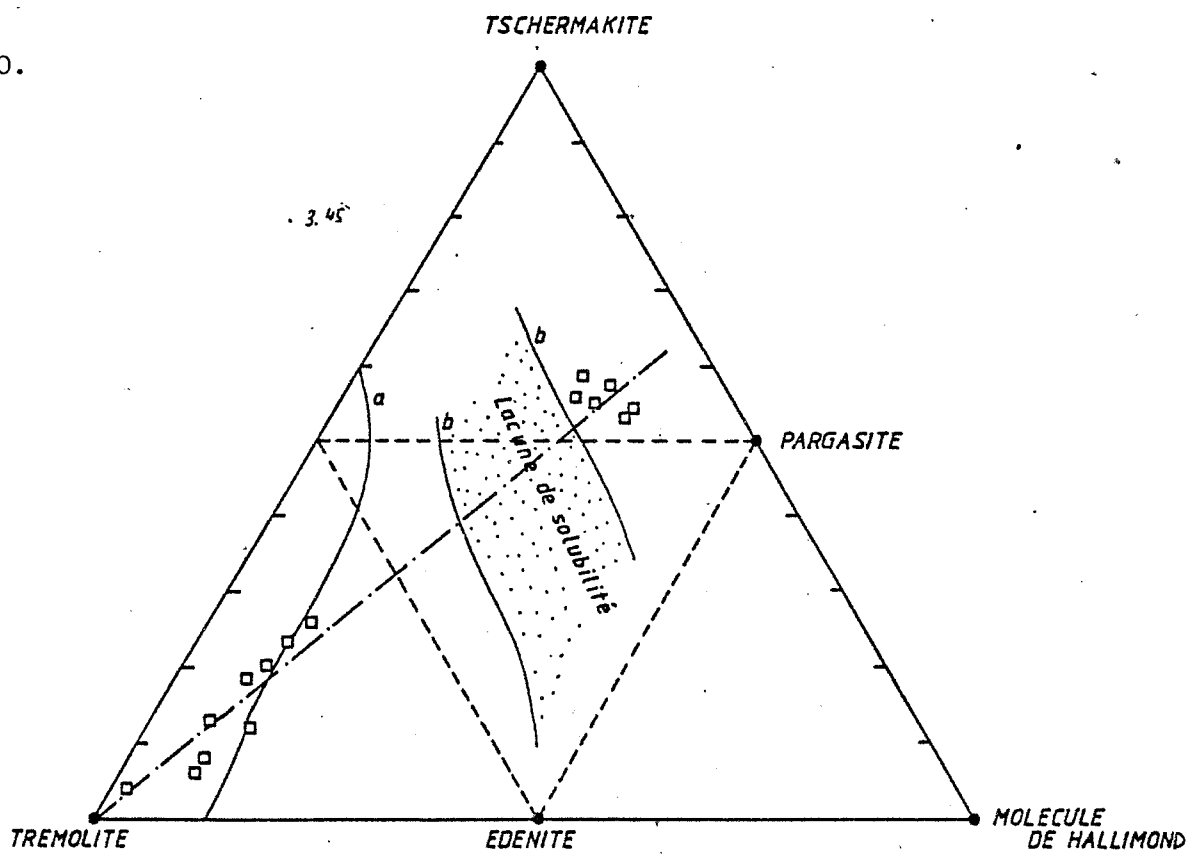


Fig. 3.45 Position des trémolites-pargasites dans le ternaire. (a): limite de solubilité de la pargasite dans la trémolite d'après les expériences de Oba (1980); (b): limites du solvus selon les compositions naturelles de la littérature compilées par Oba (1980). La droite pointillée est la tendance de substitution de nos analyses.

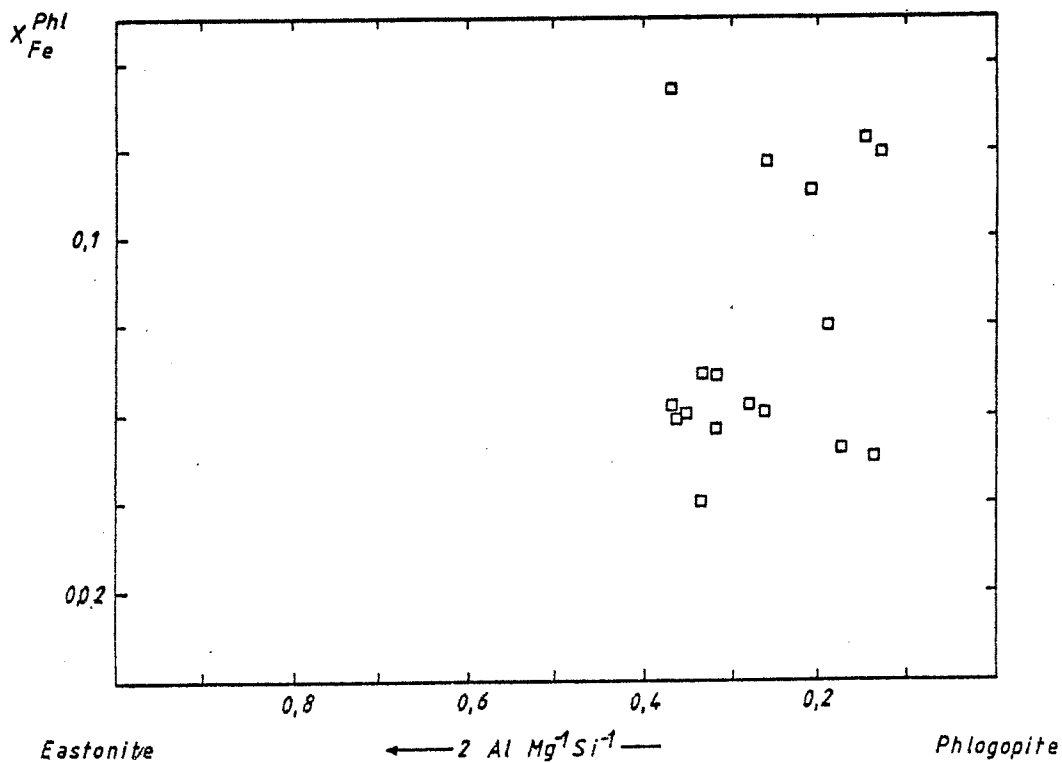


Fig. 3.46 Substitutions Fe-Al dans les phlogopites

1980). Remarquons que ce domaine d'immiscibilité n'existe plus pour la trémolite-pargasite pure, à une pression supérieure à 1 kb et des températures élevées (amphiboles de granites et granodiorite, Oba, 1980).

Nos trémolites - pargasites sont souvent plus riches en K que en Na et peuvent donc être qualifiées de trémolites et pargasites potassiques (Leake 1978).

3.5.3.12. La phlogopite

Les phlogopites altèrent les silicates et oxydes primaires (fig.3.34c). Cette transformation est d'abord discrète, sous la forme de petites phlogopites. Dans les veines épaisses à coeur pyroxénitique, la phlogopite transforme en masse les associations et forme des amas monominéraux décimétriques en puissance et présentant une limite nette avec les associations non altérées. Dans ces masses, on trouve parfois des pargasites.

La phlogopite est significativement enrichie en aluminium. La substitution est une fois de plus la substitution de Tschermak ($2\text{AlMg}^{-1}\text{Si}^{-1}$). La teneur en Eastonite est de 0.15 à 0.4 % mol. (fig. 3.46). Le X_{F_2} est de 0.14 au maximum; une valeur moyenne de 0.08 semble représentative des analyses. Le $X_F = F/F+OH$ varie entre 0.15 et 0.30.

3.5.3.13. L'ilménite

L'ilménite n'est pas rare dans les veines à silicates. Elle est associée à la phlogopite ou la trémolite-pargasite. L'échantillon 8312 montre que l'ilménite peut se former en altération du rutile lors de la formation de la phlogopite.

Cette ilménite est plus riche en Mn que celle qu'on trouve en cristaux bien formés dans 8388 et qui présente tous les caractères d'un minéral s'étant formé avec la paragénèse primaire.

3.5.3.13. Les serpentines, le talc et le diaspore

La classification moderne des serpentines repose sur les travaux de Whittaker et Zussman (1956) qui définissent 3 espèces minérales dans le groupe des serpentines : la lizardite, la chrysotile et l'antigorite (voir Ledoux, 1979, pour une description des différents polytypes). L'identification se fait par diffraction des Rayons X. On étudie particulièrement trois secteurs d'angles ($18^\circ - 22^\circ$, $34^\circ - 38^\circ$ et $58^\circ - 62^\circ$, anticathode Cu). On enregistre le faisceau avec un pas de $0,02$ degré et un comptage de 30 secondes. Cet enregistrement est lissé. Les polytypes se reconnaissent généralement par diffraction de monocristaux, travail qui n'a pas été entrepris.

Nos résultats montrent que nos échantillons sont composés des phases minérales suivantes : (fig. 3.47)

1. Lizardite ex. 8139N, 8102
2. Lizardite + brucite ex. 8104
3. Lizardite + chrysolite ex. 8139V
4. Chrysotile non représenté à la fig. 3.47

Ces phases se rencontrent dans quatre types de texture

1. La texture pseudomorphique. Elle ne semble pas impliquer d'augmentation de volume mais semble-t-il des échanges de matières. L'altération de la forstérite en

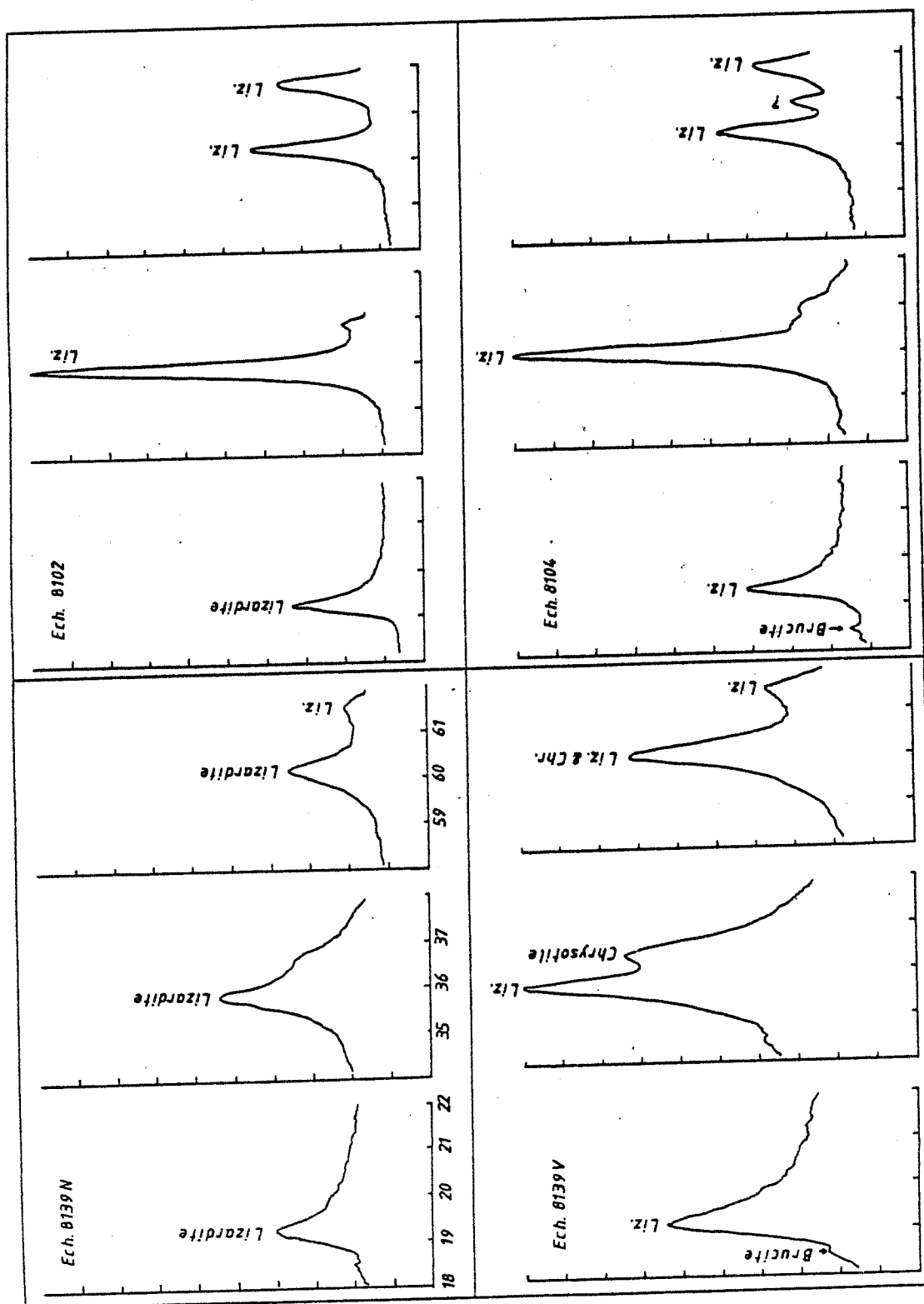


Fig. 3.47 Spectres illustrant la méthode d'identification des serpentines

lizardite consomme 32 H et fournit 12Mg et 2Si sur une base 72 O. Celle du diopside consomme 12Mg et 32 H pour produire 8 Si et 12 Ca. On observe parfois la réaction forstérite = lizardite + brucite. On consomme alors 42 H pour produire 6 Si et 9 Mg.

2. Texture de serpentisation massive des marbres. Les silicates (fo-dio-chu) se transforment en serpentine lizardite ainsi que la calcite. Celle-ci forme d'abord un hydrocarbonate finement cristallisé de type pyroaurite (?) $(Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O)$ (détermination optique).

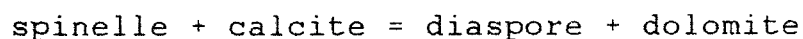
3. Serpentine dans une zonation métasomatique. On observe la zonation talc (\pm calcite : plutôt moins que plus) - lizardite (\pm calcite) - dolomite.

4. Une texture asbestiforme se présente sous la forme de veines de chrysotyle allant jusqu'à deux centimètres d'épaisseur dans la serpentine massive.

Ces textures des serpentines se rencontrent dans tous les types de marbres.

Le talc forme des veines monominérales dans les veines de silicates. Il est parfois présent en zonations avec la lizardite ainsi que nous l'avons décrit plus haut.

Le diaspore remplace le spinelle. Il subsiste parfois un coeur de spinelle. la réaction qui s'opère est



3.5.3.14. La scheelite

La scheelite se rencontre dans le coeur des veines à

silicates (fig. 3.34D). Elle est associée à la trémolite et la trémolite-pargasite qui altère le diopside. La forte tendance de ce minéral à former des cristaux idiomorphes ne nous a pas permis d'établir nettement ses relations vis-à-vis de ses proches voisins. Sa force de cristallisation est telle qu'on trouve rarement des inclusions.

La fluorescence dans les bleus indique une scheelite peu molybdique. Les paragénèses sont :

- 8361 Pargasite-scheelite
- 8368 Pargasite-scheelite-calcite
- 8383 Trémolite-calcite-scheelite
- 8362 Trémolite-scheelite
- 82244 Trémolite-calcite-scheelite

Elle constitue néanmoins un minéral rare dans ces roches.

3.6. LES MINERALISATIONS EN BORE, FLUOR ET FER

3.6.1. Les minéralisations en tant qu'altérations de la zonation primaire.

Nous avons décrit précédemment des zonations s'installant sur le marbre dolomitique et qui constituaient la "zonation primaire" de nos roches métasomatiques. D'autres minéraux formaient un ensemble d'altération de ces zones. Parmi ces altérations, une place spéciale est réservée aux minéraux de bore, fluor et fer. On observe en effet le développement d'espèces minérales peu courantes. Les minéraux suivants se rencontrent : ludwigite

(magnésioludwigite, titanoludwigite et alumoludwigite), fluoborite, karlite, szaibelyite, dolomite, fluorite, sellaïte, magnétite (Ti-Al-magnétite), chondrodite. Les minéraux de bore, fluor et fer se rencontrent soit associés, soit seuls. Ainsi, on peut avoir les paragenèses calcite - ludwigite, calcite - ludwigite - magnétite, calcite - fluoborite, calcite - fluoborite - magnétite, calcite - magnétite, .

L'altération est le plus souvent massive et le front est net (cas des veines à fluorite et sellaïte, à chondrodite, fluoborite ou à calcite-magnétite). Ces minéraux précipitent aussi le long de la séparation marbre dolomitique - associations métasomatiques. Ils ont, en cela, un comportement semblable à celui des minéralisations (oxydes et sulfures) classiquement décrits dans la littérature ("marbre line" voir Burt, 1972). Ils résultent de l'action d'un fluide riche en minéralisateurs (F, B, Cl) qui réagit avec le marbre dolomitique, milieu totalement opposé au point de vue conditions chimiques (pH, etc...).

On peut établir une séquence de formation de ces minéraux car ils ne sont pas tous contemporains. certains résultent du remaniement de la minéralisation en réponse au changement des conditions physico-chimiques. Ainsi on observe de la fluoborite remplaçant la ludwigite ou se formant directement à partir de brucite ou dolomite. De même, la szaibelyite est un produit d'altération de la ludwigite, fluoborite ou brucite.

Nous allons maintenant préciser la minéralogie et les associations minérales dans lesquelles on trouve chacun des minéraux.

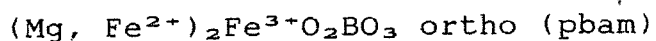
3.6.2. Minéralogie et paragenèses des borates

3.6.2.1. La ludwigite

Données minéralogiques.

Les oxyborates forment un groupe de 10 minéraux orthorhombiques et monocliniques dont la structure est en grande part déterminée par les cations qu'elle contient. On connaît ainsi :

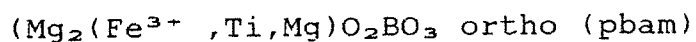
La série ludwigite-vonsénite



La série hulsite-paigeite



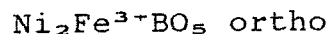
La série ludwigite-azoproïte



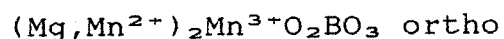
la warwickite



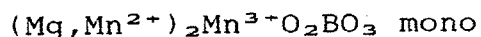
la bonnaccordite



la takeuchiite et l'orthopinakiolite



la pinakiolite



Si on excepte les oxyborates de Mn qui ont une occurrence bien particulière et unique (Langban, Suède) et l'oxyborate de nickel, nous avons affaire à 3 séries structurales :

La série ludwigite-vonsénite

LUDWIGITE $\text{Mg}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{BO}_3$ (= ludwigite: Tschermak, 1874; magnésiolutwigite: Butler et Schaller, 1917)

VONSENITE $\text{Fe}_2^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2\text{BO}_3$ (= breislakite, paigeite: Knopf et Schaller, 1908; Schaller, 1910; vonsenite: Eakle, 1920; vonsenite: Fréderico, 1957 et finalement Vlisidis et Schaller, 1974).

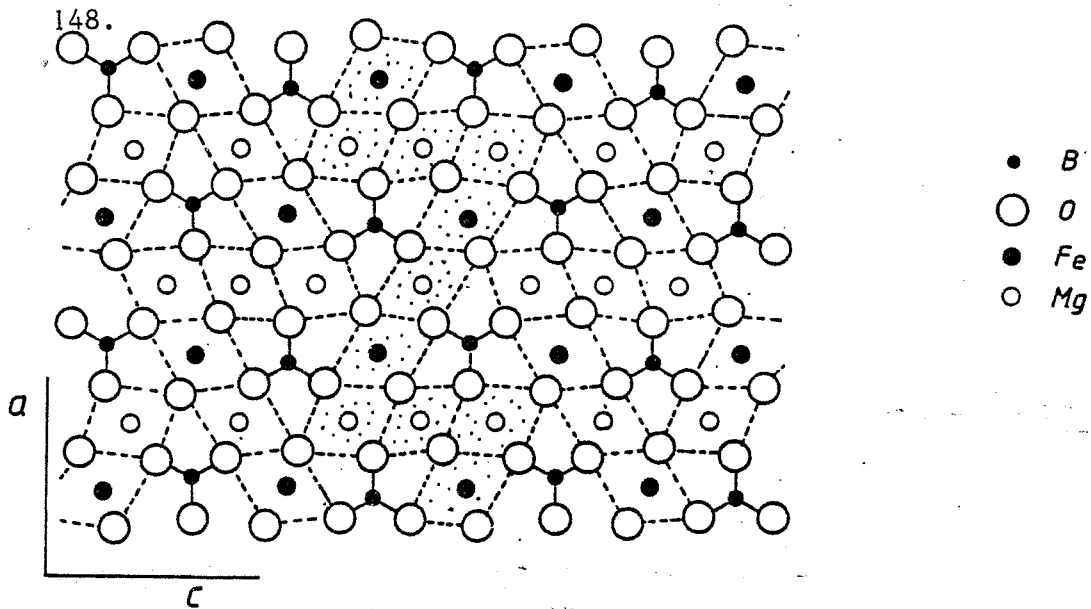


Fig. 3.48 Structure de la ludwigite (Takeuchi et al., 1950).

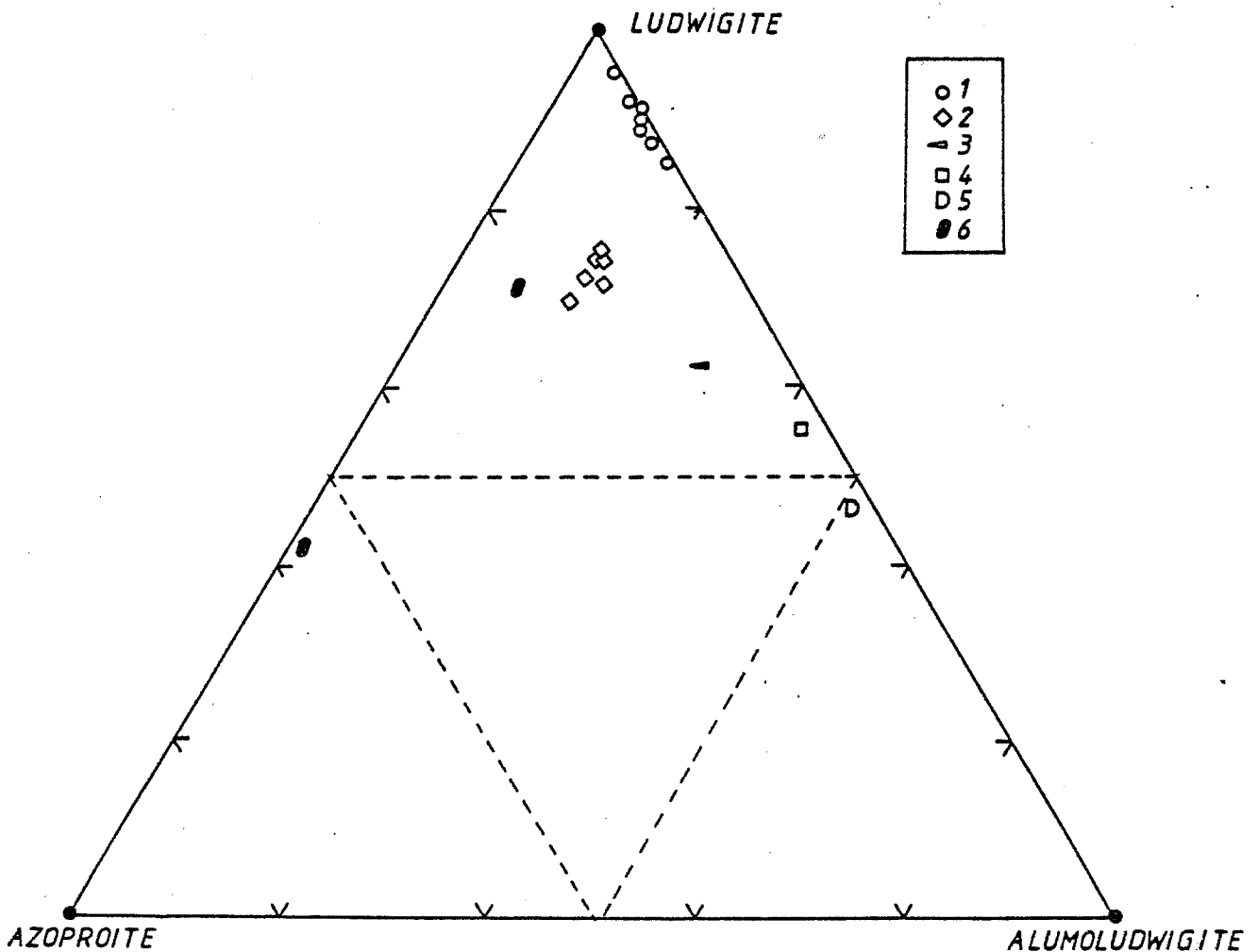


Fig. 3.49 Substitutions Fe-Ti-Al dans les ludwigites. (1): Costabonne, ludwigites magnésiennes; (2): Costabonne, ludwigites titanifères; (3): Kanishchev (1965); (4): Schaller et Vlisidis (1961); (5): Marakushev (1965); (6): Konev (1970)

Cette série est orthorhombique (Pbam). Sa structure fut étudiée par Takeuchi et al (1950), raffinée par Carvalho da Silva (1955) et Takeuchi (1956).

Les cations Mg et Fe occupent des sites hexacoordonnés (4M1, M4, 2M2 et M3) qui forment des chaînes en zig-zag perpendiculaires à c et des colonnes parallèles à c d'octaèdres partageant leur arêtes (fig. 3.48). Ce partage avec des distances M-M aussi courtes que 3.00 à 3.06 Å (\perp c) et 2.70 - 2.75 Å entre M3(Fe²⁺) et M4(Fe³⁺) amène des sauts d'électrons entre Fe²⁺ et Fe³⁺ voisins comme on l'observe dans les ilvaïtes. Les triangles B-O isolés lient ces chaînes. La distribution du Mg - Fe était supposée statistique mais Mokeyeva (1958) et Mokeyeva et Aleksandrov (1969) ont montré que Fe²⁺ occupe préférentiellement M3 tandis que Mg et Fe²⁺ occupent statistiquement (M1 et M2).

La synthèse des composés dans le système Fe₂O₃-B₂O₃-FeO fut réalisée par Andrieux et Weiss (1944) et Chevalier et Al (1948). Bertaut (Bertaut 1950, Bertaut et Al 1950), montra qu'il existait 2 séries structurales distinctes Pbam et Pnam, respectivement Fe₂O₃.B₂O₃.4M(1)O et Fe₂O₃.B₂O₃.2M(2)O où M(1)=Fe,Co,Ni,Cu et M(2)=Fe,Co,Ni,Mg. Si la première série s'identifie à celle de la ludwigite-vonsénite, la seconde est identique à celle de la warwickite.

La série de la warwickite

La warwickite (Mg,Fe)₃TiB₂O₈ a été reconnue dans 7 occurrences et a été, à l'origine, découverte à Warwick, Orange county, (USA) par Shermard (1832 - référence citée par Dana (1951)). La structure a été étudiée par Takeuchi et al. (1950). Dans le minéral étudié par Takeuchi et al. (ibidem), il y a 2 sites cationiques octaédriques M(1) et

M(2); M(1) est occupé par 0,62 Mg et 0.38 Ti et M(2) par 0.96 Mg et 0.04 Ti.

La structure consiste (fig. 3.48) en des bandes d'octaèdres partageant une arête de 4 octaèdres de large orientées parallèlement à {210}. Bertaut (voir plus haut) avait synthétisé un homologue structural $MgFeBO_4$ de la warwickite qu'il avait appelé ludwigite II. De même que $FeFeBO_4$ qui apparaît dans les travaux de synthèse, cette ludwigite II n'a pas encore été découverte dans les paragenèses naturelles.

La série hulsite-pageite

Décrite par Knopf et Schaller (1908), le matériel original provient de Brooks Mountain, Sewart Peninsula, Alaska. Une correction des analyses est publiée (Schaller, 1910) mais elle s'avéra également fausse. Les données radiocristallographiques (Clark, 1965) montrèrent que la hulsite était monoclinique et donc distincte d'une ludwigite stannifère. Elle contient toujours un peu d'étain. La structure (Konnert et al., 1969, 1976 et Yamnova et Al., 1975) confirma les données existantes et en fit une espèce minérale à part entière. La formule générale est

$(Mg, Fe^{2+})_2(Fe_{1-x}^{3+}Sn_{0.5x}Mg_{0.5x})BO_5$ où le Sn substitue le Fe.

La ludwigite a été reconnue pour la première fois à Costabonne par Guitard (1951). La ludwigite de Costabonne est opaque. Elle peut cependant devenir translucide en section inférieure à 20 μm . Elle est alors pléochroïque :

α = vert foncé

β = vert olive

γ = brun

Aleksandrov (1983) remarque que les variétés riches en Al sont bleues et brunes (alumoludwigite). Biaxe (+), $2V \approx 40^\circ$, très dispersive ($r < v$), la ludwigite se présente en cristaux aciculaires d'un noir brillant atteignant parfois 1 mm de longueur. Ils sont réglés parallèlement aux limites lithologiques ou forment des agrégats radiés. En lames minces, les cristaux sont hypidioblastiques. On n'observe pas les faces terminales du prisme. Les sections perpendiculaires à l'allongement du prisme montrent des faces (110). En lumière réfléchie, la couleur est grise. Le pléochroïsme est faible : gris rouge à gris bleu. Le pouvoir réflecteur est faible.

Les ludwigites de Costabonne ont des compositions assez banales (fig. 3.49). La substitution Fe^{2+} -Mg qui peut constituer une série complète (Aleksandrov, 1983) est de 5 % mol. vonsénite. Une autre substitution est celle du Fe^{3+} par de l'Al.

La plupart des ludwigites connues ont des teneurs en Al basses. On connaît néanmoins quelques ludwigites plus riches.

Schaller et Vlisidis (1961)	11 % (Al_2O_3)	Crestmore (USA)
Kanishchev (1965) (URSS)	7 %	Zabaïkale
Pertsev et Aleksandrov (1964)	11 %	Sibérie (URSS)
Marakushev (1965)	15 %	? (URSS)

Les ludwigites de Costabonne contiennent jusqu'à 3 % Al_2O_3 (11 % alumoludwigite) ce qui est plus élevé que la moyenne des ludwigites (Pertsev, 1971, p. 28).

Le titane est également un constituant majeur de

certaines ludwigites. Si la plupart ont une teneur ne dépassant pas 0.8 % TiO_2 , les ludwigites des lentilles métamorphiques riches en titane atteignent 6.64 % TiO_2 . Konev a décrit les ludwigites riches en titane. (Konev, 1974, 1978). Certains sont des titanoludwigites; il décrit également un minéral contenant plus de 50 % de $\text{Mg}_2(\text{Ti},\text{Mg})\text{O}_2\text{BO}_3$ qu'il nomme azoproïte. La structure est analogue à celle de la ludwigite mais il contient 15 % TiO_2 wt. Le Fe^{3+} , typique de la ludwigite, est substitué par le Ti et Mg selon un schéma d'isomorphisme hétérovalent : $2\text{Fe}^{3+}=\text{Mg}+\text{Ti}^{4+}$ à concurrence de 65 % mol.

Relations de phases.

Les paragénèses dans lesquelles on l'observe sont les suivantes:

a. Dans le marbre à brucite B1, elle transforme les brucites en plaquettes, croissant dans les plans (0001) selon les axes {1010} (structures en étoiles). En bordure des veines silicatées, cette réaction se fait parallèlement au contact. On rencontre également de nombreuses veines d'une dizaine de centimètres d'épaisseur dans le marbre à brucite massif. Ces ludwigites sont des magnésioludwigites sans TiO_2 et sont associées à de la calcite et de rares dolomites.

b. Dans les veines à calcite - forstérite - clinohumite, la ludwigite précipite soit lors de la transformation de la forstérite en clinohumite tardive soit en empruntant le Mg de la forstérite ou de la clinohumite primaire. Cette ludwigite est également pauvre en Fe^{2+} . La fig 3.50B montre ces veinules de ludwigite.

c. On rencontre de rares veines dans le marbre

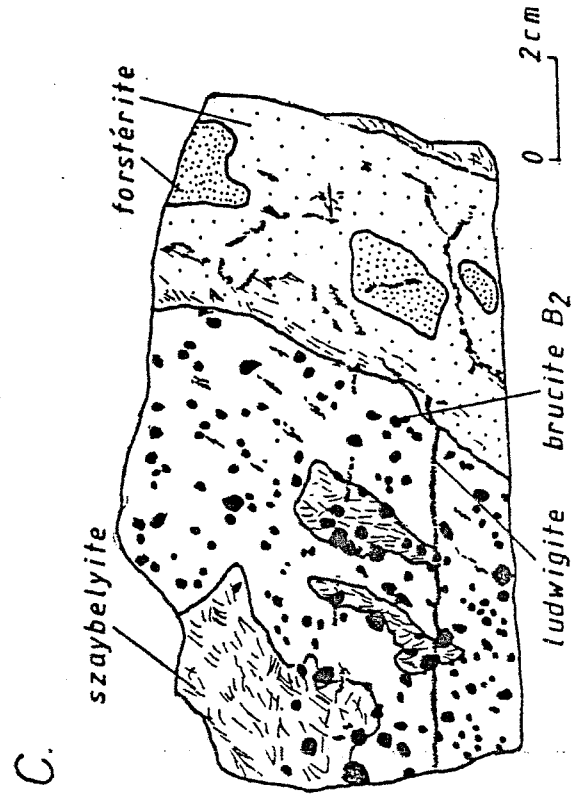
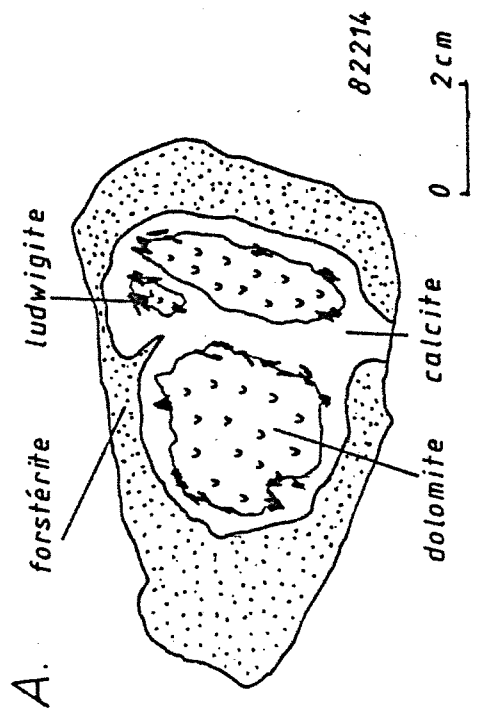
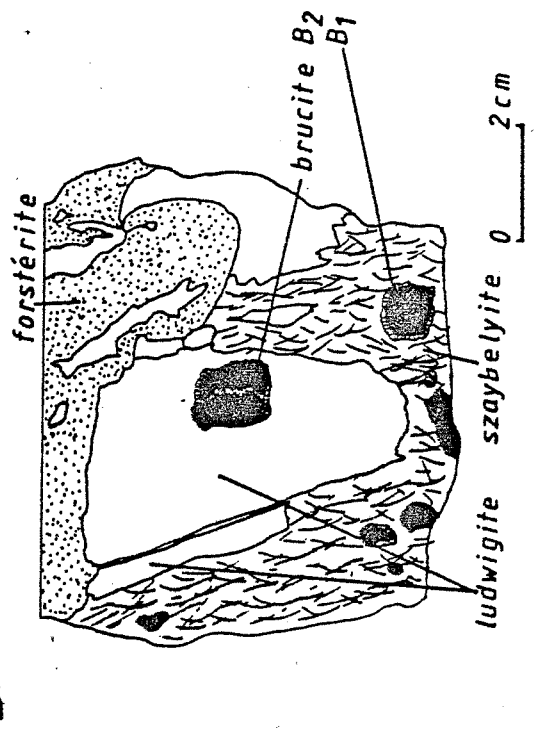
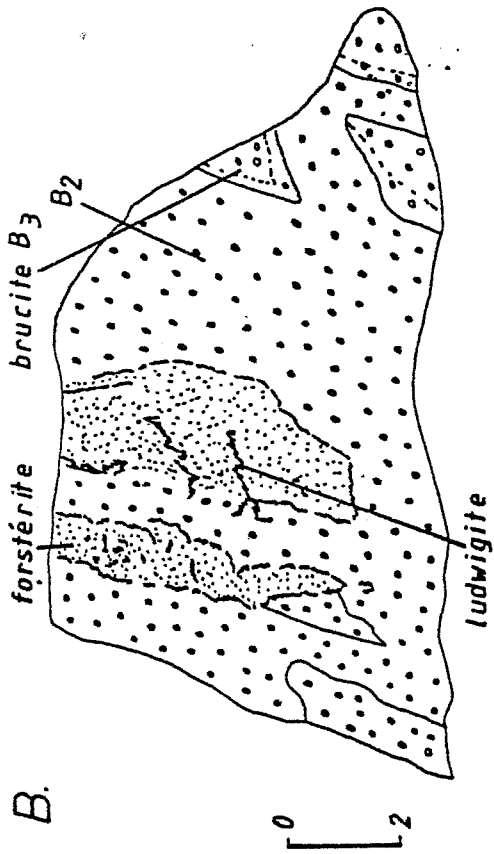


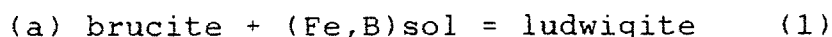
Fig. 3.50 Aspects de la roche à ludwigite

dolomitique dont la minéralogie est brucite + ludwigite + calcite (\pm magnétite). Localement cette association est brucite + magnétite + calcite ou magnétite + calcite; le dépôt de l'une ou l'autre de ces associations qui paraissent équivalentes est contrôlé par la phase fluide. Cette brucite en plaquette est tardive et n'est donc pas à identifier aux brucites B1, B2 ou B3.

d. La ludwigite apparaît dans les veines à silicates qui recoupent le marbre dolomitique. Elle se concentre à l'interface veine silicatée - marbre dolomitique sous forme de petits faisceaux de cristaux millimétriques (fig. 3.50A). L'analyse d'un spectre de RX d'un cristal montre un $Fe/Fe+Mg=0.30$.

e. Dans les lentilles riches en titane, il existe une association spéciale où une ludwigite titanifère (entre 4.88 et 6.64 % wt TiO_2 = 12 à 18 % azoproïte) et aluminifère (entre 2.66 et 3.11 % wt Al_2O_3 = 11 à 13 % alumoludwigite) altère une association primaire (forstérite - spinelle - pérovskite - Ti-Al-magnétite - calcite). La ludwigite semble se concentrer à nouveau à la limite lentille - marbre (ici brucitique). Par contre, dans le coeur de la lentille, on rencontre plutôt la Ti-Al-magnétite altérée. Les deux minéraux sont accompagnés de Ti-clinohumite (5 à 6 % wt TiO_2). Rappelons que beaucoup de lentilles voient une ségrégation s'opérer : au centre, il y a une zone riche en silicates (Mg/Ca est plus élevé que dans le marbre dolomitique) et la bordure des veines est riche en calcite. Ce fait fut déjà observé par B. Guy (1979).

L'ensemble des observations nous permet de proposer les réactions suivantes (qualitativement):



- (b) forstérite+(Fe,B,F)sol = clinohumite+ludwigite (2)
 forstérite + (Fe,B)sol = ludwigite (3)
- (c) dolomite+(Fe,B)sol = brucite+ludwigite+calcite (4)
 dolomite+(Fe)sol = magnétite+brucite+calcite (5)
 dolomite+(Fe)sol = magnétite+calcite+(Mg)sol (6)
- (d) dolomite + (Fe, B)sol = ludwigite + calcite (7)
- (e) forstérite + spinelle + pévovskite + (Fe, B, F)sol
 = Ti-Al-ludwigite + Ti-clinohumite + calcite (9)

3.6.2.2. La fluoborite

Données minéralogiques

La fluoborite, $Mg_3BO_3(F, OH)_3$ et la wightmanite $Mg_5(BO_3)O(OH)_5 \cdot 2H_2O$ constituent deux borates de magnésium fort dissemblablement répandus. Si la fluoborite est en quelque sorte ubiquiste dans les roches métasomatiques contenant des borates (plus de 70 gisements connus), la wightmanite n'a, à ce jour, été trouvée qu'à Crestmore (Californie, USA).

La fluoborite appartient à la grande famille des "3Å fiber axis wall paper structure" à laquelle appartiennent un grand nombre de composés. (Moore et Araki, 1974). Cristallographiquement, ces structures consistent en des colonnes infinies d'octaèdres se partageant des côtés latéralement, ces colonnes se lient entre elles pour former des murs, des paquets, des anneaux, des feuilles, etc... En plus, des groupes de triangles comme $(BO_3)^{3-}$, $(CO_3)^{2-}$, ... s'insèrent avec leur plan normal à l'axe de la colonne. La structure de la fluoborite (Takeuchi, 1950) est constituée d'anneaux de 6 octaèdres $MgO_3(OH, F)_3$ dans le plan (0001) (fig. 3.51) liés par des côtés O-OH pour former des tubes hexagonaux le long de l'axe C. Les tubes se lient entre eux

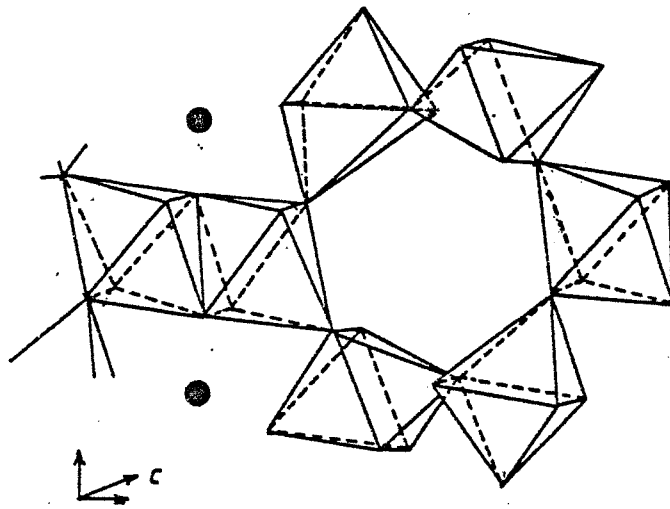


Fig. 3.51 Structure de la fluoborite selon Povarenykh (1966)

en partageant un côté 0-0 d'un octaèdre et forment entre eux des chenaux triangulaires dans lesquels des triangles BO_3 se trouvent parallèlement à (0001). Le groupe spatial est $P63/m$.

La wightmanite a été découverte par Murdoch (1962). Sa structure a été étudiée par Moore et Araki (1972, 1974). Elle peut être dérivée de la fluoborite en substituant à quatre paires d'octaèdres, quatre "paquets" d'octaèdres de deux octaèdres d'épaisseur et de largeur. Le groupe spatial est $I2/m$.

La fluoborite montre une substitution pratiquement complète entre $F/F+OH=0,25$ et $F/F+OH=1,0$ passant d'un pôle hydroxylé (hydroxyfluoborite) à un pôle fluoré (nocérite de Aleksandrov, 1982).

La fluoborite de Costabonne est incolore. Elle forme des cristaux nettement hexagonaux prismatiques, atteignant le centimètre en longueur. Les cristaux ne sont pas terminés par des faces. Ils se groupent en "queue de cheval" ou en étoile. Parfois, on observe des agrégats de cristaux fasciculés. Le clivage (0001) est bon. Le minéral est uniaxe (-), les indices sont faibles $w = 1.545 (5)$ $\epsilon = 1.520(5)$.

Ces caractéristiques, ainsi que les paramètres de mailles extraites d'un spectre de poudre ($a = 8.891(3)$ et $c = 3.108(3)$) (spectre au diffractomètre, étalonnage au moyen du SiO_2 , mesure de a sur 400 et de c sur 002) sont celles d'une fluoborite à approximativement 60 % de $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$ (Aleksandrov (1983) fournit des régressions basées sur les données de spectres RX). Cette valeur est confirmée par les analyses chimiques (tableau 16). Ces analyses montrent 18 % wt F ce qui correspond à 63 % de $\text{Mg}_3\text{BO}_3\text{F}_3$.

Nous remarquons en plus l'absence de substitution du Mg par le Fe et l'absence de chlore.

Relation de phases.

La fluoborite n'a jamais été rencontrée au contact de silicates. Elle est localisée dans le marbre en bordure des veines silicatées.

a. Elle se développe aux dépens de la ludwigite. Elle forme alors des pseudomorphes de cristaux de ludwigite, associée à de la magnétite semblable aux pseudomorphes de Szaibelyite (voir plus loin). De tels pseudomorphes sont abondantes dans l'affleurement de Fra Joan. Elle se présente en paquets de cristaux allongés parallèlement à la forme relique de la ludwigite. Une section perpendiculaire montre des formes hexagonales typiques.

b. Dans le marbre dolomitique, elle se développe aux dépens de la dolomite formant de beaux cristaux hexagonaux de un centimètre. Elle peut être accompagnée de magnétite.

c. Elle transforme parfois sélectivement la brucite en nodule. Elle a alors l'aspect de cristaux en "queues de cheval" associés à la magnétite, pyrite et pyrrhotine (rarement - éch Fl 05).

D'après l'ensemble des observations, il apparait que la fluoborite appartient à un système d'altération provoquant l'apparition de minéraux contenant du fluor. On observe le remplacement de la zonation primaire:

Fo + cc/Br + cc

par

cho + cc/Fb + cc + Mt

Le $X_F(\text{cho})=0.45$ à 0.50 , celui de la fluoborite $X_F(\text{Fb}) = 0.60$. Cette chondrodite secondaire ne se distingue pas, du point de vue de sa teneur en fluor, de la chondrodite primaire des veines vue au § 3.5.3.3.

Ces observations nous suggèrent les réactions

- a) Ludwigite + (F)sol = fluoborite + magnétite (1)
- b) Dolomite + (F, B)sol = fluoborite + calcite (2)
- Dolomite + (F, B, Fe)sol = fluoborite + calcite + magnétite (3)
- c) Brucite + (F, B)sol = fluoborite (4)
- Brucite + (F, B, Fe, S)sol = fluoborite + magnétite + sulfures (5)

3.6.2.3. La karlite

Données minéralogiques.

En 1981, Franz et al. décrivent un nouveau borate de Mg, la karlite associé à la ludwigite dans les Alpes du Zillertal en Autriche. Ce borate, de formule $\text{Mg}_7(\text{BO}_3)_3(\text{OH}, \text{Cl})_5$ se trouve dans un marbre à calcite - dolomite - Ti-clinohumite - chlorite. Le tableau ci-dessous rassemble les données concernant la karlite (Franz et al., 1981). Malgré plusieurs essais, il ne fut pas possible de prendre un cliché aux RX du matériel de Costabonne. Le bon accord des analyses chimiques et des données optiques nous amène à conclure à l'identité des minéraux.

Les spectre IR de la karlite de Franz et al. (1981) montrent une forte absorption à 1215 cm^{-1} . Cette bande correspond à la vibration de (BO_3) . La structure n'a pas

encore été étudiée mais ce minéral est peut-être à rapprocher de la shabynite, un minéral décrit récemment par Pertsev et al. (1980). La shabynite, $Mg_3(BO_3)(Cl,OH)_2(OH)_5 \cdot 4H_2O$, contient également des groupements (BO_3) et se trouve dans un skarn de Sibérie au sein d'une roche peu détaillée.

	Karlite Franz et al (1981)	Shabynite Pertsev et al (1980)
	aiguilles allongées selon c B(-)	B(-)
2V	24°	
α	1.589	1.543(2)
β	1.632	1.571(3)
γ	1.634	1.577(2)
γ - α	0.045	0.034
	X=c Y=b Z=a	X=c
cliv.	(001) parfait ortho $P2_12_12_1$	mono (?)
a	17.929 (5)	
b	17.600 (5)	
c	3.102(1)	
z	4	

Relations de phases.

La karlité de Costabonne se forme dans le marbre et dans les clivages de la brucite; elle semble contemporaine

de la ludwigite. Il s'agit d'un minéral, associé à la magnésioludwigite, qui forme des cristaux aciculaires allongés de moins d'un dixième de millimètre de long. Il se concentre dans les veines contenant de la ludwigite et de la brucite en plaquettes (B1) traversant le marbe à périclase hydraté. La minéralogie de ces veines est : calcite, brucite, ludwigite, szaibelyite, rare magnétite et le minéral identifié comme karlite.

3.6.2.4. La szaibelyite

Données minéralogiques

La szaibelyite est un borate hydraté de magnésium $Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$ très répandu qui fut décrit pour la première fois en Hongrie par Peters (1861). Ce minéral se trouve également associé aux dépôts évaporitiques (ascharite de Feit, 1891 in Dana 1951) et dans les serpentinites résultant de l'altération de roches ultrabasiques (cansellite de Ellsworth et Poitevin, 1921).

Une incertitude subsistait concernant l'identité de ces phases depuis que Winchell (1929) avait suggéré sur bases de données optiques que la cansellite et la szaibelyite pouvait être différentes. Schaller, quant à lui, identifiait les trois phases (Schaller, 1928, 1942).

La structure fut en partie résolue par Takeuchi (1957, 1958) et Braitsch (1960) qui proposèrent une maille orthorhombique. Par contre, Peng et al. (1963) décrivent une szaibelyite monoclinique ($P2_1/a$). La structure cristalline complète et l'explication de cette confusion fut apportée par Organova (1974) et Takeuchi et Kudoh (1975). La

structure consiste en des octaèdres Mg-O déformés partageant des arêtes pour former une chaîne, de deux octaèdres de largeur, parallèle à l'axe c. Il y a deux types de chaînes (A et B) qui partagent des sommets d'octaèdres pour former un feuillet parallèle à (100). Ces feuillets sont associés par des ions pyroborates $[B_2O_4(OH)]^{3-}$.

Takeuchi et Kudoh (1975) expliquent que l'existence de pseudoaxes 2_1 au sein de ces chaînes d'octaèdres génèrent des pseudoplans miroirs. Ces pseudo éléments de symétrie transforment les chaînes en elles-mêmes de façon presque parfaites. Seul un déplacement de 0.056 Å le long de l'axe c est nécessaire. On peut donc dériver une structure de groupe spatial $P2_12_12_1$. Cette structure orthorhombique peut être décrite comme une macle polysynthétique de la szaibelyite à l'échelle de la demi maille unité ou de deux mailles unités. On a donc plusieurs structures polytypiques possibles. L'étude complète des szaibelyite est souvent rendue impossible par l'aspect fibreux de ses cristaux. Takeuchi et Kudoh (1975) ont proposé les formes polytypiques de base suivantes

	a	b	c		
Mono	12.577	10.383	3.139	$\beta=95.88$	$P2_1/a$
Ortho	12.511	10.393	3.139		$P2_12_12_1$
Mono	25.022	10.393	3.139	$\beta=90.00$	$P2_1/a$

Les analyses chimiques de la szaibelyite de Costabonne mettent en évidence la faible substitution cationique. Le fer se substitue au magnésium à concurrence de 2 % du site. (1.06 % FeO wt) ce qui est peu comparé aux substitutions observées par Brovkin et al (1969), Pertsev (1971) allant jusqu'à 15 % du site. Un analogue ferreux de la szaibelyite a été synthétisé $Fe(B_2O_4OH)OH$ (Pertsev 1971).

Grigoriyev a signalé une substitution $B^{3+}-3H^+$ jusqu'à 12 % mol (Grigoriyev et al, 1966). Cette substitution, documentée par analyses chimiques et spectres de RX ne semble pas se produire dans la szaibelyite de Costabonne. Il existe également une solution solide complète entre un pôle manganeux (sussexite) et un pôle magnésien (szaibelyite). (Schaller, 1942, Takeuchi, 1957). La sussexite, isostructurale de la szaibelyite, a été trouvée dans des veines hydrothermales coupant la franklinite massive à Franklin, New Jersey, USA.

A Costabonne, la szaibelyite se présente en cristaux aciculaires centimétriques de couleur beige. Incolore en lame mince, la biréfringence est élevée (0.070) biaxe (-), $2V$ est petit ($\approx 25^\circ$).

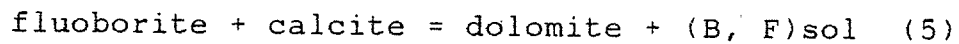
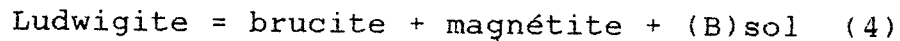
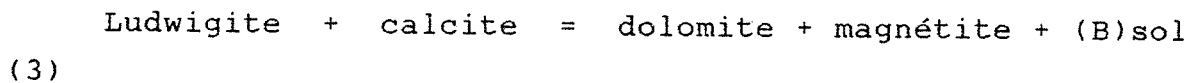
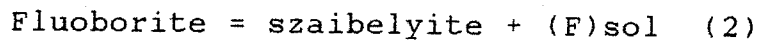
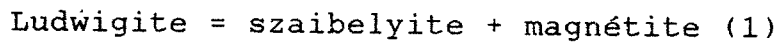
Relations de phases.

La szaibelyite est commune à Costabonne. Elle constitue le minéral d'altération majeur de tous les borates. Elle se présente sous la forme de cristaux aciculaires isolés ou en masses feutrées.

En altération de la ludwigite, la szaibelyite cristallise dans les formes fantômes de cristaux de ludwigite accompagnée de magnétite. Parfois, les roches contenant ces pseudomorphes de ludwigite ne contiennent plus de borates, l'association substituant celle-ci est brucite - magnétite. On assiste à une remobilisation du bore qui semble se concentrer en des masses de szaibelyite qu'on observe associées aux roches à gros nodules de brucite.

Cette altération en szaibelyite est un des épisodes les plus tardifs de l'histoire de la roche. Il est

cependant propre au marbre à brucite puisque la szaibelyite n'a pas été rencontrée dans marbre dolomitique (à l'inverse de la fluoborite). En conclusion des observations reportées ci-dessous, on observe donc les relations qualitatives :

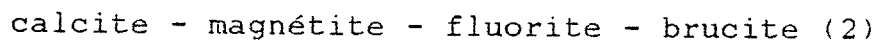
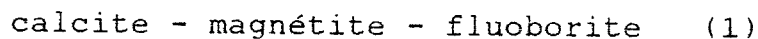


Nous pouvons faire un parallèle entre (1) et les réactions (3) et (4). (3) et (4) sont des réactions équivalentes à (1) pour des conditions différentes. Elles seront discutées dans le chapitre 7. Il en va de même pour (2) et (5).

3.6.3. Les minéraux contenant du fluor

On a déjà eu l'occasion, à plusieurs reprises, de décrire les altérations de silicates en minéraux du groupe des humites (clinohumite et chondrodite). Il y a, à Costabonne, de nombreuses altérations contenant des minéraux de fluor. Elles se développent sur le marbre à brucite ou sur le marbre dolomitique. Ces altérations sont de plusieurs types.

Le premier type manchonne les veines à silicates. Une association se trouve régulièrement entre le marbre et la zone à silicate. On y trouve



(2) est installé sur calcite + brucite ou dolomite (\pm calcite)(fig. 3.52c).

Le deuxième type se présente sous la forme de veines recoupant les veines silicatées. Le coeur de l'altération contient

Clinohumite + calcite (3)
Chondrodite + calcite (4)
Serpentine + calcite (5) .

Lorsque cette veine recoupe le marbre on trouve (1) ou (2) entre (3), (4) ou (5) et le marbre.

Un échantillon (8129) montre une zonation plus variée puisqu'on observe en allant du coeur de la veine vers le marbre (9) :

Fluorite + dolomite + magnétite (\pm fluoborite) (6)
Sellaïte + dolomite + magnétite (\pm fluoborite) (7)
Calcite + fluoborite (8)
Dolomite (\pm calcite)(9)

Dans la première association (6), la dolomite et la fluorite forment une texture d'intercroissance. Les cristaux équants (50 μm) croissent dendritiquement. La magnétite forme des cristaux globulaires trois à quatre fois plus grands que les plages de fluorite et calcite. La fluoborite, plus rare, forme des cristaux tabulaires et allongés de 100 μm .

La deuxième association (7) voit coexister des plages de dolomite de 100 μm à 150 μm et des cristaux de sellaïte tentaculaires. La magnétite est présente sous forme de cristaux globuleux de 100 μm . La sellaïte MgF_2 , montre une

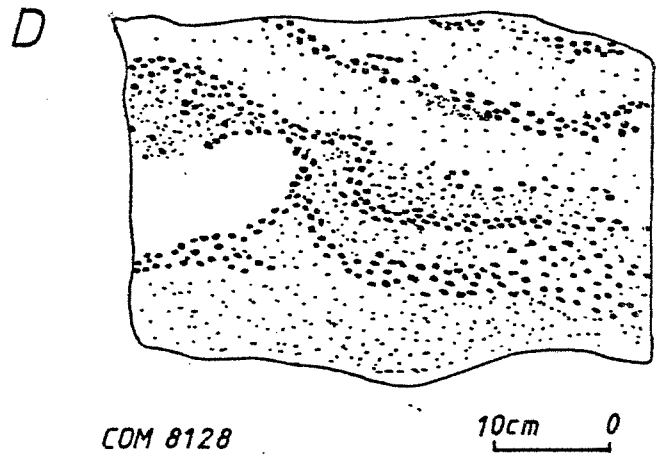
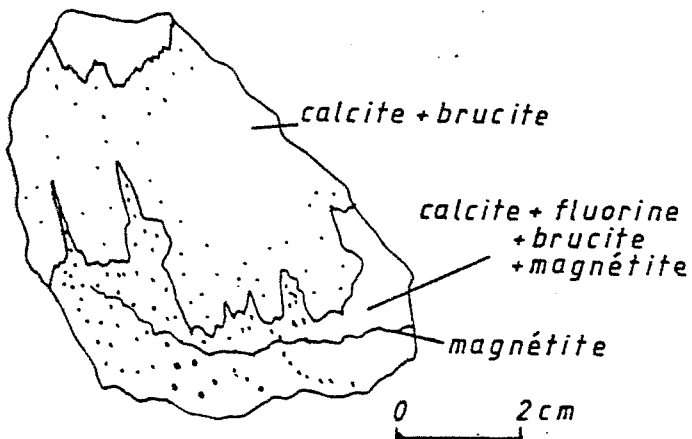
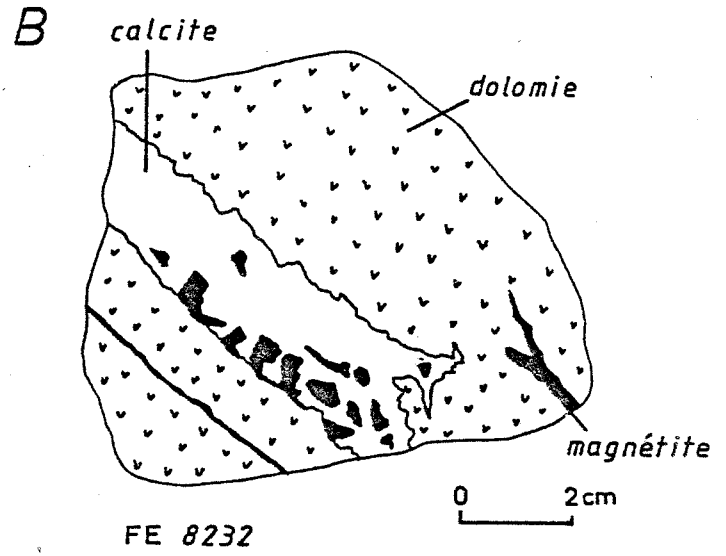
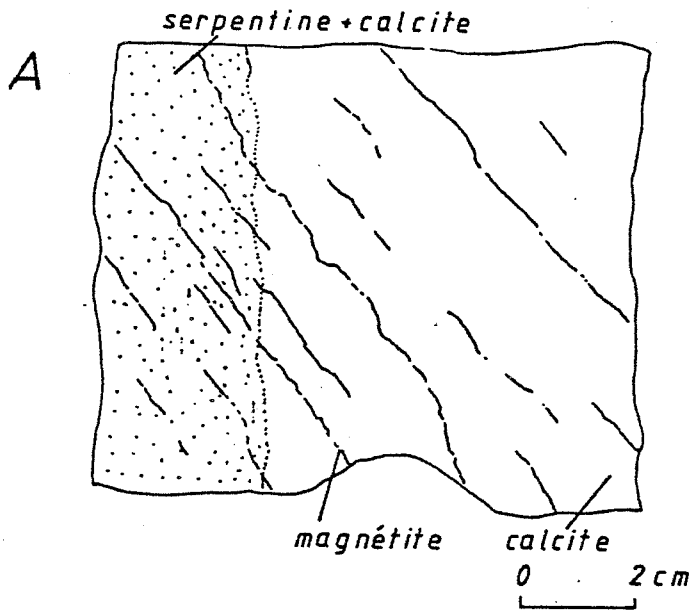


Fig. 3.52 Aspects du marbre à magnétite

tendance à former des cristaux prismatiques. Le minéral, en lame mince est jaunâtre à incolore, d'indice bas (Winchell renseigne 1.3897, $n_c = 1.3780$). La biréfringence de ce minéral uniaxe (+) monte dans les gris jaune du premier ordre (0.012). Le minéral est quadratique (Winchell). Les plages ont une fine striation dans deux directions orthogonales, pas de clivages distincts (Winchell renseigne (100) et (110) parfaits). Remarquons qu'il existe un composé $Mg(OH)F$ qui a été synthétisé par Crane et Ehlers (1969) et Duffy et Greenwood (1979) mais n'a pas été reconnu dans la nature. Il est biaxe (-). Sa biréfringence est de 0.008 et ses indices varient entre 1.465(1) et 1.473 (1), $2V=60^\circ$.

La troisième zone (8) contient de la calcite et de la fluoborite et la quatrième (9) constitue le marbre dolomitique.

3.6.4. La magnétite.

La magnétite a des compositions proches du pôle magnétite (fig. 3.30, figurés 4 et 7). Les paragénèses auxquelles elle participe ont été citées dans ce § 3.6. La figure 3.52 illustre quelques aspects parmi les plus rencontrés. Elle est parfois disséminée (fig. 3.52C) ou au contraire rassemblée en veines (fig. 3.52A et B). La magnétite est parfois très abondante (fig. 3.52D). Ce caractère peut être à ce point exprimé qu'on parle sur le terrain de "marbre à magnétite" (appellation impropre).

3.7 Chronologie des paragénèses minérales.

L'observation des relations entre minéraux alliée à des

	φ_1		φ_2	φ_3		φ_4	
RESUME DE LA SUCCESSION DES PARAGENESES	Phase de décarbonation en périclase et calcite	Phase de décarbonation en brucite et calcite	Venue de bore	Altération du périclase en B3	Phyllosilicates	Formation de B2	Serpentinisation
Périclase Brucite B1 B2 B3 Calcite Dolomite Forstérite Clinohumite Chondrodite Spinnelle Taaffeite Bromellite Pérovskite Magnétite Geikiélite-pyrophanite Ti-Al-magnétite Ludwigite Karlite Fluoborite Fluorine Sellaïte Szaibelyite Clintonite Serpentine Chlorite Phlogopite							

Fig. 3.53 Successions des paragenèses minérales

relations de terrain nous permet de donner la chronologie suivante des successions minérales (fig. 3.53). Nous observons

Phase 1 : L'association des veines dites "primaires". Ces veines métasomatiques s'installent sur le marbre dolomitique. Elles ont été décrites en 3.3., 3.4., 3.5. Nous avons pu mettre en évidence une transformation de la dolomite en périclase et en brucite (B1). Nous ne savons pas si ces transformations sont simultanées ou si elles se succèdent.

Phase 2 : Formation de la ludwigite et la clinohumite secondaire. L'étape de formation de ces minéraux semble longue car on observe plusieurs réseaux de veines se reprenant. Une partie de la fluoborite est contemporaine de la phase 1. Cette phase peut être repérée par rapport aux différentes brucites : la ludwigite se forme (parfois) sur la brucite B1 et lorsque un cristal de ludwigite est englobé dans un "onion skin" de brucite B2, il est morcelé et corrodé.

Phase 3 : La fluoborite et la magnétite sont antérieures à la formation de B2 car on observe des cristaux de magnétite englobant un fragment "blindé" de B1 au sein de nodules de B2.

Phase 4 : La szaibelyite se forme durant la phase de transformation B1 ->B3.

Dans le marbre dolomitique, les phases peuvent être classées par rapport aux phyllosilicates. La clintonite est une des transformation les plus précoces des associations primaires. La trémolite, la trémolite-pargasite et la phlogopite se forment postérieurement altérant par endroits

la clintonite et la clinohumite secondaire. La scheelite semble contemporaine.

La chlorite suit et précède les serpentines - talc - diaspore ainsi que l'altération à magnétite - fluorite (= sellaïte).

CHAPITRE 4

GEOCHIMIE DES ROCHES
CARBONATEES

4.1. CHIMISME DE LA ROCHE SUPPORT DE LA TRANSFORMATION

4.1.1. Les marbres magnésiens de la série de Canaveilles

Les marbres dolomitiques de la série de Canaveilles présentent de nombreux caractères de dolomitisation tardive et non précoce (ils ne sont donc pas issus d'une "early diagenetic dolomitisation" ou "pene- contemporaneous dolomitisation").

En général, de nombreuses roches carbonatées contiennent du carbonate de magnésium en addition à la calcite et l'aragonite. Les analyses montrent une gradation continue en composition d'un pôle pur en carbonate de calcium à un pôle contenant plus de 50 % de carbonate de magnésium (Greensmith 1978). Dans les roches sédimentaires, la magnésite est rare en tant que minéral indépendant. Dans les roches à proportions égales de magnésium et calcium, la dolomite est le minéral le plus important. Dans les roches à plus faible teneur, spécialement celles à moins de 8 %, le $MgCO_3$ entre en solution solide dans la calcite ou peut être présent sous forme de cristaux isolés de dolomite.

De nombreuses roches dolomitiques (si pas toutes) sont à l'origine des calcaires qui ont acquis leur composition actuelle par un processus de dolomitisation précoce ou tardif (Reading, 1978).

Les niveaux carbonatés de la série de Canaveilles sont les roches hôtes de nombreux phénomènes de transformations hydrothermales. Que ce soit la sidérite de Batère (P. Chevalier, 1975), la sidérite en bordure septentrionale du massif du Canigou (Huard, 1972) ou la magnésite et le talc en bordure du massif du Roc de France (Fontailles et al.,

1973 et Guitard, 1973), ces altérations sont réputées tardives et résultent d'une métasomatose locale par des solutions hydrothermales liées aux granites tardi-hercyniens (Guitard, 1954 et Chevalier, 1975).

A Costabonne, les marbres calcaires et dolomitiques présentent des faciès se raccordant à deux types. Ils se présentent parfois en bancs métriques lités montrant un rubannement dû à des lits centimétriques grésopélitiques. Un deuxième type est constitué de dolomies massives ne présentant pas de stratifications.

Le grain des marbres varie du dixième de millimètre à quelques millimètres. On observe fréquemment des silicifications. Elles ont la forme de veines de quartz recoupant le marbre ou de précipitations ponctuelles ("étoiles" de silice). La dolomitisation des marbres de la série de Canaveilles a un caractère régional et n'est donc pas reliée directement aux skarns de Costabonne. Elle ne comporte pas d'évidence d'une origine superficielle et pénécontemporaine, mais plutôt d'une origine diagénétique tardive d'enfouissement. On observe en effet, fréquemment la transformation du marbre calcaire en marbre dolomitique procédant le long des fractures de ce premier. Nous avons également observé des dolomitisations se développant le long de plans stylolithiques. La dolomitisation s'opère donc sur un sédiment induré et subissant déjà les effets d'une pression d'enfouissement.

Le grain des marbres est remarquable dans son homogénéité: on observe toujours une même gamme de granulométrie pour les deux types de marbres associés et elle semble en relation avec le degré de métamorphisme: les marbres dolomitiques à trémolite ont les granulométries les moins élevées.

Le marbre dolomitique est donc une lithologie acquise précocement dans une séquence d'évènements totalement indépendants de l'histoire des phénomènes métasomatiques considérés ici.

Signalons qu'il existe des carbonates (ankéritiques et sidéritiques), en veines et filons recoupant les roches carbonatées. Nous les citons pour mémoire car ils sont peu abondants, sans connection avec nos roches et donc, à nos yeux, peu importants.

4.1.2. Caractérisation du marbre dolomitique

4.1.2.1. Les éléments majeurs (annexe 3)

Les marbres dosés sont :

a. des marbres calcitiques des lentilles (niveau 2280 m au gisement, voir carte ci-jointe)

b. des marbres dolomitiques (marbres à "patine rousse" de Guitard et Laffitte, 1960)

c. des marbres impurs métamorphiques de la séquence sédimentaire. 7908 contient de la trémolite (cc - do - tr - qz) et PY3, PY4C et PY5L sont des marbres provenant de la coupe de Py (cc - do - fo - chu - sp - chl).

Nous pouvons distinguer trois types d'éléments majeurs dosés :

a. CaO et MgO proviennent (en presque totalité) de la fraction carbonatée. Les analyses se répartissent en deux pôles. Un pôle riche en dolomite (max. 10 % calcite) et un pôle riche en calcite (max. 10 % dolomite). Notre échantillonnage n'étant pas aléatoire et se limitant à 32 marbres nous ne tirerons pas de conclusions.

Reportées sur un diagramme [CaO-MgO] (fig. 4.1), les

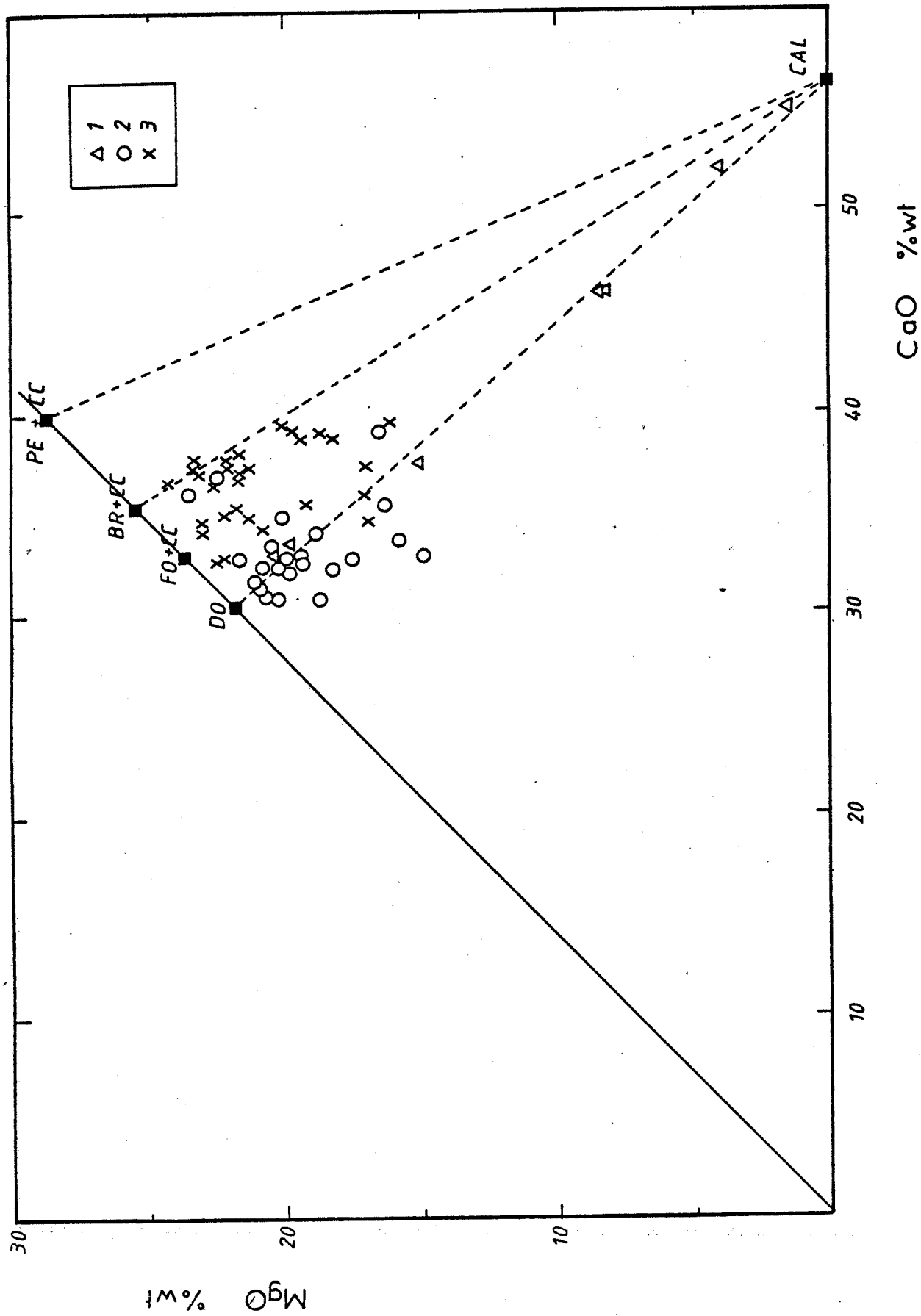


Fig. 4.1 Comparaison de la position des analyses de marbres dolomitiques à calcitiques impurs (1) de la série métamorphique, des marbres dolomitiques (2) et des marbres à brucite (3).

analyses se placent sur une droite de mélange calcite-dolomite. L'écart à la droite théorique n'est pas dû à une dilution par des silicates mais plutôt à une erreur de dosage élevée pour le magnésium. Fe_2O_3 et MnO sont en grande partie contrôlés par la fraction des insolubles (Dunoyer de Segonzac, 1969). Ronov et Ermisktina (1959) ont étudié la teneur en manganèse et fer des sédiments carbonatés de la plate-forme russe et obtiennent une valeur moyenne de 75 pour le rapport $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$. Leake et al. (1975) lors de leur étude des marbres dolomitiques du dalradien du Connemara ont obtenu 29. Une valeur de cette gamme pourrait être caractéristique d'un dépôt en eau peu profonde (Ronov et Ermisktina, 1959). Veizer (1978) a montré que la concentration de Fe^{2+} et Mn^{2+} augmente avec l'âge. La raison est inconnue. Nos analyses nous permettent de calculer un rapport situé entre 1 et 23. Des valeurs si basses pourraient signifier un apport de Mn par une source exhalative dont les tuffs variés et le volcanisme basique seraient une manifestation.

b. SiO_2 et Al_2O_3 sont contrôlés par les impuretés (sables, argiles, ...) leur valeur est très faible.

c. Na_2O et K_2O également en faibles teneurs sont suspects car ils peuvent être facilement emportés lors du métamorphisme et ne peuvent donc servir de références.

4.1.2.2. Les éléments en trace

La compréhension de la teneur en éléments en trace des marbres peut se faire selon deux approches différents. On peut comparer à des moyennes d'analyses portant sur le plus grand nombre de dosages ou comparer à des expériences de synthèse. Ce dernier cas concerne les éléments en trace divalents dont l'incorporation dans les carbonates peut être

exprimée sous la forme d'un coefficient de distribution. En utilisant ces coefficients de distribution (Veizer 1983) on peut calculer des concentrations d'équilibre d'éléments en trace dans les carbonates en équilibre avec de l'eau de mer. Dans le cas d'une dolomite, on obtient les valeurs suivantes comparées à nos teneurs (table 4.1):

ppm	(1)Veizer (1983)	(2)nos analyses	(3)Veizer (1983)	(4)Veizer (1983)
Sr	500	64-102	610	300
Na	200	4.6-504	400	9600
Zn	30- 100	4-28	20	95
Fe	4-40	3000-6000	3800	47200
Cu	100 - 400	2-3	4	45
Mn	1 - 10	1340-1810	1100	850
Ba	0.1 - 1	1-6	10	580

Table 4.1

(1) Concentration approximative d'une dolomite en équilibre avec une eau de mer "moyenne"

(2) Nos analyses de dolomies (marbres dolomitiques 82127 - 82129 - 82240 - 802 dol - I29, tableau d'analyse 3.6 à l'annexe 3)

(3) Compositions moyennes de carbonates (Si = 2,4 % wt et Al = 0,42 % wt)

(4) Compositions moyennes de shales (Si = 7,3 % wt, SiO₂ = 15,6 % wt, Al = 8,0 % wt Al₂O₃ = 29,9 % wt)

Le sodium et le strontium sont considérés comme des éléments en trace privilégiés lorsqu'on analyse des carbonates (Veizer 1983). En effet, les analyses montrent la préférence du Sr pour les carbonates. Cette teneur

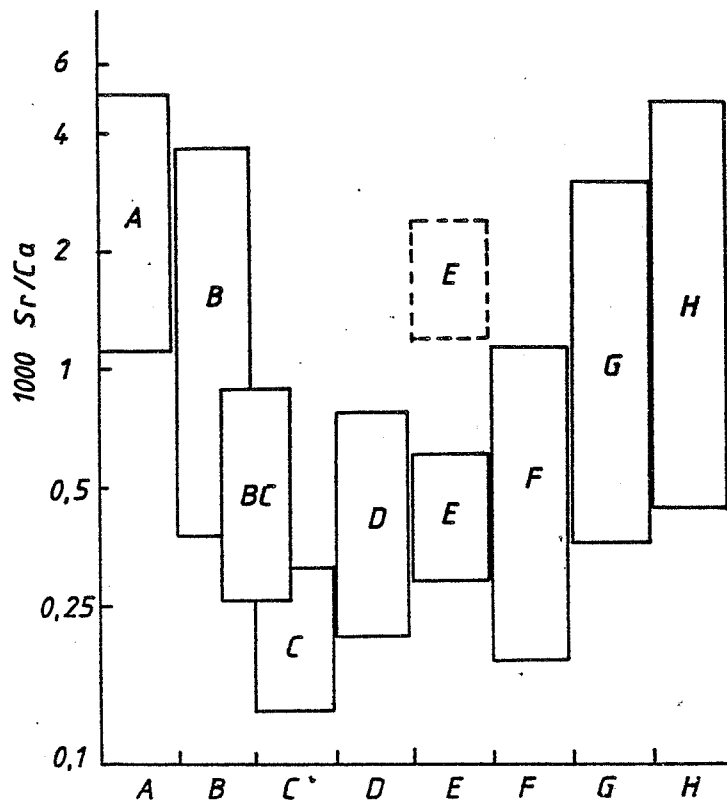


Fig. 4.2 Variation de 1000 Sr/Ca en fonction du faciès de dépôt. (A): Carbonates en séquences hypersalines; (B): dolomies diagénétiques précoces; (BC) dolomies diagénétiques; (C) : dolomies diagénétiques tardives; (D): calcaires récifaux et récifaux détritiques; (E): calcaires littoraux à néritiques organodétritiques; (F): calcaires de dépôt peu profond à intermédiaire; (G) calcaires de dépôt intermédiaire à profond; (H): calcaire à tendance

semble pouvoir être reliée au facies de dépôt (fig. 4.2, selon Veizer, 1983). Une valeur de 1000 Sr/Ca entre 0.25 et 0.35 est caractéristique de nos marbres dolomitiques et pourrait correspondre à des dolomies diagénétiques tardives. Les descriptions d'affleurements nous semblent néanmoins, sur ce point, plus déterminantes.

Le Na est un des éléments en trace principaux possible dans les carbonates. La variabilité de nos dosages nous permet de suspecter une incohérence : cet alcalin a probablement subi un lessivage dans plusieurs échantillons.

La teneur en Zn, Fe, Cu, Mn, Ba pourrait être contrôlée par la fraction argileuse. Par contre, le manganèse est anormalement haut. Ce problème a été commenté au paragraphe [4.1.2.1.].

4.2. LE "MARBRE A BRUCITE"

4.2.1. Géochimie des majeurs

Lors du processus de décarbonatation, les rapports [CaO:MgO] ne varient pas mais les valeurs absolues des teneurs en oxyde augmentent et le point figuratif se déplace le long de la droite de rapport CaO/MgO constant. Le point représentant les valeurs de [CaO:MgO] d'un marbre à périclase et d'un marbre à brucite provenant de la décarbonatation d'un marbre dolomitique pur (100 % dolomite) sont représentés sur la figure 4.1.

La transformation marbre à périclase -> marbre à brucite étant pratiquement complète, nos analyses devraient se placer sur la droite de mélange calcite + brucite - calcite pour différents marbres dolomitiques (dolomite - calcite) de départ. On observe effectivement une population de mélanges calcite - brucite semblable aux mélanges

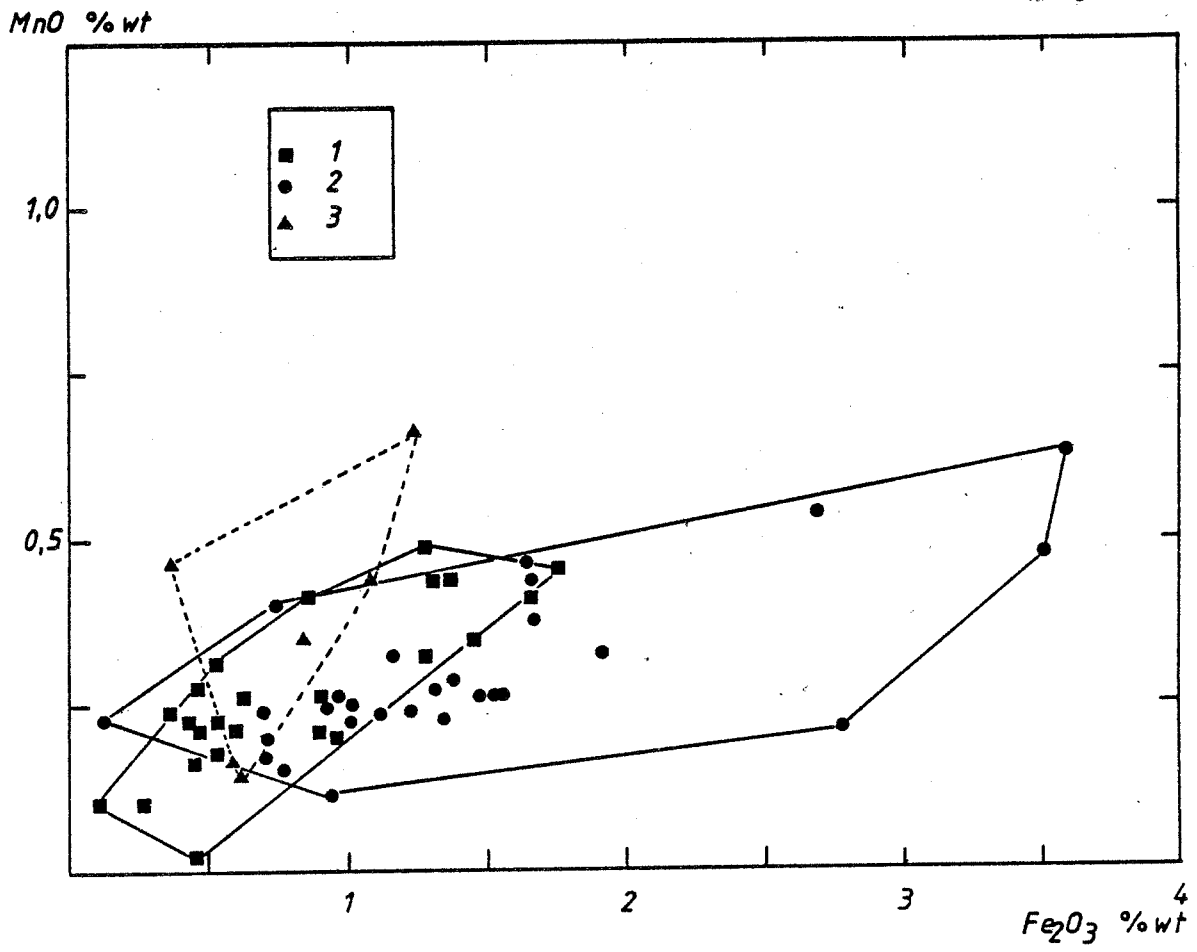


Fig. 4.3 Rapport Fe₂O₃: MnO des marbres dolomitiques (1), des marbres à brucite (2) et des marbres impurs (3).

dolomite - calcite de départ mais dilués par d'autre(s) phase(s) qu'on peut observer au microscope (dolomite tardive de recarbonatation, calcite-forstérite, calcite-clinohumite, ...). On ne peut donc pas suspecter une mobilité de Mg ou Ca au cours de la décarbonatation génératrice du périclase et de la brucite.

Le rapport $[\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MnO}]$, de même que les valeurs absolues (fig. 4.3), n'est pas essentiellement le même dans les marbres dolomitiques de départ et les "marbres à brucite". Le rapport est très bas (≈ 4) comme nous l'avons déjà remarqué.

4.2.2. Les éléments en trace

Les dosages repris en annexe 3, tableau 3.6, sont tous situés dans le même ordre de grandeur que les teneurs des marbres dolomitiques. La transformation (décarbonatation) s'opère sans variation significative d'autres constituants que CO_2 et H_2O . Seuls Na et K varient d'un facteur supérieur à 10. Mais nous ne possédons qu'une analyse (8068) ce qui réduit la représentativité.

4.2.3. Essai de bilan chimique

En résumé, le marbre à brucite ne montre pas de variations décisives d'éléments si ce n'est H_2O et CO_2 ainsi que Na et K. Un essai de bilan chimique est figuré à la table 4.9.

4.3. LES VEINES METASOMATIQUES ET LES LENTILLES RICHES EN TITANE

✓ Nous allons étudier le chimisme des veines

métasomatiques et des lentilles riches en titane décrites au chapitre 3. Rappelons que si le caractère métasomatique des veines ne semble pas devoir être mis en doute, il existe de nombreuses veines, dans le "marbre à brucite", qui ont subi une déformation. Ces veines n'exhibent que peu de caractères communs aux "dolomies veinées" (B. Guy, 1979). Nous allons donc tenter au travers des analyses chimiques de dégager quelques hypothèses quant à leur origine.

4.3.1. Les différents problèmes

Il existe dans la base de la série de Canaveilles et dans le sommet de la série des gneiss du socle, des niveaux de "schistes verts" ou amphibolites qui proviennent du métamorphisme de roches basiques. Fonteilles (1976) identifie dans la série de Canaveilles (ou du moins son équivalent) du massif de l'Agly de minces intercalations concordantes dans la série lithostratigraphique du socle ou à la limite socle - couverture à du matériel éruptif essentiellement volcanique antécambrien. Il met en évidence une série tholéitique (lignée α) qui se caractérise par des valeurs élevées de TiO_2 . Guitard (1970) décrit des intercalations de "schistes verts" ou d'amphibolites correspondant à des tufs ou à des roches basiques dans la série de Canaveilles du massif du Canigou.

D'autre part, nos marbres contiennent des passées d'impuretés d'argileuses ou siliceuses. Ces passées sont en général localisées à la limite lithologique micaschiste - marbre. Néanmoins, on peut penser que les veines métasomatiques déformées du "marbre à brucite" s'y rattachent. Nous avons donc tenté de trouver des arguments géochimiques pour affirmer l'une ou l'autre hypothèse.

Nous étudions :

a) des lentilles riches en titane à (calcite + forstérite + Ti-clinohumite + Ti-Al-magnétite + Ti-ludwigite

+ pérovskite (\pm baddeleyite) + spinelle + chlorite) dont l'association primaire était (calcite + forstérite + spinelle + pérovskite (+ baddeleyite) + Ti-Al-magnétite). On a montré la postériorité de la Ti-ludwigite et de la chlorite.

b.) des veines métasomatiques à (calcite \pm forstérite \pm clinohumite \pm spinelle)

c.) des lentilles ressemblant à b.) mais dont l'alumine est héritée de lits argileux. Les échantillons 8311 et 8388 sont les seuls exemples bien caractérisés.

4.3.2. La corrélation alumine - titane

Il semble qu'une bonne corrélation existe entre l'alumine et le TiO_2 dans les shales purs (Goldschmidt, 1954 Toulhoat, 1982). Cette corrélation s'explique par une incorporation en substitution du TiO_2 dans l'argile. Ce rapport de substitution peut varier en fonction du type d'argile. D'après Deer et Al. (1962), les valeurs suivantes sont possibles :

	TiO_2	Al_2O_3	Al_2O_3/TiO_2 max (% wt)
Kaolinite	0.01-0.86	38.07-39.61	46.51
Illite	0.01-0.81	25.01-36.31	44.83
Montmorillonite	0.01-0.48	15.96-24.41	50.85

Dans nos sédiments, l'argile présente devait être une illite ou un minéral argileux interstratifié de type Corrensite (chlorite - montmorillonite issue de la dégradation d'illite par fixation du magnésium) si le milieu était confiné (Millot, 1962; Dunoyer de Segonzac, 1969). En

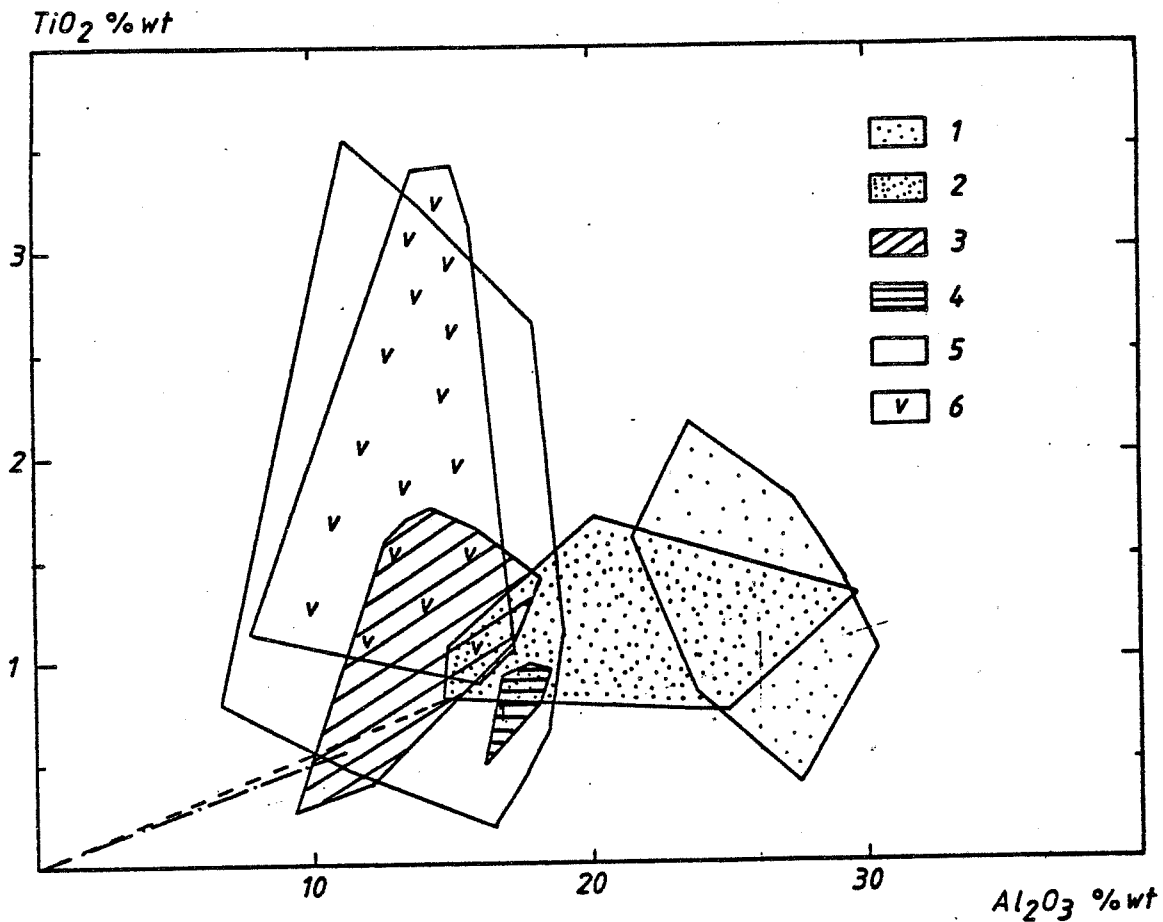


Fig. 4.4 Diagramme Al_2O_3 : TiO_2 de différents sédiments pélitiques et roches ignées: (1): pélites et semi-pélites dalradiennes du Connemara (Irlande) (Leake 1957, 18 analyses); (2): micaschistes de la mésozone du Canigou (Guitard 1970, 30 analyses); (3): amphibolites de Guitard (1970, 12 analyses); (4): tholéites océaniques (10 analyses); (5) tholéites continentales de Carmichael et al. (1972, 45 analyses); (6) tholéites de Fonteilles, lignée α (1976, 25 analyses).

aucun cas, nous n'obtenons le rapport de $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 25$ de la droite de Goldschmidt sur base des analyses minéralogiques de Deer et Al. (1962).

Si nous reportons sur un diagramme $[\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2]$ les analyses (fig. 4.4) de pélites de Guitard (1970) concernant les micaschistes de la mésozone du Canigou (30 analyses) et les analyses de Leake (1957) concernant des pelites et semi-pelites dalradiennes du Connemara (Irlande) nous obtenons deux champs de référence néanmoins approximatifs. Ces champs sont comparés aux analyses de basaltes tholéitiques (Carmichael et al., 1972, aux amphibolites de Guitard (1970) et à la lignée α de Fonteilles (1976). Les valeurs des basaltes tholéitiques se centrent entre 15 et 20 % wt Al_2O_3 et 0,5 - 3,5 % wt TiO_2 , la tendance est verticale. Les shales s'alignent sur une droite de régression aux valeurs supérieures à la droite de Goldschmidt. Faut-il y voir une influence de la fraction sableuse ? et sous quelle forme ?

Nos analyses se groupent en trois tendances (fig. 4.5)

a. Les lentilles riches en titane pourraient suivre le comportement des micaschistes (mais avec des valeurs de TiO_2 systématiquement plus hautes) s'il n'y avait 8095 qui a un comportement totalement différent. En fait, on peut aligner 4 échantillons sur cinq selon une droite à origine nulle. Ils peuvent alors résulter d'une dilution de roches ayant des affinités avec les basaltes tholéitiques riches en Ti (basaltes continentaux). Remarquons que le champ des amphibolites de Guitard est parfaitement adéquat (excepté pour 8095 I).

b. 8311 et 8388 sont parfaitement alignés sur la droite moyenne des métashales de Guitard (1970) et Van Marcke (1983). Ces échantillons sont des veines presque entièrement

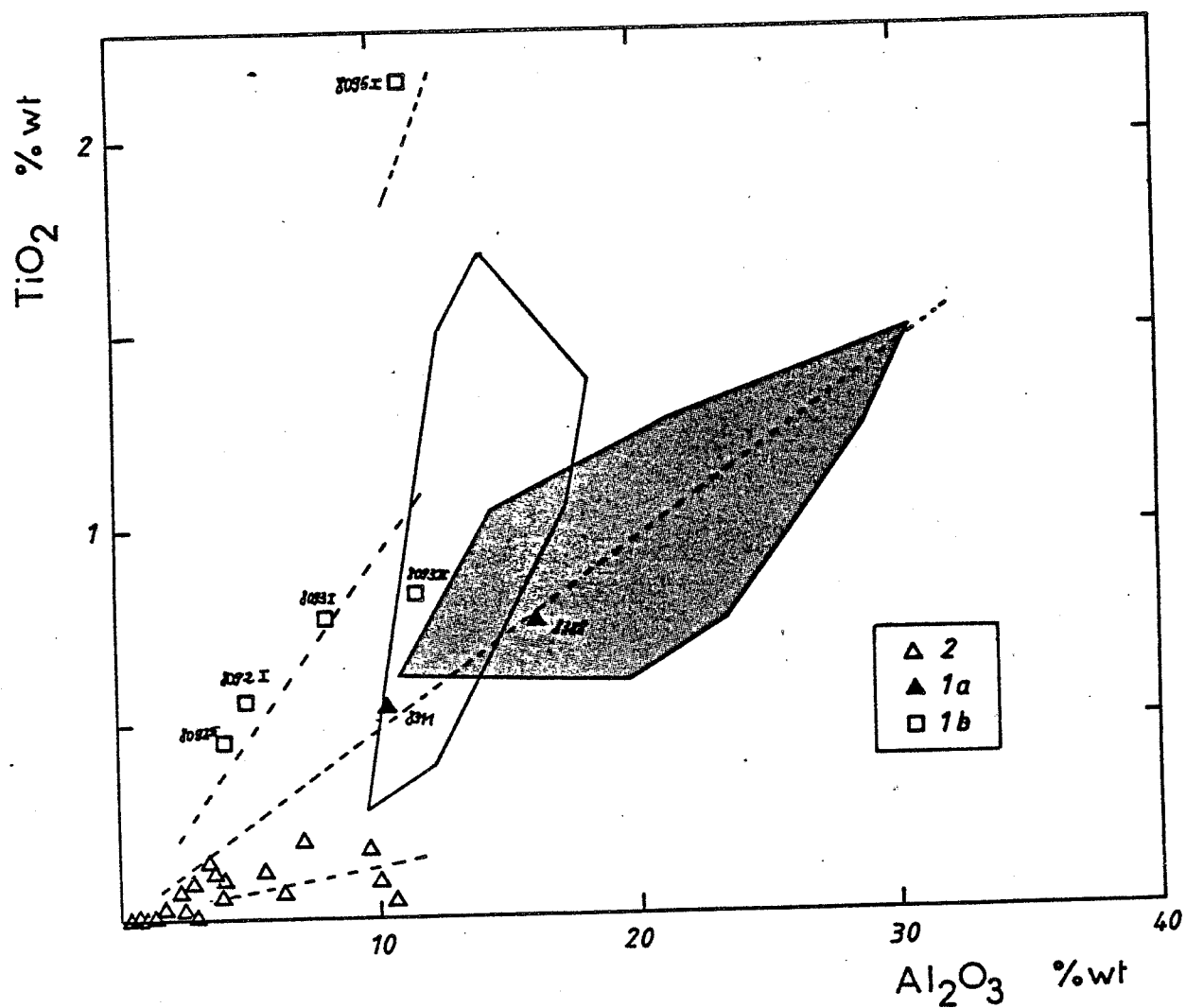


Fig. 4.5 Diagramme Al_2O_3 : TiO_2 des raches de Costabonne (1a: lits pélitiques métamorphiques; 1b lits volcanosédimentaires métamorphiques; 2: veines métasomatiques) comparées au champ pélitique (grisé) et tholéitique (vide) de Guitard (1965).

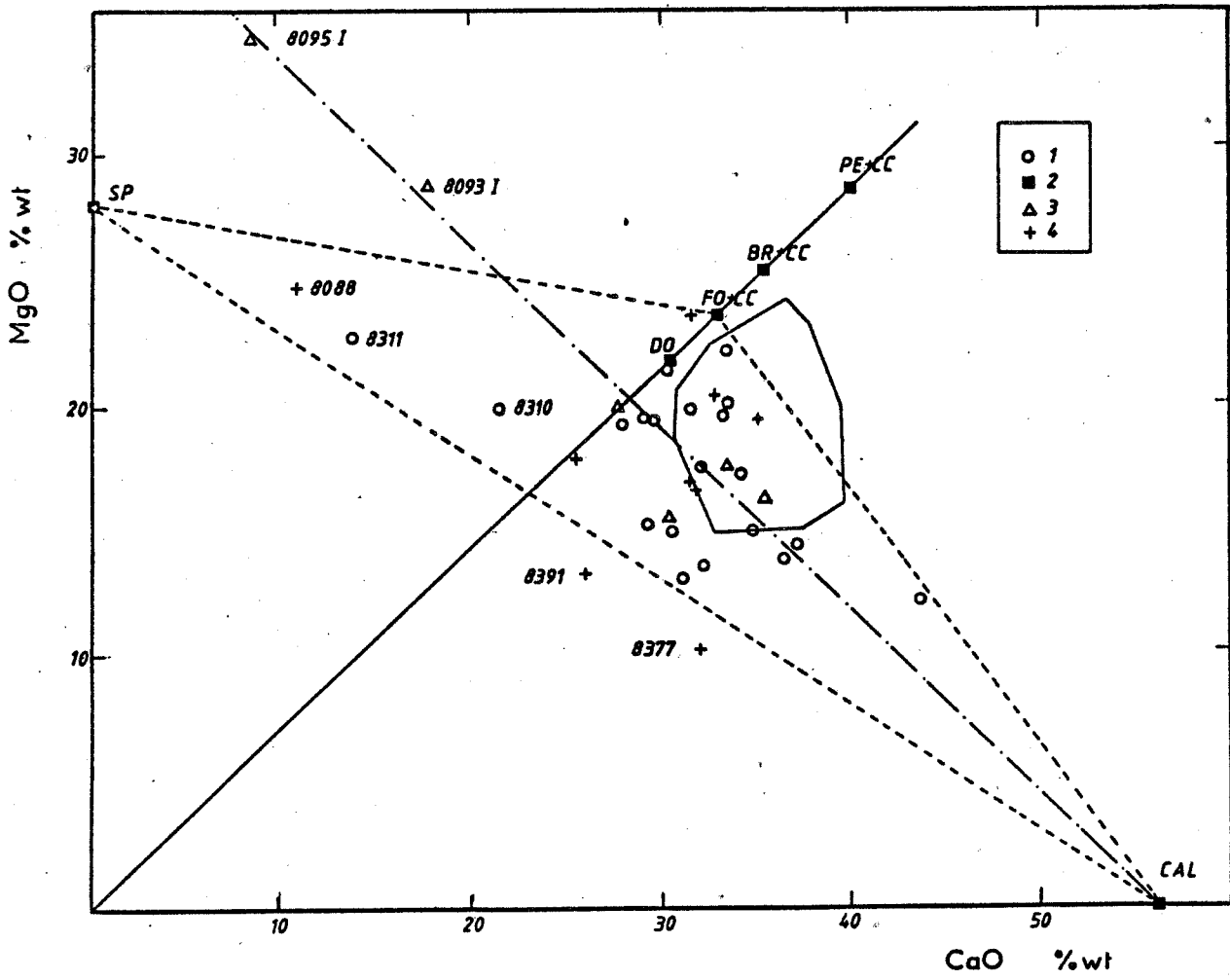


Fig. 4.6 Diagramme CaO-MgO de diverses roches silicatées:
 (1): veines à silicates; (2): points références; (3): lits
 volcano-sédimentaires; (4): veines contenant de la
 phlogopite.

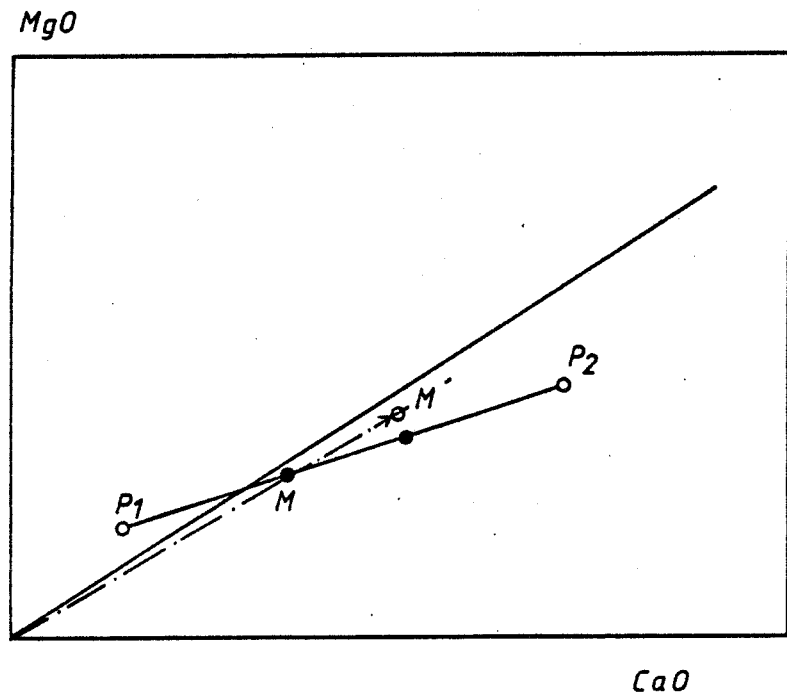


Fig. 4.7 Parcours de décarbonatation d'un mélange de
 carbonate et de volcano-sédimentaire

chloritisées. Elles pourraient être identifiées à des lits de matériaux pélitiques métamorphisés.

c. Les veines métasomatiques (à spinelle) s'individualisent en une tendance unique à faible teneur en titane ($< 0,25$). Elles résultent donc d'un apport de silice et d'alumine.

4.3.3. Le calcium et le magnésium

Le diagramme de la figure 4.6 nous montre les rapports $[CaO:MgO]$ de nos roches. Ces valeurs se groupent, en général, dans le champ des marbres dolomitiques mais les valeurs sont systématiquement déplacées vers l'origine. Ceci est dû à une dilution par un mélange avec un pôle pauvre en MgO et CaO ou par apport d'un composant autre que MgO ou CaO . Si le mélange se fait avec les amphibolites (moyenne des amphibolites de Guitard : $(MgO,CaO) = (8,9)$ ou avec les métapelites (micaschistes de Guitard : $(MgO,CaO) = (3,1)$) nous obtenons la même direction de déplacement.

Nous pouvons calculer une composition théorique de mélange. Pour cela, nous nous fixons une composition de roche tholéitique. Nous empruntons l'analyse 46 du tableau 10, p. 78, de Guitard (1970) car elle est alignée avec 8092 I dans un diagramme $[Al_2O_3 : TiO_2]$ et pourrait donc représenter une composition de tholéite mélangée à une roche dolomitique.

Cette tholéite (P_1) mélangée à une fraction carbonatée (P_2) engendre la roche M (fig.4.7). Celle-ci se décarbonate ensuite et le point figurant sa composition se déplace sur une droite ordonnée à l'origine M' . Nous pouvons écrire

$$x \frac{C_{Ca}(P1)}{C_{Mg}(P1)} + y \frac{C_{Ca}(P2)}{C_{Mg}(P2)} = \frac{C_{Ca}(M')}{C_{Mg}(M')} + \frac{C_{Ca}(M)}{C_{Mg}(M)}$$

$$\text{et } x \frac{C_{Ti}(P2)}{C_{Mg}(P1)} + y \frac{C_{Ti}(P2)}{C_{Mg}(P2)} = \frac{C_{Ti}(M')}{C_{Mg}(M')}$$

Ce qui nous permet de calculer la proportion de pôle P2 en sachant que

$$\frac{C_{Mg}(P2)}{C_{Ca}(P2)} = u \frac{C_{Mg}(cc)}{C_{Ca}(cc)} + v \frac{C_{Mg}(Dol)}{C_{Ca}(Dol)}$$

(cc pour calcite et Dol pour dolomite)

Dans l'hypothèse d'un mélange de tholéite et de dolomie dans des proportions calculées de $x = 0.28$ et $y = 0.72$, le tableau nous permet de comparer une composition calculée et la composition de la roche 8092 I (table 4.3).

	P ₁	P ₂	M	M'	8092 I
SiO ₂	47.9		13.41	14.84	12.22
Al ₂ O ₃	16.4		4.59	5.07	4.93
Fe ₂ O ₃	11.5		3.22	3.56	3.59
TiO ₂	1.5		0.42	0.46	0.56
MnO	0.20		0.06	0.06	1.05
MgO	7.70	18.85	15.73	17.470	17.50
CaO	8.80	33.94	26.90	29.76	33.47
Na ₂ O	1.50		0.42	0.46	0
K ₂ O	2.20		0.62	0.68	0
P ₂ OT	0.4		0.11	0.12	0.22
PF	2.01	47.21	34.55	24.90	24.90

table 4.3 Calcul de la composition d'un mélange tholéite-dolomie

P_1 : pôle de la fraction tholéitique; P_2 : pôle de la fraction carbonatée

M : roche mélange calculé; M' : roche mélange calculé et décarbonaté sous la contrainte d'une P.F. égale à celle de 8092 I; 8092 I : composition réelle de la roche.

Si nous admettons un léger départ de Si, Na, K et ajout de Ca peut-être tributaires de l'histoire postérieure de la roche (chloritisation et/ou phlogopitisation ?) la concordance est bonne sauf pour MnO. Un calcul similaire ne peut être effectué au moyen des analyses 8093 I, 8095 I, 8093 II. Leur composition (Ca/Mg) étant faussée par la soustraction de calcite. Nous observons un alignement des analyses des lentilles riches en titane sur une droite joignant (CaO, MgO) = (56, 0) et (CaO, MgO) = (0, 40,5) (fig. 4.6). La première valeur correspond à la calcite.

Nous pouvons expliquer cet alignement de la façon suivante. La lentille se voit soutirer de la calcite et son point figuratif se déplace vers l'axe MgO. Celui-ci est atteint lorsqu'il n'y a plus de CaCO₃ à enlever. La calcite se trouve bien sûr entre la lentille et le marbre à brucite. Ce phénomène de différenciation a déjà été décrit par B. Guy (1979) dans les "dolomies veinées".

Une convergence vers une valeur MgO unique pour 5 analyses sur 6 (par exemple pour 8092 I, voir table 4.2) nous confirme dans notre idée d'un mélange roche silico-alumineuse -roche carbonatée.

SiO ₂	30.49
Al ₂ O ₃	12.30

Fe ₂ O ₃	8.9
TiO ₂	1.39
MnO	2.6
MgO	43.67
P ₂ O ₅	0.55
	100

Table 4.2 Analyse 8092I recalculée sans CaO ni P.F.

Les échantillons 8095I et 8093I sont donc mal échantillonnés car amputés de la partie calcitique.

Si nous voulons simuler cette évolution en partant de 8092 I, nous pouvons calculer une composition théorique à partir de M', en égalant CaO = 8 (table 4.3). L'analyse obtenue semble cohérente en ce qui concerne Al, Mg et moins bien en ce qui concerne Fe, Ti, Mn (apport de fer décrit au chapitre 3). Les Si, K, Na sont presque complètement lessivés. Nous pourrions invoquer l'hétérogénéité du tuff volcano-sédimentaire (voir le Fe₂O₃ et le TiO₂ des analyses de Guitard (1970), p. 78) afin d'expliquer les variations obtenues pour Fe, Mn et Ti. La silice et les alcalins sont, quant à eux, lessivés par les fluides. Le même calcul ne peut être effectué dans le cas du mélange (carbonates + argiles). En effet, nos analyses (8311 et 8388) montrent un départ important de CaO ou un apport de MgO (voir 4.4.).

	M'	M''	8095 I
SiO ₂	14.84	29	18.28
Al ₂ O ₃	5.07	11	11.21
Fe ₂ O ₃	3.56	7.9	12.57
✓ TiO ₂	0.46	1.02	2.15

MnO	0.06	0.132	2.53
MgO	17.40	34.	34.47
CaO	29.76	8	8.46
Na ₂ O	0.46	0.80	0
K ₂ O	0.68	1.3	0
P ₂ O ₅	0.12	0.24	0.51
P.F.	24.90	10	10.14

Table 4.4

M' = analyse reprise de la table 4.3; M'' = recalculée à partir de M' sous la contrainte de CaO = 8 et P.F. = 10; 8095 I : composition réelle.

D'autres analyses sont intéressantes. 8388 et 8311 étaient remarquables par leur rapport [Al₂O₃:TiO₂] proche de celui des métapelites. On ne peut invoquer l'explication employée ci-dessus car ces échantillons sont altérés (chlorite pour 8388 et phlogopite pour 8311). Ces roches montrent un départ important de CaO ou un apport de MgO.

4.3.4. Le fer et le manganèse

Le diagramme de la figure 4.8. permet de distinguer trois groupes de points

a) Les marbres dolomitiques groupés, ont une teneur basse en Fe₂O₃

b) Les lentilles riches en titane sont les plus riches en MnO et nous retrouvons une tendance à l'alignement. Néanmoins, cet alignement ne peut s'expliquer par simple effet de soustraction de calcite car les points 8093 I et II sont inversés par rapport aux diagrammes [CaO:MgO] et [Al₂O₃:TiO₂]. Peut-être avons-nous ici l'expression de l'hétérogénéité du tuff?

c) Les veines métasomatiques ont des teneurs en MnO

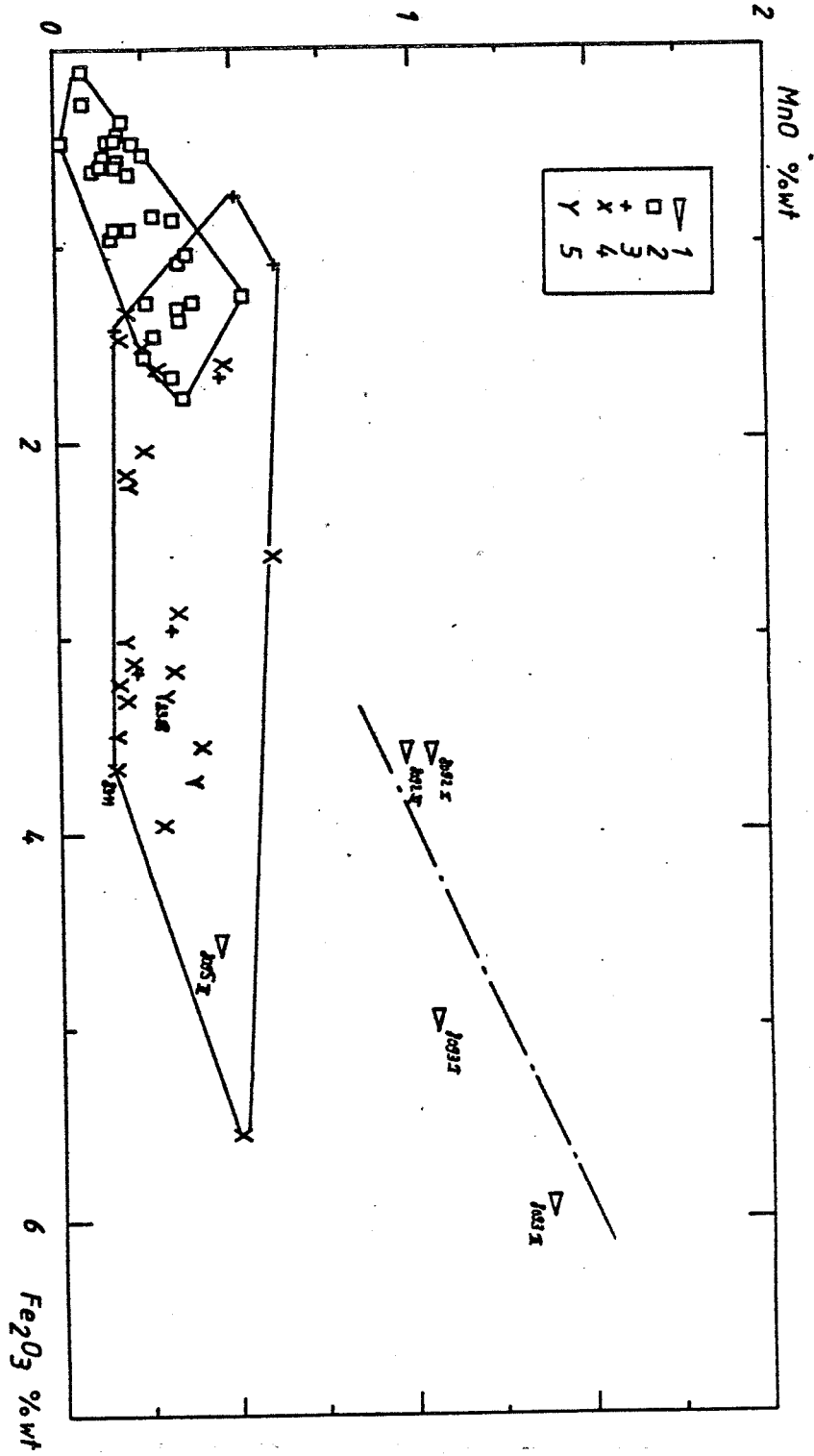


Fig. 4.8 Diagramme Fe₂O₃: MnO des lentilles volcano-sédimentaires (1), des marbres dolomitiques (2), des veines à silicates sans spinelle (3), des veines à silicates et spinelle (4), des veines contenant de la phlogopite (5).

monotones et ne se distinguent pas de 8388 et 8311.

4.3.5. Le zirconium, l'yttrium et le phosphore

Le diagramme [ZrO₂ : TiO₂] de la fig. 4.9 a été réalisé car, dans ce contexte, le zirconium et le titane sont deux éléments réputés inertes. De plus, l'abondance moyenne de ces éléments dans les roches qui nous intéressent (métapélites et métatholéites) nous permet d'espérer une distinction (table 4.5).

	Ti(ppm)	Zr(ppm)
Carbonates *	400	19
Deep sea carbonates *	770	20
Shales *	4600	160
Deep sea shales *	4600	150
Skaergaard **	10000 - 30000	100 - 500

* Veizer (1982)

** Carmichael (1972)

Table 4.5 Teneur en Ti et Zr de divers types de sédiments comparés à l'intrusion du Skaergaard.

Nous avons reporté à la figure 4.9 les analyses de Leake concernant les marbres dolomitiques et les métapélites du dalradien du Connemara (Irlande)(Leake, 1975; 1978). Nous pouvons comparer cette population à celle des tholéites continentales de Carmichael (1972).

Dans la figure 4.9, nous obtenons une séparation de trois populations. L'une, les métapélites, s'aligne

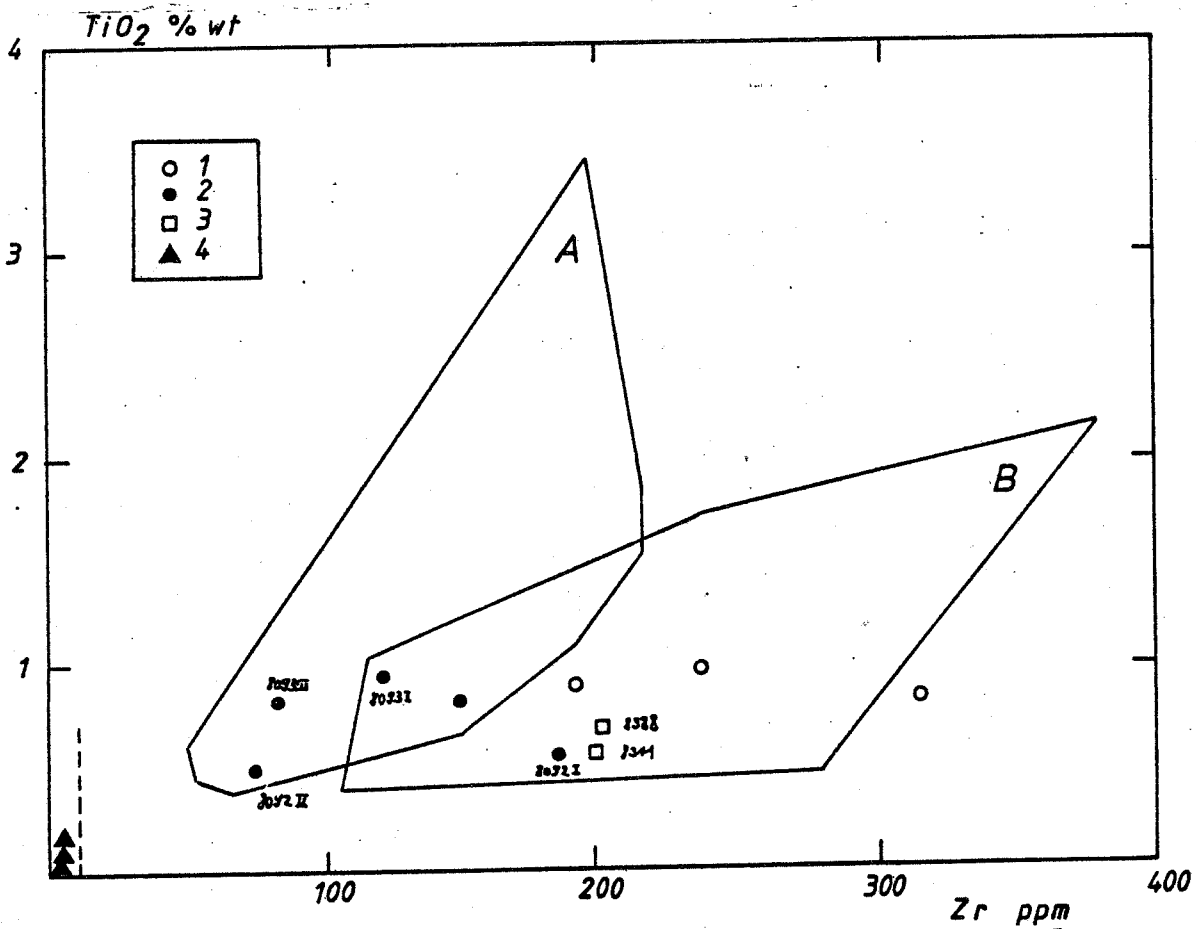


Fig. 4.9 Diagramme TiO₂:Zr. Champ A: 44 tholéites de Carmichael et al. (1972); champ B: 50 métapélites du Connemara; (1): métapélites de Costabonne (van Marcke 1983); (2) lits volcano-sédimentaires; (3): lits pélitiques; (4): veines métasomatiques.

correctement avec l'origine. Elle correspond à une relation Zr - argiles. Le Zr est probablement en adsorption sur les argiles (Leake, 1978 et Raimbault, 1984, p. 14). Les tholéites continentales sont différenciables des métapelites malgré une zone de champ commun. Les marbres dolomitiques ont des valeurs attribuables à des impuretés (fraction argileuse). Nos analyses 8388 et 8311 ont, une fois de plus, un comportement semblable aux métapelites; elles sont proches des trois micaschistes de van Marcke (1983) provenant de Costabonne.

Nous avons reporté quatre analyses de lentilles riches en titane (voir table 4.6). Ces analyses partielles se placent dans le champ des tholéites ou des micaschistes.

	Zr (ppm)	TiO ₂ (% wt)
8092 I	185	0.56
8092 II	75	0.46
8093 I	120	0.83
8093 II	79	0.77

tabl.4.6 analyses des lentilles riches en titane

8093 I est dans le champ commun aux métapelites et aux tholéites et ne permet donc pas de décider. Les autres veines ont des valeurs (<10 ppm) non compatibles avec une hypothèse de mélange métapelites - carbonates.

Nous remarquons que l'yttrium n'offre pas de corrélation globale avec le titane (fig. 4.10). Les teneurs de 8388, 8311 et 8093 I se groupent dans la région des teneurs en Ti élevées et en Y basses. On observe une séparation de la population des veines silicatées à spinelle

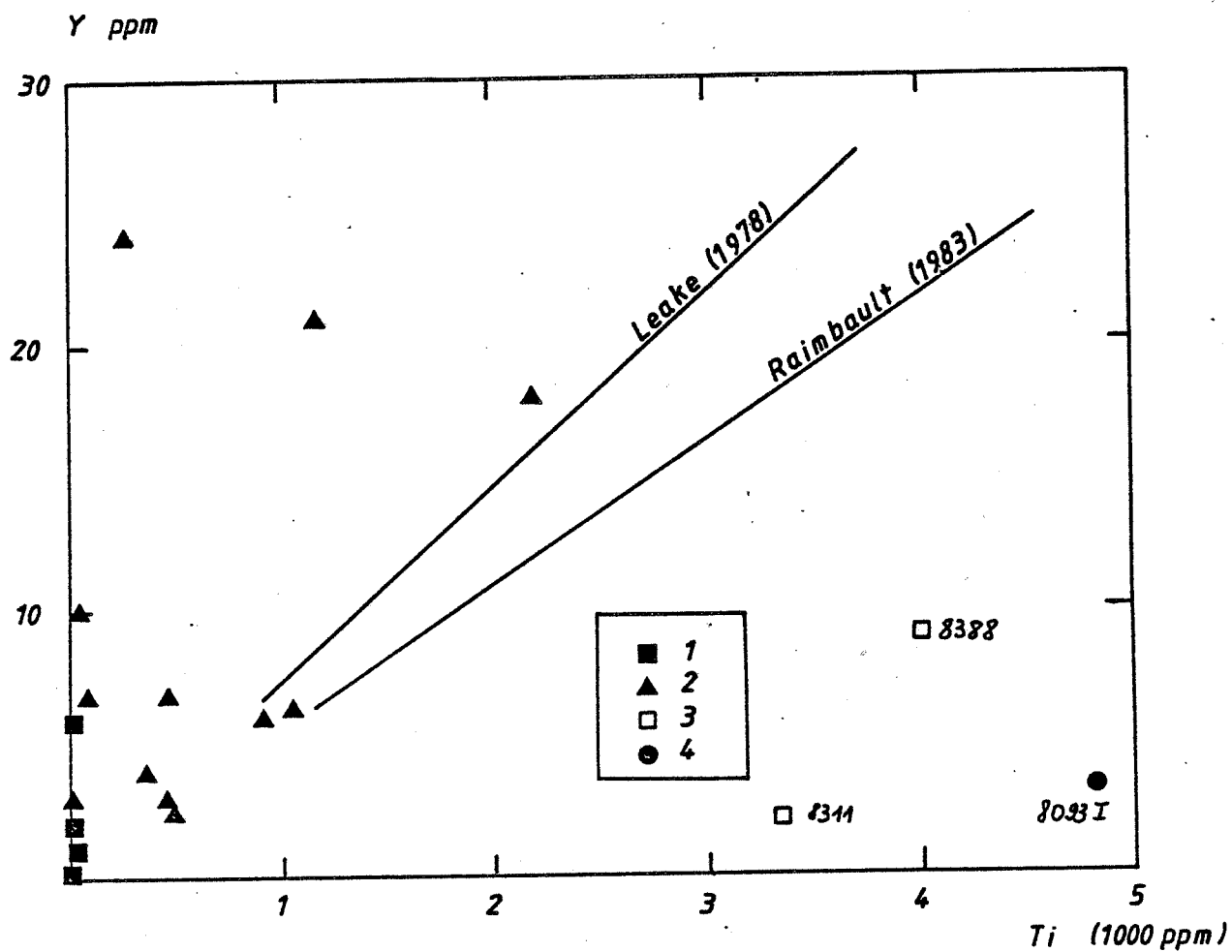


Fig. 4.10 Diagramme Ti:Zr des dolomies (1), des veines silicatées métasomatiques (2), des lits métapélitiques (3) et des lentilles volcano-sédimentaires (4).

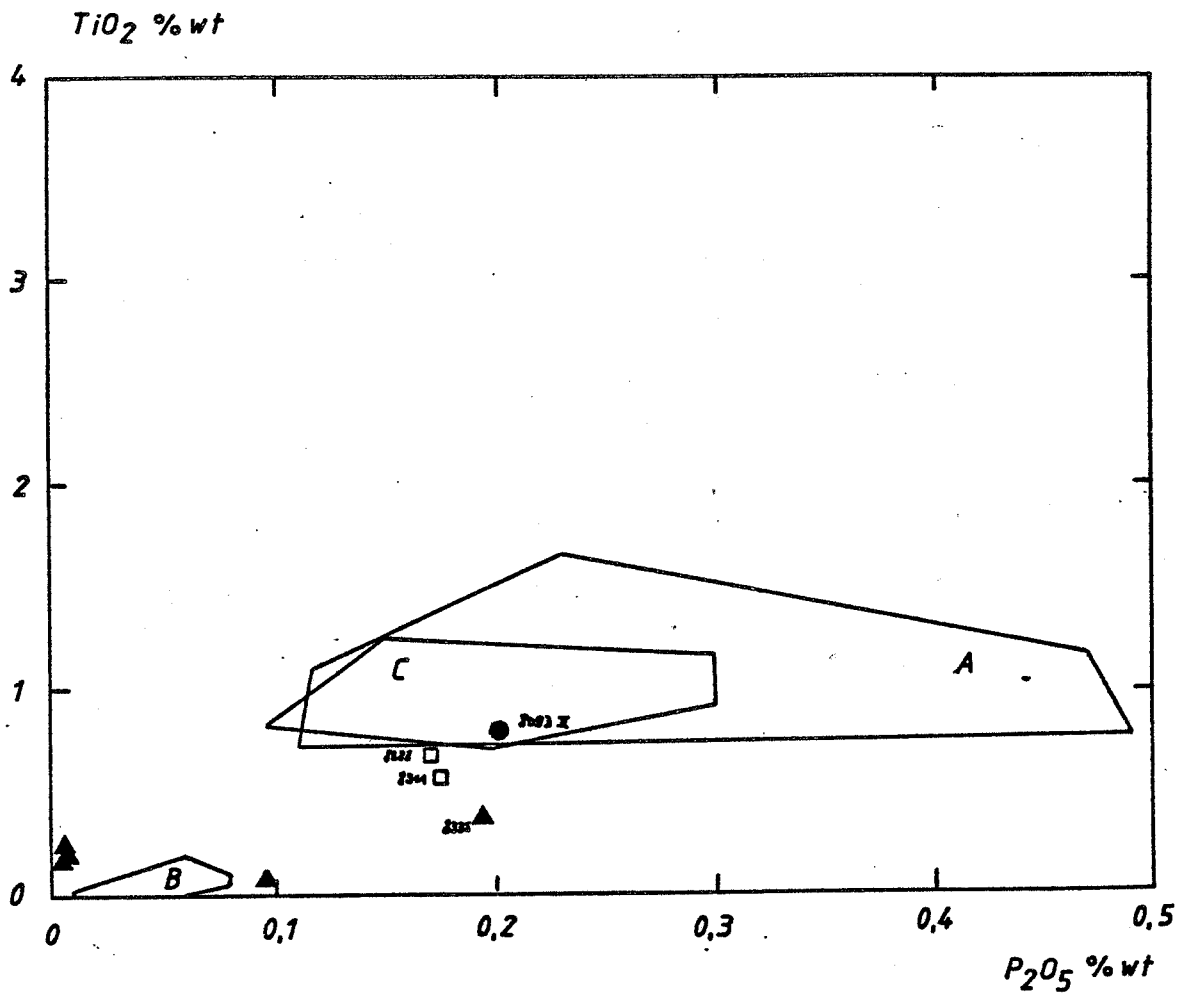


Fig. 4.11 Diagramme P_2O_5 : TiO_2 . Champ A: métapelites de Leake (1978); champ B: dolomies de Leake (1975); champ C: métapelites de Guitard (1970).
Même légende que la figure 4.10.

qui se groupent aux hautes valeurs (relatives) en Y et plus faibles en Ti. Nous avons reporté les tendances des métapélites du Connemara (Leake(1978) et des métapélites de la série de Sornac - Saint Germain Lavolps (âge ?, Raimbault, 1983). Nous n'observons pas de concordance entre 8388, 8311 et ces tendances.

Le phosphore permet de distinguer, dans un diagramme [P_2O_5 : TiO_2](fig. 4.11) la population des métapélites (Leake, 1978 et Guitard, 1970) et celle des marbres dolomitiques de Leake (1975). 8388 et 8311 ont à nouveau des teneurs compatibles avec un mélange pélite - carbonate. L'explication de cette corrélation est difficile. Si dans le cas de [Al : Ti] nous avons admis un vecteur commun aux deux éléments (la fraction argileuse), le phosphore doit se trouver exclusivement dans l'apatite. Une relation fraction argileuse - fraction détritique variable selon les bassins sédimentaires doit être établie (Est-elle identique en ce qui concerne le dalradien et le cambrien des Pyrénées Orientales ?).

4.3.6. Et d'autres traces...

Le béryllium est considéré comme un bon témoin du passage d'un fluide hydrothermal. Dans les carbonates et les shales, on enregistre des valeurs de 0, x et 3 respectivement (Veizer, 1983; Grigoryev et al., 1981). Nos marbres dolomitiques se situent dans ces gammes. Les veines sont également < 3 ppm, exceptées trois valeurs à 11, 20 et 74 ppm. Ce qui corrobore la découverte de minéraux de béryllium dans quelques veines (non dosées).

Le lithium est < 5 ppm dans les carbonates et \approx 60 ppm dans les shales (Veizer, 1983). Dans les veines silicatées, les valeurs oscillent entre 1 et 20 ppm. Une teneur de 61

ppm paraît normale pour 8311 que nous avons accepté comme étant un mélange de carbonate et de shale. Mais une teneur < 0,07 ppm dans 8388 nous fait suspecter une mobilité postérieure de cet élément. Il a une tendance à se concentrer dans les roches riches en micas magnésiens (phlogopite). On observe ainsi une corrélation K - Li - Ba (table 4.7)

	Marbres dolomitiques	8311	8312	8335	8391
K (ppm)	< 38	40680	11396	41195	32680
(%)		(4.88)	(1.37)	(4.94)	(3.92)
Ba (ppm)	2.6 (1-6)	129	76	448	155
Li (ppm)	0.x	61	20	16	87

table 4.7 : Teneur en K, Ba, Li de quelques échantillons.

Cette corrélation reflète un comportement semblable.

Les éléments de transition confirment les résultats obtenus jusqu'à présent (table 4.8). Les hautes teneurs en Ti, Zr sont associés qualitativement à de hautes teneurs en V, Cr, Ni (ceci pour 8093, 8388 et 8311). Nous les comparons à une moyenne des marbres dolomitiques (5 échantillons) et à 8312 et 8335. On constate, en effet, que ces derniers ont des teneurs élevées en Ti, Al à première vue corrélées. Néanmoins, la pauvreté en Ni, Cr, Zn de 8335 et en Zr, P de 8312 s'expliquerait difficilement dans le cas d'un mélange carbonate - argiles.

	8093	8311	8312	8335	8388	MD *
Ti	4808	3340	1104	2185	4002	38(23-72)

V	58	60	41	26	83	9(6-12)
Cr (7)	44	58	29	<1.8	47	<2
Ni (50)	54	24	43	<8	88	<8
Zr (20)	149	196	4	20	199	3(1-8)
P	889	759	29	842	746	46(12-121)
Al (%)	11.19	9.04	7.35	12.76	11.07	0.05

* marbres dolomitiques : moyenne de 82127 - 82129 - 82240 - 802 dol - I 29

(nous avons indiqué entre parenthèses le seuil de détection).

Table 4.8 Comparaison des éléments de transition, P et Al de quelques échantillons.

Le zinc mérite d'être étudié à part. En effet, s'il est présent en teneur relativement basses dans 8311 et 8388 (50 et 115 ppm), on enregistre 352, 426 et 700 ppm dans des veines métasomatiques contenant respectivement 1, 1 et 1.2 ppm de Cr. Ces veines contiennent parfois des spinelles zincifères (jusque 8 % wt ZnO).

L'étain et le plomb sont en-dessous de la limite de détection (10 et 46 ppm) excepté dans quelques échantillons. 8388 contient 30 ppm Sn (8361 : 19 ppm, 8391 : 25 ppm) ce qui est considérable si on sait que le "fond" géochimique de schistes à Costabonne est de 0 à 3 ppm (15 analyses - Van Marcke, comm. pers.). Si nous nous souvenons que 8361 contient de la scheelite et que 81110, échantillon de marbre particulièrement riche en ludwigite, contient 269 ppm de Sn, nous serions tentés de relier teneur en Sn et minéralisation (B, W). Nous n'expliquons pas la teneur de 8388 et 8391. Ce premier contient 854 ppm de pb, ce qui pourrait résulter d'un problème analytique (il n'y a pas de sulfure) si ces valeurs n'étaient également élevées en Co, Cd, Ag, Mo (seul

Table 4.9 Taux relatif d'échange des éléments majeurs et en trace.

Colonne 1: moyenne de marbres dolomitiques (voir table 4.8); col. 2: écart d'une moyenne des marbres à brucite par rapport à la colonne 1; col.3: le même calcul pour une veine métasomatique dans le marbre à brucite; col.4 et 5: le même calcul pour une veine métasomatique à silicates (col.4) et à silicates + spinelle (col.5) dans le marbre dolomitique. Le tiret exprime l'absence de l'élément dans la roche considérée. Si l'élément est apporté, le résultat du bilan est positif. Dans le cas contraire, il est négatif.

	1	2	3	4	5
	Σ DoI	Σ M B	SP 40	8069	8386
Si	0.34	0.069	22.81	47.66	36.94
Al	0.09	0.022	1.76	-0.063	11.81
Fe	0.60	1.16	1.77	0.87	3.93
Mn	0.18	-0.026	1.71	2.49	1.03
Mg	20.97	-0.04	-0.04	0.17	0.031
Ca	33.29	-0.05	-0.027	-0.004	0.177
Na	0.11	-1.14	1.53	-0.86	-0.85
K	0.06	-1.14	0.49	-0.95	9.65
Ti	0.00	0.51	0.64	0.32	-
P	0.06	-0.64	-0.51	-0.45	0.13
Li	0.7	-1.04	0.42	-1.04	2.01
Be	0.2	-0.34	0	0	10.6
S	241	-	-	-	-
V	9	0.20	-0.12	0.49	0.59
Cr	<2	-	-	-	11.65
Ni	<8	0	0	2.17	2.15
Cu	2.4	0.14	0.66	0.30	-0.44
Zn	13	0.40	2.06	-0.18	-0.39
Sr	76	-0.15	0.49	-0.017	-0.37
Y	2	-0.99	-0.51	-0.55	2.65
Zr	3	-0.47	-0.34	0	4.81
Mo	<2.2	-	-	-	-
Ag	<0.1	-	-	-	-
Cd	<2	-	-	-	-
Sn	<10	-	-	-	-
Ba	3	-0.71	-0.35	-0.59	36.4
Ce	<5.6	-	-	-	-
Pb	<46	-	-	-	-

échantillon supérieur à la limite de détection).

4.3.7. En conclusion

Nous avons mis en évidence deux types d'assemblages silicatés. *Un premier type* résulte d'un mélange entre un pôle carbonaté (calcite + dolomite) et soit une roche ignée à affinité tholéitique, soit une roche argileuse. Ce dernier point est acquis pour 8311 et 8388. Ces pôles peuvent être calculés et les résultats prouvant la cohérence du modèle. *Un second type* est constitué de veines silicatées qui, en plus de ses caractères de terrain indéniablement métasomatiques, n'a pas le même spectre d'abondance des éléments (fig.4.9). Nous avons calculé un bilan général d'apport ou départ d'éléments sous la forme

$$- \left(\frac{\rho_0}{\rho_1} C_0 - C_1 \right) / C_0 \quad (\text{Gresens 1966})$$

où ρ est la densité, C la concentration, l'indice 0 se rapporte à la dolomie de départ et 1 à la roche concernée. Remarquons que cette formule ne tient pas compte du changement de volume (facteur de volume de Gresens 1966). Celui-ci est en effet difficile à estimer. Il ne changerait de toute façon pas le côté quantitatif de nos résultats.

Dans ce tableau, (Σ dol) est une dolomie moyenne, (Σ MB) est l'écart de la colonne précédente par rapport à une moyenne des marbres à brucite, SP 40 est le même calcul pour une veine métasomatique à silicate sur marbre à brucite, 8069 est une veine métasomatique sur dolomie et 8386 est une veine métasomatique à spinelle + phlogopite sur dolomie.

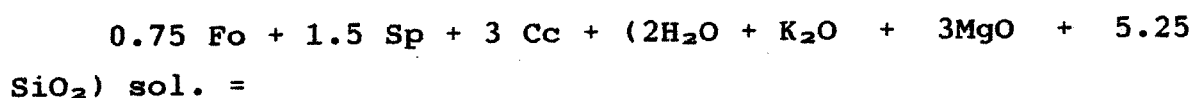
4.4. CARACTERE DE L'ALTERATION DE LA PARAGENESE PRIMAIRE.

Comme nous l'avons décrit plus haut, les veines à silicates subissent une altération sous la forme de

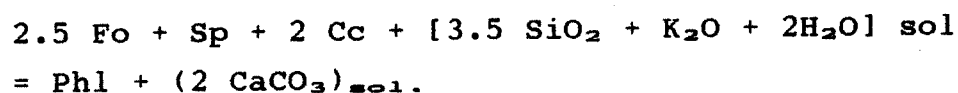
phlogopite, de chlorite et de trémolite.

La phlogopite se développe massivement aux dépens de calcite ± forstérite ± clinohumite ± spinelle. Une telle réaction peut s'écrire de plusieurs façons; par exemple

a) à volume constant



b) à Al constant



Si nous désirons obtenir un bilan des transferts de matière dans cette altération, nous nous heurtons au problème de l'hétérogénéité de la roche de départ. La teneur en Si, Al, le rapport Ca/Mg de ces veines non altérées est en effet variable et fonction de la composition du marbre dolomitique d'origine, de la quantité de marbre dolomitique non transformé inévitablement analysé avec la veine et de l'apport d'Al (spinelle). Pour une même veine, la zone altérée pouvait contenir plus de spinelle que la zone non altérée, voisine.

CHAPITRE 5

ESTIMATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA TRANSFORMATION

5.1. LE FLUIDE

5.1.1. Introduction

Toute modélisation du transport de solutes par un fluide nous impose de fixer au préalable quelques paramètres physiques et chimiques régissant la mise en solution de ces solutes dans le fluide. Nous avons tenté, dans les chapitres précédents de dégager les paragenèses (associations à l'équilibre) de nos roches ainsi que les constituants chimiques apportés ou emportés. Ceci ne nous engage pas vis-à-vis du statut "parfaitement mobile" ou "inerte" de ces constituants (voir Fonteilles, 1978).

Une hypothèse "pseudoisochimique" peut être faite concernant la stabilité de ces paragenèses (Fonteilles, 1978) : puisque l'association qui s'est formée sous un régime métasomatique impliquant des facteurs tels que P , T , fCO_2 est stable après achèvement de la métasomatose et que d'autre part, on émet une hypothèse de processus isothermal (ou du moins de courte fourchette en T), on peut tenter de dériver des conditions ($T - fCO_2$). Ce type de raisonnement est largement employé dans la littérature. Il faut de plus distinguer la métasomatose de diffusion dans laquelle les associations minérales de deux zones contigües sont à l'équilibre au front (par exemple : Frisch et Helgeson 1984) de la métasomatose de percolation où ces associations sont en déséquilibre.

5.1.2. Nécessité d'un fluide

La présence d'inclusions d'une phase fluide, l'évidence d'un apport d'éléments sont deux constatations, parmi d'autres, qui rendent évidentes la présence d'une phase

fluide lors de la formation des paragenèses.

5.2. ESTIMATION DES PARAMETRES PHYSIQUES

5.2.1. Pression

Différentes notions sont à préciser lorsqu'on parle de pression en métamorphisme : 1) la pression de confinement totale, 2) la pression du fluide de pore, 3) la contrainte différentielle, 4) le taux de déformation.

La première, pression lithostatique, peut être estimée au moyen du recouvrement stratigraphique. Elle est formulée

$$P_z : \rho g z$$

où ρ est la densité du sédiment, g l'accélération de la gravitation universelle, et z l'épaisseur du recouvrement. B. Guy (1979) et Van Marcke (1981) admettent une pression de 1.5 à 2 Kb en utilisant cette méthode.

La pression du fluide de pore, ou pression hydrostatique, est à une profondeur z égale à la pression de la colonne d'eau $P_z^w = \rho_w g z$ où ρ_w est la densité de l'eau au travers de la colonne. Néanmoins, l'expérience des foreurs pétroliers nous enseigne que P_z^w est souvent égal et même parfois supérieure à P_z (Fyfe et Al., 1978). Dans le cas qui nous intéresse, et dans l'hypothèse générale (actuellement bien étayée) d'un fluide issu de la cristallisation du granite, une surpression de ce fluide par rapport à la pression du fluide dans l'encaissant est le moteur du déplacement du fluide. De plus, une pression d'eau supérieure à σ_z permet l'ouverture des joints de tension.

Une contrainte différentielle peut être appliquée sur la roche. Le critère de Griffith (Fyfe et al 1978) impose qu'une roche se fracture si la plus grande contrainte

principale est trois fois plus grande que la plus petite ($\sigma_1 > 3 \sigma_3$). Si cette condition n'est pas remplie, seule une fracturation hydraulique est possible. La vitesse de déformation est peu connue en géologie et ne sera pas considérée plus longuement.

En général, on considère que la pression lithostatique est égale à la pression hydrostatique. Dans le cas d'une pression fluide supérieure à la pression lithostatique, la roche ne se fracture que lorsque la pression fluide dépasse la pression lithostatique d'une quantité T . Cette valeur T est plus ou moins égale à un dixième du module de Young de la roche dans le cas d'une fracture plane (comportement du calcaire de Solnhofen) ou inférieure dans celui d'une désagrégation (marbre de Carrare). (Secor, 1968). Lors de la rupture, la P_f chute brusquement et revient à la valeur P_s . Notons qu'à Costabonne, le processus d'élaboration des veines à silicates suppose une préexistence d'un réseau de diaclases dans le marbre dolomitique et un fluide probablement en surpression qui percole le marbre à partir de la diaclase à une P_s inférieure à celle nécessaire à une "fracturation hydraulique".

Le cas d'une $P_f < P_s$ a été traité par de nombreux chercheurs (Thompson, 1955; Greenwood, 1961; Kamb, 1961; De Boer, 1977). Burton et Helgeson (1983) ont récemment étudié les conséquences d'une telle situation dans les systèmes hydrothermaux. Utilisant l'équation de Gibbs reliant l'équilibre à l'interface entre un fluide (pression hydrostatique) et un minéral (sous contrainte non hydrostatique), dans un état homogène de contrainte

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_{i\pm} X_{i\pm} &= E_s - TS_s + P_f V_s = A_s + P_f V_s \\ &= A_s^* + P_f V_s^* \end{aligned}$$

où i est le i ème composant et s est le solide, f le

fluide, E est l'énergie interne, A est l'énergie libre de Helmholtz. L'astérisque désigne les fonctions du solide dans l'état de contrainte hydrostatique de référence. Cette égalité est établie car les propriétés thermodynamiques du solide dans la croûte sont affectées de façon négligeable lors d'un écart entre P_F et P_m . Ils déduisent une formulation de l'énergie de Gibbs associée à cette différence de pression qui permet d'écrire :

$$\mu_{i,F,P_F,T} - \mu_{i,F,P_m,T} = V_{m,i} \text{ bar} \cdot 298.15 \text{ K} (P_F - P_m)$$

On peut ainsi calculer la solubilité relative de minéraux sous une contrainte non hydrostatique. La même façon d'aborder ce problème avait permis à Frantz et Weisbrood (1973) d'expliquer la dissolution du quartz dans une roche saturée en ce minéral.

Nous pensons que le problème des nodosités de brucite (B_1) (voir chap. 3) peut être expliqué de cette manière en ce qui concerne la phase de formation des nodosités. La roche est soumise à des contraintes tectoniques d'extensions et de compression (ce qu'attestent les plis S et Z des lentilles et les boudins d'associations à silicates) dont P_1 est supérieure à P_F . La brucite est dissoute et reprécipite en plaquettes dans les zones propices (porosité naturelle, de dissolution ou de tension). Une régulation complexe pouvant intervenir entre les cinétiques de dissolution de la brucite et calcite, nucléations/croissance et de diffusion des produits qui débouche sur une texture où l'on observe une corrélation étroite entre la déformation de la trame calcitique de la roche et la taille des nodosités de brucite. La condition $P_F < P_m$ est donc une condition de déséquilibre mécanique. Le solide tend à se dissoudre et à recristalliser dans les pores pour augmenter la P_F , réduisant en cela le volume de la roche et ainsi la pression

sur le solide (Greenwood, 1961).

En résumé, la pression fluide varie étroitement entre une pression inférieure à la pression sur le solide (dans ce cas, une dissolution sélective d'un (ou plusieurs) constituants de la roche rétablit $P_f = P_s$) et une $P_f > P_s$, d'une différence difficilement quantifiable. C'est pourquoi, en l'absence de données, nous considérons $P_s = P_f = \Sigma P_{if}$.

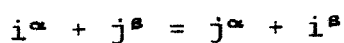
5.2.2. Estimation de la température

5.2.2.1. Température du métamorphisme de contact des micaschistes.

G. Van Marcke (1983) a signalé l'association cordiérite-K feldspath dans son étude du métamorphisme des pélites, ce qui, à 2 Kbs, renseigne une température minimale de 600°C. D'une étude de la teneur en silice des muscovites, il déduit une température d'au moins 650°C à 2 Kbs. En l'absence de sillimanite, une température de 650°C à 2 Kbs semble une bonne base de raisonnement.

5.2.2.2. Echange entre silicates

Lorsqu'on possède les analyses de 2 minéraux (α , β) à l'équilibre entre lesquels il est possible d'écrire une réaction d'échange de $i \leftrightarrow j$ telle que



on peut définir un coefficient de distribution apparent K_D , de la façon suivante

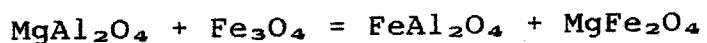
$K_D = (X_i/X_j)^a / (X_i/X_j)^b$ où X est la fraction molaire

Les constantes d'équilibre K pour la plupart des réactions d'échange de type Mg - Fe sont souvent peu sensibles à la pression en raison de faibles valeurs de ΔV° . On peut alors tenter de les calibrer comme géothermomètres. Ce K_D est élevé pour les échanges (Fe, Mg) lorsque du grenat ou du spinelle participent à l'équilibre. Ces deux minéraux montrent une préférence pour le fer par rapport aux autres silicates ferro-magnésiens, autres que la biotite.

5.2.2.2.1. Couples forstérite - spinelle

L'utilisation géothermométrique du partage Fe - Mg entre olivine et spinelle à l'équilibre est utilisée dans l'étude des roches mafiques et ultrabasiqes entre 600°C et 1300°C (Fabries, 1984). Les calibrations peuvent être empiriques (Evans et Frost, Lehman, Fabries in Fabries (1964) ou théoriques (Jackson, Roeder et al. in Fabries (1984) et Engi (1983)).

Cet équilibre est influencé par les substitutions cationiques dans le réseau du spinelle (Cr, Ti, Mn, Zn). Si l'influence du Cr est bien connue (la substitution Al - Cr conserve la structure normale du spinelle) la substitution (Fe³⁺-Al) suivant la réaction :



dont l'extension est limitée, l'est moins. Evans et Frost (1975) ont étudié des spinelles subissant une substitution de 10 % mol.

Nos spinelles sont de deux types (voir 3.5.5.5. et 3.6.3.5.). Les spinelles ne présentant que la substitution

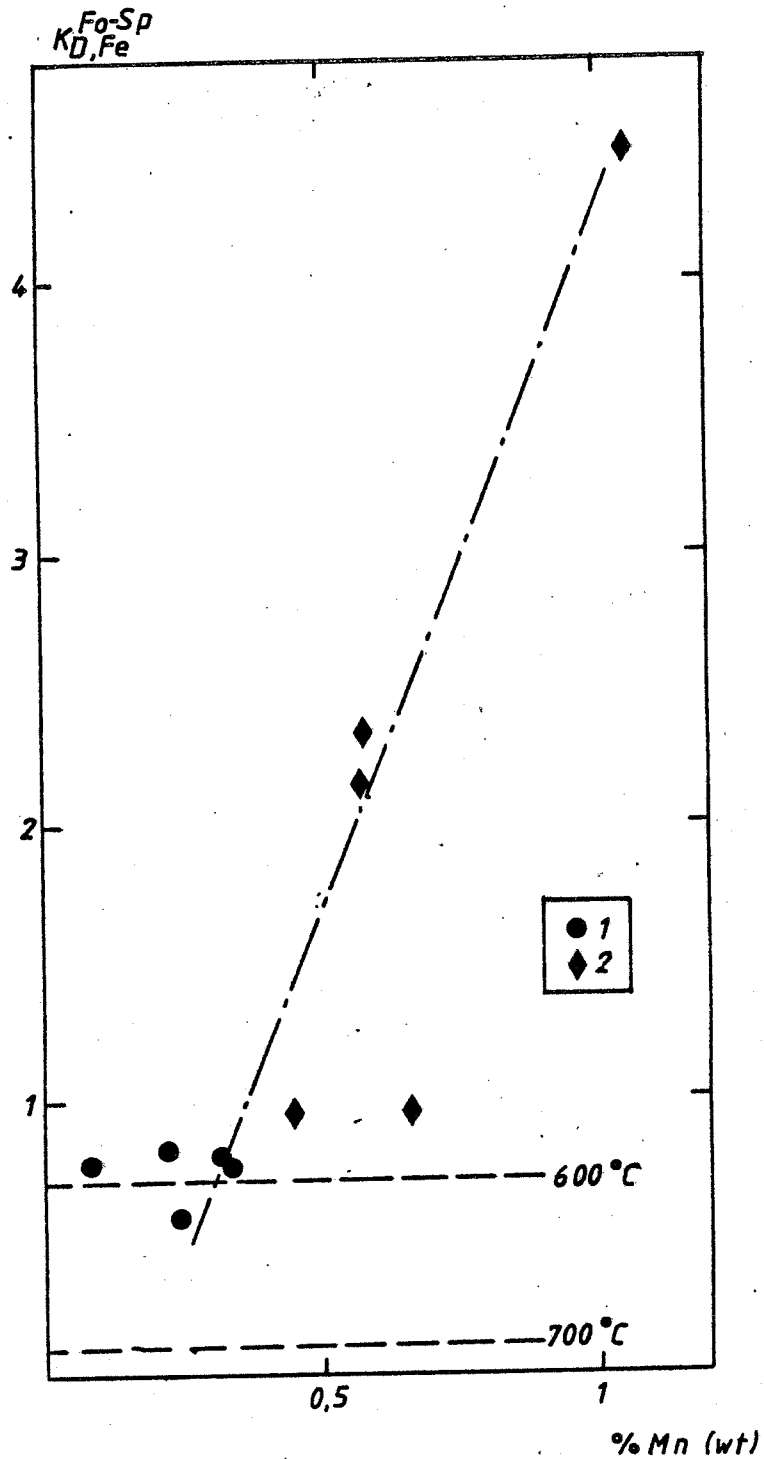


Fig. 5.1 Variation du K_{D-Fe}^{Fo-Sp} en fonction de la teneur en Mn du spinelle. La température est indiquée selon Engi (1983). 1: veines métasomatiques; 2: lits volcanosédimentaires.

Fe²⁺-Mg ont des K_D entre 0.81 et 0.75 (une valeur à 0.57) ce qui correspond à des températures entre 600°C et 500°C selon Engi (1983) ou 700 et 600°C selon Fabries (1984). L'incertitude est élevée. Ces dernières valeurs sont un peu élevées. Les spinelles présentant la substitution Fe³⁺-Al ne sont pas riches en pôle magnétite (maximum 9 % mt) et ceci ne devrait pas occasionner de grands changements. Les valeurs sont néanmoins aberrantes (jusqu'à $K_D = 4.2$). La raison semble être la teneur en MnO (fig.5.1). Une altération postérieure du rapport Fe/Mg+Fe peut également la cause de ce changement.

D'une manière générale, le fractionnement Mg - Fe entre spinelle et forstérite ou spinelle et clinohumite ou spinelle et chondrodite n'est pas homogène (fig.5.2). Le fer divalent se substituant au magnésium des sites forstéritiques de la structure des humites, on devrait s'attendre à un comportement similaire des 3 minéraux. Les explications peuvent être de plusieurs types :

a) Des problèmes se présentent dans les hautes teneurs en FeO. Deer, Howie et Zussman (1983) signalent la présence de 10 % de Fe₂O₃ par rapport au Fe total dans les "humites" riches en Fer^T. Remarquons d'ailleurs que ces analyses ne se calculant pas stoechiométriquement.

b) Certains "humites" contiennent des teneurs élevées en MnO (entre 0.40 et 2.00 parfois 7.00 % wt) et entre 0.20 et 2.00 % wt TiO₂.

c) Ces minéraux sont fréquemment zonés. Mais la gamme de variation étant peu importante, ce facteur ne doit pas être décisif.

Le fractionnement de Mg - Fe entre olivine et un

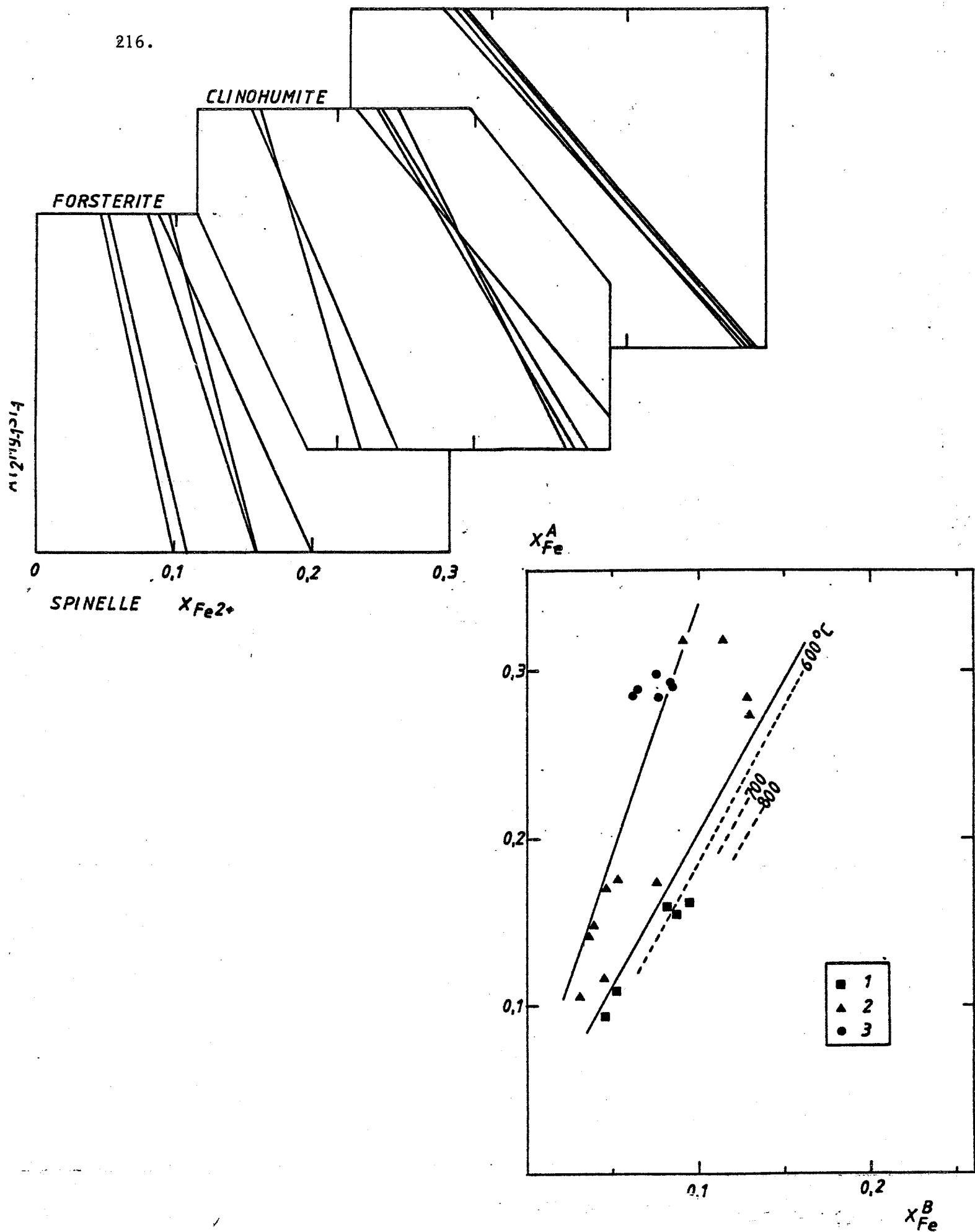


Fig. 5.2 Fractionnement du Fe (2+) entre spinelle et forstérite (1), spinelle et clinohumite (2), spinelle et chondrodite (3).

spinelles ($Mg_2TiO_4 - FeFe_2O_4$) a été étudié expérimentalement par Rawson et Irvine (1979) et modélisé par Sach (1982). Les premiers ont équilibré leur couple à 1067 °C et 1167°C. Ce qui réduit considérablement l'application que nous pouvons en faire. L'analyse que nous considérons être proche de la composition originelle de ce spinelle est 8092/3 :

$$Fo\ 8092/18 \quad X_{Fe^{2+}} = 0.015$$

$$Sp\ 8092/3 \quad X_{Fe^{2+}} = 0.452$$

$$X_{Fe^{3+}} = 0.719$$

$$K_D(Ol - Sp) = 54.22$$

A 1167°C, Rawson et Irvine (1979) obtiennent un $K_D(ol-sp) = 14$ pour un spinelle $X_{Fe^{2+}} = 0.8$ et $X_{Fe^{3+}} = 0.85$. Les difficultés suivantes ne permettent pas de pousser plus loin le raisonnement :

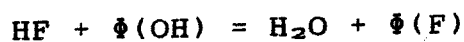
- a) la teneur élevée en Mn^{2+} et Al dont l'influence est totalement inconnue
- b) la non-idéalité de la solution solide $Fe_3O_4 - Mg_2TiO_4$
- c) l'absence de modèles de solution multisite raisonnablement précis (Roux, 1973; Lehman et Roux, 1984; Sack, 1982) appliqués à la substitution Fe^{3+} -Ti-Al des spinelles. On ne possède en effet pas d'expériences dans ce domaine de composition entre 500 et 900°C.

5.2.2.2.2. Partage du fluor entre phases hydroxylées

La quantification de l'influence de l'échange F-OH sur la stabilité des phases hydroxylées exige, du moins pour les paragenèses en contenant plusieurs, la connaissance du partage du fluor entre celles-ci. L'activité des minéraux

hydroxylés riches en fluor diffèrent significativement de l'activité unitaire telle qu'on l'a définie au moyen de leur pôle hydroxylé. Ces solutions solides diffèrent du comportement idéal.

L'échange entre un fluide et un solide (ϕ) peut être formulée



$$\log K = \log (a_{\phi(\text{F})} / a_{\phi(\text{OH})}) + \log (f_{\text{H}_2\text{O}} / f_{\text{HF}})$$

Walther (1983) a utilisé les expérimentations de Munoz et Eugster (1969) Troll et Gilbert (1972), Munoz et Luddington (1974), (1977), Duffy et Greenwood (1979) à 1 et 2 Kbs, entre 450°C et 800°C pour dériver log K dans le cas des réactions phlogopite - fluide et talc - fluide. Ces valeurs variant entre 2.5 et 4.5 indiquent que le fluor est préférentiellement incorporé dans le solide ce qui influe sur l'équilibre même à de faibles concentrations de HF dans le fluide.

En ce qui concerne la muscovite, la phlogopite, la trémolite et le talc, la différence de volume molaire entre pôle hydroxylé et fluoré ne dépasse pas 2 %. Il est donc raisonnable d'approximer l'activité par la fraction molaire (Kerrick et Darken, 1975).

Pour deux réactions d'échange simultanées :

$$\frac{\log K_1}{n_1} - \frac{\log K_2}{n_2} = \log \frac{(1 - X_{\phi(\text{OH})1}) \cdot (X_{\phi(\text{OH})2})}{X_{\phi(\text{OH})1} \cdot (1 - X_{\phi(\text{OH})2})}$$

A l'équilibre entre 1 et 2 :

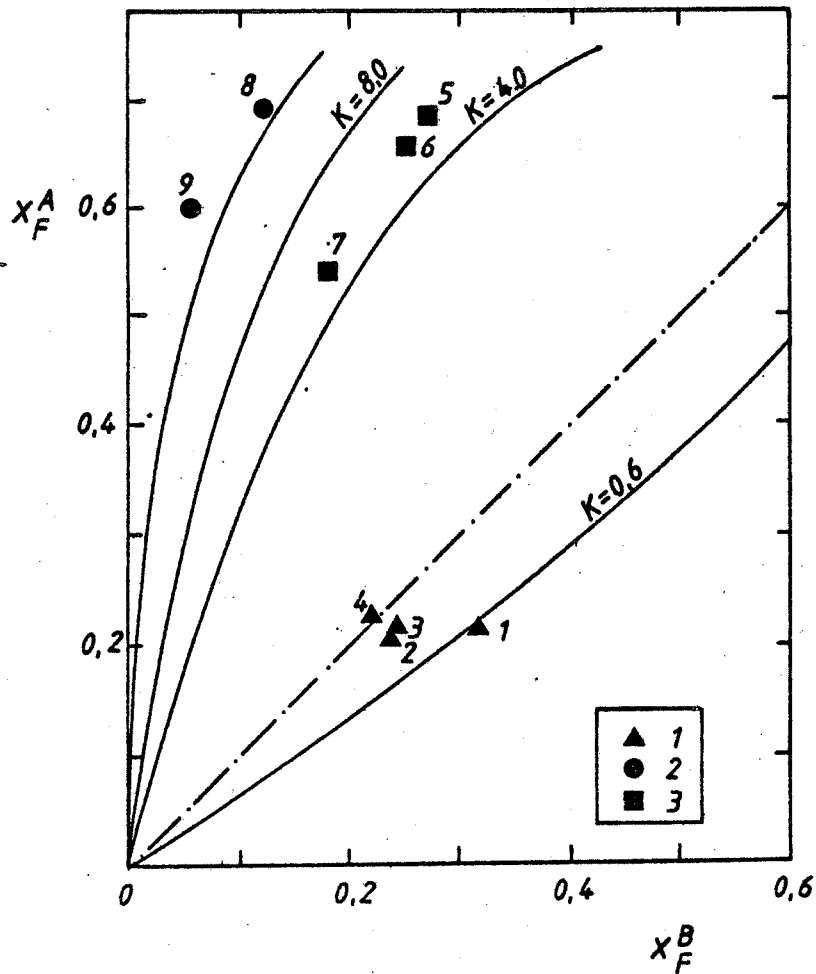


Fig. 5.3 Partage du fluor entre deux phases hydroxylée. 1: entre trémolite (A) et phlogopite (B); 2: entre clinohumite (A) et trémolite (B); 3: entre clinohumite et phlogopite (B)

$$K(1-2) = \frac{(1-X\phi(OH)1) \cdot (X\phi(OH)2)}{X\phi(OH)1 \quad 1-X\phi(OH)2}$$

Pour les minéraux considérés ici, Walther a remarqué que $K(1-2)$ est indépendant de la température entre 450° et 750°C (Walther, 1983).

On peut calculer ces $K(1-2)$ à partir de valeurs de $[\log K - \log(fH_2O/fHF)]$ extraites des expériences

3.05 Talc, Duffy (in Walther, 1983)

4.08 Phlogopite, Munoz et Ludington (1974)

$$K(\text{phl-tr}) = 3.33$$

Le cas de la trémolite est plus délicat puisqu'on ne possède pas d'expériences fiables. Troll et Gilbert (1972) observent un $K(\text{tr-phl})$ inférieur à 1 à 2 Kbs et Westrich (1981) obtient 0.52 à 500°C et 800°C. Dans les occurrences naturelles Mercolli (1980) reporte un $K(\text{tc-tr}) = 0.5$ semblable à celui de Hoschek (1980), de Allen (1978) et de Walther (1983).

or

$$K(\text{tr-tc}) \times K(\text{tc-phl}) = K(\text{tr-phl}) = 2.0 \times 1/3.33 = 0.6$$

Ceci serait cohérent avec un $[\log K - \log(fH_2O/fHF)](\text{tr}) = 3.6$

Nos analyses se situent dans une fourchette de $K = 0.6$ et $K = 1.0$ et peuvent correspondre à des couples à l'équilibre (fig.5.3). Rice (1980) propose un $K(\text{chu-tr}) = 8.0$, valeur basée sur l'étude de cas réels. Ceci ne

correspond pas à la valeur que nous obtenons pour des couples clinohumites - trémolites. Il semble donc que ces couples ne soient pas à l'équilibre.

Ce même auteur observe un $K(\text{chu-phl}) = 4.0$. Nos valeurs sont supérieures mais selon une tendance à $K = 5.0$.

5.2.2.3. Géothermométrie du couple calcite - dolomite

La teneur en Mg de la calcite en équilibre avec la dolomite est dépendante de la température (Graf et Goldsmith, 1955) l'influence de la pression est très réduite (Goldsmith et Newton, 1969) (fig.5.4). Rice (1977) a donné une expression analytique de la température en fonction de la teneur en Mg de la calcite :

$$\text{Log } X_{\text{MgCO}_3} = -1690/T^\circ\text{K} + 0.795$$

Nous sommes en présence d'assemblages contenant de la calcite sans dolomite ce qui ne fournit qu'une température minimale. Dans de rares cas, on trouve des exolutions de dolomite dans la calcite. Dans ce cas également, un calcul ne donne qu'une température minimale. Depuis l'avènement de la microsonde, la validité de la thermométrie par couple calcite - dolomite a été mise en doute. Il semble néanmoins, que la raison fondamentale des problèmes rencontrés par les géologues soit l'inadéquation des standards et des conditions de travail utilisés. On analyse bien souvent avec les mêmes standards que ceux employés pour les silicates et les conditions de tensions sont propres à dévolatiliser le carbonate. Nos analyses ont été réalisées dans ces conditions et clôturèrent entre 98 et 106 % wt. Ce qui nous a amené à considérer les résultats avec une certaine largesse d'esprit.

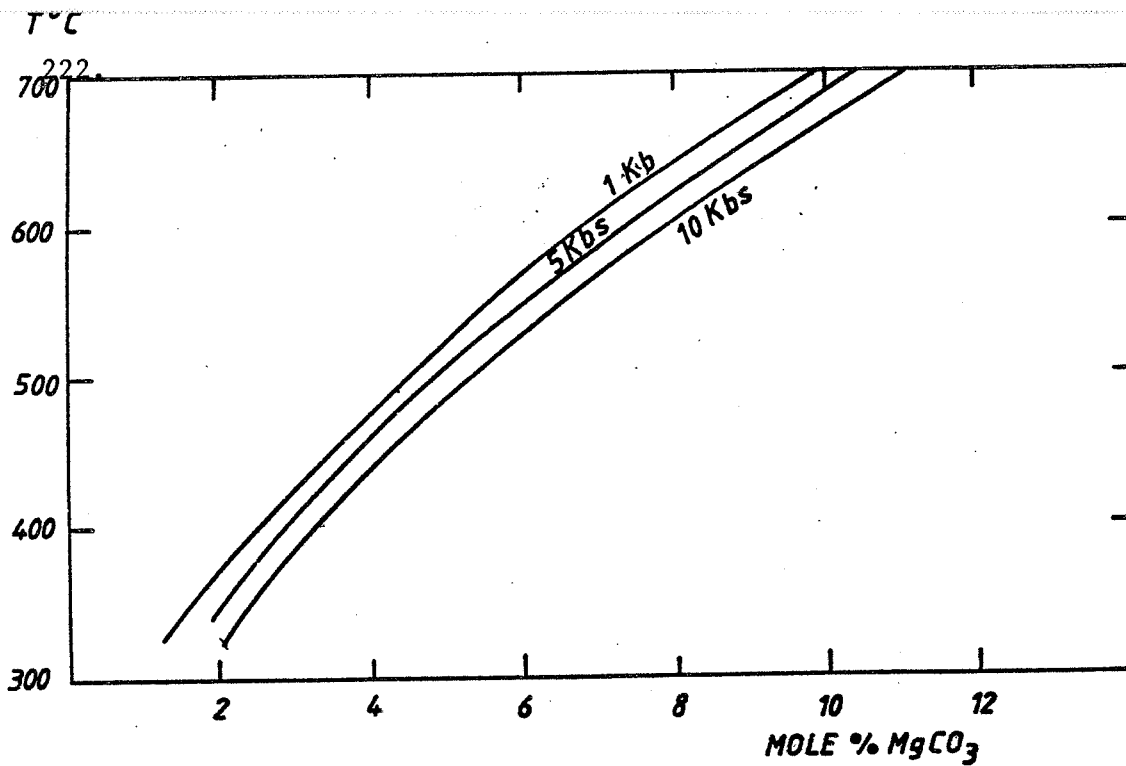


Fig. 5.4 Teneur en magnésite (en % mol. MgCO_3) de la calcite en équilibre avec de la dolomite à 1 Kbs, 5 Kbs, 10 Kbs entre 300 et 700°C (Goldschmith et Newton 1969).

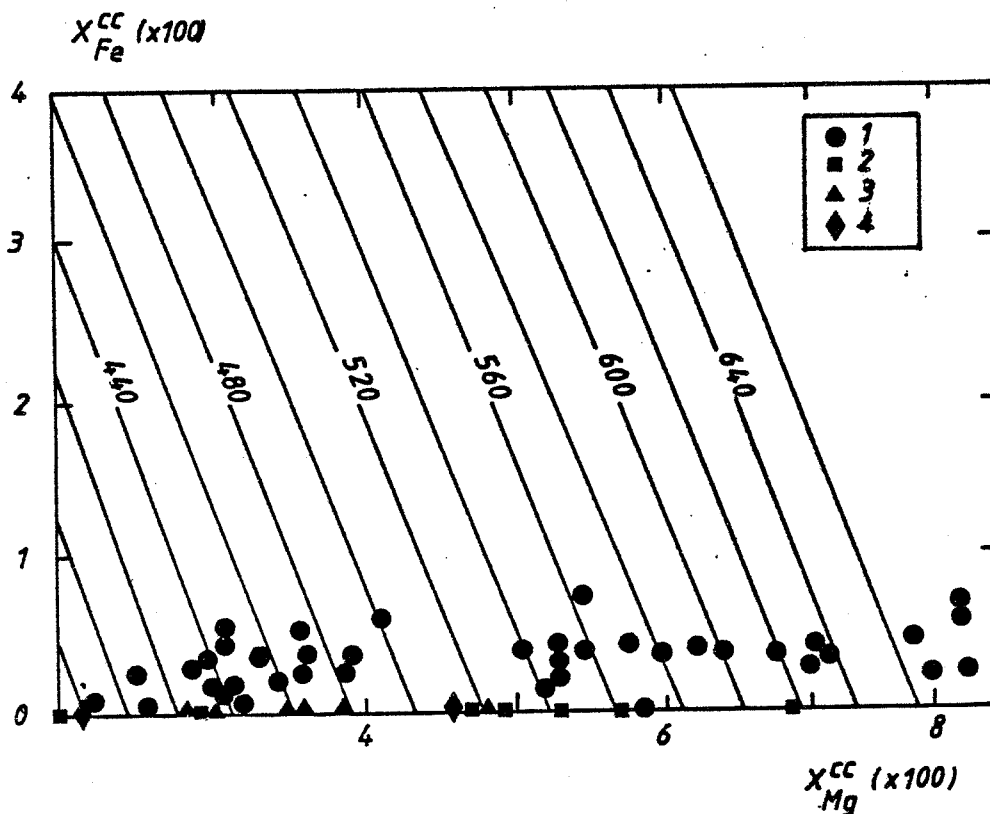


Fig. 5.5 Diagramme $X_{\text{Mg}}:X_{\text{Fe}}$ (calcite) paramétré en température. 1: veines silicatées sur marbre dolomitique; 2: lits volcanosédimentaires; 3: veines silicatées dans marbre à brucite; 4: marbres à magnétite.

Les couples de calcite-dolomite dosés sont de trois types :

- a) grains de calcite et croissance de dolomite entre les grains. Ceci est interprété comme une recristallisation de dolomite et de calcite par exolutions d'une calcite magnésienne
- b) intercroissances symplectitiques fines de calcite et dolomite
- c) fins rhomboèdres de dolomite dans les plages de calcite les plans de rhomboèdres sont parallèles aux clivages de la calcite.

Les types b et c correspondent aux types 5 et 4, respectivement, de Sauter (1983).

Bickle et Powell (1977) ont montré que l'influence du composant FeCO_3 va dans le sens d'une augmentation de la température de 20°C pour 0.5 % mol. L'influence du composant MnCO_3 est quantitativement plus difficile à apprécier.

Le joint $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3$ a été étudié par Goldsmith et Graf (1957) et de Capitani et Peters (1981). Les auteurs localisent un solvus entre la Kutnohorite (= kutnahorite, voir Fleischer, 1983) $(\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2)$ et MnCO_3 . Ce solvus s'étend jusqu'à 550°C . Il n'y a pas d'évidence expérimentale de la présence d'un solvus dans la partie riche en Ca du système et à 400°C , on obtient une solution solide entre $\text{Ca}_{80}\text{Mn}_{20}$ et $\text{Ca}_{55}\text{Mn}_{45}$. Mais ces expérimentations peuvent avoir produites des phases métastables. En effet, divers auteurs ont rapporté des exemples d'intercroissances de kutnohorite et de calcites magnésiennes (Essence, 1983).

Nous avons reporté nos analyses dans un diagramme X Fe(cc) et X Mg(cc). présenté par Bickle et Powell (1977) bien que, en toute rigueur, leur dérivation ne comporte des approximations valables à X Mg < 0.04 (fig.5.5). Nous obtenons un étalement des valeurs entre 640°C et 400°C ce qui est dû au rééquilibrage rapide de la calcite (Essence, 1983). Nos teneurs en MnCO₃ sont constantes (0.28 à 0.42, excepté 3 valeurs à ±0.70).

Ces résultats plaident en faveur d'une température d'au moins 600°C lors de l'épisode de formation des veines métasomatiques.

5.2.2.4. Géothermomètre calcite-magnétite

Il est possible de dériver une température au moyen de deux analyses isotopiques de minéraux dans une même roche pourvu que :

- a) les minéraux soient en équilibre isotopique
- b) l'équilibre atteint ne soit pas altéré par un fluide tardif
- c) les courbes de fractionnement isotopiques soient connues

Nous avons dosé un marbre à magnétite (8128) et obtenu sur minéraux séparés :

8128	magnétite	$\delta^{18}O = -1.4$
8128	calcite	$\delta^{18}O = -6.4$

Sachant que $\alpha = f(T)$ s'exprime :

- (1) magnétite $10^3 \ln \alpha = -1.47(10^6 T^{-2}) - 3.70$ Bottinga et Jayoy (1975)
- (2) calcite $10^3 \ln \alpha = +2.78(10^6 T^{-2}) - 3.40$ O'Neil et

al (1969)

en soustrayant (2) de (1)

$$-4.25(10^6 T^{-2}) - 0.30 = 10^3 \ln \alpha_{mt-H_2O} - 10^3 \ln \alpha_{cc-H_2O}$$

$$\text{or } 1000 \ln \alpha_{ab} = \delta_a - \delta_b$$

$$\delta_{mt} - \delta_{cc} = -4.25(10^6 T^{-2}) - 0.30$$

$$T = 350^\circ\text{C}$$

Si nous utilisons d'autres courbes de fractionnement magnétite-fluide (Friedman et O'Neil, 1977) nous obtenons des valeurs entre 350°C et 420°C. Ce résultat n'est pas inattendu et nous admettrons cette valeur de température lors de la formation des associations calcite-magnétite.

Remarquons que ces magnétites sont pauvres en composant magnésioferrite (<0.02 % mol). On n'observe en fait un X_{Mg} élevé que dans les occurrences "chaudes" (van de pijpekamp et al. 1969).

5.3. ESTIMATION DES PARAMETRES CHIMIQUES DU FLUIDE

Les méthodes utilisées dans ce chapitre sont les méthodes classiques de la thermochimie appliquée à l'étude des associations minérales des roches. Elles sont exposées dans de nombreux ouvrages de base (Greenwood, 1977; Wood et Fraser, 1977; Massard et al., 1978; Fraser, 1977; Powell, 1978 et surtout l'excellente synthèse collective de Ferry (1982). Toutes ces méthodes sont issues de l'application à la géologie de l'analyse des problèmes de thermochimie telle que l'a exposée Gibbs (1878). Les précurseurs en la matière furent Niggli et Korzhinskii. Quand il s'agit d'étudier des phénomènes de transport de matière, cette analyse a ses limites. D'autres remarques doivent être faites lorsqu'on

effectue des calculs pourtant tant utilisés :

a) Il est toujours loisible de modéliser car les calculs peuvent être effectués quelle que soit l'équation écrite. Mais cette équation représente-t-elle la réalité ?

b) On rencontre fréquemment dans la littérature des équilibres métastables considérés comme stables. L'application brutale des calculs ne nous renseigne pas sur la stabilité d'une association (d'un minéral).

c) A chaque quantité thermochimique est associée une incertitude dépendante du type de méthode utilisée pour obtenir la valeur. Il est parfois impossible de fournir une fourchette d'estimation notamment lorsqu'on utilise les données d'Helgeson et al. (1978). (ce qui est souvent le cas au cours de ce travail). Le calcul d'un équilibre implique parfois des dizaines de quantités thermochimiques ce qui nous astreindrait à utiliser la méthode de "Monte-Carlo" (voir Anderson in Greenwood, 1977, pp. 199 - 215). Nous comprenons donc l'intérêt de l'utilisation des expérimentations lorsqu'elles existent.

5.3.1. Etude des inclusions fluides

Les inclusions fluides n'ont pas été étudiées de façon approfondie. Ceci en raison de la rareté d'inclusions suffisamment grandes. La complexité des relations entre différents types n'a pas été comprise.

5.3.1.1. Description des inclusions fluides

5.3.1.1.1. Les inclusions fluides des minéraux de la zonation primaire

Dans la zonation primaire, les spinelles sont les seuls minéraux qui présentent des inclusions fluides mesurables (fig.5.6). Les données sont fragmentaires car en raison de l'indice élevé du minéral, les phénomènes de fusion ne sont que rarement observés. Les inclusions sont en général petites (entre 5 μm et 25 μm). Leur forme est à tendance idiomorphique ("negative crystal" cubique). Elles voisinent avec des inclusions minérales dans le cristal (silicates et magnétite). Elles sont quelques fois remplies de phases solides. Des cubes de halite ont été reconnus, une phase biréfringente, à contours arrondis pourrait être identifiée à CaCl_2 et une phase opaque (magnétite ?) est souvent présente en petits cristaux ($V_{\text{m}}/V_{\text{t}}=0.05$). Une bulle sombre est presque toujours présente ($V_{\text{b}}/V_{\text{t}}=0.2$).

Le spinelle ne semble pas présenter d'inclusions secondaires.

Certains silicates (forstérite, clinohumite, chondrodite) présentent de minuscules inclusions ($<5\mu\text{m}$) sans formes ou allongées. Une bulle sombre est visible mais on ne remarque aucune phase solide. D'autres inclusions minuscules sont disposées selon des plans ou des surfaces gauches et sont typiquement secondaires.

La calcite contient des inclusions rhomboédriques simples (une bulle et pas de phases incluses visibles) mais l'indice gêne les mesures.

5.3.1.1.2. Résultats des mesures

Comme nous l'avons écrit, ils ne concernent que des inclusions dans les spinelles. Selon les types, nous obtenons :

- / a. Inclusions : H_2O gazeux - H_2O liquide

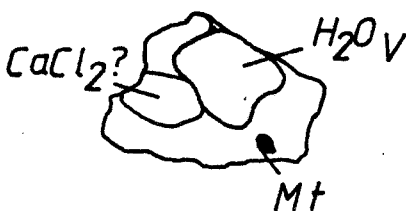
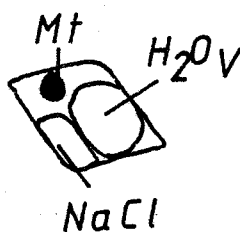
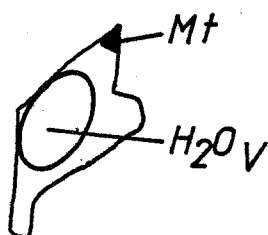
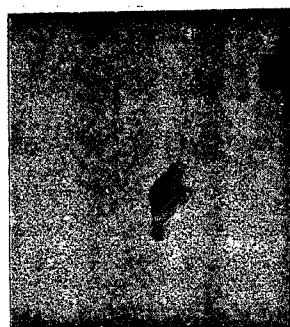
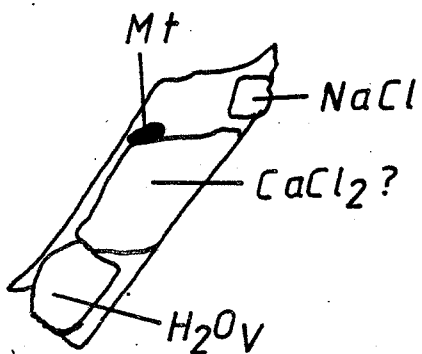


Fig. 5.6 Inclusions fluides dans spinelle.

Les inclusions de ce type s'homogénéisent entre 197 et 310°C (table 5.1). Une seule T_{F_i} douteuse a pu être observée en raison de l'indice du spinelle (- 32°C).

b. Inclusions contenant des phases solides

Les T_m s'étalant de 250 à 325°C. Nous n'avons pu obtenir de température de fusion de la glace. Le cristal de NaCl fond à 70-80°C tandis que le minéral biréfringent et le minéral opaque ne disparaissent pas jusqu'à 430°C (température maximale atteinte).

N° lame	TH	TF(NaCl)	TF _i	
8307 (Fo-cc-Sp)	206	80		H ₂ O _v -H ₂ O _L
	250			NaCl-magnétite(?)-H ₂ O _v - H ₂ O _L
	272			H ₂ O _v -H ₂ O _L
	282			NaCl-CaCl ₂ -magnétite(?)- H ₂ O _v -H ₂ O _L
	310			H ₂ O _v -H ₂ O _L
BG01 (chu-cc-Sp)	197	70	-32°	H ₂ O _v -H ₂ O _L
	273			H ₂ O _v -H ₂ O _L
	315			H ₂ O _L -CaCl ₂ -NaCl-Mt(?)
	322			H ₂ O _L -CaCl ₂ -NaCl-Mt(?)
	325			H ₂ O _L -H ₂ O _v --NaCl

5.3.1.2. Tentative d'interprétation

5.3.1.2.1. Nature du fluide

L'absence d'un double ménisque à température ambiante atteste d'un $X_{CO_2} < 0.1$. Le fluide peut donc être considéré comme une solution saline qui apparaît complexe. Si NaCl est un composant qui est présent en concentration variant jusqu'au moins 30 % wt NaCl, les concentrations en composants additionnels comme $CaCl_2$ et $FeCl_2$ (?) et éventuellement $MgCl_2$ (à suspecter au vu de la présence de magnétite et d'autres cristaux dans l'inclusion) sont difficilement appréciables.

On a souvent l'impression qu'il peut coexister deux types d'inclusions : un type dans le système $H_2O_{\downarrow}-H_2O_{\uparrow}$ et un type riche en solutes. Ce phénomène de démixtion du fluide a déjà été observé dans des systèmes moins complexes comme $H_2O-NaCl-CO_2$ (Trommsdorff et Skippen, 1985). ces résultats très incomplets pourraient avoir une grande importance s'ils se confirmaient (influence sur les fugacités). Nous n'en tiendrons cependant pas compte lors de l'établissement de notre modèle.

5.3.1.3. Température de piégeage

Le manque de données sur ces systèmes complexes, rend une estimation de la température illusoire.

5.3.2. Etude des équilibres solides - fluides

L'étude des inclusions fluides nous apporte la preuve que les fluides sont principalement composés d'espèces dans le système C-O-H ainsi que de complexes associés ou

dissociés à différents degrés. Sous les conditions P-T du métamorphisme, les espèces du fluide présentes en concentrations supérieures à 0.1 mol % sont habituellement $H_2O-CO_2-CH_4-H_2-CO$ ainsi que des complexes chlorurés comme $NaCl, KCl, FeCl_2, CaCl_2$.

D'autres espèces constituent, malgré leur faible abondance, de puissants moniteurs ou "opérateurs" de processus. O_2 et F_2 , régissent ainsi les équilibres d'oxydation/réduction et de "fluorisation/défluorisation" malgré des fugacités minimales. On exprime leur abondance en unités logarithmiques.

5.3.2.1. La température et le X_{CO_2}

5.3.2.1.1. Système CM-COH

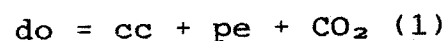
Dans le système $CaO-MgO-H_2O-CO_2$, on rencontre les associations (la liste des abréviations se trouve à l'annexe 1):

cc - pe

cc - br

Do

La réaction



a été étudiée expérimentalement par Graf et Goldschmith, 1955; Harker et Tuttle (1955) et Metz (1968). La température minimale de formation du périclase est, pour tout X_{CO_2} :

à 1 000 bars 612°C Metz (1968), donnée expérimentale

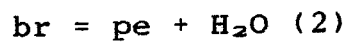
630 à 650°C Trommsdorff et

Schwander(1969), calcul

à 2 000 bars	680°C	Kerrick (1970), calcul
	640°C	Harker et Tuttle (1955), expérimentation
	660°C	Rice (1980), calcul

Ces écarts illustrent les fourchettes d'incertitudes qu'on peut obtenir du fait des calculs et des erreurs expérimentales.

La réaction :



a été étudiée par de nombreux auteurs. Franz (1982), Schramke et al. (1982), Irving et al. (1977), Yamashita et al. (1970), Metz (1968), Weber et Roy (1965), Yamaguchi et Tokuda (1964), Barnes et Ernst (1963), Hostetler (1963), Turner et al. (1963), Fyfe et Godwin (1962), Ball et Taylor (1961), Fyfe (1958), Roy et Roy (1957), Mc Donald (1955), Kennedy (1956).

Les écarts observés entre les différents résultats sont une fois de plus significatifs du peu de cohérence des données. La connaissance de cet équilibre est crucial car il s'agit de celui dont est extrait la valeur de G^f du périclase. Et cette valeur intervient dans le calcul de la plupart des données thermochimiques des silicates magnésiens. La réaction (1) ne peut être utilisée car la dolomite présente des problèmes de ordre/désordre qu'on ne maîtrise pas parfaitement.

Les valeurs les plus fiables semblent être celles de Barnes et Ernst (1963). La température maximale de stabilité de la brucite est

P = 1000 bars	T = 615°C pour $X_{CO_2}=0$
P = 2000 bars	T = 665°C

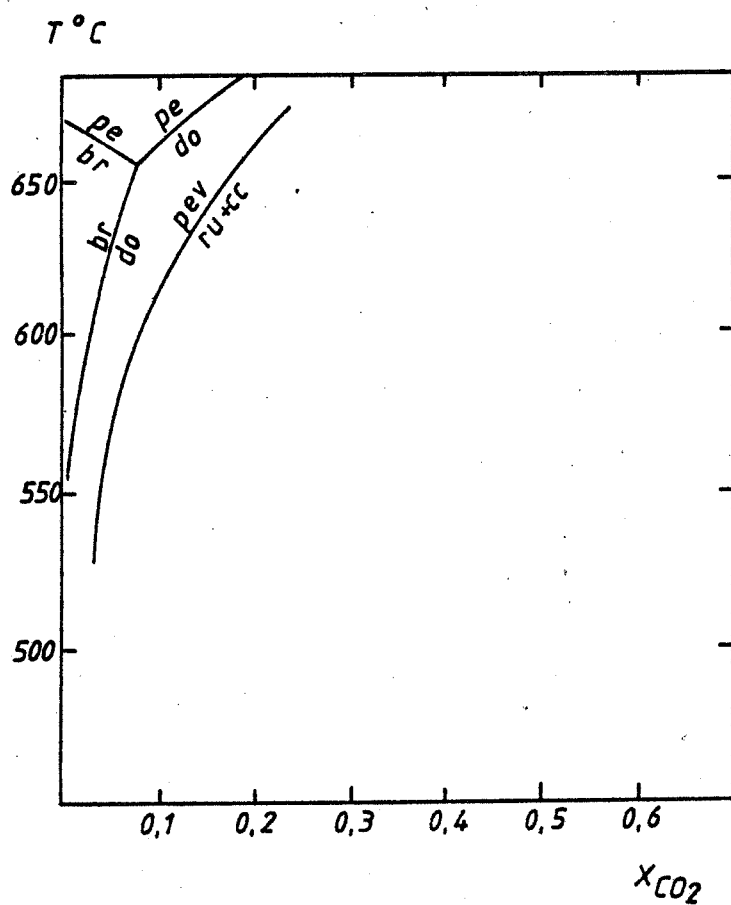
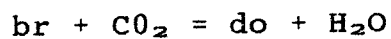


Fig. 5.7 Diagramme $T-X_{CO_2}$ représentant les équilibres stables de dolomite-brucite-périclase.

La teneur en sellaïte (MgF_2) de la brucite est au maximum de 8 mol %, ce qui, en l'absence de $Mg(OH,F)$ correspond à une température minimale de $500^\circ C$ à $P = 1 \text{ kb}$ (Crane et Eklers, 1969).

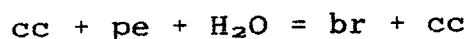
Les réactions (1), (2) et



sont représentées sur la fig.5.7. Elles ont été calculées selon les procédures décrites en annexe 8. On interprétera donc les paragenèses selon le fait important que la réaction (2) est pratiquement isothermale (fourchette de $\pm 15^\circ C$) et divise deux types de zonations : selon qu'on rencontre une zone à $\langle cc+pe \rangle$ ou $\langle cc+br \rangle$. L'assemblage $\langle cc+br+pe \rangle$ présent dans quelques échantillons peut être interprété de deux façons :

a) c'est l'assemblage univariant correspondant à la réaction (2); il fixe donc la composition

b) c'est un assemblage de déséquilibre correspondant à la réaction (2)



qui s'est bloqué par manque du constituant H_2O

5.3.2.1.2. Synthèse CMS-COH

Le système $CaO - MgO - SiO_2 - H_2O - CO_2 - (HF)$ en abrégé CMS - COH(F) constitue le système classique permettant de traiter le métamorphisme des dolomies siliceuses. (voir Schreyer in Bailey et Mac Donald, 1976 et Walther et Helgeson, 1980). (fig.5.8).

L'association $\langle fo + cc \rangle$ a une stabilité limitée vers les basses températures par la réaction

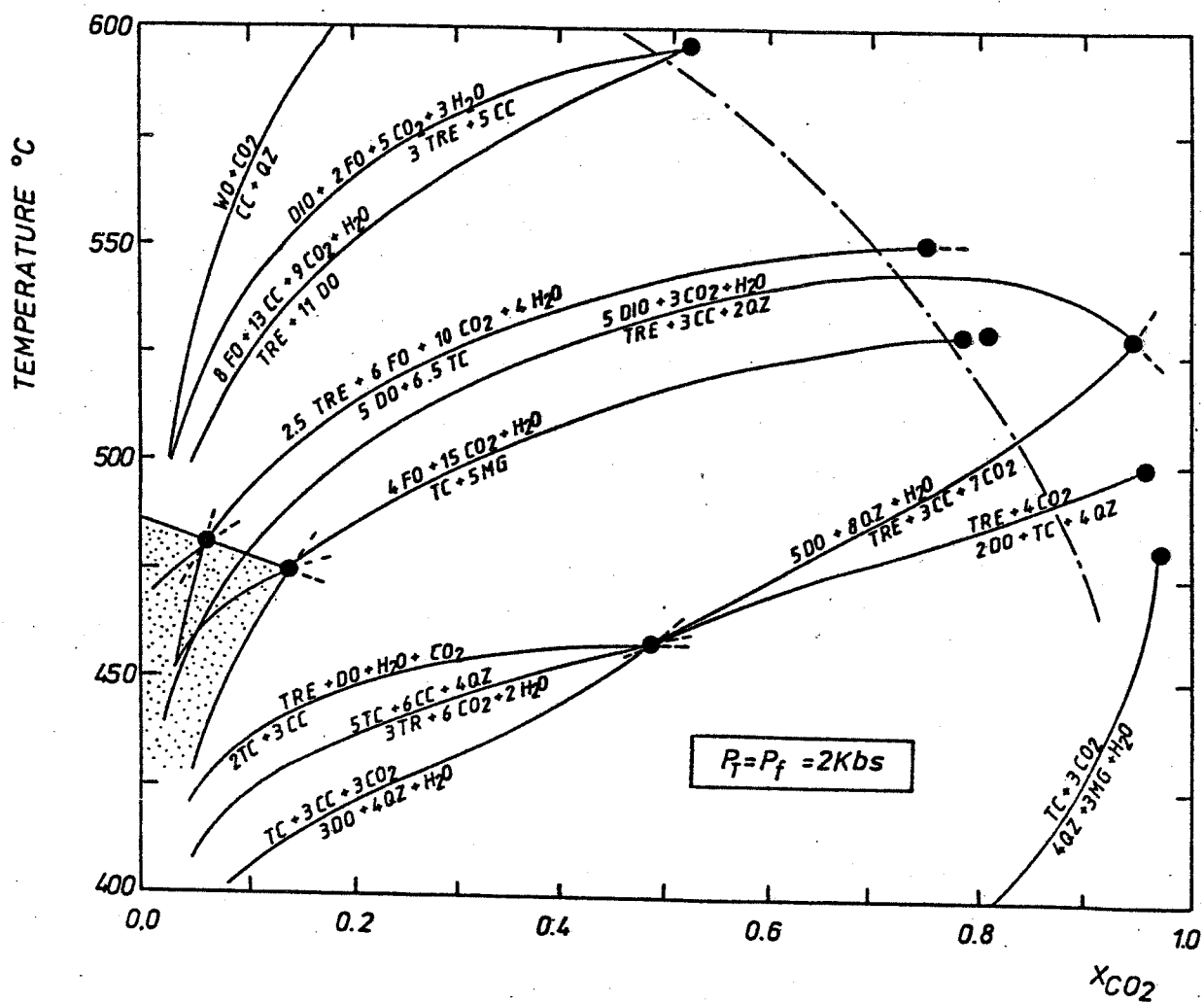


Fig. 5.8 diagramme T- X_{CO_2} dans le système CMS-COH d'après Helgeson et Walther (1981).

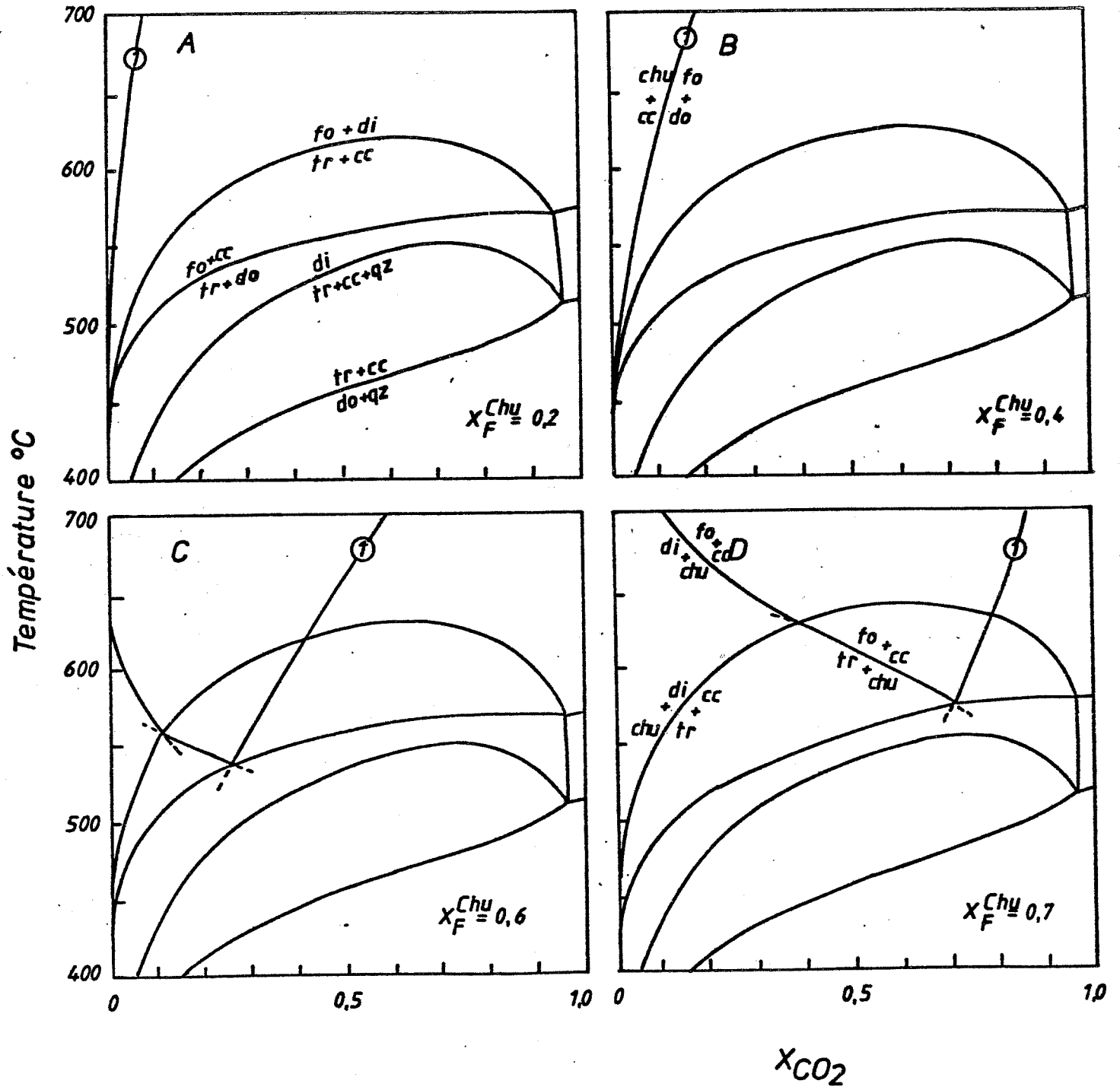


Fig. 5.9 Champ de stabilité de la clinohumite dans le système CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂-HF. Le diagramme est calculé à 2 Kbs. Les réactions sont calculées pour différentes teneurs en fluor de la clinohumite, d'après Rice (1980).

$$fo + cc = tr + do$$

ce qui nous donne

$$\text{à } P = 1 \text{ Kb} \quad 0 < X_{CO_2} < 0.85 \quad 430 < T < 530$$

(Kase et Metz, 1980)

$$\text{à } P = 2 \text{ Kb} \quad 0 < X_{CO_2} < 0.5 \quad 450 < T < 570$$

(Slaughter et al. (1975))

La stabilité vers les hautes températures est donnée par :

$$fo + cc = mtc + pe + CO_2$$

$$\text{pour } P = 1 \text{ Kb} \quad X_{CO_2} = 0.1 \quad T = 850 \quad \text{Zharikov et al.}$$

(1977)

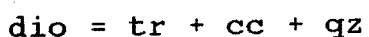
L'association $\langle cc + chu \rangle$ introduit le problème des phases hydroxylées admettant la substitution de OH par F. Ce problème a été étudié par Rice (1980a, 1980b) qui propose un modèle concernant la stabilité de la clinohumite, chondrodite et norbergite. Ce modèle est présenté en annexe 4. Les données thermochimiques concernant les minéraux du groupe des humites sont extraites des expérimentations de Duffy et Greenwood (1979) et ne sont pas incluses dans la compilation de Helgeson et al. (1978). Ce modèle de Rice fait apparaître l'importance cruciale du X_F (F/F+OH) des minéraux du groupe des humites ainsi que du K_F^E entre phases hydroxylées.

La fig.5.9 illustre l'étendue du champ de stabilité de la clinohumite en fonction de son X_F . Les clinohumites associés au marbre à brucite ont un $X_F < 0.1$ ce qui, à 2Kbs, limitent leur X_{CO_2} entre 600 et 500°C à des valeurs très proches de celles de $\langle cc + br \rangle$ sur l'échantillon 8073 qui est une veine métasomatique, cela semble démontrer qu'il n'y avait pas, dans cet échantillon, un gradient élevé de X_{CO_2} .

En ce qui concerne les valeurs des clinohumites trouvées dans les veines sur dolomies, une valeur de $X_F = 0.3$ à 0.4 donne un X_{CO_2} à peine plus élevé $X_{CO_2} < 0.10$ à $T = 600^\circ C$.

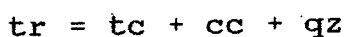
Les clinohumites dont $0.6 < X_F < 0.4$ ont un X_{Fe} plus élevé. Cette teneur en fer stabilisant de hautes valeurs de X_F .

Le diopside est limité vers les basses températures par la réaction

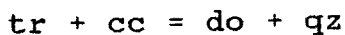


à $P = 2 \text{ Kbs}$ $0.05 < X_{CO_2} < 0.95$ $450^\circ C < T < 520^\circ C$ (Helgeson et al., 1978)

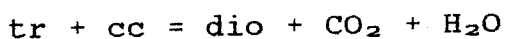
La stabilité de la trémolite et de $\langle \text{tr} + \text{cc} \rangle$ est limitée par



$P = 2 \text{ Kbs}$ $0 < X_{CO_2} < 0.55$
 $350^\circ C < T < 430^\circ C$ Slaughter et al. (1975)

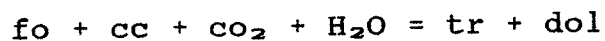


$P = 2 \text{ Kbs}$ $0.5 < X_{CO_2} < 0.98$
 $430^\circ C < T < 480^\circ C$ Slaughter et al. (1975)



$P = 2 \text{ Kbs}$ $0 < X_{CO_2} < 0.5$
 $480^\circ C < T < 580^\circ C$ Slaughter et al. (1975)

Nous voyons donc qu'il ne peut y avoir coexistence de $\langle cc + tr \rangle$ et $\langle cc + pe \rangle$ dans une même zonation isotherme. Nous avons décrit plus haut, des altérations d'associations primaires par de la trémolite à la limite de deux zones (dio et $\langle cc + fo \rangle$). Cette altération peut se faire selon la dernière réaction ou selon :

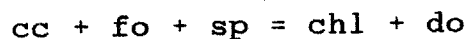


à $P = 2 \text{ Kb}$ $0.05 < X_{co_2} < 0.5$
 $500^\circ\text{C} < T < 570^\circ\text{C}$ Helgeson et al. (1978)

5.3.2.1.3. Système CMAS - COH

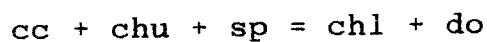
Le système $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - (\text{HF})$ ou système CMAS - COH(F) contient une seule phase primaire supplémentaire : le spinelle.

L'association $\langle cc + fo + sp \rangle$ est limitée aux basses températures par la réaction



Elle a été étudiée expérimentalement par Widmark (1980) pour $P = 2 \text{ Kbs}$ $0 < H_{co_2} < 0.8$
 $550 < T < 625$

l'association $\langle cc + chu + sp \rangle$ est limitée par la réaction



pour $P = 2 \text{ Kbs}$ $0.05 < X_{co_2} < 0.3$
 $530 < T < 600$ Rice (1980) (fig. 5.10)

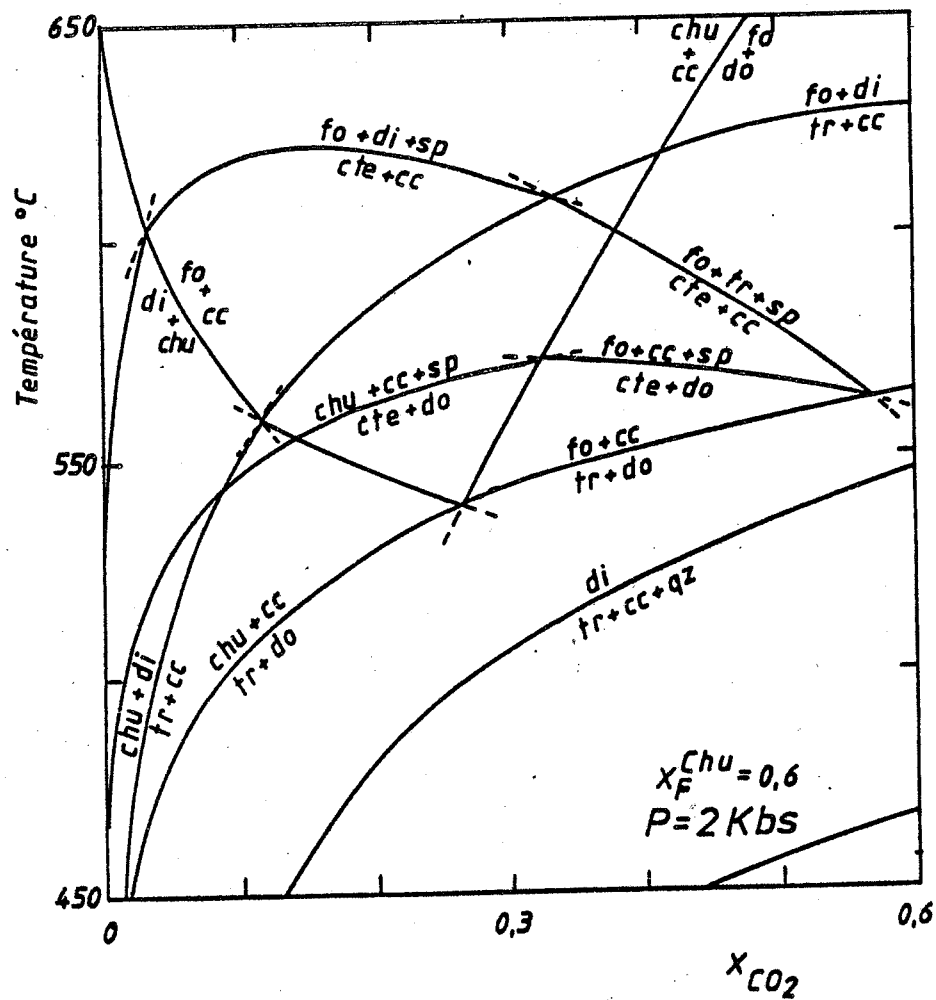


Fig. 5.10 Système CMAS-COHF. Champ de stabilité de l'association clinohumite-spinelle-calcite. La clinohumite a un X_F de 0.6 d'après Rice (1980).

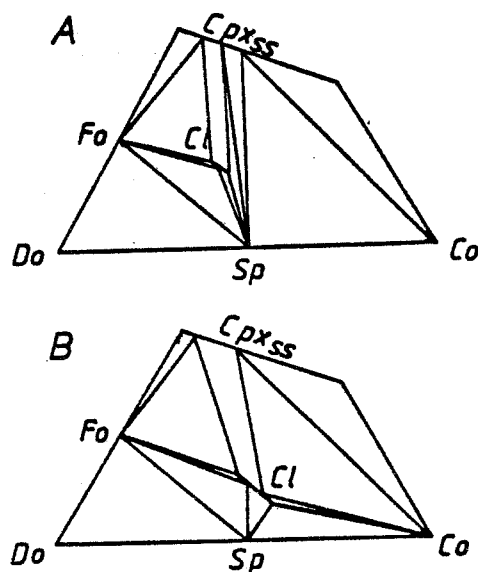
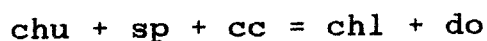


Fig. 5.11 Relations chémographiques de la clintonite et des autres phases d'après Rice (1979).

5.3.2.1.4. Phases d'altérations

On rencontre les mêmes phases d'altération que dans le système précédent. Signalons en plus :

Le clinochlore transforme $\langle \text{sp} + \text{chu} \rangle$ qu'on trouve en relique associés à de la dolomite :



Les calculs de stabilité d'associations comprenant le clinochlore sont faussés par la mauvaise qualité des données thermochimiques. De plus, les équilibres à haute température doivent tenir compte de la substitution de tchermak et d'un $\text{K}^{\text{A}}_{\text{B}}$ (clinochlore-trémolite pargasitique) d'ailleurs très mal connu. Il semble donc que les résultats de Rice (1977) soient quelque peu sous-estimés. Les expérimentations de Widmark (1980) sont ce qu'il y a de moins approximatif actuellement.

La clintonite est associée à $\langle \text{fo} + \text{cc} + \text{sp} \rangle$ ou à $\langle \text{chu} + \text{cc} + \text{sp} \rangle$ elle altère le spinelle et est elle-même transformée en $\langle \text{phlogopite} (\pm \text{fluorine}) \rangle$. Il n'existe pas de données thermochimiques concernant la clintonite. Les synthèses réalisées par Olesch (Olesch, 1975a; Olesch et Seifert, 1976) ont des fourchettes d'équilibre trop larges et peu nombreuses que pour en extraire des valeurs intéressantes.

Ces occurrences semblent indiquer un domaine de stabilité à température élevée et orienté vers un X_{CO_2} très faible. Selon Bücher (1976), une basse pression est également requise.

Nous avons décrit plus haut les deux associations de la clintonite de Costabonne. C'est un minéral peu commun et il n'a d'intérêt que par le problème des conditions de formations. La phase d'altération omniprésente est la

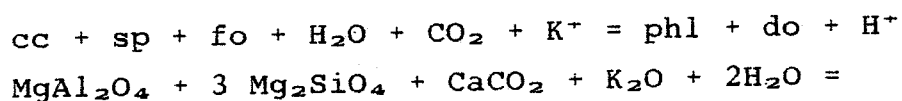
phlogopite et nous avons probablement une alternative phlogopite/clintonite en fonction de l'activité en K_2O dans le fluide. La phlogopite altère massivement les veines et nous avons mis en évidence un apport de K_2O dans ces roches. Olesch et Seifert (1976) expliquent la rareté de la clintonite par la nécessité d'une métasomatose Si-Al. Ceci n'est absolument pas évident comme le souligne Rice (1979). Peu d'étude concernant l'analyse des paragenèses de la clintonite ont été publiées (Bücher, 1976; Rice, 1979; Ulmer, 1982).

Rice (1979) met en évidence 2 jeux de relations chémographiques du fait de la solution solide que subit la clintonite (fig.5.11); le premier jeu comprend les assemblages $\langle fo - dio - ct \rangle$ et $\langle fo - ct - sp \rangle$ observés par Rice ainsi que $\langle dio - ct - sp \rangle$. Ce dernier assemblage est douteux car Olesch et Seifert (1976) ont montré que une clintonite riche en aluminium coexistait avec le spinelle et le corindon dans une large gamme de pression et température. Le deuxième jeu de réactions est de ce type et semble donc devoir être favorisé. Rice a donc calculé la topologie dans le sous-système $[cc-do-dio-sp]$.

Deux autres phases d'altérations apparaissent souvent associées. La phlogopite et la trémolite pargasitique présentent des caractères métasomatiques :

- a) on aboutit à une roche composée de phlogopite seule ou de $\langle phl + tr \rangle$
- b) on observe fréquemment des boudins de pargasitite
- c) de la scheelite est associée à ces roches

On décèle les transformations



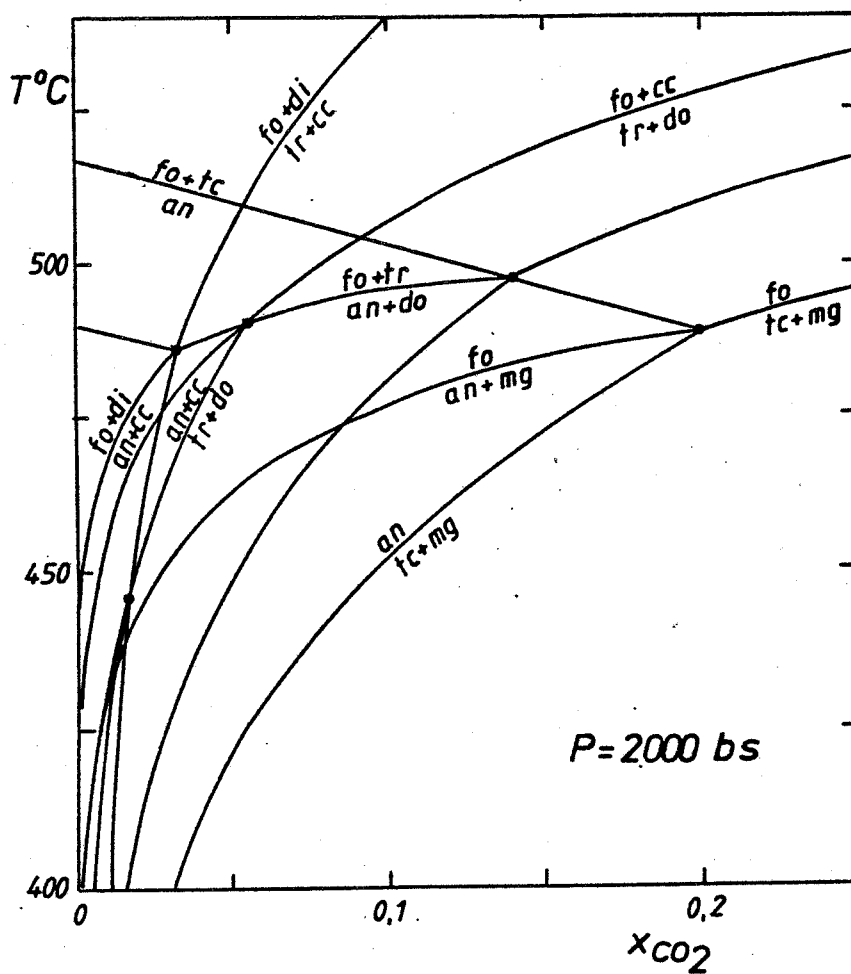


Fig. 5.12 Diagramme T-X_{CO2} à 2 Kbs des réactions stables impliquant la serpentine antigorite dans le système CMS-COH. D'après Trommsdorff et Evans (1977). Nous n'avons indiqué que les réactions limitant les champs figurés à la fig. 5.13

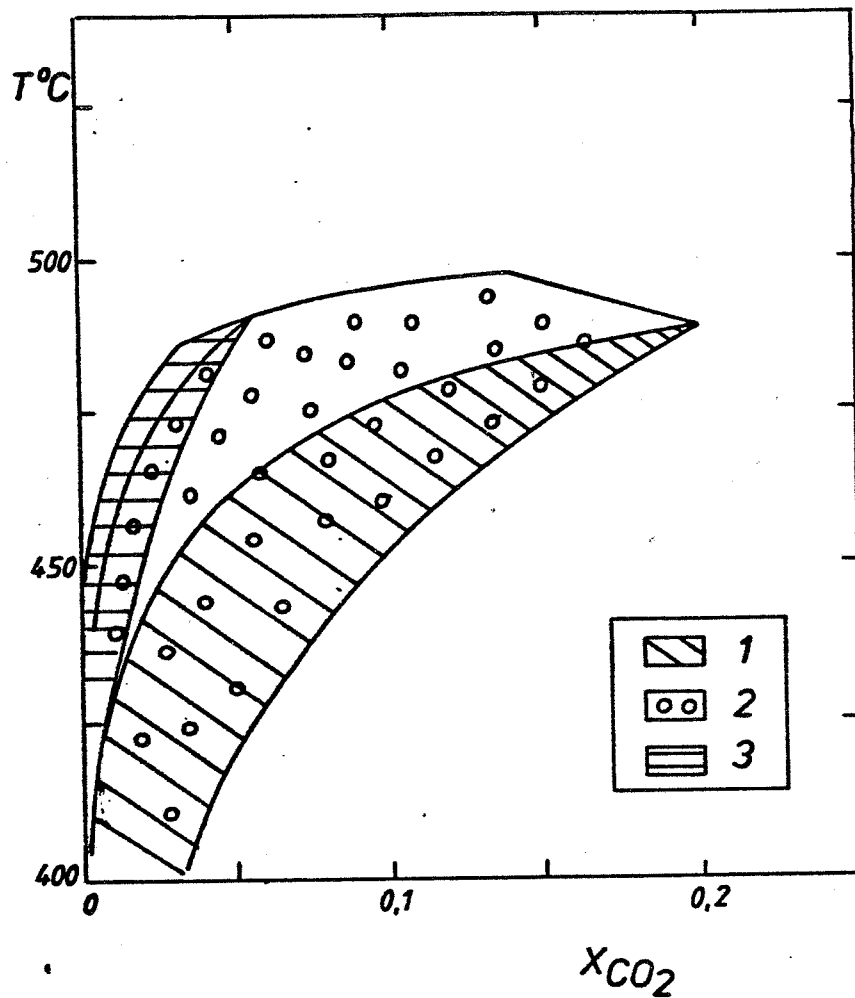
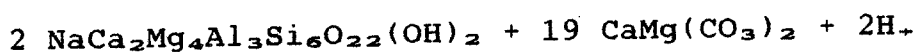
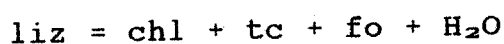


Fig.5.13 Les champs de stabilité des ophicalcites (calcite + antigorite)(3), ophidolomites (dolomite + antigorite)(2), ophimagnésite (magnésite + antigorite)(1) dans le diagramme T-X_{CO2} de la fig. 5.12



L'assemblage <cc + sp + fo + phl + do> étant divariant, son altération ne peut nous renseigner comme le ferait une altération d'un assemblage uni- ou invariant.

La stabilité des serpentines a été étudiée, dans la littérature, selon deux optiques : l'optique du système ouvert et celle du système fermé (métamorphisme des serpentinites). De nombreuses synthèses (Johannes, 1968;... liste exhaustive dans Chernovsky (1979) aboutissent au schéma de Evans et al. (1976) modifié par Chernovsky (1979) et Trommsdorff et Evans (1977) ces relations dans un fluide à $X_{\text{CO}_2}=0$. On remarque que l'antigorite est plus stable que les serpentines chrysotile. Les serpentines aluminifères (série lizardite-amésite : $\text{Mg}_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 - \text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) sont stables à des températures d'autant plus élevées que la substitution $\text{MgSi} \leftrightarrow 2\text{Al}$ est poussée (Chernovsky, 1979). Ce dernier démontre que pour une Al-lizardite avec $X_{\text{Al}} = 0.5$ (25 % de substitution) la température de la réaction



est de $T = 570^\circ\text{C}$ pour $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_t = 2\text{Kbs}$. Une Al-lizardite de $X_{\text{Al}} < 0.15$ ne pouvant être stable, on pense que la présence de Al ou Fe lui confère cette stabilité.

Ces considérations ne sont valables qu'à $P_t = P_{\text{H}_2\text{O}}$, $X_{\text{CO}_2} = 0$. Trommsdorff et Evans (1977) ont calculé les relations de phases entre ant-dio-tre-fo-tc-cc-do-mg. Ces relations ne concernent que l'antigorite. Mais à 2 Kbs et $X_{\text{CO}_2} = 0$, la température de décomposition d'une lizardite ($X_{\text{Al}} = 0.2$) est pratiquement égale. Le champ de stabilité de l'antigorite est restreint aux $X_{\text{CO}_2} < 0.2$ (fig.5.12). On pourrait construire les réactions comprenant la lizardite en utilisant les données thermochimiques de Chernovsky (1979).

Cependant, celles-ci sont calculées en utilisant des données concernant le talc et la clinochlore qui ne sont plus considérées actuellement comme correctes. Nous accepterons donc une température maximale de $\pm 525^{\circ}\text{C}$ et $X_{\text{CO}_2} < 0.2$. L'association $\langle \text{li} + \text{cc} \rangle$ approximée par $\langle \text{ant} + \text{cc} \rangle$ possède un domaine de stabilité très restreint : celui des opicalcites alpines (fig.5.13)

$$X_{\text{CO}_2} < 0.05 \text{ et } T < 485^{\circ}\text{C}$$

L'association $\langle \text{chy} + \text{br} \rangle$, à 2 Kbs n'est plus stable au-dessus de 400°C . (fig.5.14).

Ouvrons une parenthèse pour remarquer que les mêmes réactions calculées par Helgeson et al. (1978) (Walther et Helgeson, 1980) sont déplacées de $\pm 40^{\circ}\text{C}$ vers les basses températures. Trommsdorff et Evans avaient observés un "flip" de topologie (inversion de topologie) localisé à 700 bars (fig. 8, p. 52) en accord avec les données de terrain. Helgeson obtient la topologie de basse température à $P = 2$ Kbs. D'autres problèmes de ce type existent (Chernosky, 1982) : par exemple les $G_{\frac{1}{2}}$ de la forstérite et du talc reportés par Helgeson et al. (1978) et Robie et al. (1978) diffèrent de 4 et 12 KJ respectivement.

5.3.2.1.5. Les phases contenant du titane

A) La clinohumite titanifère

On connaît depuis de nombreuses années des occurrences de clinohumites riches en TiO_2 (voir Trommsdorff et Evans (1980)). Ces occurrences sont liées à trois types de gisements :

a) de manière caractéristique aux roches ultrabasiques

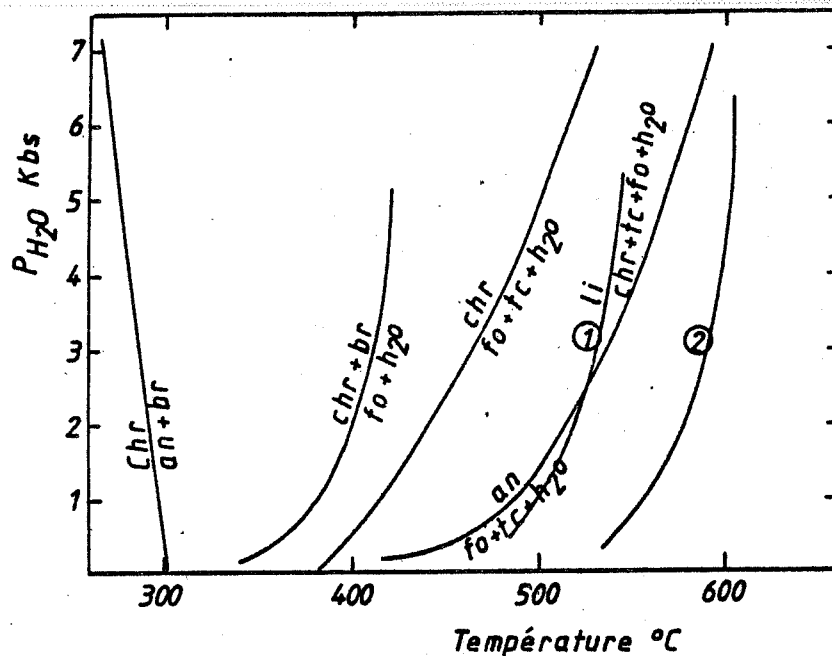


Fig. 5.14 Stabilité dans le plan P-T de la chrysotile, de la lizardite et de l'antigorite d'après Chernosky (1979). 1: Lizardite à 0.2 mol. de pôle amésite; 2: 0.5 mol.

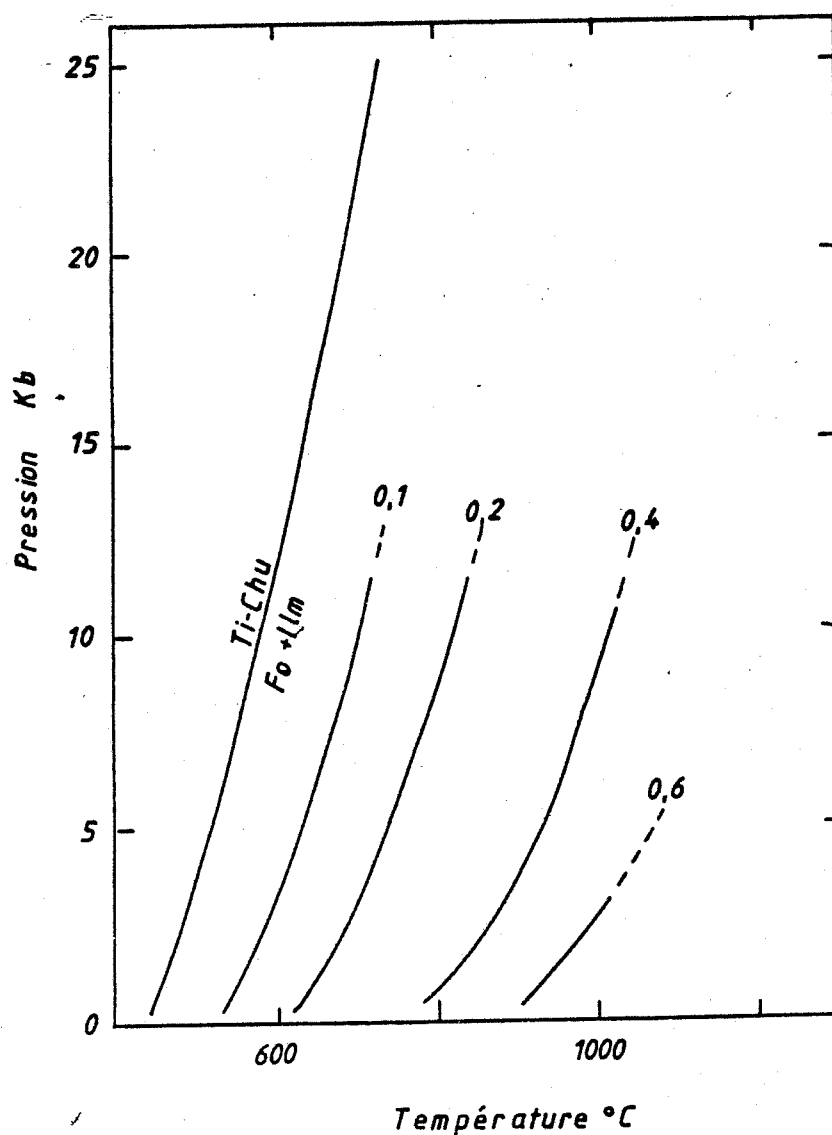
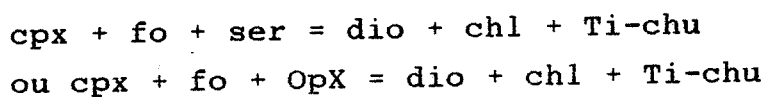


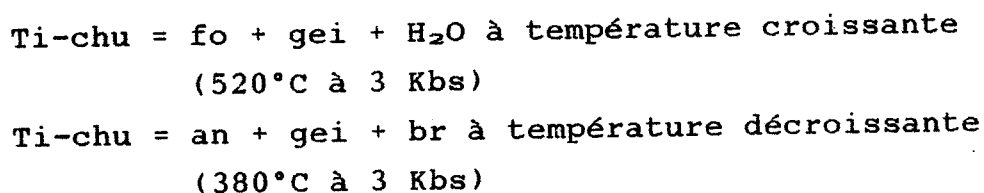
Fig. 5.15 Diagramme P-T de la réaction $Ti\text{-}chu = fo + ilm$ pour différentes teneurs de la Ti-chu en fluor (Engi et Lindsley 1980)

où la clinohumite est titanifère et souvent exempte de fluor. L'existence de la clinohumite dans le manteau est suggérée par des synthèses à haute pression dans le système $MgO-SiO_2-H_2O$. Ces synthèses esquissent un domaine de stabilité dans la région de $800^\circ C - 1100^\circ C$ pour 29 à 70 Kb. (Yamamoto et Akimoto, 1977) et $1100 - 1200^\circ C$ pour 10 - 30 Kbs et $X_F = 0.5$ (Merill et al., 1972).

b) dans les roches métamorphiques de type serpentinite provenant du métamorphisme de roches ultrabasiques dans des conditions de faciès schiste vert. (Trommsdorff et Evans, 1980). Ces auteurs proposent une origine métamorphique selon les réactions:



Ils pensent que la limitation du champ de stabilité de la Ti-chu se fait par les réactions :



Ils observent également la réaction
 $\text{Ti-chu} + \text{dio} + \text{H}_2\text{O} = \text{ser} + \text{pev} + \text{br}$
 ou $\text{Ti-chu} + \text{dio} + \text{CO}_2 = \text{ser} + \text{pev} + \text{mg}$

c) dans les marbres métamorphiques. On connaît quelques occurrences (Sahama 1953, p. 14:1.33 % wt TiO_2 et 1.48 % wt TiO_2). Celles-ci sont par contre peu étudiées.

L'occurrence de clinohumite ($X_F = 0$ à 0.18 pour $TiO_2 =$

4.50 % wt) dans les lits tholéitiques métamorphisés a tous les caractères d'une transformation de la paragenèse primaire :

<cc + fo + sp + pev + mt>

Certaines lames présentent des croissances épitaxiales de Ti-chu sur forstérite. Il pourrait s'agir de la paragenèse:

<cc + fo + Ti-chu + sp + pev + mt>

Dans le système $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. En considérant FeO comme un constituant isomorphe de $\text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO comme des constituants en excès, nous considérons H_2O et CO_2 comme constituants mobiles et soumis à la condition $P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P$ totale

Pour 4 constituants inertes déterminant ($\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$) les facteurs de l'équilibre seront P , T , P_{CO_2} et $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (liés par une condition ($P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{O}_2}$) et les constituants inertes.

La relation de Gibbs s'écrit alors $V=4+3-\phi$ (3 pour T, P, P_{O_2} et $X \text{CO}_2$). Dans le cas général $\phi = 4$.

Il est nécessaire de nuancer cette approche. La phase fluide qu'on suppose composée de $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ contient également d'autres espèces ($\text{CH}_4, \text{CO}, \dots$). En l'absence de carbone (graphite), ces espèces sont en quantités négligeables comme nous le montrerons plus loin. En toute rigueur ces espèces sont en équilibre selon des lois de type

$$K_i = \pi f_i^i$$

Un rôle particulier est à assigner à O_2 dont la

pression partielle détermine l'équilibre de la magnétite. Nous étudierons ce problème plus loin et nous nous contentons de la considérer fixée à la valeur de stabilité des spinelles présents.

A la pression estimée ($P = 2$ Kbs), l'association $\langle cc + fo + Ti\text{-}chu + sp + pev + mt \rangle$ pourrait être un assemblé bivariant dans le plan $T\text{-}X_{CO_2}$. Ces problèmes qu'on rencontre avec l'association $\langle cc + fo + sp + pev + mt \rangle$ peuvent être expliqués par la mobilité d'un élément qui provoquerait la ségrégation décrite en 3.4.5.3. Le CaO pourrait diffuser vers l'extérieur de la lentille dans beaucoup de cas. Les rapports Al/Ti et Ti/Zr sont donc conservés. Postérieurement, les conditions $T - X_{CO_2}$ changent et une $Ti\text{-}chu + Ti\text{-}Al\text{-}ludwigite$ apparaissent aux dépens de $\langle fo + sp + pev \rangle$.

La fig.5.15 illustre les champs de stabilité de cet assemblage. Si la substitution (F/OH) est connue grâce aux travaux de Duffy et Greenwood (1979), celle de $Mg(OH)_2$ par TiO_2 est plus problématique. Engi et Lindsley (1980) ont étudié la décomposition d'une $Ti\text{-}chu$ naturelle ($X_{Ti} = 0.5$, $X_{Fe} = 0.14$, $X_F = 0$) en $\langle fo + ilm + H_2O \rangle$. Ils proposent un modèle de l'influence de l'échange $Mg(OH)_2$ par TiO_2 basé sur l'hypothèse que TiO_2 n'agit pas sur la structure des humites et donc que les propriétés du mélange (OH,F) ne sont pas affectés par la présence de TiO_2 . Les propriétés thermochimiques des humites sont pondérées par la fraction de la couche de brucite non occupée par TiO_2 , donc :

$$\Delta G_{F,OHF-1}^{\circ}(Tichu) = (1 - X_{TiO_2}) \Delta G_{F,OHF-1}^{\circ}$$

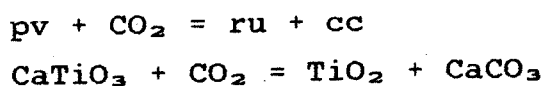
La fig.5.15 reproduit les résultats obtenus par l'expérience et leur extrapolation pour des X_F donnés

de la Ti-clinohumite. A 2 Kbs, la température de décomposition de la Ti-chu ($X_F = 0.4$, $X_{Ti} = 0.5$) est de 850°C en l'absence de CO_2 .

B) Les oxydes de titane

Les différents oxydes de titane rencontrés au cours de cette étude sont la pérovskite ($CaTiO_3$), le rutile (TiO_2), la Ti-Al-magnétite et la geikiélite-pyrophanite $(Mg, Mn)TiO_3$.

En considérant les minéraux calcite-rutile-pérovskite, une réaction limite la stabilité de la pérovskite



Cette réaction a été calculée et reportée à la figure 5.16. On observe que à des températures inférieures à 700°C, le rutile ne peut être rencontré associé au périclase et à la brucite, ce qui est effectivement le cas dans les associations décrites où la phase titanée est la pérovskite :

Assemblages de haute température (> 700°C)

ak - dio - cc - sp - pv - ct (Monzoni - Mash et Huckenholz, 1973)

mtc - geh - sp - pv - cc (Camas Mor, Muck - Tilley, 1947)

Assemblage de haute température (600 - 650°C)

cc + mtc + sp + pv dans un marbre à périclase (Konderskogo (URSS), Orlova et al., 1978)

Par contre, le rutile se rencontre associé par exemple à :

$$cc \wedge phl - sp - ru$$

cc - sp - ru - dio - phl (Palache, 1935).

La présence de pérovskite dans l'assemblage (sans quartz) des lentilles est donc le reflet d'un $X_{\text{CO}_2} < 0.1$ pour $T < 650^\circ\text{C}$ (fig. 5.16).

On observe rarement, dans les veines silicatées présentes dans les marbres dolomitiques, du rutile sous la forme de cristaux millimétriques en partie altérés en ilménite ($\text{Il}_{58}\text{Gei}_{30}\text{Pyr}_{12}$). Le X_{CO_2} était donc supérieur à 0.1 (600°C) ou 0.05 (560°C) et inférieur à environ 0.15 car clinohumite ($X_{\text{F}} = 0.2$) + calcite était stable.

Plus complexe est le problème de la stabilité de la geikiélite et d'un spinelle de Mg et Ti (idéalement Mg_2TiO_4 qui ne se rencontre pas à Costabonne). La giékiélite se rencontre typiquement dans les marbres dolomitiques sous-saturés vis-à-vis du quartz :

cc + fo + sp + gei + po (dans dolomie)

cc + fo + dio + sp + gei + py + po (dans marbre à brucite)

Hol-Kol (Corée du Nord), Watanabe (1954)

cc + fo + sp + gei ± po Tazheran (URSS), Konev (1978)

cc + fo + dio + sp + gei + py + po (dans marbre à brucite)

Riverside (California USA), Murdoch et Fahey (1949)

Le Mg_2TiO_4 n'est caractérisé que dans une seule occurrence

cc + fo + pe + sp + Ti-sp + gei

cc + fo + pe + sp + Ti-sp

cc + fo + pe + sp + gei + Al-dio Gittins et al., (1982)

La composition chimique de ces phases n'est pas bien caractérisée, si ce n'est dans l'occurrence de Gittins et

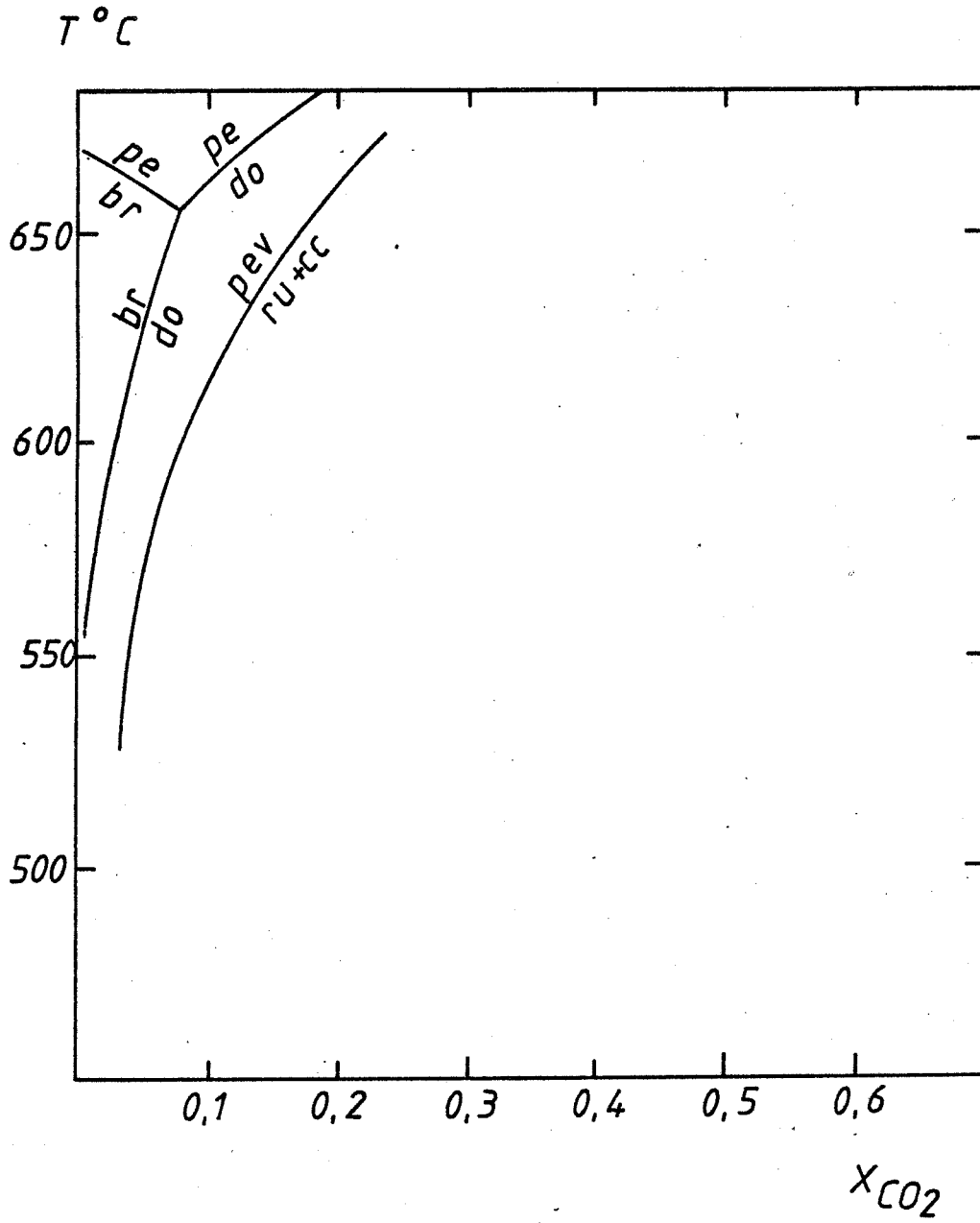
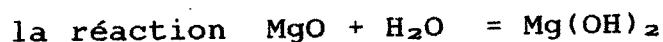
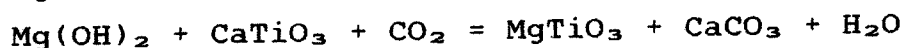
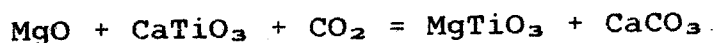


Fig. 5.16 Diagramme $T-X_{\text{CO}_2}$ de la réaction $\text{pev} = \text{ru} + \text{cc}$ à 2 Kbs

al. (1982). Ces auteurs observent une solution solide $Mg_2TiO_4 - FeFe_2O_4$ (principalement) de 20 à 86 % mol. de Mg_2TiO_4 .

Les termes inférieurs à 50 % mol. de Mg_2TiO_4 sont associés à une giekielite très pure, tandis qu'elle n'apparaît pas associée aux termes supérieurs. Un f_{O_2} élevé pourrait être responsable d'une augmentation du composant magnétite du spinelle aux dépens de Mg_2TiO_4 dont l'excès de titane cristallise sous forme de geikielite. Composition (Fe % wt) et f_{O_2} sont les facteurs régissant l'apparition de ces phases. Une meilleure connaissance des coefficients de partage de Mg et Fe est nécessaire si l'on désire modéliser. En simplifiant le système à $[MgO-CaO-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2]$ (fig.5.17), [fo - pe - br - pev - gei - cc] constitue l'association invariante. Pv et gei se forment selon les réactions :

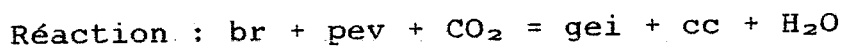


complétant le faisceau. En utilisant les données de Robie et al. (1978).

On peut calculer :



T(°K)	T(°C)	ln K	X _{CO2}
1100	827	5.484	0.062
900	627	2.549	0.0033
700	427	-2.191	0.00003

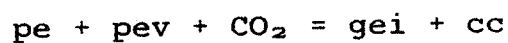


T(°K)	T(°C)	ln K	X _{CO2}
-------	-------	------	------------------

900	627	-3.78	0.0065
700	427	-4.403	0.0015

Ces conditions de $X_{CO_2} < 0.01$ sont très basses. D'autres facteurs peuvent favoriser ces réactions et élargir le champ de stabilité de (pev + pe) :

- a) Réduction de la pression : peu importante
- b) solution solide gei - ilm - pyr. Ces roches contiennent du Fer. Un modèle de solution solide idéale $a_{FeTiO_3,gei} = X_{FeTiO_3,gei}$ permet une première approche par l'équation:



$$\begin{aligned} G_{p,T}/RT &= - \ln \pi a_{i,i} \\ &= - \ln f_{CO_2} a_{gei} \\ &= \ln f_{CO_2} \cdot X_{gei} \end{aligned}$$

T(°K)	T(°C)	X_{gei}	X_{CO_2}
900	623	0.8	0.0041
		0.5	0.0066
		0.2	0.016

Ceci ne constitue pas un gain de stabilité appréciable. La geikiélite de Costabonne se forme aux dépens d'un spinelle complexe qui peut être exprimé selon les pôles suivants :

0.31	FeFe ₂ O ₄
0.06	MgFe ₂ O ₄
0.31	Mg ₂ TiO ₄
0.27	Mn ₂ TiO ₄
0.05	MnAl ₂ O ₄

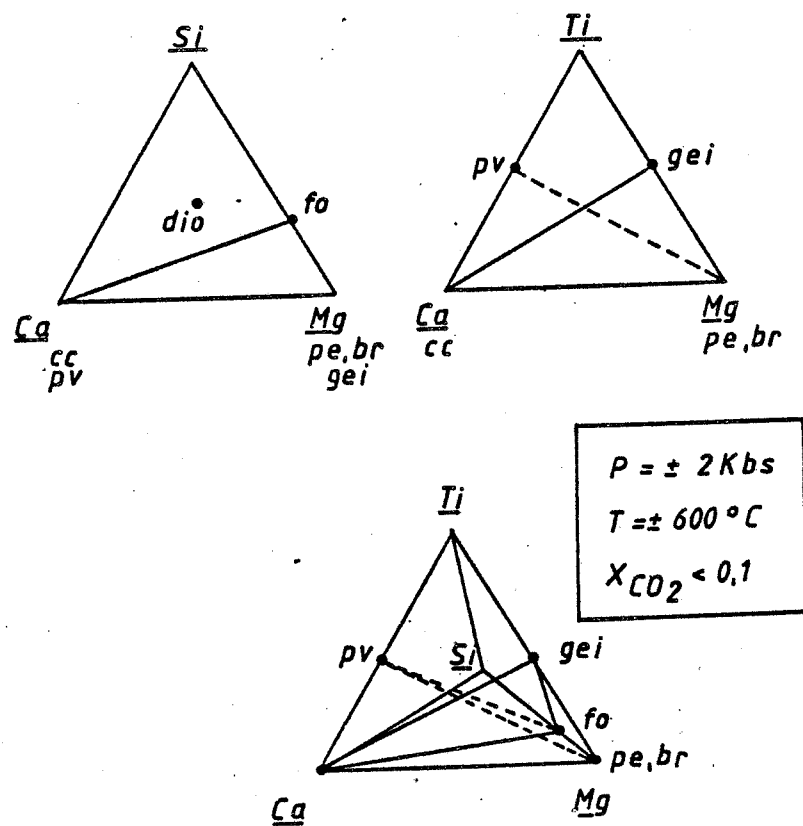


Fig. 5.17 Relations entre les différentes phases considérées à 2 Kbs et 550-650°C, $X_{\text{CO}_2} < 0,1$: a. plan ternaire de composition Si-Ca-Mg; b. plan ternaire Ti-Ca-Mg; c. volume quaternaire Ca-Mg-Ti-Si.

Les trois premiers pôles recalculés à 100 % sont très semblables à l'analyse (2) de Gittins et al. (1982 p. 136) que nous donnons ci-dessous :

8092/3 Gittins et al
analyse (2)

FeFe ₂ O ₄	45	49.3
MgFe ₂ O ₄	9	2.2
Mg ₂ TiO ₄	46	48.5

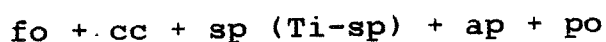
Dans la paragenèse de Gittins et al., ce spinelle n'est pas associé à la geikiélite, tout comme celui de Costabonne (du moins dans la paragenèse primaire). Le mécanisme de formation de la geikiélite pourrait être une réduction du Fe³⁺ du pôle magnésioferrite, augmentant le pôle magnétite et fournissant du Mg à la geikiélite.

Rappelons qu'une autre observation plaide en faveur d'une baisse de f_{O_2} dans le fluide : les oxydes de fer dans la brucite (hématite) sont réduits en magnétite (voir 3.5.4.4.).

Mais l'évolution de la composition chimique des magnétites indique au contraire une oxydation du fer. Les données expérimentales concernant le partage du magnésium entre magnétite et ilménite indiquent une préférence de celui-ci pour l'ilménite. Cette préférence augmentant d'ailleurs avec la baisse de température (Pickney et Lindsley, 1976). Ce comportement est analogue à celui du manganèse (Neuman, 1974).

Ces relations intéressantes sont également illustrées par l'occurrence de geikiélite et Perovskite dans les

skarns du massif de Tagérané (URSS). Ces derniers forment un liseré de réaction au contact d'une syénite néphélinique et d'un marbre à brucite ou se rencontrent en veines dans celui-ci. La paragenèse est :



La giékiélite se développe dans un contexte non explicitement décrit mais en altération du Ti-spinelle. La pérovskite se développe dans des veines à calcite + phlogopite sécante sur le skarn.

5.3.2.2. Estimation de la fugacité de HF

La phase fluide en équilibre avec une phase solide contenant du fluor a une fugacité fixée de HF. Comme l'ont montré de nombreux auteurs (entre autres Munoz et Luddington, 1974), la fugacité de HF dans ces fluides est très basse. On peut exprimer cet équilibre par :



qui, à l'équilibre s'exprime :

$$\log (f_{H_2O}/f_{HF}) = \log K - \log (a_{\bullet(F)}/a_{\bullet(OH)})$$

(voir 2.2.2.2.)

L'équilibre est donc fonction entre autre, de P, T et du rapport HF/H₂O du fluide. La composition du minéral est un facteur d'équilibre plus difficile à apprécier. En général, les liaisons Fe²⁺-F sont défavorisées, du point de vue énergétique, par rapport à Mg-F. Il est donc nécessaire d'avoir une plus grande f_{HF} pour stabiliser un minéral d'un X_F donné et contenant un peu de Fe²⁺. Ceci a été constaté expérimentalement (Troll et Gilbert, 1972; Munoz et Luddington, 1974) et

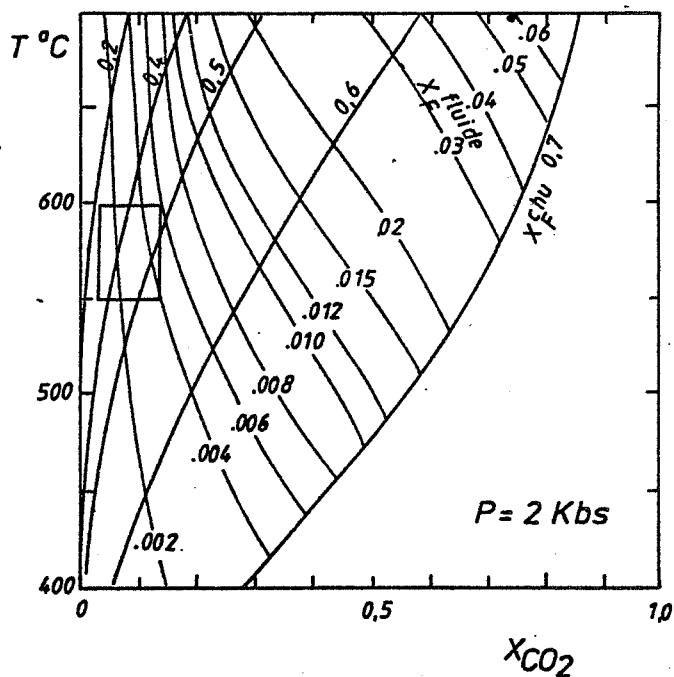


Fig. 5.18 Diagramme T- X_{CO_2} de la réaction $fo+do = chu+cc$. Cell-ci est calculée pour plusieurs valeurs de $X_F(chu)$ et est paramétrée pour un X_F du fluide

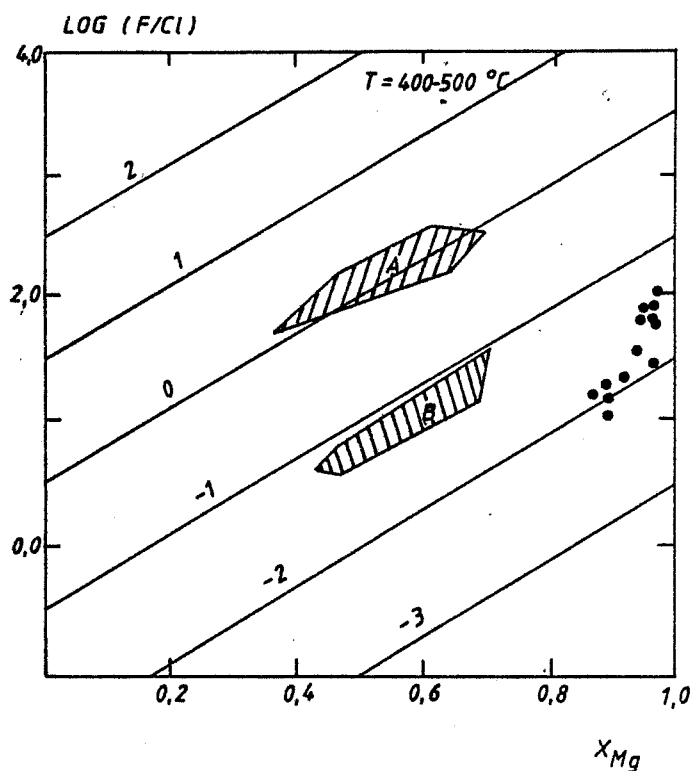


Fig. 5.19 Log (F/Cl) par rapport à X_{Mg} octaédrique. Les phlogopites de Costabonne (cercles pleins) sont comparées aux biotites-phlogopites du gisement de molybdène de Henderson (A) et de Santa Rita (B) (Munoz 1981). Le diagramme est paramétré selon le $\log(f HF/ f HCl)$ du fluide.

expliqué théoriquement grâce à la théorie du champ cristallin (Rosenberg et Foit, 1977). L'influence du TiO_2 n'est pas quantifiable dans l'état actuel de la question.

5.3.2.2.1. Les minéraux du groupe des "humites"

En se basant sur les expérimentations de Duffy et Greenwood (1977), Rice (1980 et annexe 4) a établi une relation liant la fugacité de HF dans le fluide et l'activité du fluor dans le minéral. Résolue graphiquement, cette relation correspond à la fig.5.18. Elle est calculée pour une pression de 2000 bars et est fonction de la température et de la pression partielle de CO_2 . Ce diagramme correspond à la stabilité de l'assemblage <cc + chu> dont nous pensons que les conditions de stabilité sont $600^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ et $X_{\text{CO}_2} < 0.1$ ce qui correspond à une fugacité de $\text{HF} < 0.004$ ($\log f_{\text{HF}} < -2.40$).

5.3.2.2.2. La phlogopite

Les nombreux travaux de Munoz (Munoz et Luddington, 1974; Munoz et Swenson, 1981; Munoz, 1984) concernant l'échange (F, Cl) pour (OH) dans les micas trioctaédriques de la série phlogopite - biotite l'ont amené à formuler une équation du type:

$$\log K = A/T + B + C(P-1)/T + X_{\text{Mg}}$$

qui correspond à l'équilibre $\text{F-mica} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH-mica} + \text{HF}$ et où A, B et C sont des constantes. Remarquons les faits suivants :

a) Les liaisons Fe-F et Mg-Cl sont énergétiquement défavorisées par rapport à Mg-F et Fe-Cl. Ceci est expliqué théoriquement et est observé dans les phases naturelles (diagrammes (Mg,Fe)/(Cl-F)).

b) Il est plus intéressant de caractériser l'enrichissement relatif d'un mica par une valeur "nettoyée" de l'influence des substitutions cationiques. Munoz (1984) définit donc une valeur appelée IV (intercept value) qui permet de comparer plusieurs occurrences sans se soucier de l'influence des substitutions parasites (Munoz, 1984). Ces valeurs IV (Cl) et IV (F) sont donc des mesures de l'enrichissement relatif en Cl et en F dans une biotite. Ces valeurs sont calculées en utilisant les proportions de phlogopite, d'annite et de sidérophyllite dans le mica. Elles peuvent être combinées en une seule valeur: IV (F/Cl). Cette dernière est une mesure du $\log (f(\text{HCl})/f(\text{HF}))$. Elle s'obtient grâce à la relation:

$$\begin{aligned} \log (f(\text{HCl})/f(\text{HF})) &= -3051/T + \text{IV (F)} - \text{IV (Cl)} \\ &= -3051/T + \text{IV (F/Cl)} \end{aligned}$$

(Munoz, 1984 p. 480)

$$\text{où IV (F/Cl)} = 3.45 X_{\text{Mg}} + 0.41 X_{\text{An}} + 0.20 X_{\text{Sid}} - \log (X_{\text{F}}(X_{\text{Cl}})) + 5.01.$$

(An pour annite, Sid pour sidérophyllite)

Les valeurs obtenus sont reportées à la fig.5.19. Le rapport des fugacités montre la pauvreté relative du fluide en HF par rapport à HCl (0.02 à 0.01).

5.3.2.2.3. La trémolite - la pargasite

Le désaccord et l'imprécision des données expérimentales de la littérature (Troll et Gilbert,

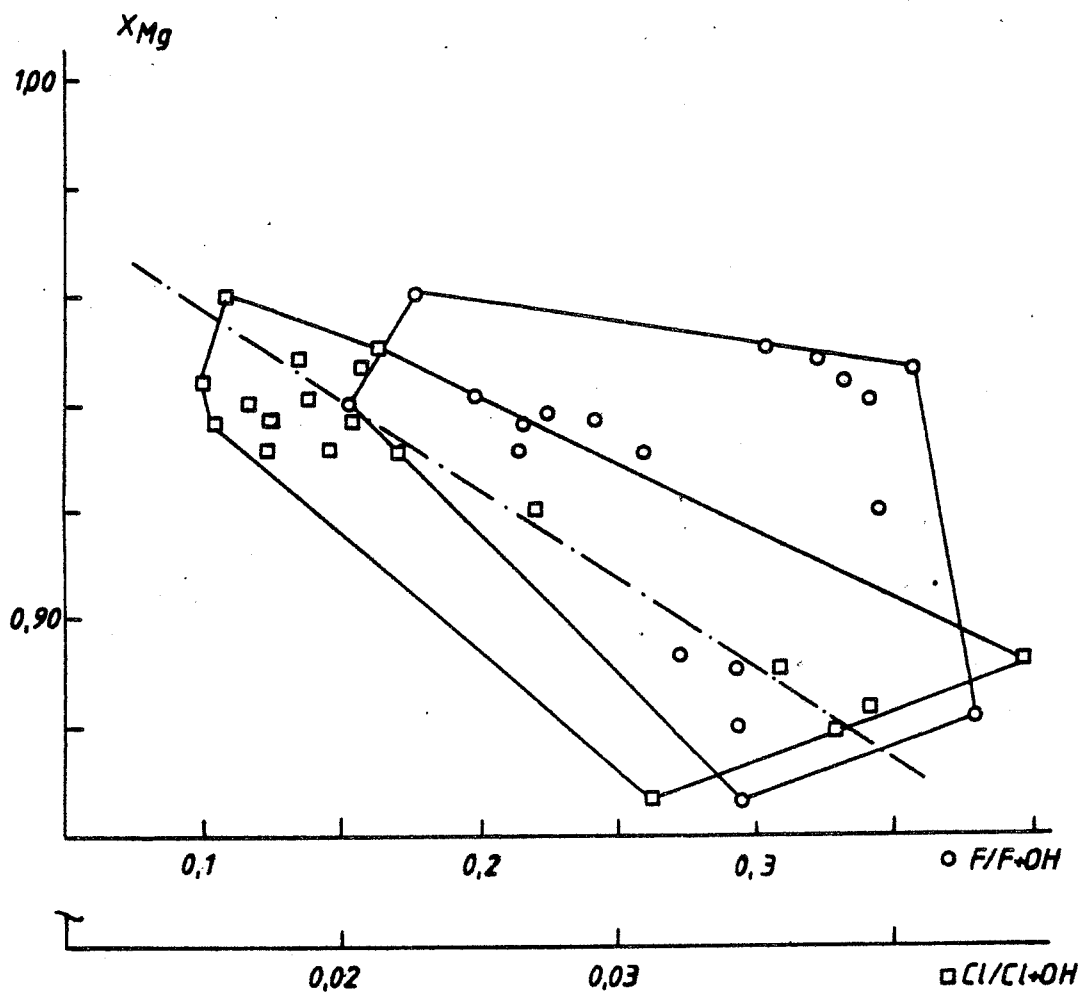


Fig. 5.20 Dépendance de $F/(F+OH)$ (cercles) et $Cl/(Cl+OH)$ (carrés) en fonction de X_{Mg} pour les trémolites-pargasites.

1972; Westrich, 1981; Walther, 1983) ne permet que de se faire une idée très vague de la fugacité de HF et HCl dans le fluide. Il semble que la même situation que pour les phlogopites se présente en ce qui concerne les substitutions (Mg, Fe) et (F, Cl) (Volfinger et al., 1983). La figure 5.20 illustre la dépendance entre la teneur en magnésium, en fluor et en chlore. La relation Mg-F est cependant inverse de celle que nous devrions observer (voir § 5.3.2.2.2). Une variation de la constitution du fluide doit en être responsable. Une valeur de $f_{HF} \approx 0.008$ ($\log(f_{HF}) = -2.09$) est en accord avec les données de la phlogopite.

5.3.2.3. Estimation de la fugacité de l'oxygène

5.3.2.3.1. Equilibre magnésioferrite - magnétite et périclase - wüstite

Nous avons signalé la présence d'un spinelle (solution solide magnésioferrite - magnétite) dans les plans (111) du périclase (solution solide périclase - wüstite). Ce type d'association, déjà signalée par Rogers (1929) à Crestmore (USA) est à rapprocher des associations périclase-magnésioferrite dans diverses occurrences de marbres à brucite. (Pertsev 1977). Dans un espace fO_2 -T à pression fixe la coexistence de ces deux solutions solides fixe la température et la fugacité en O_2 . Malheureusement on ne possède pas de calibration expérimentale cohérente semblable à celles disponibles pour le couple ilménite - ulvospinelle (Buddington et Lindsley, 1964; Spencer et Lindsley, 1981). Il nous faut donc recourir à des expériences diverses dont la fiabilité est sujette à caution. La réaction qui s'est effectuée peut se formuler comme suit :



Cette équation générale exprime l'oxydation d'une solution solide périclase - wüstite. Remarquons que si fO_2 est suffisamment bas, l'oxydation ne se produit pas et malgré que la solution solide présente un écart positif à l'idéalité, nous ne pouvons obtenir la décomposition par exsolution

La solution solide périclase - wüstite présente un écart positif à l'idéalité qui a été étudié par de nombreux auteurs. En première approximation, nous adopterons un modèle de solution solide proposé par Berthet et Perrot (1970) qui est celui d'une solution solide régulière du type :

$$a_i = c_i \cdot \exp(\beta (1 - c_i)^2) \quad \beta = 1.115 \pm 0.005$$

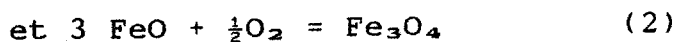
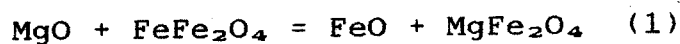
Nous considérons β indépendant de la température, approximation que nous suggèrent les données du tableau ci-dessous

	$X_{wü}$	$a_{wü}$	
1400°C	0.5	0.62	Kerrick et Darken (1975)
1300°C	0.5	0.664	Berthet et Perrot (1970)
1100°C			
850°C	0.5	0.687	Hahn et Muan (1962)

De même, l'activité de la magnétite dans la solution solide magnétite-magnésioferrite peut être formulée :

$$a_{Mt} = X_{Mt} \cdot \exp(\beta (1 - X_{Mt})^2) \quad \beta = 0.83$$

Dans le système Mg - Fe - O, à P, T fixés, nous pouvons calculer a_{Mt} (ou $a_{wü}$) si nous fixons la fO_2 et $a_{wü}$ (ou a_{Mt}) dans les équilibres suivants :



mais l'imprécision des données thermodynamiques et le manque de données sur le comportement de la wüstite ($Fe_{1-x}O$) rend illusoire ce calcul. L'utilisation des expériences semble plus intéressante.

Nous utiliserons les expériences suivantes :

1300°C: Speidel (1967) fO_2 contrôlé par un mélange CO_2-H_2

1000°C: Trinel-Dufour et Perrot (1977) fO_2 contrôlé par

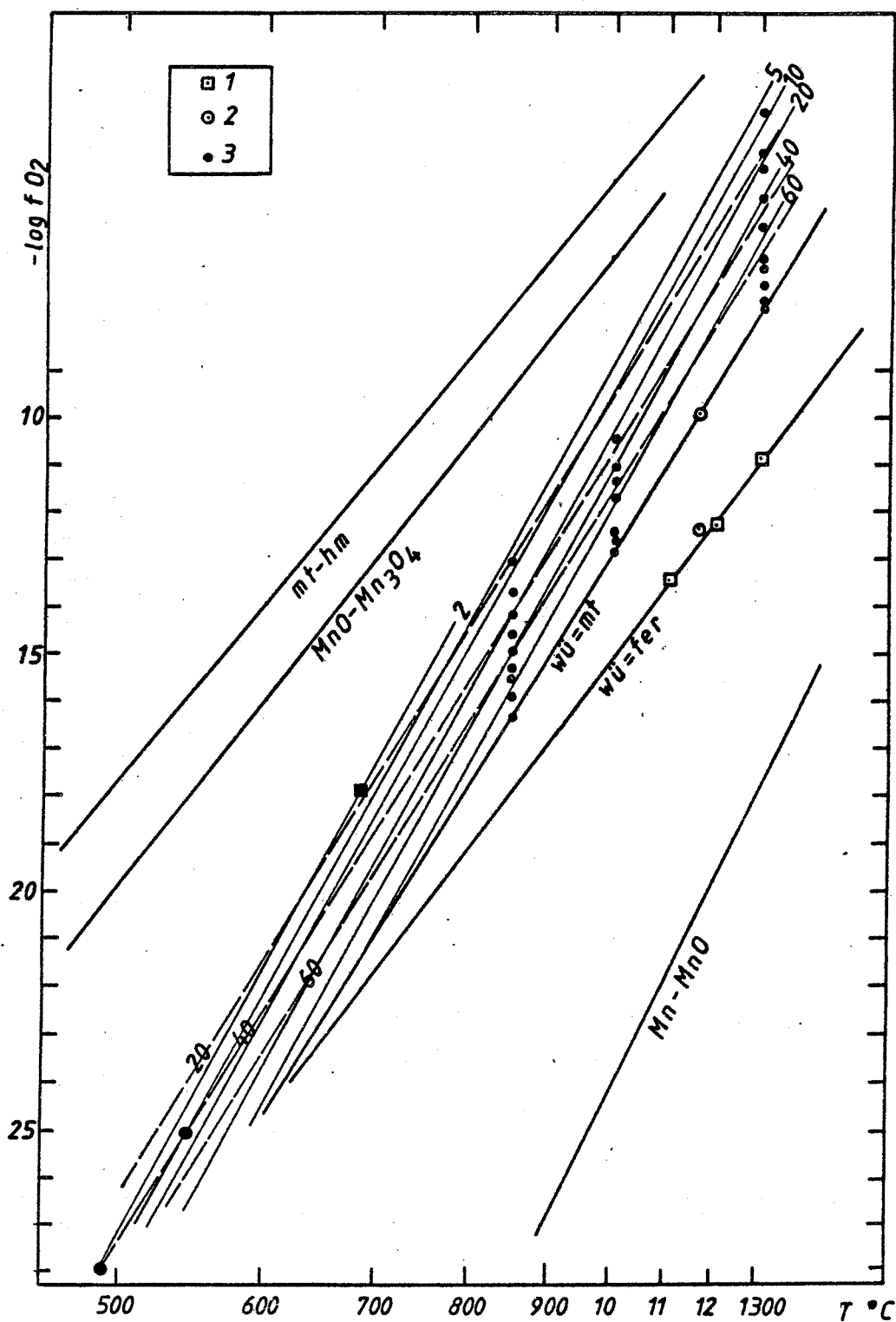


Fig. 5.21 Diagramme T-fO₂ du tampon wüstite-magnétite et de leurs solutions solides. Données de Speidel (1), Katsura (2) et des 3 auteurs retenus (3), voir texte. Le carré plein et les cercles pleins sont discutés dans le texte.

un mélange CO-CO₂

850°C : Berthet et Perrot (1970) fO₂ contrôlé par un mélange H₂-H₂O

Les résultats, fig.5.21, nous permettent de fixer T - fO₂ pour les couples d'analyses périclase - magnésioferrite "oxyexsolvées". Ces valeurs (560°C - 10⁻²⁵) et (480°C - 10⁻²⁸) sont à examiner compte tenu de :

a) l'approximation des résultats. Ces valeurs ont été calculées par régression au moyen des couples de données fournis par les auteurs. Cet ajustement n'est pas toujours remarquable.

b) les phases ne sont pas pures. La magnésioferrite contient 12 % de Mn²⁺ mol (Mn/Mn+Fe²⁺+Mg). Cette teneur est susceptible d'influencer les résultats dans un ordre de 20 à 30°C (-).

Les relations d'activité dans le système MgO-MnO montrent de fortes déviations positives (Davies et Navrotsky (1981), Gripenberg et al. (1979), Kerrick et Darken (1975) et d'autres). On observe de plus une région d'immiscibilité dans le système FeO-MnO à 900°C sous des pressions partielles d'oxygène du domaine des monoxides. (Goodwin et al. (1975)). Ces données ne sont malheureusement pas encore quantifiables et ne permettent pas de calculer l'influence de la substitution (Mg,Fe) pour Mn dans le périclase.

Ces valeurs sont néanmoins cohérentes avec le schéma global de succession :

1. Formation du périclase à T > 670 °C fO₂ > 10⁻¹⁸
2. Oxydation à 480°C < T < 560°C 10⁻²⁸ < fO₂ < 10⁻²⁵
3. Hydratation du périclase à T < 500°C fO₂ > 10⁻¹⁷
(localement, présence de hématite)

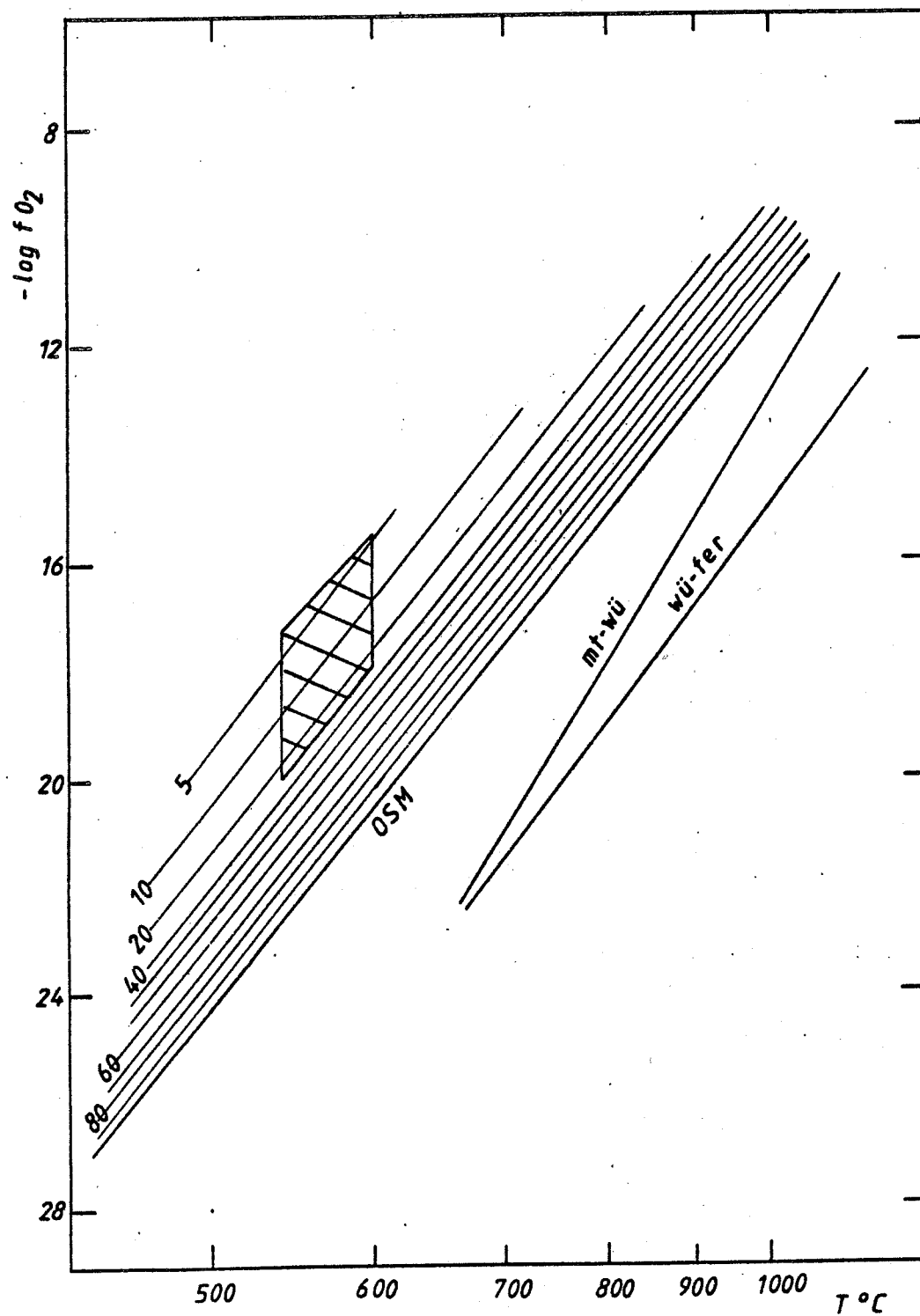


Fig. 5.22 Diagramme T-fO₂ représentant la réaction $fo = mt + qz$ et de l'influence de la solution solide selon Nitsan (1974).

4. Circulation de fluides $T < ? \quad fO_2 > ?$
 (transformation hem \rightarrow Mt et association brucite + Mt)

5.3.2.3.2. La forstérite

La forstérite ferrifère a un champ de stabilité limité dans un espace $T - fO_2$. En égard à son importance dans les équilibres sub-solidus, son champ de stabilité a été étudié par Nitsan (1974) qui a calculé le diagramme de la fig.5.22. Nous avons reporté nos olivines (X_{Fe}^{O1} varie de 0.01 à 0.30). Pour une température de 550 à 600°C fO_2 varie de 10^{-16} à 10^{-20} . Ce champ englobe des olivines métamorphiques et des veines métasomatiques. Il ne semble pas (d'après nos données) que nous puissions établir une distinction.

5.3.3. Composition de la phase fluide

5.3.3.1. Les constituants gazeux du fluide

Les espèces pouvant être présentes en quantités significatives (>0.1 mol %) dans le système COH sont H_2O , CO_2 , CO , H_2 , CH_4 . C'est Eugster et Skippen (1967) qui ont introduit la méthode utilisée pour calculer les équilibres. Celle-ci est modifiée pour inclure le calcul des coefficients de fugacité selon les modalités de l'annexe 5 (Holloway, 1981). Le triangle de composition de la figure 5.23 montre bien le rôle mineur joué par les espèces CH_4-H_2 à (600°C, 2Kb). Il est divisé en plusieurs régions basées sur les espèces dominantes. Seule une petite partie du diagramme est accessible aux conditions ordinaires. Elle est limitée au-dessus par l'apparition du graphite et en-dessous par le joint $CO_2 - H_2O$. Un fluide composé de H_2O

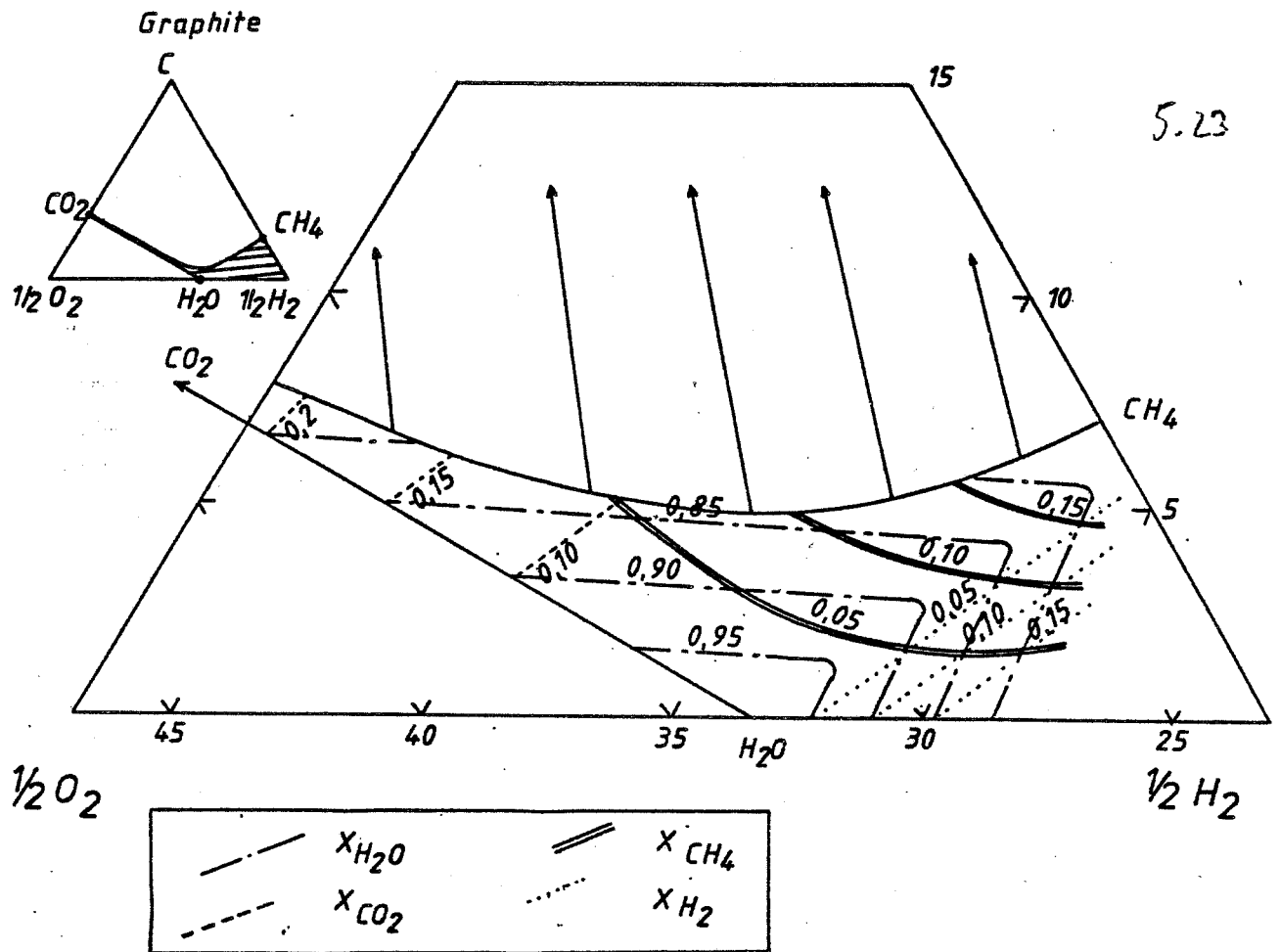


Fig. 5.23 Diagramme de composition C-O-H de la phase fluide

- CO₂ est donc un modèle probable.

5.3.3.2. Les sels électrolytiques de la phase fluide

Nous avons vu lors de l'étude des inclusions fluides que le fluide contenait des sels électrolytiques en solution (NaCl, un opaque, CaCl₂(?)..). Il est possible de réaliser une estimation de certains rapports d'éléments dans le fluide grâce aux données expérimentales qui existent sur les équilibres fluides - minéraux. Ces expériences se réalisent le plus souvent dans un fluide aqueux sans CO₂. Elles sont utilisées car nous avons estimé un $X_{CO_2} < 0.1$ durant les différents épisodes de formation des minéraux.

5.3.3.2.1. Le rapport Na/K du fluide

Durant la formation de la paragenèse primaire, le fluide pouvait contenir un électrolyte mixte (Na,K)Cl. En l'absence de minéraux contenant du Na et du K, ce rapport Na/k ne peut être obtenu qu'en analysant le contenu des inclusions fluides (Trommsdorff et Skippen, 1985).

La trémolite - pargasite et la phlogopite contiennent du Na et du K. La fig.5.24 met en évidence la dépendance de cette substitution : il existe une relation entre le rapport Na/Na+K et Fe/Fe+Mg du moins en ce qui concerne la trémolite - pargasite. Dans celle-ci, on observe en effet une relation de substitution entre $(Al^{VI} + Na = 2Mg)$ et $(Mg = Fe^{2+})$ (Veblen et Ribbe, 1982). Nous extrapolerons donc ce rapport à Fe/Fe+Mg=0 pour obtenir un rapport Na/Na+K d'"origine" (0.84). Or nous avons les relations suivantes :

$$K^{Tr-Phl} = \frac{(Na/K)^{Tr}}{(Na/K)^{Phl}}$$

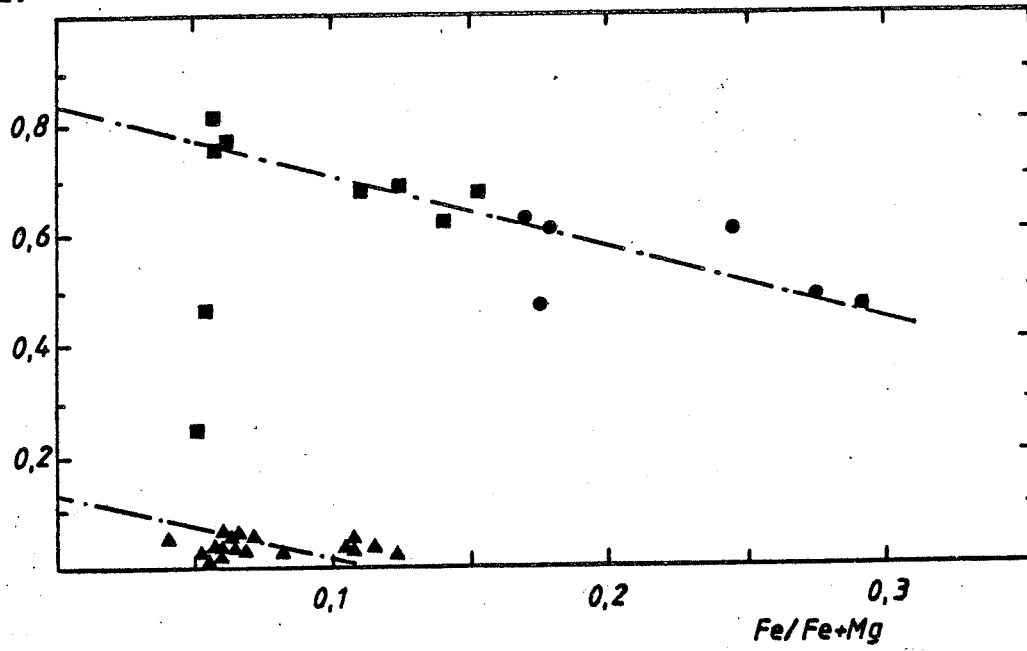


Fig. 5.24 Variation de Na/Na+K des trémolites (carrés pleins), des pargasites (cercles pleins) et des phlogopites (triangles pleins) en fonction de la substitution (Fe-Mg).

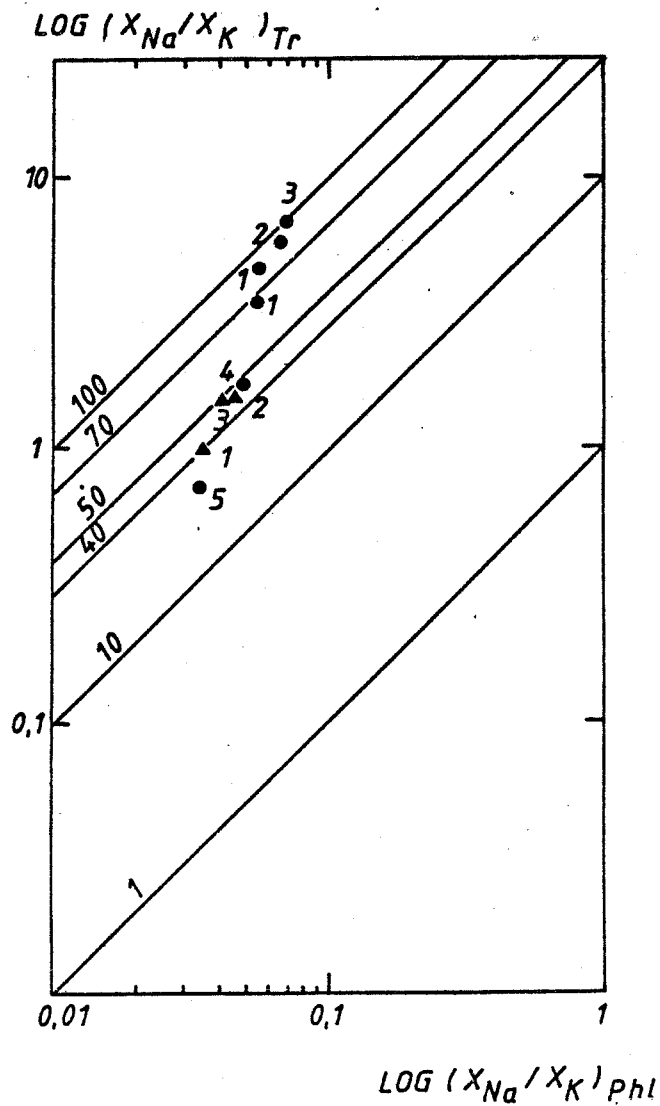


Fig. 5.25 Coefficient de partage (Na/K) trémolite-phlogopite. Données publiées: cercles pleins (1,2: Valley et al. 1982; 3: Kearns 1980; 4: Bücher 1976; 5: triangles pleins

$$K^{\text{Phl-Fluide}} = \frac{(\text{Na/K})^{\text{Phl}}}{(\text{Na/K})^{\text{Fluide}}}$$

$$K^{\text{Tr-fluide}} = K^{\text{Tr-Phl}} \cdot K^{\text{Phl-fluide}}$$

Le coefficient de partage trémolite-phlogopite peut éventuellement être estimé à partir des données de la littérature. Il n'existe malheureusement que peu d'analyses publiées de couples à l'équilibre. Nous rassemblons ci-dessous des couples d'analyses concernant des minéraux qui semblent dans une même gamme de température.

N°	Echantillon	Phlogopite	Trémolite	
1	GOV50-2	0.055	3.36, 4.56	Valley et al. (1982)
2	BMT 1	0.065	5.13	Valley et al. (1982)
3		0.068	6.63	Kearns (1980)
4	CA26	0.048	1.33, 1.52	Bücher (1976)
5	2PC-5A	0.034	7.0	Walther (1983)

Nous reportons également trois couples d'analyses de Costabonne. La fig. 5.25 montre un groupement des valeurs de Costabonne et de Bücher (1976) entre $K^{\text{Tr-Phl}} = 40$ et $K^{\text{Tr-Phl}} = 50$. Les autres valeurs concernant des minéraux de marbres métamorphisés à haute pression (n° 1 à 3) et proches des pôles fluortrémolite et fluorphlogopite.

Le coefficient de partage phlogopite - fluide peut être extrait des expériences de Volfinger (1974, 1975, 1976). Celui-ci a étudié le partage de Na entre une phlogopite et un fluide dont la molarité varie entre 10^{-2} et 1.5 M. Ces expériences ont été réalisées à 800, 600 et 500°C sous une

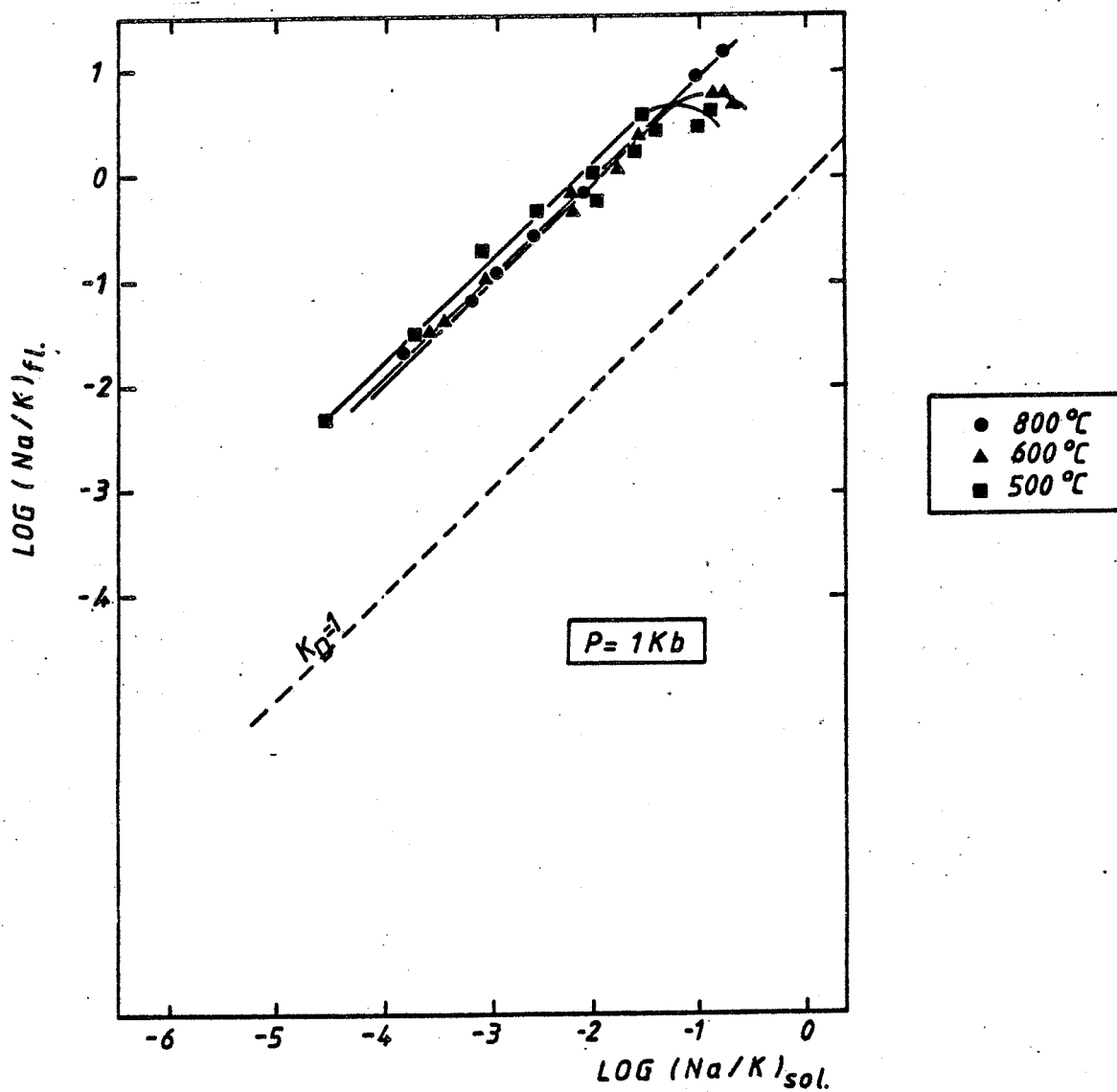


Fig. 5.26 Résultats des expériences de Volfinger (1976):
partage de Na entre phlogopite et fluide.

pression de 1 Kb.

Si nous nous permettons d'extrapoler ces résultats à 400°C (ce qui n'est pas abusif si nous comparons les résultats de l'auteur en ce qui concerne la muscovite et l'orthose (fig. 4, p. 271) nous obtenons un $K = 0.002$ ($K = 0.006$ à 500°C) (fig.5.26)

$$K_{Tr-fluide} = 45 \times 0.002 = 0.09$$

Si nous calculons un rapport dans le fluide basé sur les données de la trémolite

$$(Na/K)_{fluide} = 5.25/0.09 = 58$$

Ce rapport donnerait pour la phlogopite :

$$(Na/K)_{phlogopite} = 0.002 \times 58 = 0.116$$

$$\text{ou } Na/Na+K = 0.102$$

Ce qui correspond grossièrement à la valeur obtenue en effectuant une régression de même pente que celle obtenue grâce à la trémolite. Le rapport du fluide, bien qu'approximatif, montre sa pauvreté en KCl. Ces considérations sont valables pour des solutions de 0.5 à 20 M. (Pascal et Roux, 1982) au sein desquelles la fraction molaire du sel ne varie pas de façon décelable avec la salinité de la solution (Lagache et Weisbrod, 1977).

5.3.3.2.2. Le rapport Fe/Mg du fluide

Il existe de nombreuses expériences concernant le partage Fe-Mg entre minéral et solution solide minérale.

La forstérite de Costabonne a un $Fe/Fe+Mg$ de 0.01 à

0.17 (une valeur à 0.30) ce qui implique un $Mg/Mg+Fe$ de la solution entre 0.4 et 0.6 (Schulien, 1980) à 550°C et 1Kb. Le diopside a un $Fe/Fe+Mg$ de 0.05. Une valeur de $Mg/Mg+Fe$ de 0.75 est caractéristique du fluide (Ushida, 1981).

La phlogopite a un $Fe/Fe+Mg$ variant entre 0.05 et 0.1 ce qui fournit une valeur de 0.6 à 0.5 pour $Mg/Mg+Fe$ du fluide à 500°C et 1 Kbs (Schulien, 1980).

La solution contient donc du fer au stade primaire (formation de la paragenèse primaire) et au stade d'altération. Sa composition était cependant hétérogène ou variable dans le temps puisque les minéraux comme la forstérite (et les "humites") voient leur $Fe/Fe+Mg$ varier de 0.01 à 0.17.

5.3.3.2.2. L'aluminium dans le fluide

La faible solubilité de l'aluminium dans les fluides a été documentée par de nombreux auteurs (par exemple Anderson et Burnham, 1983). Ces derniers proposent une dépendance du transport de l'aluminium en fonction du rapport $(KCl, NaCl)/HCl$. Des complexes chlorurés alcalins se forment en effet beaucoup plus facilement que ceux impliquant Al ce qui rend ce dernier insoluble. L'alcalinité semble donc un puissant contrôleur de la solubilité de Al. On peut néanmoins s'interroger sur la notion même de pH dans des solutions où les formes associées sont dominantes.

5.3.3.2.3. Influence des électrolytes sur les équilibres

La présence d'électrolytes dans la phase fluide agit comme dépresseur de l'activité des composants fluides (effet

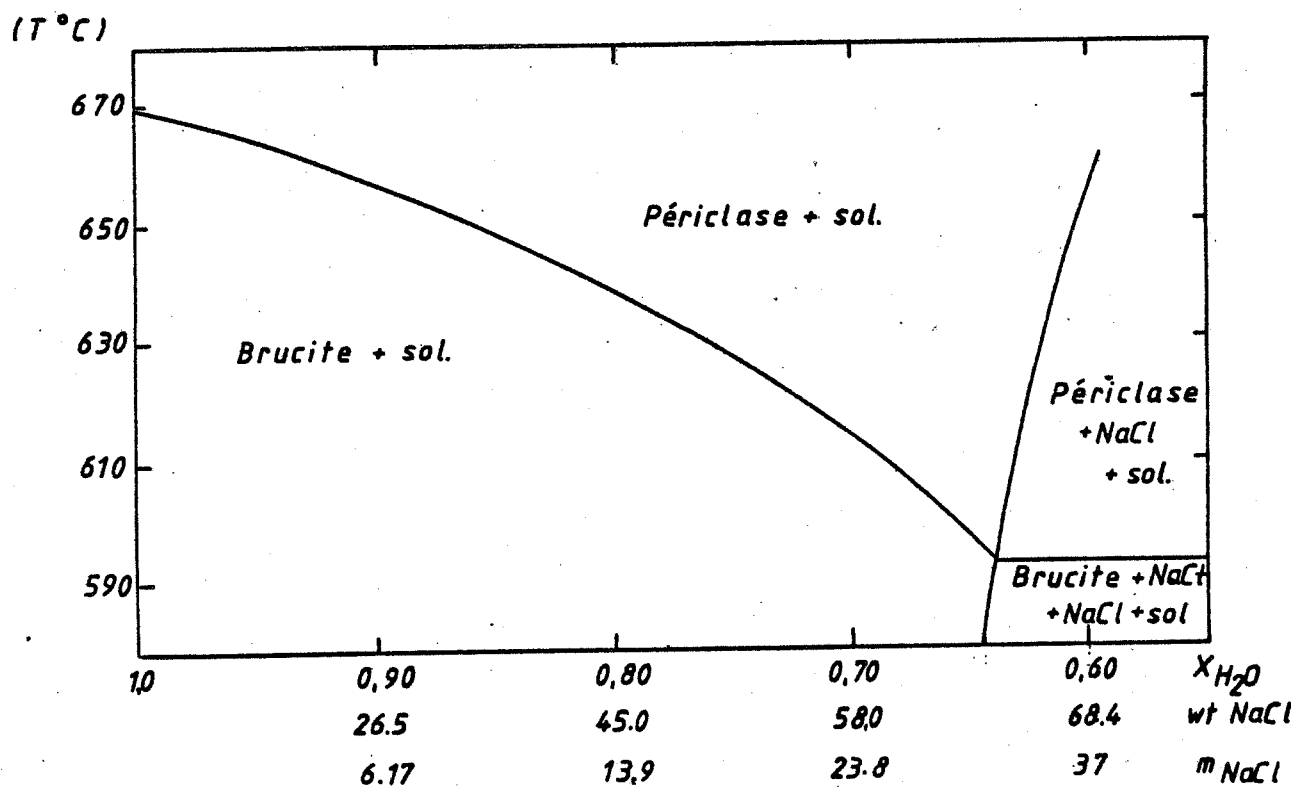


Fig. 5.26 b Influence de la teneur en NaCl du fluide sur la température d'équilibre de brucite = périclase

de "salting out"). Etudié expérimentalement par Jacobs et Kerrick (1981), Shmulovich et Kotova (1982), cet effet est calculable grâce à l'équation d'état de Bowers et Helgeson (1983) formulée pour le système H_2O-CO_2-NaCl . Pour une molarité de 10 M (NaCl), la réaction périclase = brucite est abaissée de 20°C à 2Kb (fig. 5.26 b)

5.4. FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES STABLES DU C,O,H.

généralités

Nos résultats sont exprimés par leur déviation à un standard. La composition isotopique, δ , d'un échantillon est donc :

$$\delta = ((R \text{ éch} / R \text{ stand}) - 1) \times 1000$$

où R éch est le rapport de l'échantillon et R stand celui correspondant au standard. Donc une valeur δ de + 10 signifie que l'échantillon est 10 % ou 1 % enrichi en isotope lourd par rapport au standard.

Le partage de l'isotope entre deux phases solides ou une phase solide et un fluide s'exprime par un facteur de fractionnement α

$$\alpha_{xy} = R(X)/R(Y)$$

$$d'où \ln \alpha_{xy} = \ln (1 + \delta_x/1000) - \ln (1 + \delta_y/1000)$$

si $\delta/1000 < 1$ alors $\ln (1 + \delta/1000) \approx \delta$ et on obtient l'approximation communément faite :

$$1000 \ln \alpha_{xy} \approx \delta_x - \delta_y = \Delta_{xy}$$

Ceci n'est valable que pour $\delta < |10|$. Pour des fractionnements de l'isotope de l'hydrogène, les δ sont typiquement plus grands ce qui implique l'utilisation de la relation précise.

Le fractionnement est conventionnellement représenté par une réaction d'échange (Urey, 1947) entre un fluide et la phase donnée, on peut montrer que

$$\alpha = K^{1/n} \text{ où } K \text{ est la constante d'équilibre}$$

$$n \text{ le nombre d'atome échangeable}$$

$$\text{de l'élément considéré}$$

la loi de variation en fonction de la température suit une loi assez simple en $1/T^2$. Si on connaît la température, on peut accéder au δ du fluide en utilisant les formulations expérimentales publiées de la forme :

$$1000 \ln \alpha_{x-H_2O} = A - B (10^6 T^{-2})$$

où A et B sont des constantes dépendantes du minéral .

La connaissance du fractionnement à des températures inférieures à 300°C est souvent difficile à obtenir du fait de la lenteur de la cinétique d'équilibre. La formulation en $A+B/T^2$ a été discutée par Stern et al., (1968) qui ont montré son inadéquation à représenter la réalité. Par contre, sa simplicité d'emploi à des fins géochimiques en fait un outil couramment employé (Bottinga et Javoy, 1975; Javoy, 1977).

De telles analyses représentent-elles le fractionnement à l'équilibre ? Afin d'estimer quantitativement la température de cessation d'échange isotopique entre fluides et minéraux, des études ont été menées sur la cinétique de diffusion et les mécanismes d'échange de l'hydrogène entre

minéraux hydratés. Il apparaît que la cinétique d'échange de l'hydrogène est plus rapide que celle de l'oxygène (Graham, 1981; O'Neil et Kharaka, (1976) et que la présence d'un fluide aqueux est requise pour une diffusion rapide et efficace. Malheureusement, les données sont fragmentaires et une application sans un cadre de référence bien défini est difficile.

5.4.1. Etude des rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les carbonates.

Au cours de cette étude, nous avons procédé à l'analyse d'échantillons du marbre à brucite et des veines silicatées. Les mesures ont été effectuées en deux lots (16 mars 1982 et 9 mars 1984) au BRGM (section isotopes) par AM. Fouillac. La méthode utilisée est la méthode classique d'attaque acide par H_3PO_4 . Les résultats sont exprimés par rapport au standard SMOW pour $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et PDB pour $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (annexe 3).

5.4.1.1. Contexte de l'échantillonnage

La figure 5.27 schématise la situation des différents contextes des échantillons analysés.

5.4.1.2. Présentation des résultats bruts

Les résultats sont reportés dans un diagramme $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$. Il s'agit de résultats bruts, ceci afin de réaliser une comparaison entre nos valeurs et celles disponibles. Dans l'ensemble, les valeurs se situent hors du champ de variation du trend minéralisé de B. Guy (1979, 1985) et Toulhoat (1982) et matérialisé par les traits pointillés (fig.5.27).

5.4.1.3. Discussion des résultats

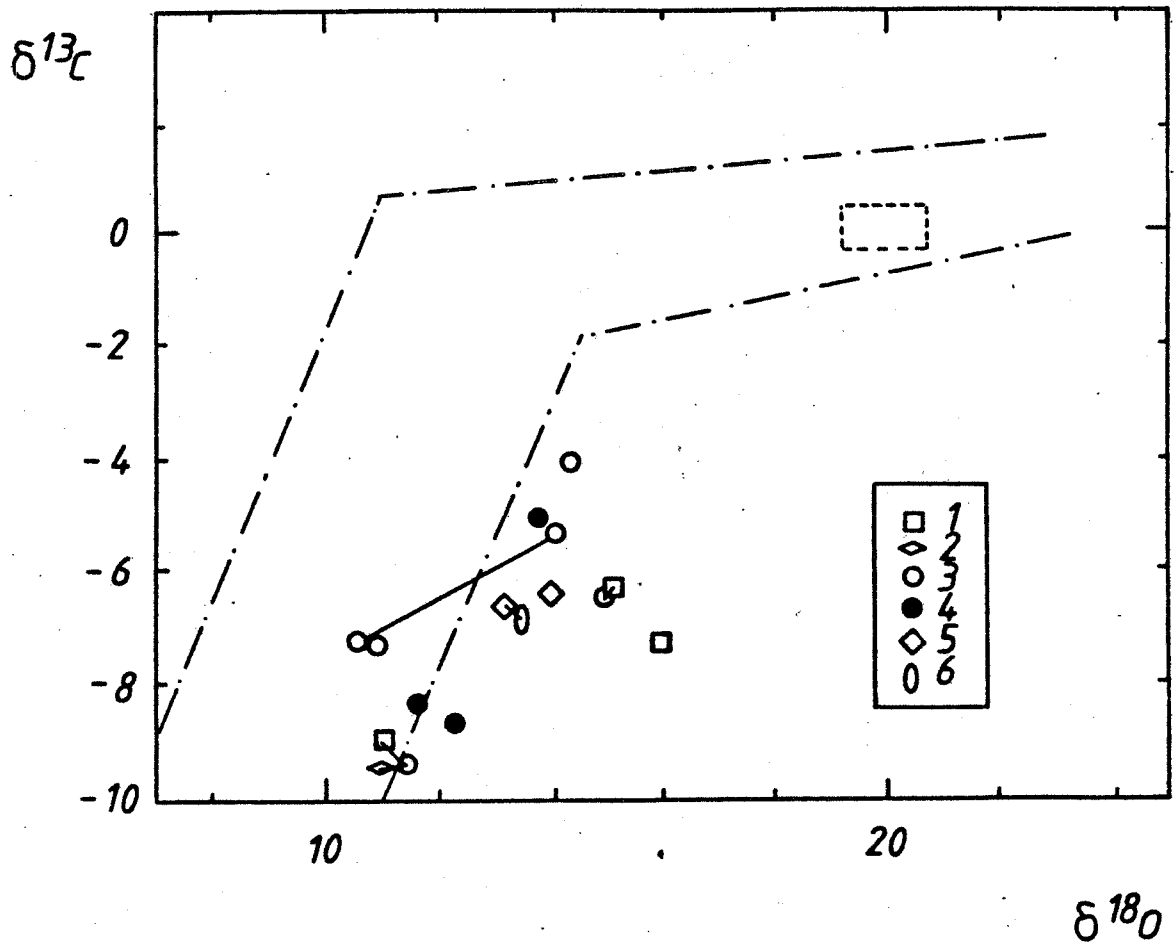


Fig. 5.27 Résultats des dosages isotopiques $\delta\text{O}-\delta\text{C}$. Report des données de roches totales dans un plan $\delta\text{O}-\delta\text{C}$. (1: marbre à brucite B3; 2: calcite + forstérite; 3: marbre à brucite B1 et B2; 4: marbre à brucite B1; 5: marbre à magnétite; 6: marbre dolomitique au contact d'un marbre à magnétite; la description des échantillons est donnée en annexe.)

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ s'étalent entre -4 et -10, celles de $\delta^{18}\text{O}$ entre 10 et 16. L'hypothèse de B. Guy (1979) était de considérer la dispersion qu'il observe comme résultant d'une action de fluides ignés sur un substrat métamorphique. Afin de tester cette hypothèse dans le cas des roches étudiées ici, il est nécessaire de déterminer une valeur de départ de la roche métamorphique (marbre dolomitique). Elle consiste en la composition isotopique de marbres dolomitiques non décarbonatés et non percolés par des fluides. Ce type de données n'est pas précisé avec certitude.

a) Valeur de référence : le sédiment

Ohmoto et Rye (1979, p. 559) acceptent des valeurs de $\delta^{13}\text{C}=0 \pm 4 \%$ pour les carbonates marins, sans considération quant à leur âge. Veizer (1983) accrédite ces données (fig. 23, p. 292). Des valeurs isotopiques en $\delta^{13}\text{C}$ plus basses peuvent être obtenues en oxydant du carbone organique. Les carbonates d'eau douce tendent à montrer des valeurs plus négatives entre -2 et -10 % car le CO_2 produit par l'oxydation du carbone organique est un constituant plus important.

Les statistiques de Veizer (1983) concernant le $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates sédimentaires montrent une tendance à l'allègement de la composition avec l'âge. (Veizer 1983, fig. 26, p. 296). Une moyenne de $\delta^{18}\text{O}=22 \%$ est rapportée pour les sédiments carbonatés Cambriens; elle est à opposer aux $\delta^{18}\text{O}=30 \pm 5 \%$ des sédiments carbonates actuels (exception faite des calcaires d'eau douce : voir plus haut).

Il existe quelques données isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$) concernant les sédiments carbonatés du Cambrien des Pyrénées. B. Guy rapporte des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ entre 18 et 25

‰ (marbres calcitiques et dolomitiques); R. Le Guyader (1982) et Toulhoat (1982) des intervalles de 13 à 25 ‰ mais les valeurs basses peuvent être suspectées d'avoir subies une décarbonatation. (voir plus loin). Après examen de ces données, il semble que $\delta^{18}\text{O} = 20$ ‰ et $\delta^{13}\text{C} = 0$ ‰ soit représentatif du marbre dolomitique non transformé. Trois remarques s'imposent :

- le fractionnement <calcite - fluide> et <dolomite - fluide> est pratiquement identique entre 600° et 400°C : $1000 \ln \alpha \text{CO}_2 = 2.5$ (Ohmoto et Rye, 1979) et $1000 \ln \alpha \text{H}_2\text{O} = 0$ (Taylor, 1979). Ce qui nous libère du problème de la fraction calcitique du marbre dolomitique.

- Comme nous le montrerons plus loin, la fraction impure (siliceuse ou argileuse) du sédiment influence la composition isotopique du marbre dolomitique. Lors de la marmorisation d'un calcaire pur, le rapport isotopique est supposé se conserver (Hoefs 1980), du moins si n'intervient aucun fluide externe. Par contre, si des réactions de décarbonation interviennent, ce rapport isotopique est altéré.

b) Dispersion des valeurs

En l'absence de carbone dans l'encaissant carbonaté (graphite) la seule façon d'altérer ces valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ est une décarbonation ou un échange de CO_2 avec une source extérieure.

1. Décarbonation des marbres impurs en système fermé et ouvert

/ Dans le métamorphisme, on observe une déplétion des

roches en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (Shieh et Taylor, 1969; Taylor et O'Neil, 1977; Lattanzi et al., 1980). Les détails du fractionnement de C et O entre les phases coexistantes sont peu documentés. On peut modéliser l'évolution du système <phases fluides - phases minérales> soit au moyen d'une équation du type de celle de Rayleigh (D. Rumble III, 1982; Broecker et Oversky, 1971 (p. 165); Toulhoat, 1982) soit par une balance de masse.

Bottinga (1968) a montré que, entre 200° et 700°C, le fractionnement de ^{13}C entre calcite et CO_2 est tel que le CO_2 emporté par la dévolatilisation est enrichi en ^{13}C . La calcite produite est donc plus légère (enrichie en ^{12}C). Le fractionnement est, de plus, essentiellement indépendant de la température. L'oxygène, quant à lui, a un ^{18}O CO_2 -cc également positif mais dépendant de la température. (8.5 ‰ à 400°C et 5.7 ‰ à 700°C). La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ et de $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite dépend de l'étendue de la réaction et de la résidence du CO_2 dans le système (possibilité d'équilibre avec la roche). Elle peut être calculée si on connaît les fractionnements, la réaction qui a eu lieu et les proportions produites.

Deux modèles peuvent être établis basés sur deux comportements opposés du CO_2 . Un système fermé est défini par le fait que le CO_2 produit reste dans le système et s'équilibre avec les produits et réactifs. Ce système produit les plus faibles fractionnements. Un système ouvert voit le CO_2 expulsé lors de sa production sans possibilité d'équilibre avec le reste du système.

SYSTEME FERME : la déplétion en ^{13}C concerne deux phases CO_2 et calcite et est formulée

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} - X_{\text{CO}_2} (\Delta^{13}\text{C}_{\text{cc-CO}_2}) = \delta^{13}\text{C}_{\text{syst.}}$$

où

$\delta^{13}\text{C}$ = composition isotopique à un état d'avancement de la réaction

$\Delta^{13}\text{C}_{\text{cc-CO}_2}$ = fractionnement entre calcite et CO_2

X_{CO_2} = composition du fluide en fraction molaire de CO_2

à 550°C , $\Delta^{13}\text{C}_{\text{cc-CO}_2} = -2.7 \text{ ‰}$. (Bottinga, 1968),
d'où:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{cc}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{syst}} - 2.7 (X_{\text{CO}_2})$$

SYSTEME OUVERT : la dévolatilisation est modélisée par une équation du type de celle de Rayleigh :

$$\delta_{\text{initial}} - \delta_{\text{final}} = 1000 (F^{\alpha-1} - 1)$$

Où F est la fraction des réactants non consommés

α est le coefficient de partage entre produits et réactants

D'autre part, on sait que:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{syst}} = \sum X_i \delta^{18}\text{O}_i \text{ (Craig, 1953)}$$

pour une roche:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{roche}} = \sum X_{\text{Min}} \delta^{18}\text{O}_{\text{Min}} \quad (1)$$

où X_{Min} = la fraction atomique d'oxygène dans le minéral Min par rapport à tout l'oxygène du système.

pour un marbre, on sait que :

$$\Delta_{\text{cc-i}} = \delta O_{\text{cc}} - \delta O_i$$

$$\text{d'où } \delta O_i = \delta O_{\text{cc}} - \Delta_{(\text{cc-i})}$$

ce qui introduit dans (1) donne:

$$\delta O_{\text{roche}} = \delta O_{\text{cc}} - \sum_{i=\text{cc}} X_i \Delta_{(\text{cc-i})} \quad (2)$$

de même, pour le fluide:

$$\delta O_f = \delta O_{\text{cc}} - \sum_f X_f \Delta_{(\text{cc-f})} \quad (3)$$

où f est le fluide, \sum_f la somme des espèces du fluide, X_f est la fraction atomique d'oxygène dans l'espèce f du fluide par rapport à l'oxygène total du fluide.

Si nous soustrayons (3) de (2):

$$\delta O_{\text{roche}} - \delta O_f = \sum_f X_f \Delta_{\text{cc-f}} - \sum_{i+\text{cc}} X_i \Delta_{(\text{cc-i})} \quad (4)$$

ce qui est l'expression du fractionnement entre le fluide et la roche.

Or, nous avons vu que

$$\Delta_{xy} = 1000 \ln \alpha_{xy}$$

Le α de l'équation de Rayleigh varie en fonction des proportions des espèces minérales et du fluide. Nous ne pouvons donc utiliser l'équation de Rayleigh sous sa forme simple car elle n'est valable que pour un α constant

De (2) et (3), nous pouvons déduire que:

$$\delta O_{\text{cc}} = \delta O_{\text{Syst}} + \sum_i \Delta_{(\text{cc-i})} X'_i + \sum_f \Delta_{(\text{cc-f})} X'_f$$

où X'_i = la fraction atomique d'oxygène dans "i" par rapport à l'oxygène total dans minéraux plus fluides

$X'_f = \text{idem}$, pour espèces fluides plus minéraux

Le mode de calcul est celui utilisé par Rumble III (1982). Une étape de la réaction se réalise avec une composition de roche donnée. Le système consiste maintenant en réactifs et réactants en quantité connue. On calcule les valeurs δO_i . On enlève le fluide et on calcule une nouvelle valeur de δO_{roche} grâce à:

$$\delta O_{\text{roche}} = \sum_i X_i \delta O_i$$

et on procède à une nouvelle étape.

2. Infiltration de la roche par un fluide

L'infiltration isotopique est un processus par lequel la roche échange des isotopes avec le fluide et s'équilibre avec une source extérieure. On peut calculer l'effet de l'infiltration de la manière suivante (Rumble III, 1982). Etant donné que notre réaction est une réaction de dévolatilisation, nous considérons un cas mixte (infiltration de H_2O et distillation de CO_2). Ceci est justifié par le maintien du X_{CO_2} à des valeurs très basses ($X_{CO_2} < 0.05$) voir plus loin (3.2.1.). Nous avons à considérer le nombre de moles de H_2O introduites dans la roche par infiltration et le nombre de moles de CO_2 produit par la réaction.

Selon Ferry (1980) :

$$n^{RXN}_{CO_2} = \frac{X_{CO_2}^{eq} (n^{RXN}_{H_2O} + n^{EXT}_{H_2O})}{1 - X_{CO_2}^{eq}}$$

où $n^{RXN}_{CO_2}$ et $n^{RXN}_{H_2O}$ sont le nombre de moles de CO_2 et

H₂O produits par la réaction (dans notre cas $n^{\text{RXN}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1$), $n^{\text{EXT}}_{\text{H}_2\text{O}}$ est le nombre de moles de H₂O ajouté de l'extérieur et X_{CO_2} est la fraction molaire du fluide en équilibre avec l'assemblage minéral. Pour la réaction considérée, nous savons, du fait de la stabilité de la brucite (voir 3.2.1.5.):

$$X_{\text{CO}_2} < 0.025$$

$$X_{\text{CO}_2} \approx 0.0044$$

Ce qui permet de calculer une valeur minimale de $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{EXT}}$ pour $n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{RXN}} = 1$.

$$1 - X_{\text{CO}_2} = -X_{\text{CO}_2} + n^{\text{EXT}}_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{CO}_2}$$

$$n^{\text{EXT}}_{\text{H}_2\text{O}} = 1/X_{\text{CO}_2}$$

$$\underline{230 \approx n^{\text{EXT}}_{\text{H}_2\text{O}} > 40}$$

Ce qui ne peut manquer de poser des problèmes de porosité !

Le calcul s'effectue en introduisant le nombre de môle de fluide H₂O - CO₂ choisi à la composition isotopique choisie. Le fluide réagit avec l'assemblage car il n'est pas en équilibre chimique ni isotopique. Il s'équilibre avec la roche. Une nouvelle composition moyenne est calculée

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sys.}} = \sum_{\text{f}} X'_{\text{f}} \delta^{18}\text{O}_{\text{f}} + X'_{\text{R}} \delta^{18}\text{O}_{\text{R}}$$

X'_{R} est la fraction atomique d'oxygène dans les minéraux de la roche par rapport à l'oxygène total dans la roche + le fluide.

On calcule les équilibres minéraux - fluide :

$$\delta\text{O}_{\text{CO}_2} = \delta\text{O}_{\text{SYST}} + \sum_{\text{f}} \Delta_{\text{CC-f}} X'_{\text{f}} + \sum_{\text{i}} \Delta_{\text{CC-i}} X'_{\text{i}}$$

Puis on retire (fictivement) le fluide et on calcule une valeur de δO_{roche} :

$$\delta O_{roche} = \sum_i X_i \Delta O_i$$

et on recommence

Une estimation de la quantité de fluide amenée peut être calculée grâce à la formule :

$$W/R = \frac{\delta O_{Rf} - \delta O_{Ri}}{\delta O_{H_2Oi} - \delta O_{Rf} + \Delta O_{roche-H_2O}} \quad (\text{Taylor 1977})$$

où W : pourcent d'oxygène du système dans le fluide

R : pourcent d'oxygène du système dans la roche

i = valeurs avant échange

f = valeurs après échange

En acceptant l'hypothèse d'un fluide magmatique à $\delta O_{H_2O}^i = 7.4$ % (Taylor 1979, moyenne des fluides "magmatiques")

$$\delta O_{Rf}^e = (0.6 \times 12) + (0.4 \times 2.2) = 8.1 \%$$

$$\delta O_{Ri}^e = 20 \%$$

$$\Delta O^{550^\circ C}(\text{Roche-H}_2\text{O}) = -1 \%. \text{ (dolomite)}$$

$$W/R = \frac{8.1 - 20}{7.4 - 8.1 - 1} = 7$$

en ce qui concerne $\delta^{13}C$

$$W/R = \frac{8 - 0}{-6 + 8 + 4} = 1.3$$

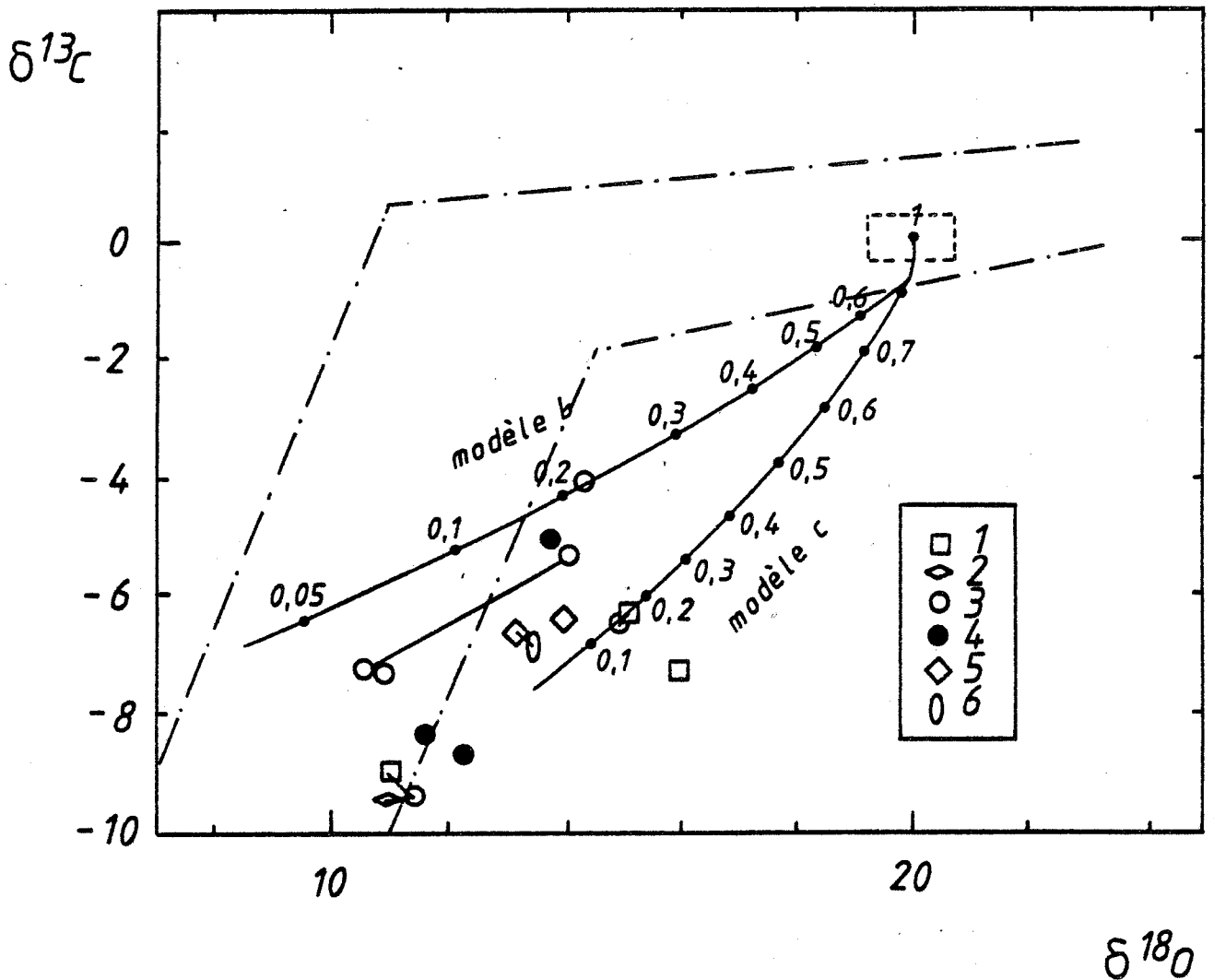


Fig. 5.28 Plan δO - δC et figuration des modèles d'évolution discutés dans le texte

Résultats des dosages isotopiques δO - δC . Report des données de roches totales dans un plan δO - δC . (1: marbre à brucite B3; 2: calcite + forstérite; 3: marbre à brucite B1 et B2; 4: marbre à brucite B1; 5: marbre à magnétite; 6: marbre dolomitique au contact d'un marbre à magnétite; la description des échantillons est donnée en annexe.)

Ce qui donne un rapport $H_2O/CO_2 = 0.18$ légèrement supérieur à ce qu'on estime par ailleurs mais il faut tenir compte de la dispersion des valeurs.

3. Résultats

Nous avons reporté sur la fig.5.28, les tendances obtenues au moyen des 3 modèles. Le modèle d'infiltration semble le plus satisfaisant pour expliquer et l'abaissement des valeurs en $\delta^{13}C$ et les valeurs isotopiques obtenues dans la brucite (δO) (voir 5.4.2.3.).

En aucun cas, la seule considération de valeurs de δO à ± 12 ‰ ne peut amener à formuler une origine magmatique du fluide puisqu'une distillation permet d'obtenir des δO de 10 ‰.

5.4.2. Etude des rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ et H/D.

Les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ et H/D sont particulièrement intéressants dans la mesure où les phases analysées sont des silicates hydroxylés des phases d'altération associés parfois à la scheelite. Cela nous permet de mesurer le rapport isotopique du fluide au cours de l'altération du stade primaire et de comparer celui-ci aux autres données nombreuses concernant Costabonne et les autres skarns des Pyrénées (B. Guy, 1979; Toulhoat, 1982; Le Guyader, 1982 et Van Marcke, 1983).

5.4.2.1. Contexte de l'échantillonnage

Les analyses ont été effectuées dans 7 échantillons pour l'oxygène et 6 pour l'hydrogène. Les minéraux ont été

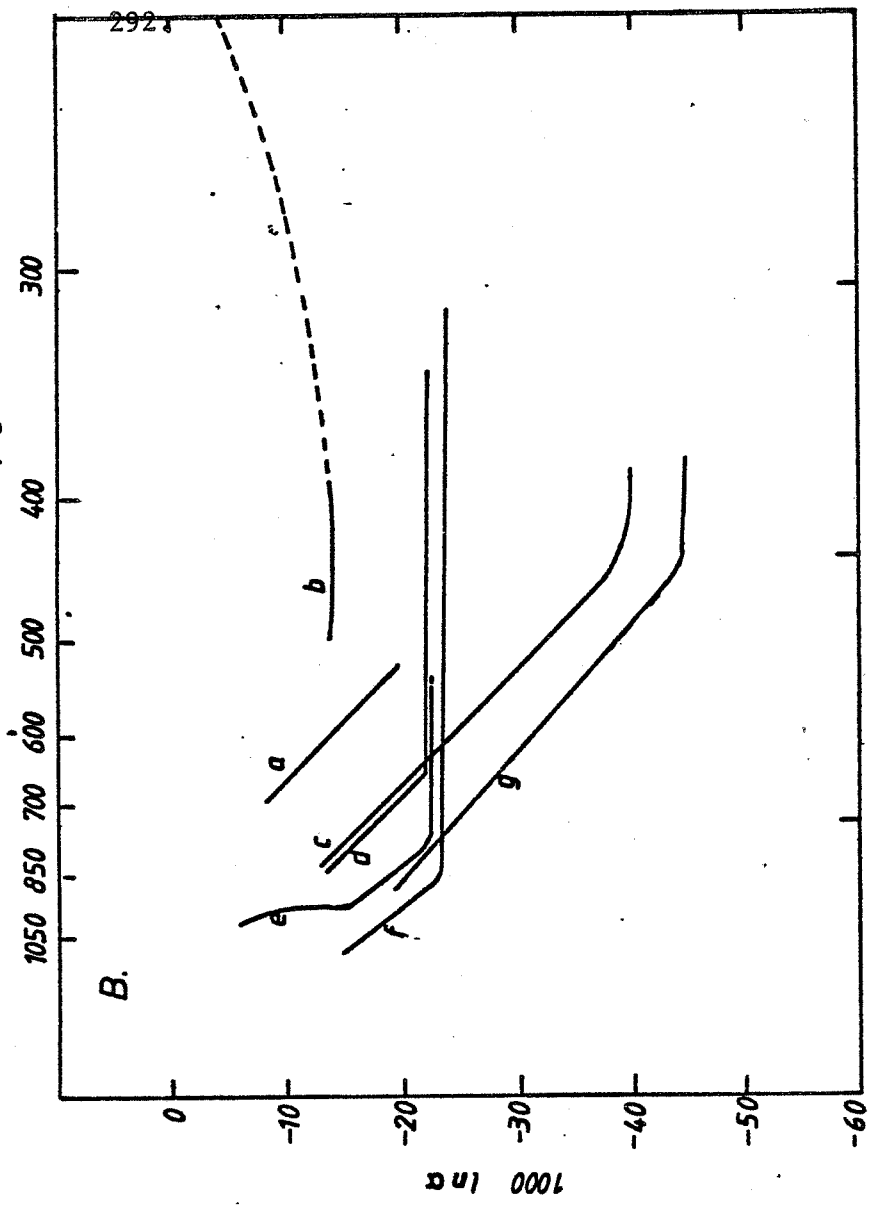
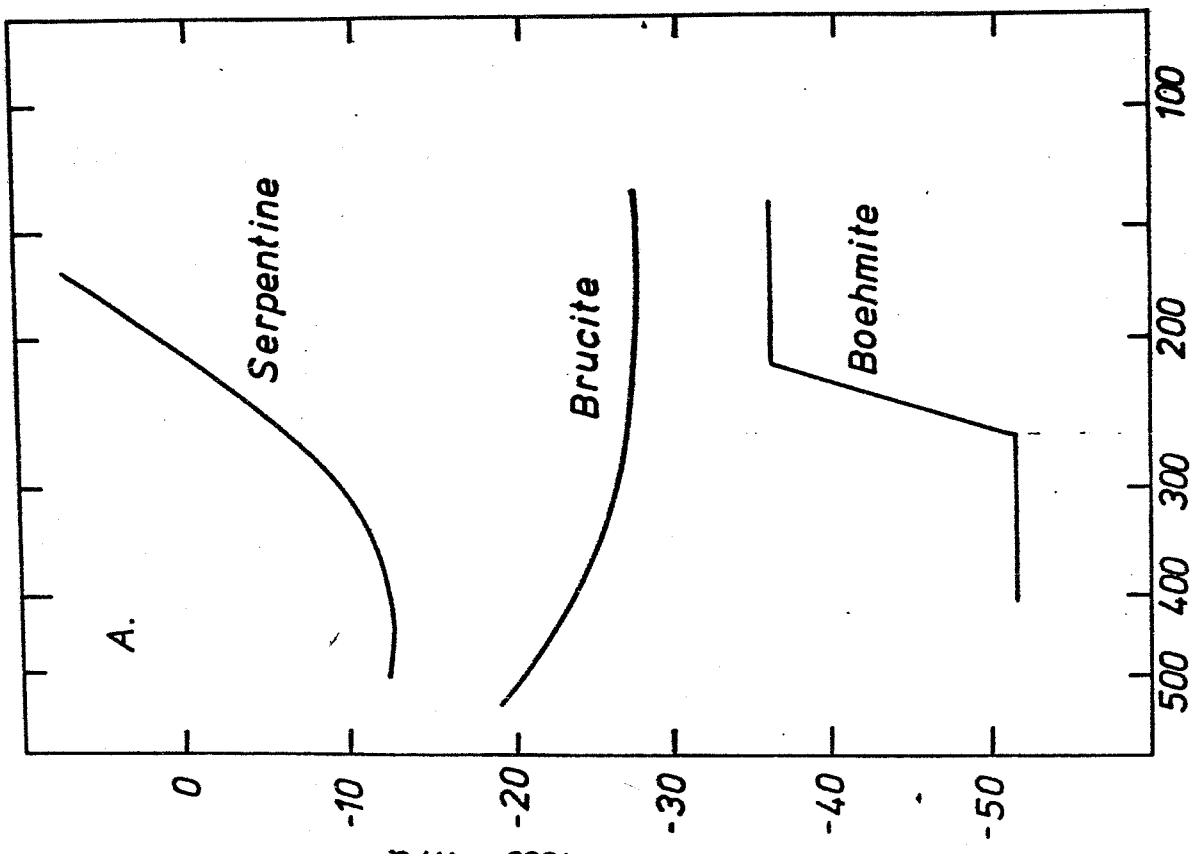


Fig. 5.29 Fonction facteur de fractionnement minéral-H₂O - température selon Sataka et Matsuo (1984)(A) et Sheppard (1983) (B). Légende de B: a:phlogopite; b:serpentine; c:actinolite; d:trémolite; e et f:hornblendes de différentes compositions; g:biotite.

séparés par des méthodes mécaniques (à l'exclusion des liqueurs denses) : tri sous loupe binoculaire et emploi d'un aimant (magnétite). La fraction triées a ensuite été broyée au mortier d'agate (annexe 3).

La phlogopite provient d'une altération massive de l'association <chu + cc + sp>. L'échantillon ne contient pas de scheelite mais est à tout point semblable à 82244 qui en contient.

La trémolite se situe dans le même contexte

Les brucites sont de différents types (voir suite)

La magnétite, bien que finement cristallisée, était assez pure

5.4.2.2. Le fractionnement H/D

Les fractionnements expérimentaux utilisés sont ceux de Suzuoki et Epstein (1976) pour la phlogopite et la trémolite et de Sakate et Matsuo (1984) pour la brucite. Les premiers ont montré l'importance des substitutions dans les minéraux étudiés vis-à-vis du fractionnement (fig.5.29). Ils fournissent une équation permettant de calculer celui-ci en fonction des 3 substitutions importantes (Al^{VI} - Mg - Fe). Ce site octaédrique est en relation structurale directe avec les groupes hydroxyls. La relation entre $10^3 \ln \alpha$ et $10^6/T^2$ est linéaire. Il est donc possible d'écrire une relation généralisée pour les micas et amphiboles reliant $10^3 \ln \alpha$, la température et les fractions molaires de Al^{VI} , Mg et Fe.

$$10^3 \ln \alpha_{\text{min-H}_2\text{O}} = -22.4(10^6 T^{-2} + 28.2 + (2X_{Al} - 4X_{Mg} - 68X_{Fe}))$$

Malheureusement, cette relation n'est pas strictement applicable aux amphiboles comme l'ont montré Graham et Sheppard (1978) et Graham et al. (1984). Ces auteurs obtiennent un $1000 \ln \alpha$ constant entre 350°C et 650°C (trémolite) et 350°C - 850°C (Hornblende). En dehors de ces fourchettes, il existe des relations spécifiques.

Le site A de l'amphibole a un effet sur la localisation de la fréquence de vibration IR de O-H (substitution K-Na).

La phlogopite, calculée selon Suzuki et Epstein (1976) donne des valeurs de $\delta D = -35$ à 600°C, $\delta D = -27$ à 500°C et $\delta D = -19$ à 400°C. Ces valeurs sont 3.5 unités plus positives en tenant compte de la composition réelle (fig.5.30).

La trémolite, calculée selon Graham et al. (1984) donne des valeurs de $\delta D = -24.3$ de 600°C à 400°C. La composition réelle induit un déplacement de + 2 unités.

Les brucites, calculées selon Satake et Matsuo (1984) donnent des δD_r de :

	600°C	500°C	400°C
81120	-25.7	-23.2	-20.4
8121	-23.7	-21.2	-18.4
8079	-19.7	-17.2	-14.4
7968	-76.7	-74.2	-71.4

5.4.2.3. Le fractionnement $^{18}O/^{16}O$

Les données concernant le fractionnement magnétite-eau ne jouissent pas de l'assentiment général. Nous avons utilisé les valeurs calculées de O'Neil et Clayton, 1969; Bertenrath et al, 1972; Becker et Clayton, 1976) et n'avons pas tenu compte des valeurs expérimentales de Wenner et

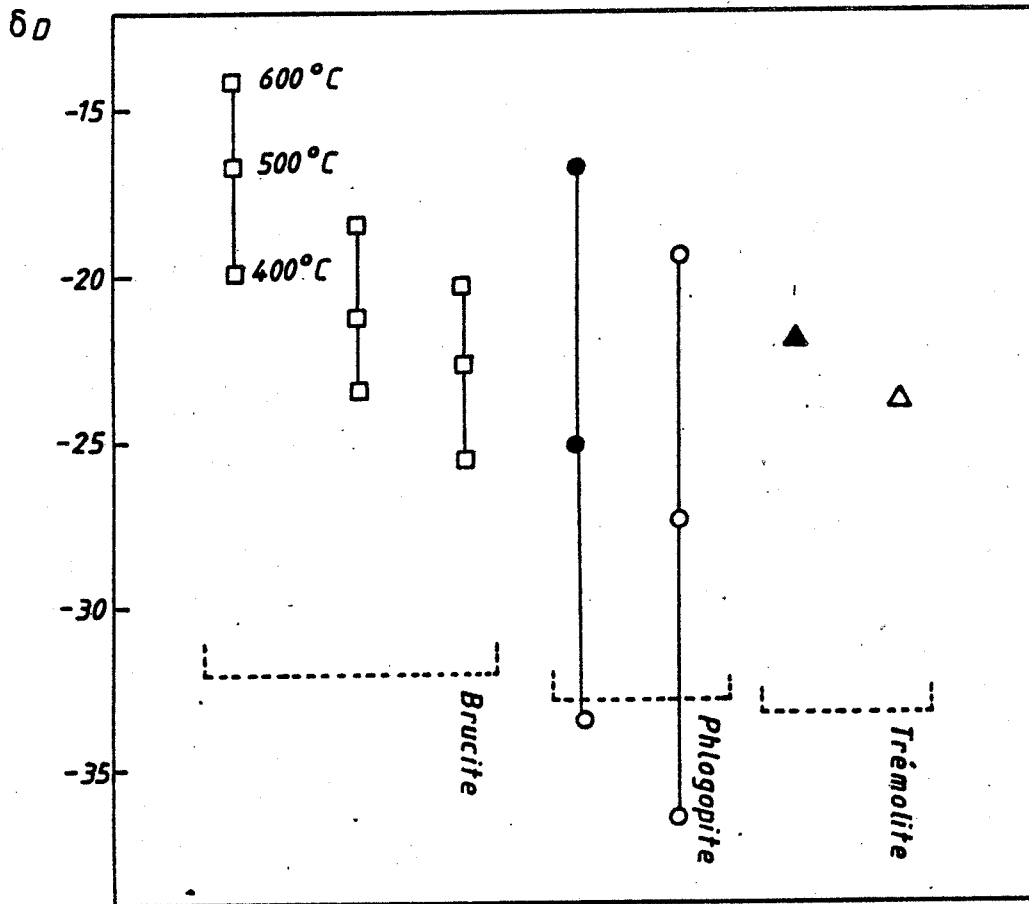


Fig. 5.30 Fractionnements isotopiques (H-D) calculés à 600°C, 500°C, 400°C. Les figurés pleins correspondent à la composition réelle du minéral.

Taylor, 1971).

	600°C	500°C	400°C	300°C
8128	4.0	5.2	6.1	6.8
$10^3 \ln \alpha$	-5.4	-6.6	-7.5	-8.2

La phlogopite est calculée grâce aux données de Friedman et O'Neil (1977)

	600°C	500°C	400°C
82202	13.1	13.6	14.3
$10^3 \ln \alpha$	-5.2	-5.8	-6.5

Il n'existe pas de données expérimentales concernant le fractionnement ^{18}O amphibole - eau. Bottinga et Javoy (1975) ont proposé un jeu de courbes de fractionnement minéral - eau pour l' ^{18}O basé sur les expérimentations, les données réelles et des considérations théoriques. En ce qui concerne l'amphibole, nous obtenons :

	600°C	500°C	400°C
$10^3 \ln \alpha$	-1.74	-2.30	-3.13

Bottinga et Javoy (1975)

ce qui nous donne pour le $\delta^{18}\text{O}$ du fluide à l'équilibre avec l'amphibole

600°C	500°C	400°C
11.3	11.9	12.7

Nous ne disposons pas de courbes de fractionnement

brucite - eau. Néanmoins, il est possible de réaliser une estimation de ce fractionnement grâce aux valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite en équilibre avec la brucite. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur des calcites de marbres à brucite ne varient pas énormément. Nous avons calculé le $\delta^{18}\text{O}$ du fluide en équilibre avec la calcite (la connaissance du $\delta^{18}\text{O}$ de la brucite et du $\delta^{18}\text{O}$ du fluide supposé à l'équilibre avec calcite - brucite permet de calculer un $1000 \ln \alpha_{\text{BR-H}_2\text{O}}$ provisionnel).

				600°C		500°C***		400°C***	
$\delta^{18}\text{O}$	Ech	$\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$	1	2	1	2	1	2	
6.2	8121	12.7*	<u>12.2</u>	-6	11.7	-5.5	9.7	-3.5	
2.7	7968	12**	11.5	-8.7	11	-8.3	<u>9</u>	-6.3	
2.2	81120	12	11.5	-9.8	11	-8.8	<u>9</u>	-6.8	
2.2	8079	12	11.5	-9.8	11	-8.8	<u>9</u>	-6.8	

1 = $\delta\text{O}(f, \text{cc})$ 2 = $1000 \ln \alpha$

La valeur soulignée est préférée

* valeur moyenne de (11.5-11.3-13.5-11.0-14.5-13.9-12.7)

** échantillon 8055 identique à 7968

*** $1000 \ln \alpha_{\text{cc-H}_2\text{O}} = 1.0$ (500°C) = 3 (400°C)

Les valeurs calculées délimitent 2 courbes : une courbe 1 concordante avec trois échantillons (7968-81120 et 8079) et une courbe 2 supérieure de 3 unités déterminée par 8121 (fig.5.31).

Une confirmation peut être obtenue grâce à une donnée de Wenner et Taylor (1974). Lors d'une étude du δD et δO

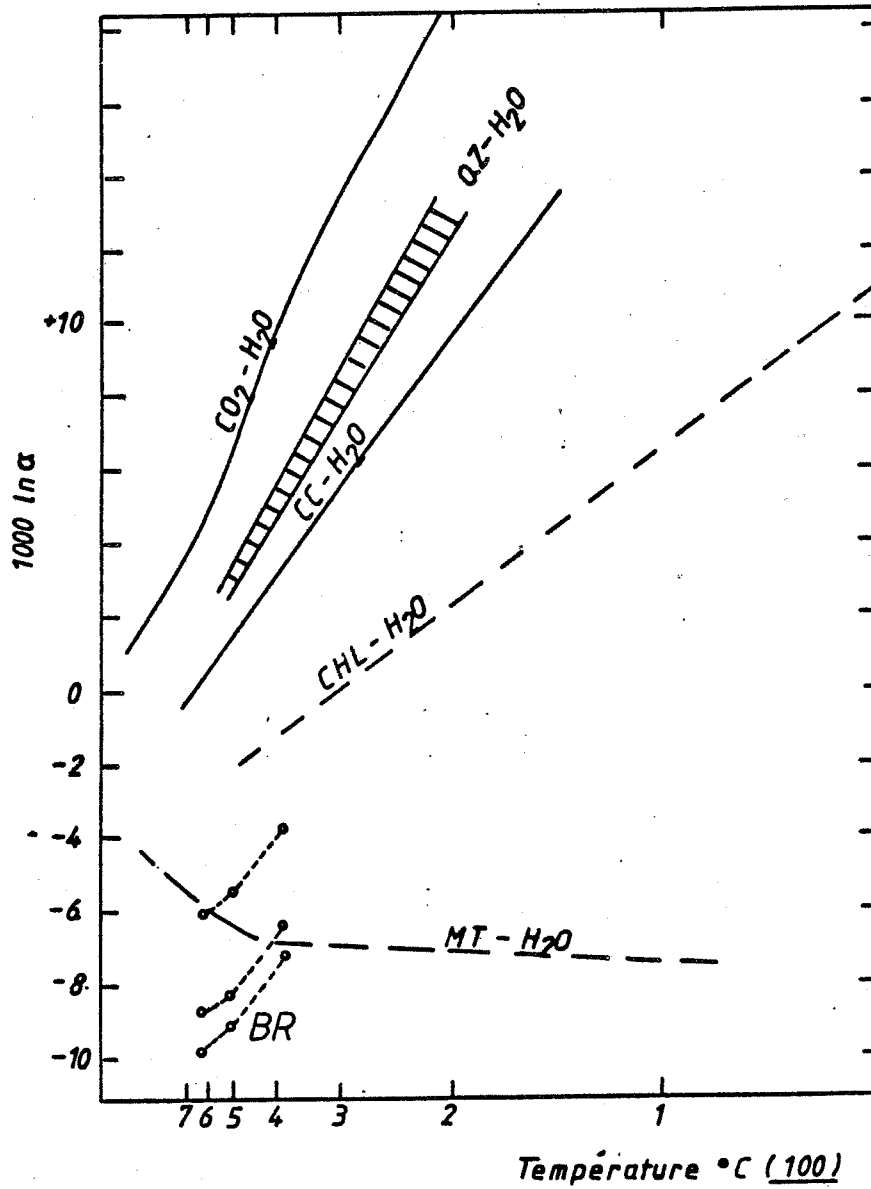


Fig. 5.31 Fractionnements isotopiques O expérimentaux (traits pleins) et estimés (traits tiretés). Nous avons reporté les fractionnements estimés de brucite-eau (voir texte).

des serpentinites, ils ont dosé une brucite accompagnant de la chrysotyle. (Belvedere Quarry, Vermont p. 1261, analyse 5c). Ils obtiennent un $\delta O = 1.0 \pm 0.3$, la chrysotyle a un $\delta O = 5.9 \pm 0.2$. Pour une température de 220 à 250°C (p. 1263), en utilisant la courbe de fractionnement serpentine-eau des auteurs, ($1000 \ln \alpha(250^\circ C) = +1$) on obtient un δO fluide = 4.9

Le $1000 \ln \alpha_{Br-H_2O}(250^\circ C)$ doit donc être de $1.0 - 4.9 = -3.9$ ce qui n'est pas loin de la valeur obtenue en extrapolant la courbe 1 obtenue (± -4)

5.4.2.4. Influence de la composition du fluide

Ces réactions d'échange isotopique sont fonction de la température et de la composition des fluide en électrolytes (Truesdel, 1974; Sheppard, 1984). Ces influences ne sont malheureusement pas encore quantifiables.

5.4.2.5. Conclusion: la représentation $\delta O - \delta D$

Les analyses, calculées en δO , δD du fluide sont reportées dans un plan $\delta O - \delta D$ afin de les comparer aux autres analyses existantes (fig.5.32).

D'emblée, on observe une homogénéité dans les valeurs de 3 brucites, la trémolite et la phlogopite. Elles se situent à des valeurs δO entre +11 et +14 et des δD entre -17 et -25. La quatrième analyse se situe à $\delta O = 10$ et $\delta D = -70$.

Le domaine d'un fluide "magmatique", c'est-à-dire, en équilibre isotopique avec les phases de la roche ignée, n'est pas encore défini à Costabonne. Si, en général, des valeurs de δO , variant entre 6 et 10 ‰ et de δD entre -50 et -85 sont probables (Taylor, 1979), il ne faut pas perdre de vue que des valeurs plus élevées existent (9 à 13 ‰ pour

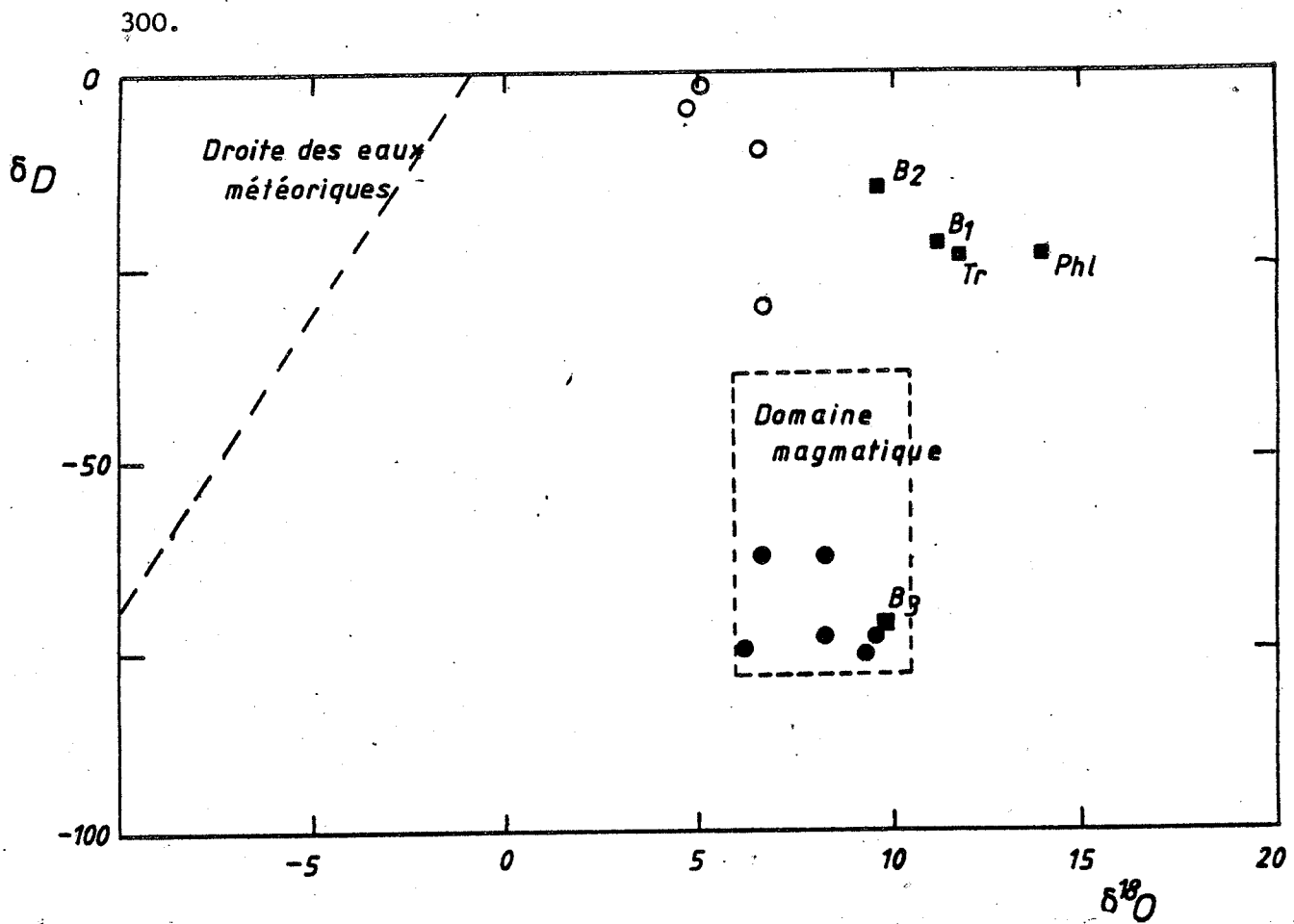


Fig. 5.32 Plan δD - $\delta^{18}O$ figurant les analyses isotopiques de fluides de Costabonne (cercles vides: van Marcke 1983; cercles pleins: Toulhoat 1982; carrés pleins: cette étude). Droite des eaux météoritiques et domaine magmatique selon Taylor (1979).

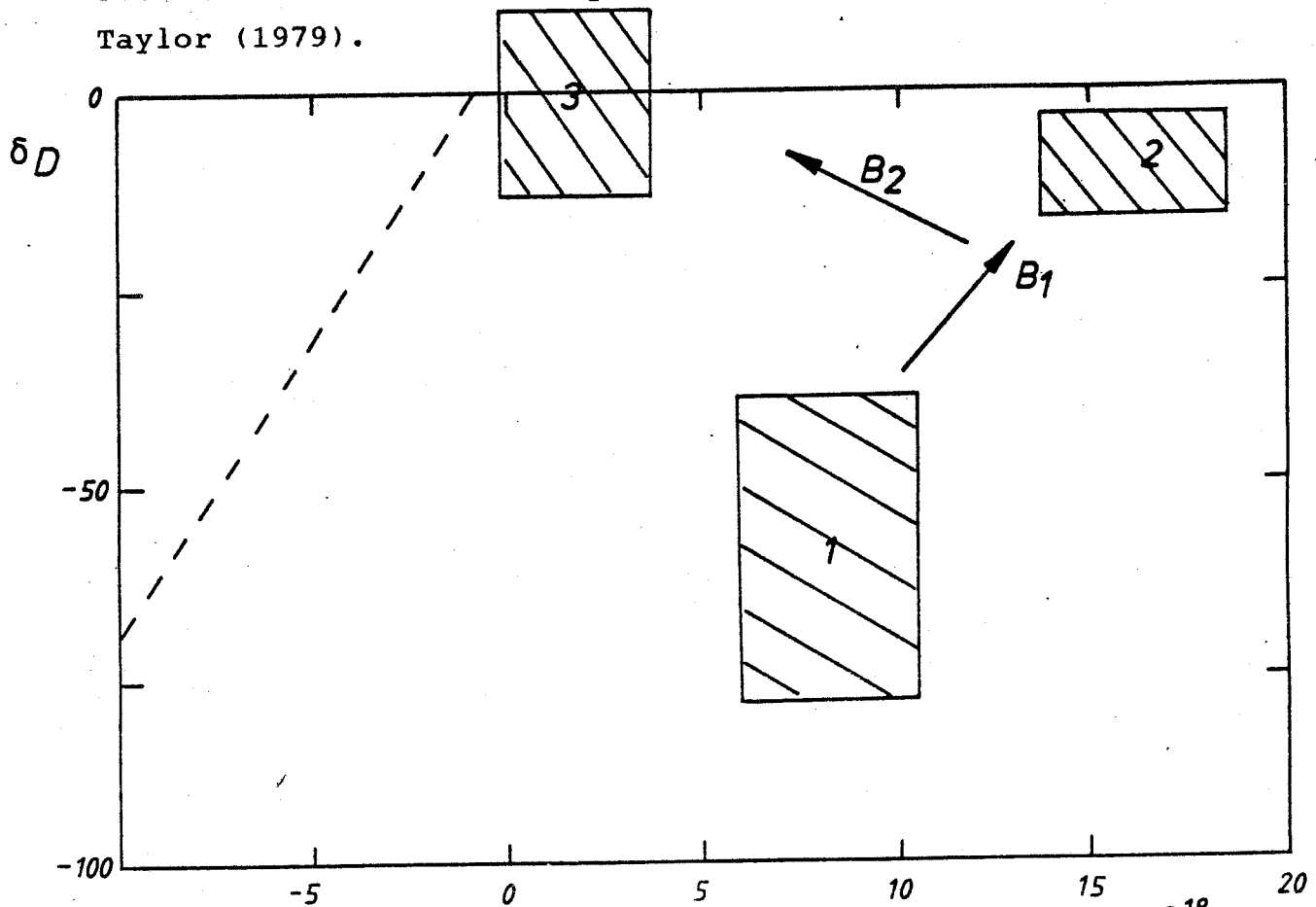


Fig. 5.33 Môme figure que la précédente illustrant les sources de fluides.

le batholithe Cornubien, Sheppard (1977), voir également Taylor (1979). Toulhoat (1982) signale des valeurs de $\delta O_F = 10\%$ pour des Hornblendes du Massif du Quérigut. Une valeur de $\delta O_F = 9.5\%$ peut être calculée grâce aux valeurs de δO_{WR} rapportées par Salemink et de Jong (1984) pour le granite de Costabonne (van Marcke, comm.pers.). Fourcade a étudié la composition du complexe du Quérigut et obtient des valeurs de $\delta O = 7.6\%$ et $\delta D = -15\%$ ce qui est, en ce qui concerne δD , assez un usuel et probablement altéré par des eaux d'autres origines qui ont rééquilibré les minéraux en-dessous du solvus. Nous constatons donc que si le domaine magmatique se situe autour de $\delta O = +10\%$, la gamme de δD est totalement inconnue.

Les valeurs de δO sont trop élevées pour correspondre à un fluide magmatique (maximum $\delta O = +10$, Taylor, 1979). Elles rentrent dans le domaine métamorphique.

Il est difficile de caractériser une eau métamorphique en l'absence de données concernant le degré d'interaction qu'elle a subi avec une source connue ou météorique. Nous sommes malgré tout loin du domaine des valeurs de shales et carbonates (+15 à +35). Un pôle météoritique est à concevoir avec des valeurs de $\delta D = -30$ et $\delta_{18O} = -5$ (eau météoritique tropicale). Une eau métamorphique varie dans un large domaine (Taylor, 1979) de $-20 < \delta D < -65$ et $5 < \delta O < 35$. Comme les fractionnements isotopiques sont dépendants de la température, une eau métamorphique de basse température aura un δD haut et δO bas tandis qu'une eau de haute température aura un δD bas et δO haut. Les phyllosilicates produits du métamorphisme ont des δD typiquement entre -35 et -85 %.

Les eaux "magmatiques primaires" étant ainsi définies, il faut remarquer la présence quasi-généralisée d'interaction entre des eaux dérivées de la surface et les intrusions. Le massif du Quérigut, étudié par Fourcade (1981) présente une telle interaction. Bien que l'intrusif

n'ait pas été étudié à Costabonne, il ne semble pas que de grands systèmes convectifs du type des "porphyry Copper" s'y soient installés.

Une interaction de ce type est caractéristique et provoque un abaissement remarquable du δO par mélange avec des $\delta O = 0\%$. Les valeurs analysées se rassemblent au voisinage des valeurs du groupe 1 de B. Guy (1985) bien qu'à des δO plus élevés de 5%. Ce groupe aurait subi l'influence d'eaux météoritiques de climat aride ou subaride ($\delta D > -30$). Le climat a en effet subi des changements humide - aride à l'Autunien (Pomerol, 1977). Mais il n'existe aucune datation absolue de ces phénomènes, ce qui rend tout raisonnement spéculatif.

A Costabonne, les eaux métamorphiques semblent toutes indiquées pour expliquer cette légère augmentation du δO . Si on ne peut à priori imaginer le mécanisme par lequel ce type d'eau pourrait interagir avec les roches il ne faut pas perdre de vue que l'altération des valeurs isotopiques n'est fonction que du rapport volumique eau/roche localement réalisé.

La minéralisation en scheelite accompagne des roches du type de celles dont sont extraites les phlogopites et trémolites. Le fluide minéralisateur pourrait donc avoir les mêmes valeurs de rapport isotopique. Le fluide en équilibre avec ces minéraux a des valeurs de $\delta O \delta D$ plus hautes que celles des roches minéralisées de Toulhoat (1982) et B. Guy (1980). Nous avons cependant trop peu d'analyses pour considérer que cette différence est significative.

Les brucites B1 et B2 ont des valeurs de δO du fluide qui se confondent d'une manière surprenante. Rappelons que B1 est une brucite qui appartient à des zonations assez chaudes ($650 < T < 550^\circ C$) tandis que B2 est une brucite tardive,

postérieure à bien des épisodes de minéralisations (borates, minéraux fluorés...) Un δO plus faible de 3% pourrait refléter un fluide météorique mais on ne peut demander trop à trois analyses. La brucite B3 est nettement individualisée ($\delta D = -74$) et se place dans le groupe des analyses de Costabonne de Toulhoat (1982) aux mêmes valeurs que la serpentine, la chlorite, des amphiboles et une phlogopite altérant le diopside. Les relations observées en lames minces montrent la succession temporelle.

périclase \Rightarrow brucite B1 \Rightarrow brucite B2
 périclase \Rightarrow brucite B3 \Rightarrow brucite B2

D'autres analyses pourraient peut-être montrer le passage de B3 \rightarrow B2.

Deux types de mécanismes permettent d'expliquer l'augmentation de δO du fluide:

1) Un schéma complexe tel que celui de la figure 5.33 pourrait correspondre à :

1. Altération des δO - δH métamorphiques par un fluide de la source 1 : source magmatique

2. Influence d'un fluide de source 2 (métamorphique ?) dont la composition aberrante (lourde en δD) et l'origine restent inexplicables

3. Influence d'un fluide de source 3 (météorique) aux valeurs δD lourdes (climat tropical).

2) Nous savons que le fluide contient un X CO_2 non négligeable. Taylor et O'Neil (1977) ont montré comment varie le δO d'un fluide C-O-H en fonction du X CO_2 . Pour un X $CO_2 = 0.1$ le δO du fluide est de +12.5, ce qui correspond à la brucite B1 et à la trémolite. Pour un X $CO_2 = 0.15$, le δO du fluide est de 14, ce qui correspond à la phlogopite. Ce

modèle n'explique pas le δD . Il nous faut alors faire intervenir une composante météorique dans le fluide.

La concordance entre les calculs d'équilibre de phases et les résultats du modèle 2 est bonne. Nous choisissons donc celui-ci.

CHAPITRE 6

MODELISATION DE LA METASOMATOSE

6.1. ENONCE DU PROBLEME

6.1.1. Rappel des paragénèses primaires

Nous avons décrit au chapitre 3 les transformations que subit le marbre dolomitique. Nous avons mis en évidence l'alternative que constitue des assemblages comme $\langle cc + Pe \rangle$ et $\langle cc + Br \rangle$. Ces assemblages peuvent également ne pas être présents lors de la transformation. Il nous est apparu également qu'on pouvait distinguer deux types de veines, les veines où croît du spinelle et celles n'en contenant pas. Nous rassemblons à la table 6.1 les différentes successions observées dans ces deux types.

6.1.2. But de l'analyse

L'étude au stade précoce de la métasomatose (stade primaire) met en évidence l'apport d'éléments Si, (Al) et le départ d'autres (volatiles CO_2 , H_2O).

Le but de l'analyse et de vérifier la cohérence des déductions faites concernant les diverses modalités de la métasomatose.

6.2. METHODES DE RESOLUTION

L'analyse thermodynamique telle qu'elle a été énoncée par Gibbs (1898) a longtemps été la seule méthode employée dans l'analyse des paragénèses minérales (Goldschmit, 1911; Niggli, 1932). Si elle s'avère plus actuelle que jamais grâce à Korzhinskii à l'équipe des élèves de JB Thompson et à celle du Carnégie (Ferry, 1982) ainsi qu'à l'application qu'on peut en faire dans les équilibres métamorphiques, on a depuis longtemps reconnu ses limites lorsqu'on étudie des phénomènes qui sont essentiellement en déséquilibre.

Table 6.1

Zonations observées dans le système CMS et CMAS

A1	Dio (+cc)/ cc+ fo / do (+cc)
A2	Dio (+cc)/ cc+ fo / cc+ pe / do (+cc)
A3	Dio (+cc)/ cc+ fo / cc+ bl / do (+cc)
A4	Dio (+cc)/ cc+ chu/ cc+ bl / do (+cc)
A5	Dio (+cc)/ cc+ fo / cc+ chu/ cc+ bl / do (+cc)
A6	cc+ cho/ do
A7	Tr + cc / cc+ fo / do
A8	Tr + cc / cc+ chu/ do
B1	cc + fo + sp / cc + bl / do
B2	Dio (+cc)/ cc + fo + sp / do (+cc)
B3	Dio (+cc)/ cc + chu+ sp / do (+cc)
B4	Dio (+cc)/ cc + cho+ sp / do (+cc)

De nombreuses alternatives sont aujourd'hui en gestation (B. Guy, 1984; Frantz et Mao, 1976, 1979). C'est néanmoins dans le cadre de la méthode de Gibbs que nous tenterons une approche explicative des roches dont il est question.

6.2.1. L'analyse de Korzhinskii

Suite à une longue étude des roches métasomatiques commencée en 1935 (Korzhinskii, 1935 et voir la bibliographie de Korzhinskii dans Zharikov, 1979) Korzhinskii a proposé une approche originale d'étude des apports que subissent les roches, résumée dans deux ouvrages (Korzhinskii 1959, 1970 et nouvelles éditions 1973, 1982). Son modèle a été discuté (Fyfe et Weill, 1967) puis admis (Thompson, 1959, 1970, Burt, 1979, 1982). Une synthèse critique des idées de Korzhinskii se trouve dans Fonteilles (1978).

Korzhinskii distingue fondamentalement deux mécanismes de métasomatose. La métasomatose de diffusion est dans son formalisme assimilable à la diffusion d'espèces aqueuses dans un fluide immobile. Elle produit en général des zones fines rarement monominérales séparées par des fronts nets.

Dans la métasomatose de percolation, le fluide, en mouvement grâce à un gradient de pression, traverse la roche. Si le fluide n'est pas en équilibre avec la roche, il réagit avec celle-ci principalement aux fronts qui se traduisent par de brusques changements de la minéralogie. Les épaisseurs des zones sont généralement grandes, parfois quelques centaines de mètres, couramment la dizaine de mètres comme à Costabonne (B. Guy, 1979).

La principale différence entre les deux mécanismes est le fait que de part et d'autre d'un front net, les milieux

sont en équilibre chimique dans la diffusion et en déséquilibre dans la métasomatose de percolation.

Korzhinskii distingue deux types principaux de constituants : les constituants parfaitement mobiles dont le potentiel chimique est déterminé de l'extérieur du système et les constituants inertes dont le potentiel chimique est fixé par l'intérieur du système (une association minérale) ou un certain nombre de tampons. Le statut d'un constituant ne prédispose généralement en rien de sa variation dans la roche.

Dans la métasomatose de percolation, la solution constamment renouvelée impose le potentiel chimique des constituants qu'elle apporte dans la roche. Son agressivité dépend de son incompatibilité chimique avec la roche percolée. Elle réagit et tend à s'appauvrir en ceux des constituants qui avaient dans la roche un potentiel chimique inférieur à celui qu'elle tend à imposer et à s'enrichir en ceux dont le potentiel chimique était plus élevé dans la roche. La solution tend donc à imposer son chimisme en amont et à s'adapter au chimisme de la roche percolée en aval (Fonteyilles, 1978).

Dans la métasomatose de diffusion, on est en présence de deux milieux rocheux de chimisme différents et incompatibles qui échangent des éléments grâce à la présence d'un fluide.

L'hypothèse fondamentale introduite par Korzhinskii est celle de l'équilibre chimique local. Dans ces roches subissant une transformation irréversible, l'équilibre est réalisé dans un domaine élémentaire. Il y a donc un état d'équilibre mosaïque dans lequel une (des) relation(s) lie(nt) tous les paramètres intensifs définis localement.

Les potentiels chimiques des constituants mobiles sont,

au même titre que la température et la pression des paramètres intensifs facteurs d'équilibres.

L'adaptation de la règle des phases de Gibbs à ce système a été introduite par Korzhinskii. Elle spécifie que le nombre maximum de phases pouvant apparaître est égal au nombre de constituants inertes.

6.2.2. L'analyse topologique qualitative

Les constituants mobiles étant des facteurs d'équilibres, l'idée est venue à Korzhinskii de représenter qualitativement les relations paragénétiques par des grilles pétrogénétiques en utilisant ces constituants mobiles comme coordonnées. Ces grilles sont construites en utilisant la combinaison topologique de Schreinemakers (Zen, 1966, Mohr et Stout, 1980).

La généralité des résultats fournit par ce type d'approche est d'autant plus grande qu'on considère un plus grand nombre de phases. Malheureusement le nombre de solutions potentielles d'un tel système augmente avec le nombre de phases excédentaire à $n+2$. En effet, pour chaque point invariant, il existe deux manières (positives) d'être relié aux autres. Parmi toutes ces solutions potentielles, le choix de la solution d'application du point de vue géologique est un problème ardu. La quantification au moyen des données thermodynamiques lève cette incertitude mais il est nécessaire de posséder un jeu de données cohérentes. Il faut également confronter les solutions potentielles aux associations observées afin de s'assurer de la réalité de l'une d'elles. Une approche informatisée de la conception de ce type de diagramme a été proposée par Finger et Burt (1972).

Les diagrammes aux coordonnées $\mu_A - \mu_B$ sont équivalents

aux diagrammes $\log a_A - \log a_B$ en vertu de la relation

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A$$

6.2.3. La méthode de Helgeson

L'équipe de Helgeson (Berkeley) a développé dans les années 70 une recherche concernant les équilibres minéraux - fluide à température et pression élevées. (Helgeson et al., 1974, 1976, 1981) . Poursuivant un développement théorique et une régression sur les expérimentations, ils fournissent un ensemble d'équations et de données permettant de calculer les fonctions thermodynamiques des électrolytes en solutions aqueuses jusqu'à 600°C et 5 Kbs. Ces données peuvent être combinées à un ensemble de données thermochimiques concernant les minéraux et fluides que Helgeson et coll (1978) présentent comme "internally consistent". Une brève présentation de la méthode de Helgeson est à consulter en annexe 7 . La méthode implique le calcul des électrolytes en solution en considérant la forme entièrement dissociée. Or toutes les données actuelles semblent indiquer à une haute température (>400°C) une forte tendance à l'association des électrolytes sous la forme de complexes neutres (voir 6.2.4.).

Cette contradiction n'est pas gênante dans la mesure où ce sont surtout les relations entre les équilibres qui nous intéressent ici. Plus grave sont les incohérences obtenues en calculant les molalités des constituants au moyen de la relation:

$$a_j = \gamma_j m_j$$

en utilisant l'expression du coefficient d'activité γ_j (Helgeson et al., 1980, équation 298).

6.2.4. Les équilibres solides-fluides de Frantz et Popp

Aux températures et pression employées, les complexes sont fortement associés sous des formes neutres. L'étude de la dissociation et des équilibres fluide - minéraux peut être faite grâce aux données à 1 et 2 Kbs de Frantz et Popp (Frantz et Popp, 1979, 1981; Popp et Frantz 1979; Frantz et al. 1980; Luce et al. 1985; Frantz et Marshall 1982, 1984). Il n'y a malheureusement pas d'assentiment général au sujet de ces valeurs. Si on ne considère que les solutions diluées, il semble que les coefficients d'activité des complexes non ionisés soient proches de 1.

La difficulté de ces études réside dans l'identification des complexes formés à haute température et pression. Des études récentes (Anderson, 1985) montrent que des complexes neutres mixtes pourraient se former dans les solutions complexes (complexes alcali-Al, alcali-Si).

6.3. ANALYSE DES PARAGENESES PRIMAIRES

6.3.1. Le choix du système

Deux systèmes distincts peuvent être utilisés dans l'analyse des paragènes :

A : CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂-HF CMS-COH (F)

B : CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂-HF CMAS-COH(F)

Ces constituants sont en fait plus nombreux. Si nous considérons les analyses de roches totales, nous en constatons 8 pour A et 10 pour B.

A : CaO-MgO-SiO₂-MnO-FeO-H₂O-CO₂-HF

B : CaO-MgO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-MnO-FeO-H₂O-CO₂-HF.

6.3.2. Statut des constituants

Tous ces constituants ne jouent pas un rôle déterminant dans la composition minéralogique du système. Seuls les constituants parfaitement mobiles et les constituants inertes sont importants. Les autres se rangent dans les constituants isomorphes ou en trace.

Les constituants isomorphes entrent dans la constitution de minéraux mais ne déterminent pas l'apparition d'une phase. Ce sont MnO et FeO en substitution de MgO, Fe₂O₃ en substitution de Al₂O₃.

Il nous reste donc 6 constituants pour A et 7 pour B. Ces constituants déterminent le nombre de phases stables simultanément. Nous considérons H₂O, CO₂ et HF comme mobiles. Nous n'observons en effet pas la coexistence stable de (pe,br,cc), (pe,do,cc) ou (br,do,cc). Le nombre de constituants inertes détermine le nombre maximum de phases stables soit trois au maximum. Nous avons des associations à deux ou une phase, ce qui implique deux ou un constituants inertes au moins.

Considérons en premier lieu, le système A. Si on représente la transformation de la dolomie en diopsidite, on remarque que les associations rencontrées n'impliquent pas une variation du rapport Ca/Mg dans les zonations. Les associations correspondent à celles qu'on trouve lorsqu'on reporte la composition de la dolomite et du pôle SiO₂ dans un ternaire MgO - CaO - SiO₂.

Ce modèle implique que le SiO₂ est le seul composant capable de percoler efficacement parmi ces trois derniers.

Si nous considérons P, T fixés, la présence de calcite dans toutes les zones de la plupart des zonations fixe le μ_{CaO} à μ_{CO_2} fixé car

$$\mu_{\text{calcite}} = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2} = \text{constante à P, T fixés}$$

Dans le système choisi, un diagramme $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$ nous paraît donc le mieux adapté car il nous fixe la zonation possible à μ_{CaO} donné (fig.6.1).

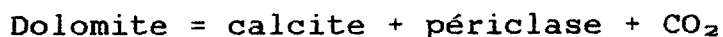
μ_{CaO} et μ_{MgO} sont donc fixés par l'assemblage minéral à μ_{SiO_2} , $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ et μ_{CO_2} fixé. Cette situation est maintenue au travers de la colonne où se succèdent des zones biminérales. Le système est ouvert à SiO_2 et fermé en ce qui concerne CaO et MgO .

6.3.3. Réactions métasomatiques

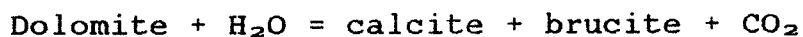
Ces réactions sont formulées à partir des relations de terrains, observations des lames et échantillons. Il n'y a pas de difficultés à mettre en évidence les transformations.

a) *Périclase - brucite*

La dédolomitisation commence parfois par la formation de calcite + périclase

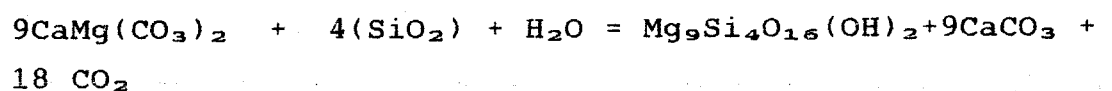
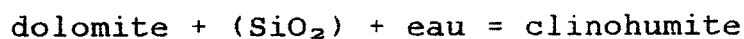
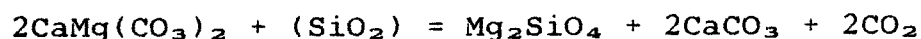
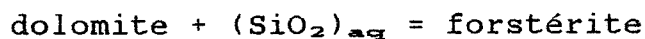


ou de brucite



b) *La forstérite, clinohumite, chondrodite*

Ces silicates se forment par dédolomitisation :



ou par transformation de la brucite

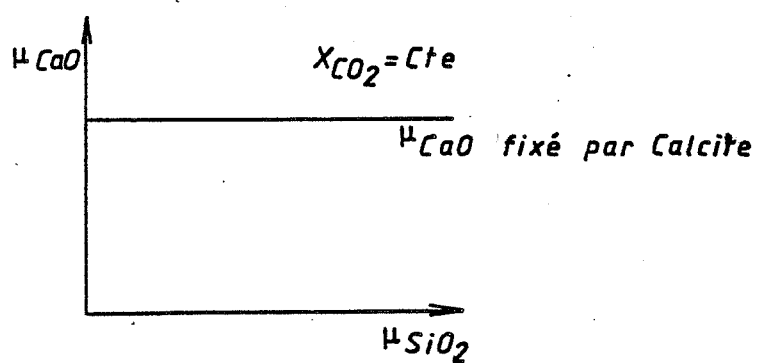


Fig. 6.1 Contrainte imposée par la présence de calcite dans le diagramme $\mu_{CaO}:\mu_{SiO_2}$.

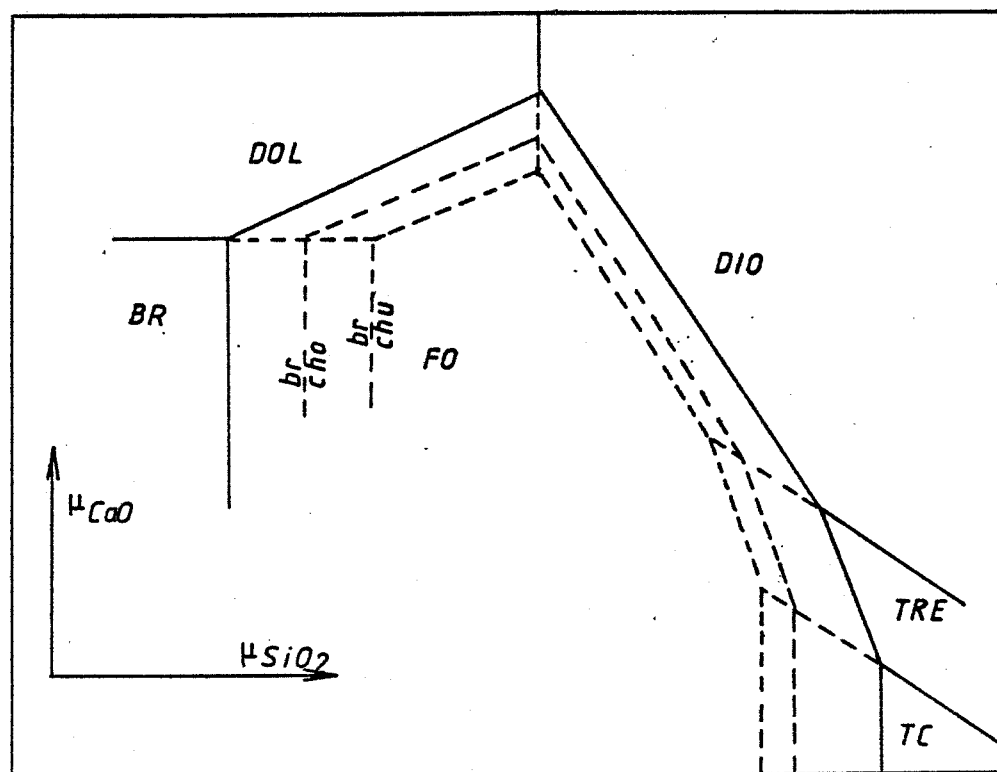
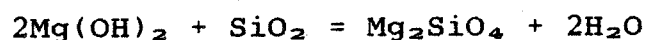


Fig. 6.2 Une des topologies solutions du système à $P, T, \mu_{CO_2}, \mu_{H_2O}$ constants.

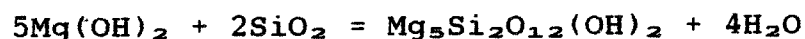
brucite = forstérite



brucite = clinohumite

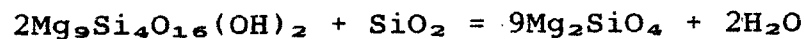


brucite = chondrodite



dans de rares cas, on observe une zone à clinohumite entre brucite et forstérite :

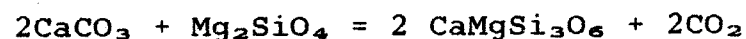
clinohumite = forstérite



mais en règle générale, on a une seule zone à silicate entre brucite (ou dolomite) et diopside.

c) *diopside*. Il se forme par réaction entre le silicate magnésien et la calcite. Par exemple :

calcite + forstérite = diopside + CO₂



6.3.4. Analyse topologique de Korzhinskii

6.3.4.1. Topologie du système

Il nous faut considérer les phases dolomite, forstérite, clinohumite, chondrodite, diopside. Nous ajouterons trémolite et talc car ces phases sont stables à la température à laquelle cette analyse est réalisée. Nous considérons une pression de 2 Kbars et une température de 600°C. La phase périclase n'est donc plus stable en présence d'une phase fluide.

Pour 7 phases et 3 constituants (CaO - MgO - SiO₂) le

nombre de phases stables simultanément au point invariant est trois. Le nombre de points invariants de ce multi-système est

$$C = p! / n!(p-n)!$$

p = nombre de phases

n = nombre de constituants

soit 35 points invariants. Autour de chaque point invariant s'articulent 3 droites univariantes dans le cas d'un système non dégénéré. En tenant compte des dégénérescences du système, il ne subsiste qu'un nombre limité de points invariants. Le nombre de solutions potentielles dans ce système est élevé. Le choix de la topologie réelle peut être fait sur base des observations de terrain. On observe, en effet, la zonation : A2



Il convient de choisir une topologie dans laquelle, à μ_{SiO_2} croissant, on retrouve la suite de zones à saturation en calcite. Puisque la brucite présente un $X_{\text{F}} = 0.05$, cela permet de choisir une topologie pour laquelle chu et cho sont métastables par rapport à fo + Br. Une topologie du type de la fig 6.2 semble donc adéquate. Par contre, d'autres zonations telles que A₆ ou A₇ attestent l'existence d'un champ où <chu + cc> et <cho + cc> seraient stables.

6.3.5. Quantification des paramètres intensifs

Une méthode plus sûre de nous assurer de la validité des topologies élaborées serait de quantifier les diagrammes.

Ce travail peut être effectué en utilisant la méthode

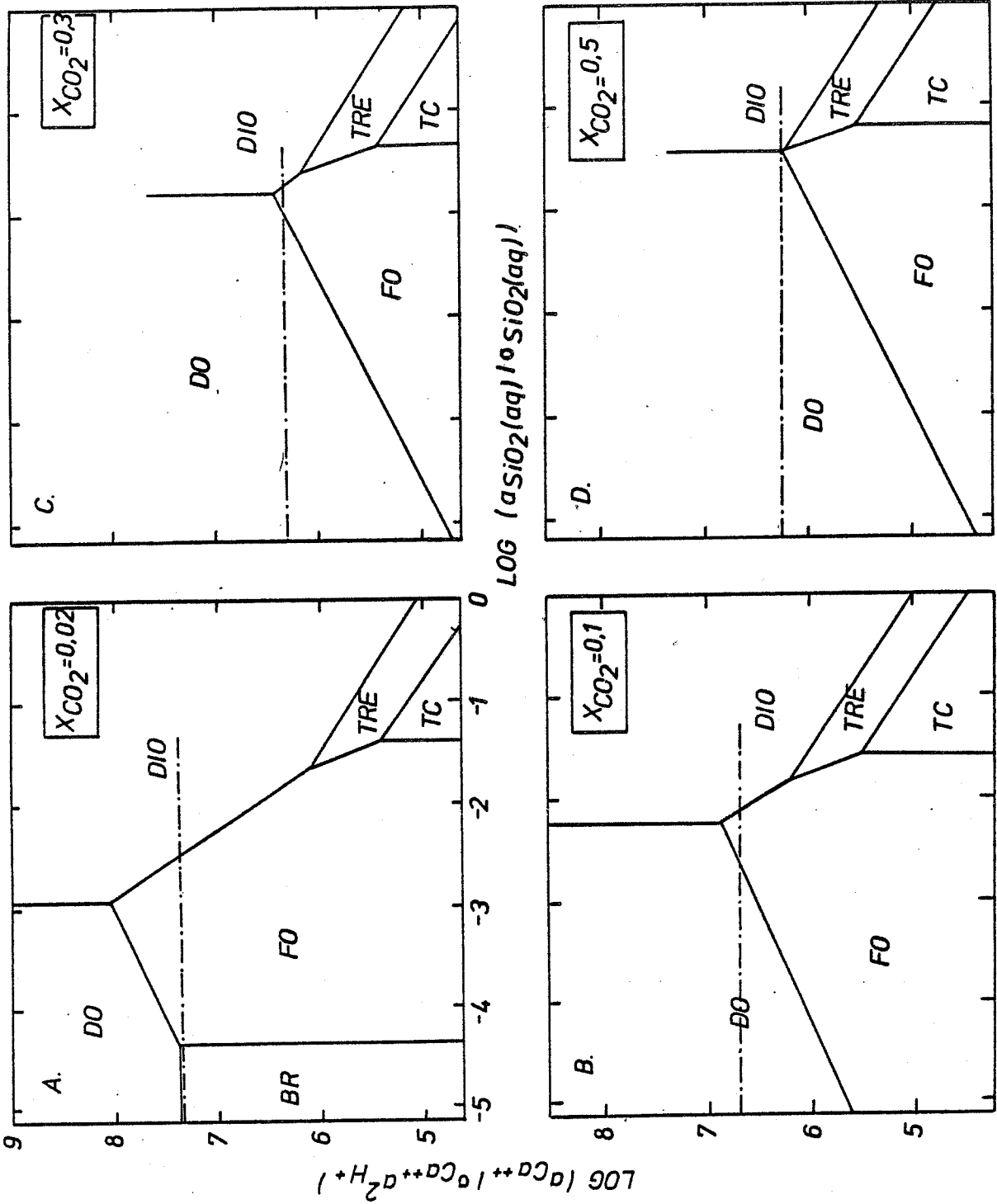


Fig. 6.3 Déplacement des équilibres en fonction de la fugacité en CO_2 à 2 Kbs et 600°C . La droite en pointillé-tiré est la droite de saturation en calcite.

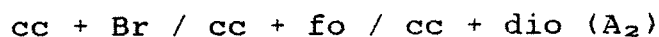
de Helgeson (annexe 7). On dispose de toutes les données thermodynamiques concernant les minéraux cités (Helgeson et al., 1978; Duffy et Greenwood, 1979). Un problème subsiste néanmoins car les données thermochimiques concernant la clinohumite et la chondrodite sont extraites de travaux de Duffy et Greenwood et nous ne pouvons nous assurer que ces valeurs sont compatibles avec celles de Helgeson et al. (1978).

6.3.5.1. Topologie dans le système CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂

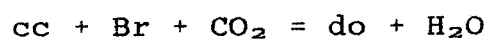
Une première étape consiste à considérer le système sans fluor (composant HF). La topologie calculée est figurée à la fig. 6.3. On observe que la clinohumite exempte de fluor (OH - clinohumite) est métastable par rapport à la forstérite (même chose pour la OH - chondrodite). Si nous considérons l'existence de la colonne A₂. La fig (6.3) a été calculée à X_{CO₂} = 0.02 il apparaît en conséquence un champ de stabilité pour la brucite. Nous avons calculé également la valeur de μ_{CaO} (exprimées ici comme $\log (a_{Ca^{++}}/a_{H^+})$) correspondant à la saturation en calcite de la solution par la relation

$$\mu_{calcite} = C^{te} \text{ à } P, T = \mu_{CO_2} + \mu_{CaO}$$

A X_{CO₂} = 0.02, la saturation en calcite se fait pour une valeur compatible avec la stabilité de la brucite, nous obtenons donc une zonation possible :



A X_{CO₂} = 0.1 (fig. 6.3 B), la brucite n'est plus stable en présence de calcite et réagit pour produire de la dolomite :



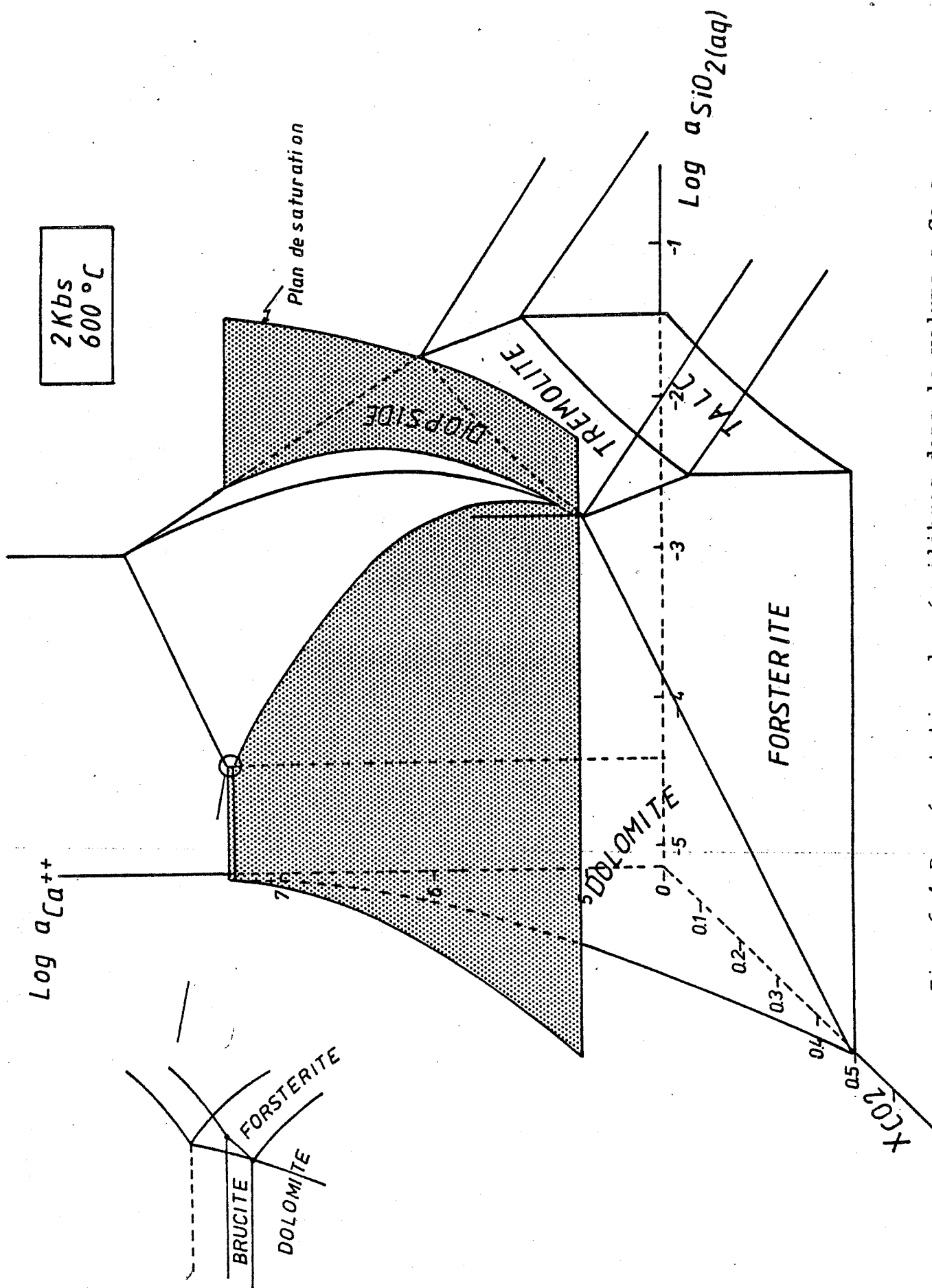


Fig. 6.4 Représentation des équilibres dans le volume a Ca-a SiO₂-X CO₂.

la zonation possible sera alors
 $cc+do/cc+fo/cc+dio$ (A_5)

A $X_{CO_2} = 0.5$ (fig.6.3 D) la valeur de saturation en calcite s'établit à une valeur de a_{Ca} telle qu'on obtient la zonation

$cc + do / cc + dio$

La situation dans l'espace $a_{Ca} - a_{SiO_2} - X_{CO_2}$ peut être représentée selon le volume composite de la figure 6.4. On voit le plan de saturation de la calcite intersecter le volume de stabilité de la forstérite jusqu'à des valeurs de $X_{CO_2}=0.4$.

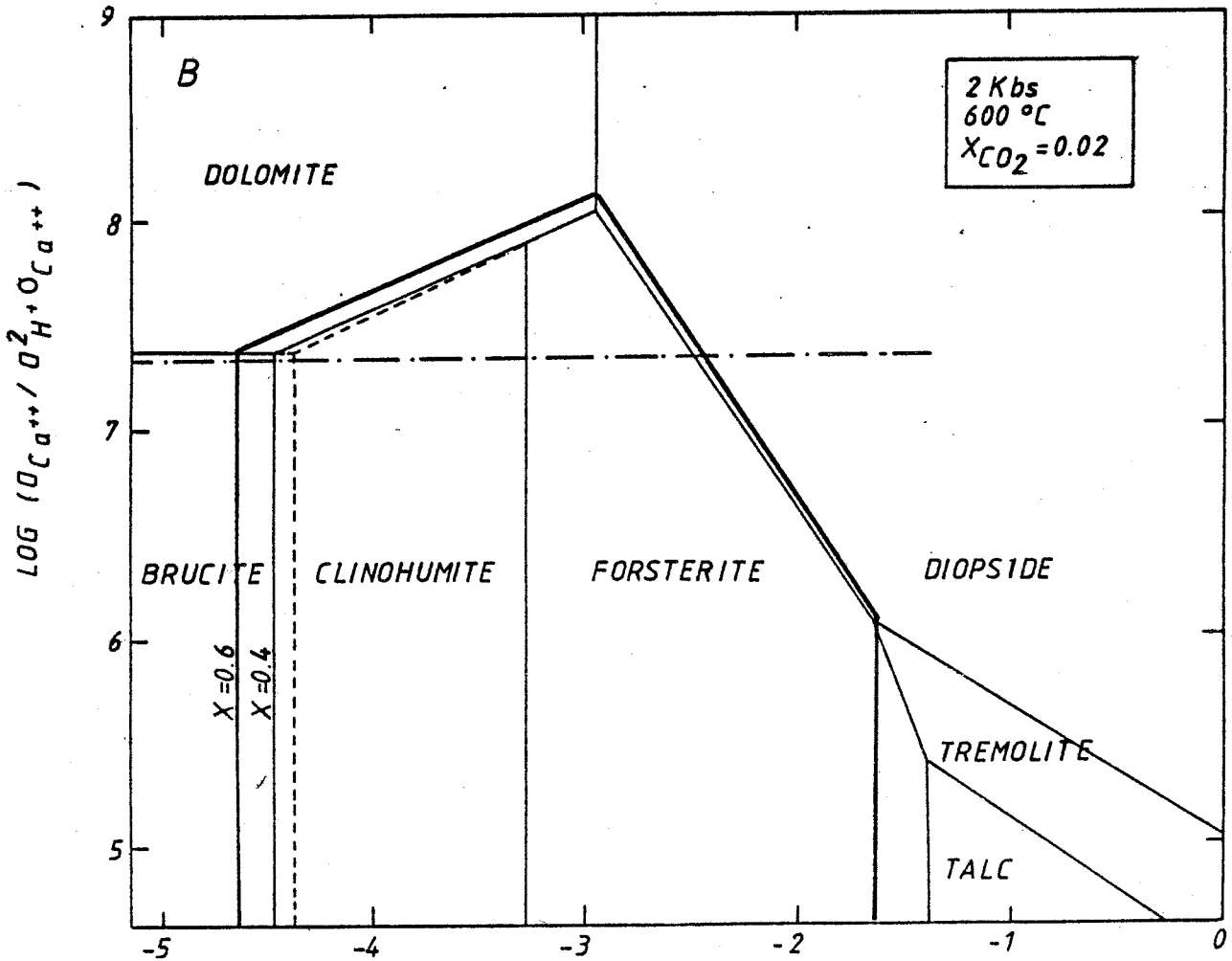
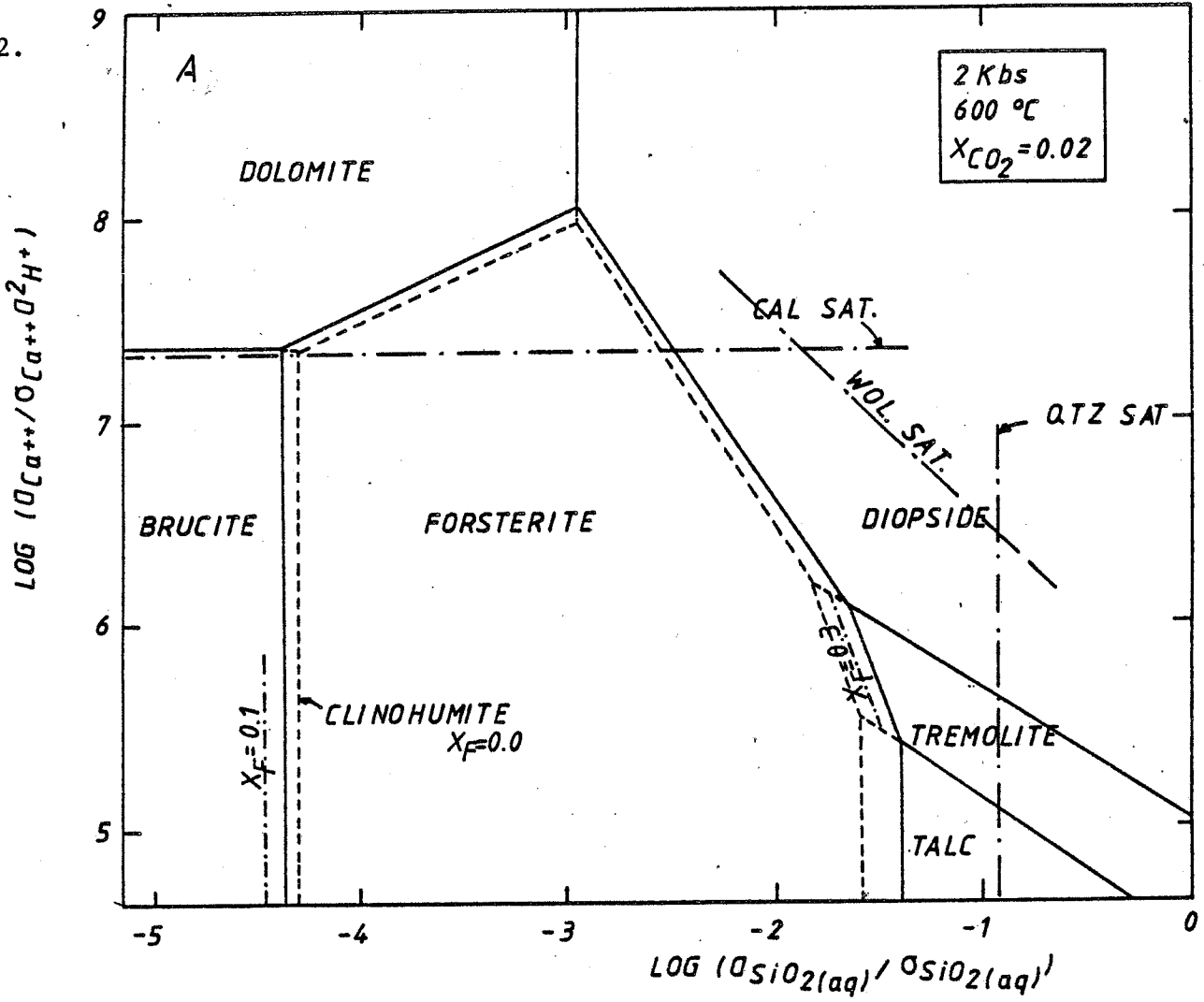
6.3.5.2. Topologie dans le système $CaO-MgO-SiO_2-H_2O-CO_2-HF$

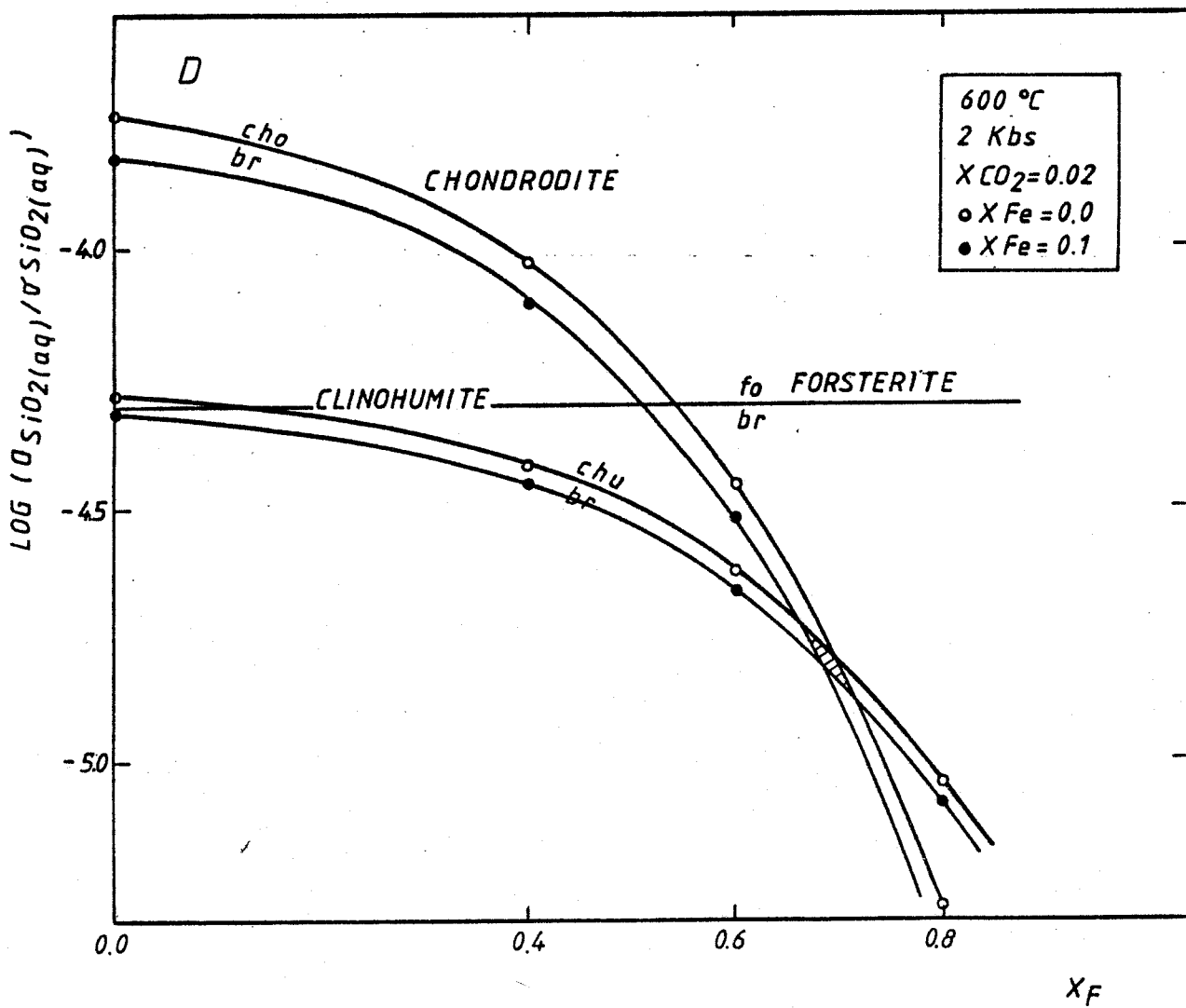
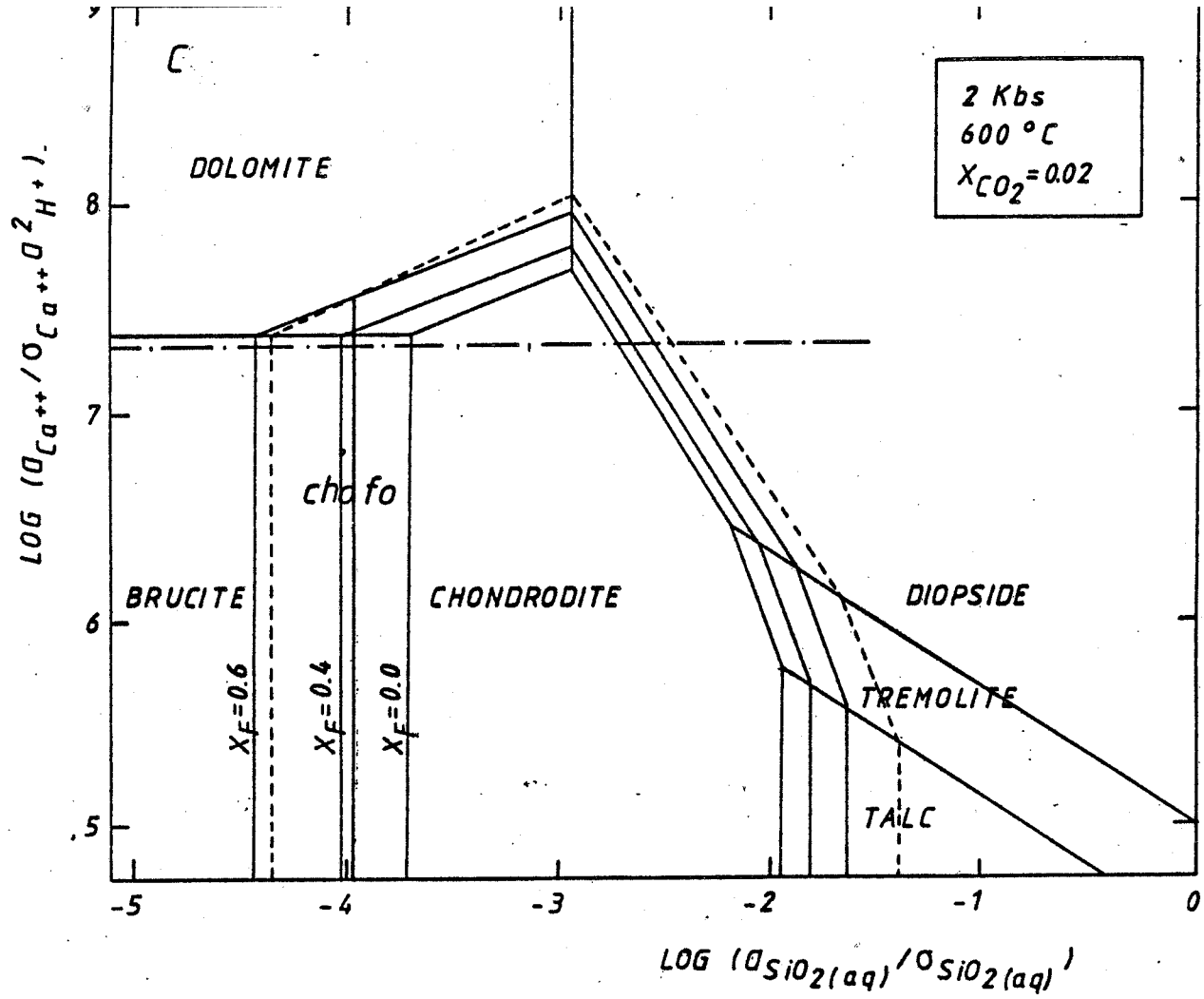
En considérant un constituant mobile en plus (HF), les phases susceptibles de contenir ce constituant en échange anionique (fluor pour ion hydroxyl) voient leur champ de stabilité varier. Cette variation est calculée en tenant compte d'un terme d'activité calculé selon la formulation de Duffy et Greenwood (1979) (voir annexe 4).

L'effet de cette variation du champ de stabilité de la clinohumite est une dilatation de celui-ci. Il en résulte une inversion des deux points invariants (Br - fo - do) et (fo - chu - do) qui deviennent (Br - chu - do) et (chu - fo - do). Ce dernier étant métastable dans notre choix de topologie.

La dilatation subie par le champ de stabilité de la clinohumite dépend de la substitution (OH-F) qu'elle subit.

A $X_{CO_2} = 0.02$, et $X_F(chu)=0.4$ on a une zonation :





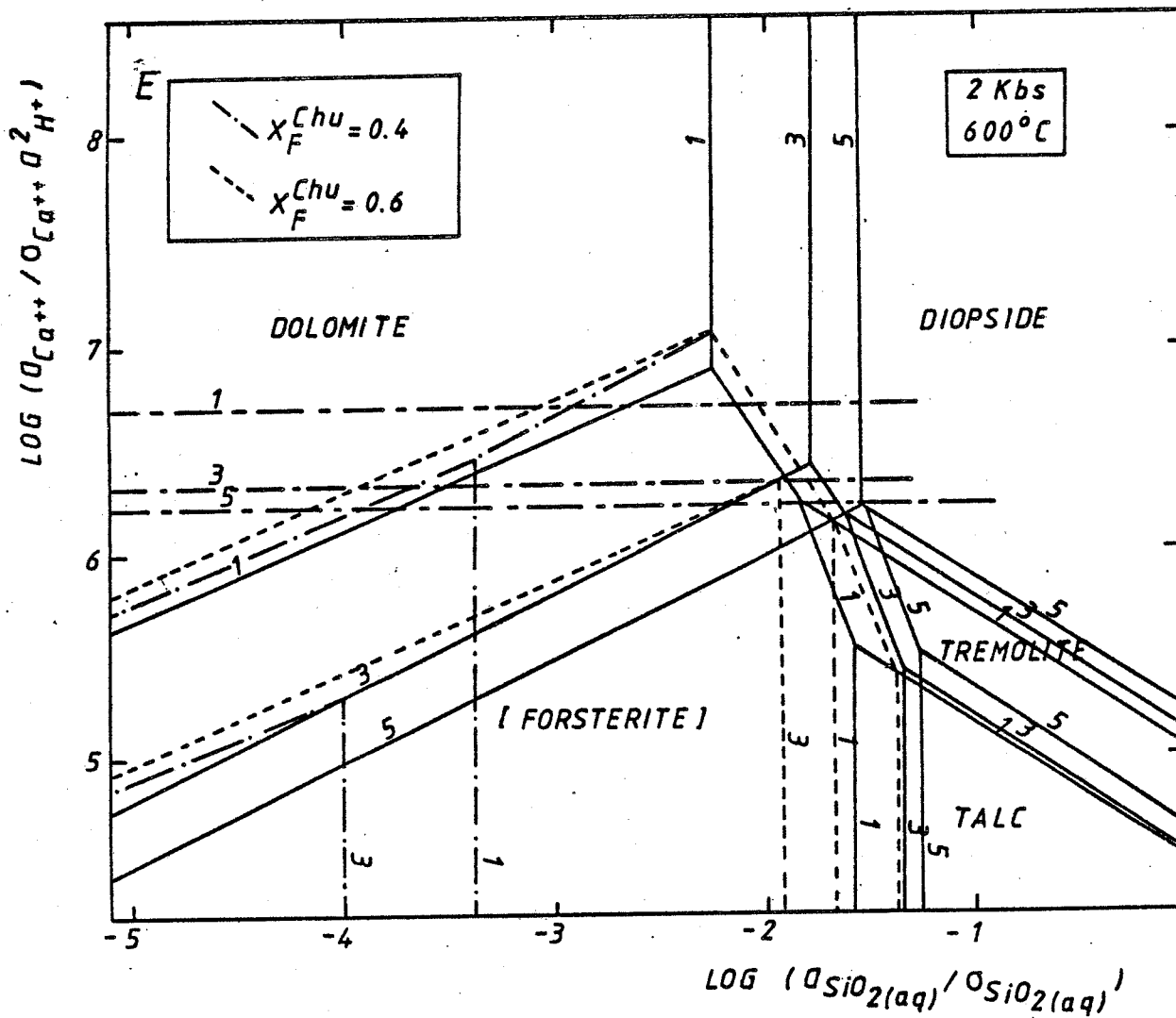


Fig. 6.5 Diagramme a Ca-a SiO₂ dans le système CMS-COHF. En (A): La droite tiretée indique les équilibres de la OH-clinohumite. En (B): le trait gras concerne une clinohumite de X_F = 0.6, le trait tiretée concerne les équilibres de la forstérite. En (E): projection des équilibres pour différentes valeurs de X_{CO₂} (1: 0.1, 3: 0.3, 5: 0.5)

(fig.6.5 B)

cc + Br/ cc + chu ($X_F = 0.4$)/cc + fo/cc + dio
 par contre pour $X_F(\text{chu})=0.6$, la zonation devient :
 cc+ Br/cc+chu ($X_F=0.6$)/cc+dio

Remarquons sur la fig.6.3 B qu'à $X_{\text{CO}_2}=0.1$, le champ de stabilité de la brucite n'est plus intersecté par la droite de saturation de la calcite. De même qu'à la fig.6.3 C).

Nous avons reporté à la fig.6.5 A, le déplacement des équilibres induits par la substitution (F-OH) dans la brucite ($X_F(\text{Br})=0.1$) et la trémolite ($X_F(\text{Tr})=0.3$). Ces deux dernières substitutions étant considérées comme idéales, fautes d'informations supplémentaires.

La chondrodite pose le même problème que la clinohumite. Il est, selon ce modèle, néanmoins nécessaire d'atteindre des valeurs aussi élevées que $X_F(\text{cho})=0.5$ pour que la chondrodite devienne la phase stable plutôt que la forstérite. Nous comprenons donc pourquoi à $X_{\text{CO}_2}>0.1$ (pas de stabilité de Br + cc) nous n'ayons pas observé :

cc+do/cc+cho/cc+fo/cc+dio

car cette zonation requiert un $X_F(\text{cho})=0.8$, valeur non observée à Costabonne où $0.6 < X_F(\text{cho}) < 0.4$. On observe :

cc+do/cc+cho/cc+dio (A_7)

Mais il nous faut considérer la stabilité des espèces clinohumites et chondrodites. Pour une fugacité de HF augmentant dans le fluide, le champ de la chondrodite et de la clinohumite varie dans le même sens mais la chondrodite a une expansion plus rapide que la clinohumite. Il nous est donc possible de calculer le X_F des minéraux pour lequel la topologie s'inverse. La valeur obtenue (fig.6.5 D) est

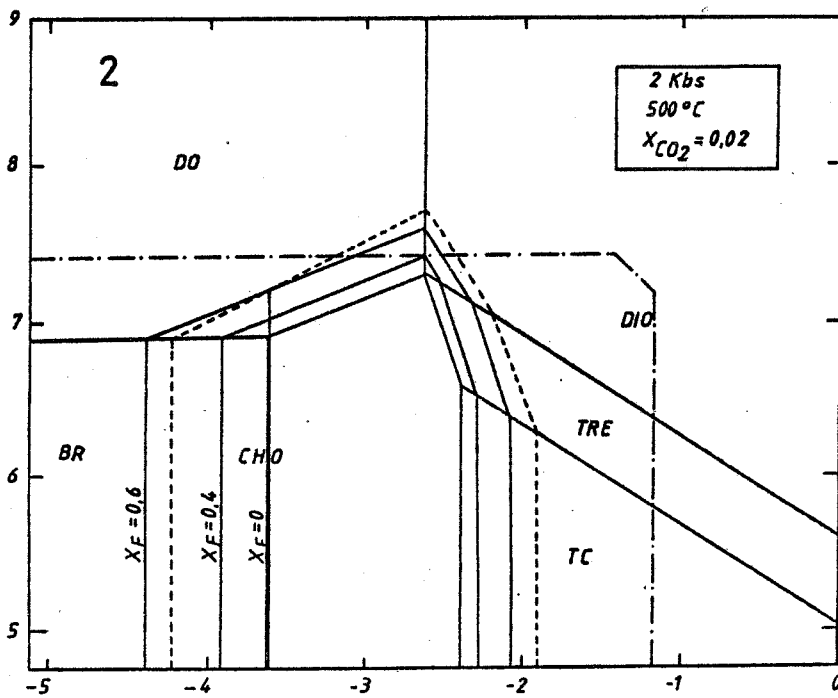
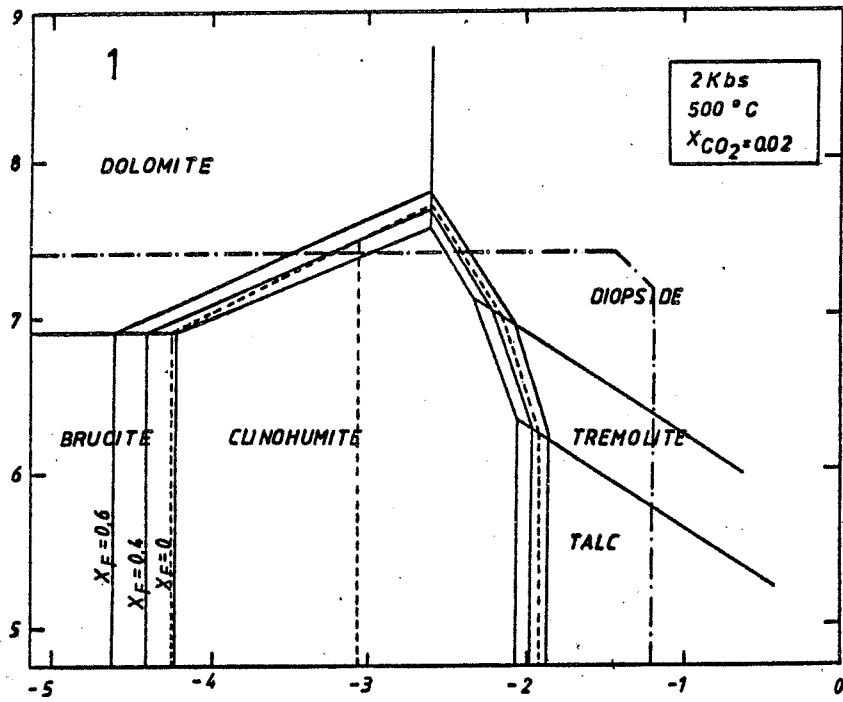


Fig. 6.6 Môme topologie que fig. 6.5, calculée à 500°C et $X_{CO_2} = 0.02$

$X_F=0.70$ ce qui est un peu élevé puisque la chondrodite des zonations varie entre 0.4 et 0.6.

Si nous considérons la teneur en fer (Fe^{2+}) de la chondrodite, nous pouvons calculer le déplacement de l'équilibre considéré

brucite = chondrodite

en fonction du $X^{Fe}(cho)$. Nous utilisons un modèle de solution solide du type forstérite (Wood et Kleppa, 1981) où:

$$a_{Mg_2SiO_4} = (X_{Mg} Y_{Mg})^2$$

$$RT \ln Y_{Mg} = W_{Mg} + 2X_{Mg} (W_{Fe} - W_{Mg}) / (1 - X_{Mg})^2$$

$$W_{Fe} = 2000 \text{ cal}$$

$$W_{Mg} = 1000 \text{ cal}$$

En effet, nous savons que la substitution (Fe - Mg) se fait uniquement dans le site M_3 des feuilletts "forstéritiques". (voir 3.5.5.4.)..

La variation calculée pour $X_{Fe}(cho, chu) = 0.1$ nous donne un déplacement de X_F de 0.7 à 0.65.

Le fait que la stabilité d'une chondrodite ($X_F=0.4$) soit inexplicable au moyen du modèle développé plus haut est sans doute dû à la complexité du système réel ou à l'inadéquation des données thermodynamiques. D'autres facteurs peuvent en effet intervenir.

Nous avons fixé la température à 600°C. Les topologies calculées à 500°C ne montrent pas de variations importantes par rapport à celle de 600°C (fig.6.6).

On observe néanmoins un déplacement des équilibres
brucite + $(SiO_2)_{=0.1}$ = clinohumite

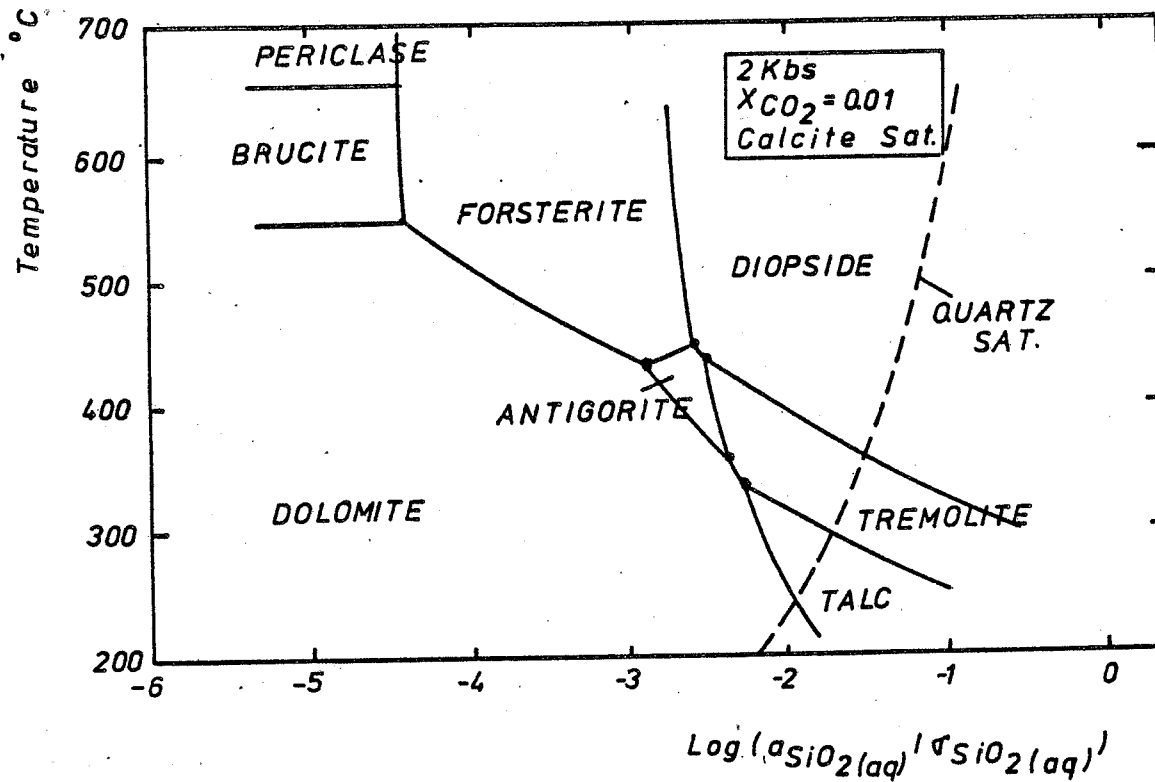


Fig. 6.7 Influence de la température sur les champs de stabilité des différents minéraux, calculs dans le plan de saturation de la calcite.

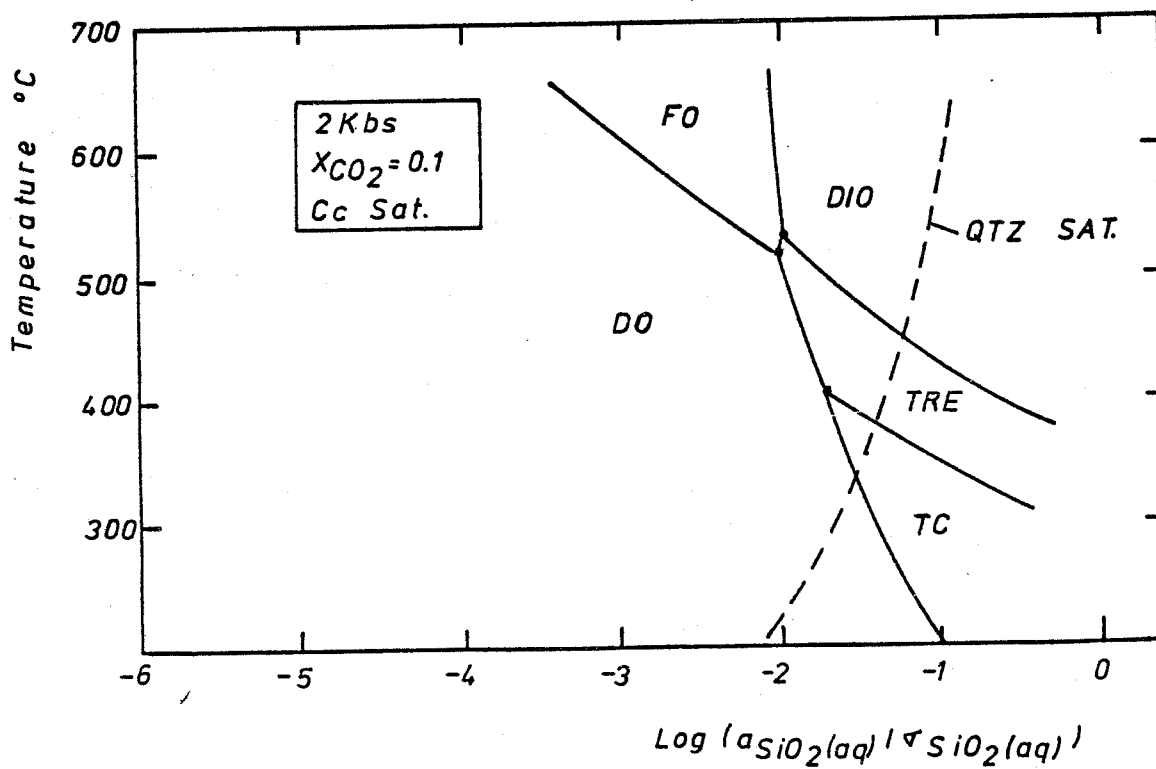


Fig. 6.8 Même figure que 6.7, calculée à $X_{\text{CO}_2} = 0.1$

brucite + $(\text{SiO}_2)_{=0.1}$ = chondrodite

vers de plus hautes valeurs de $\log a_{\text{SiO}_2}$. Ceci nous incite à penser qu'une valeur d'inversion des équilibres cités ci-dessus de $X_F=0.4$ est à rechercher à une température de $\pm 640^\circ\text{C}$.

Ces considérations ne sont valables que dans le cas d'une exactitude des grandeurs thermochimiques considérées. N'oublions pas que les grandeurs thermochimiques des clinohumite et chondrodite n'ont pas été calculées au moyen de l'ensemble de données cohérentes proposées par Helgeson et al. (1978).

Nous ne sommes donc pas sûrs qu'elles soient strictement compatibles. Une faible erreur a de fortes conséquences lorsqu'on étudie des réactions d'échange ou de transformation de ce type où les énergies libres réactionnelles sont faibles.

De plus, nous travaillons aux conditions extrêmes de validité du système de données d'Helgeson et al (1981) (concernant les espèces en solution). Ces derniers ont, en effet, calculé la constante diélectrique de l'eau sur base d'expérience de dissolution du quartz. Ce n'est que depuis peu qu'on dispose de données étendues à 900°C (McKenzie et Helgeson, 1985).

6.3.5.3. Effet de la température

Lors de l'étude de la stabilité des paragenèses (Ch 5) nous avons conclu à l'impossibilité de la coexistence de l'association $\langle \text{cc} + \text{Tr} \rangle$ et $\langle \text{cc} + \text{Pe} \rangle$ dans une colonne isotherme. Il est possible de réaliser un diagramme $T - \log a_{\text{SiO}_2}$ qui illustre cette impossibilité (fig.6.7). Calculé dans des conditions de saturation en calcite et à $X_{\text{CO}_2}=0.01$, le diagramme illustre les différentes colonnes isothermes

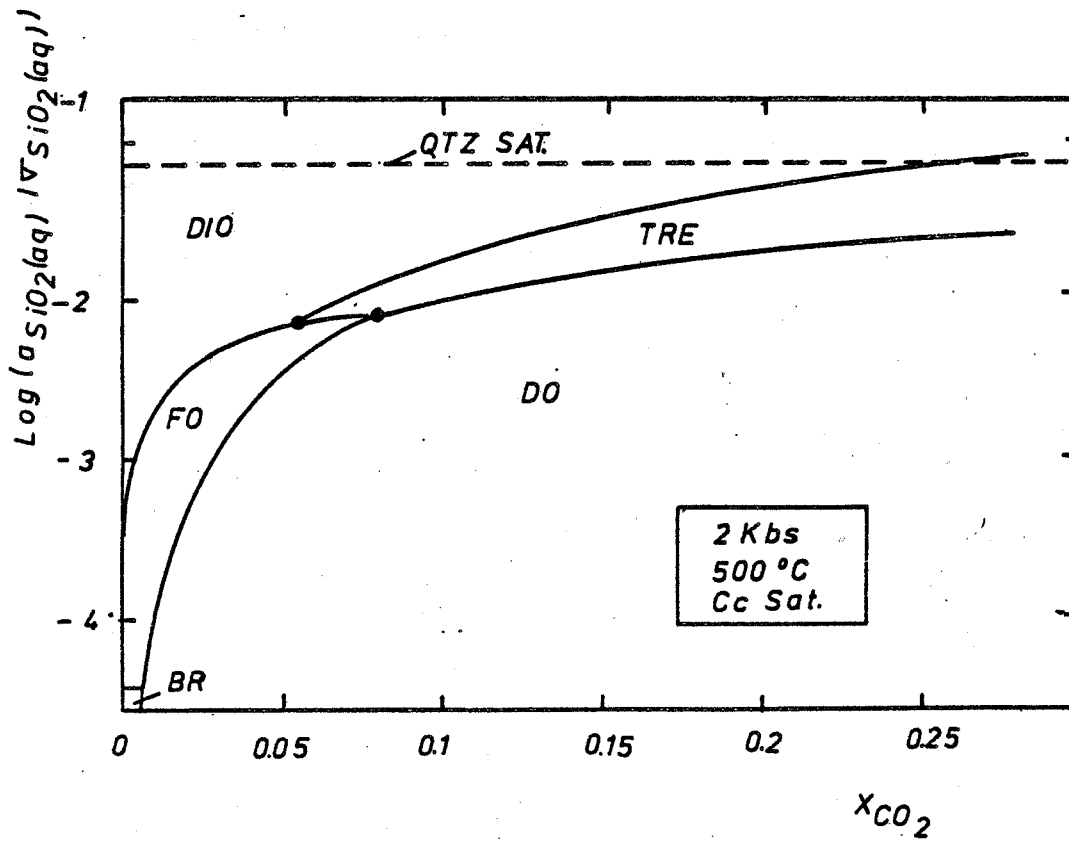


Fig. 6.9 Influence de X_{CO_2} . D'après Bücher (1981)

qui peuvent être réalisées dans le système MgO - CaO - SiO₂ - H₂O - CO₂

cc+pe/cc+fo/cc+dio
670°C
cc+Br/cc+fo/cc+dio
540°C
do+cc/cc+fo/cc+dio
450°C
do+cc/cc+an/cc+dio
do+cc/cc+an/cc+tr
350°C
do+cc/tc+cc/tr+cc

Une augmentation de X_{CO₂} a pour effet de supprimer le champ de stabilité de l'antigorite et de déplacer le champ de stabilité de la forstérite vers des valeurs de plus haute température. (fig.6.8).

6.3.5.4. Comportement du X_{CO₂}

On peut se poser la question de savoir si le X_{Ca} ne varie pas au travers de la colonne. Il existe une relation liant le X_{CO₂} et μ_{CaO} du fait de la présence de calcite :

$$\mu_{CaO} + \mu_{CO_2} = G \text{ calcite}$$

toute variation du μ_{CO₂} entraîne une variation de μ_{CaO} au travers de la colonne. A t=500°C, le diagramme de la fig.6.9 envisage la variation du X_{CO₂} en fonction du log a (SiO₂). Aucun caractère ne permet de reconnaître, sur le terrain, des zonations où μ_{CO₂} varierait au travers des zones. Remarquons que d'après les équations de Korzhinskii (1970), lorsqu'interviennent des réactions de décarbonatation, le rapport ΔCO_{2,fluide}/ΔCO_{2,solide} est la vitesse des zones qui est non nulle. Nous devons donc observer une variation du X_{CO₂} du fluide au front de la

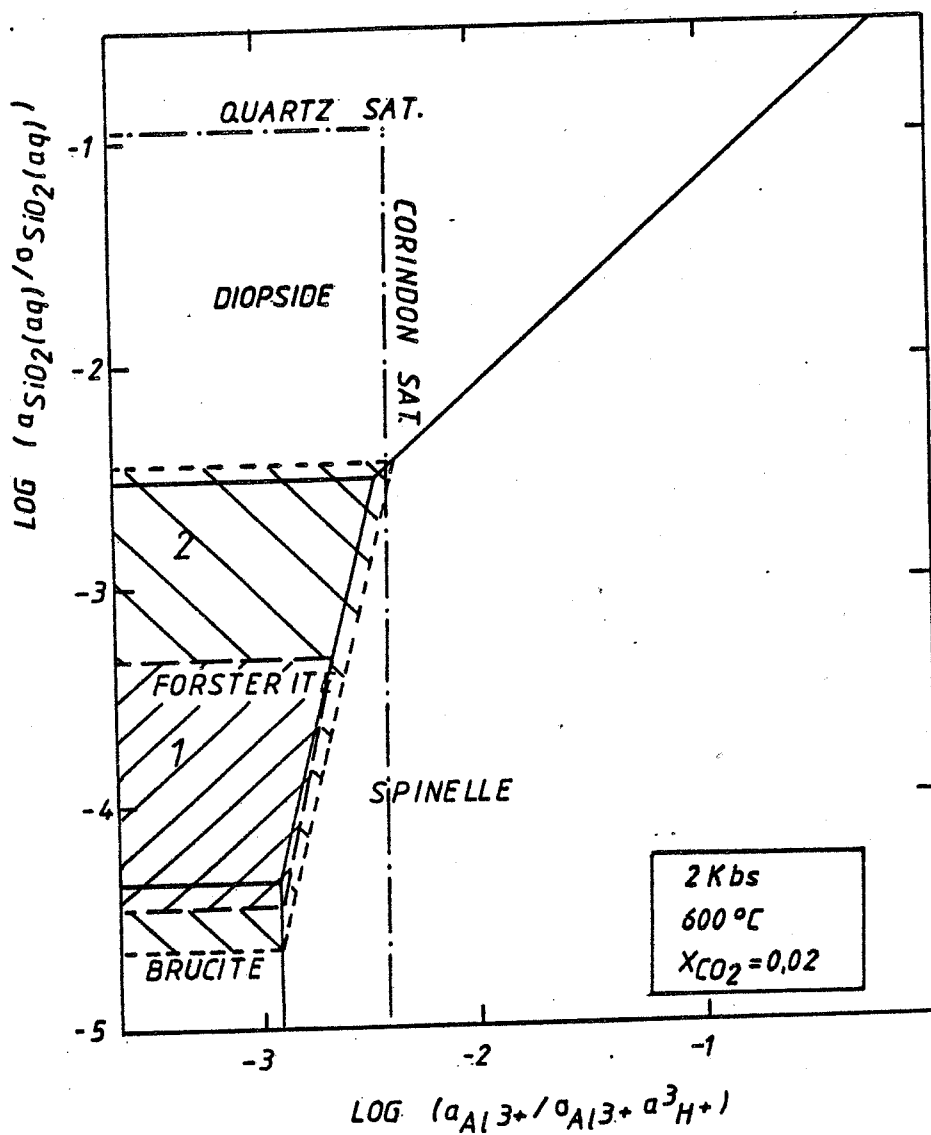


Fig. 6.10 Diagramme a Al-a SiO₂. Formation du spinelle. (1): champ de la clinohumite $X_F=0.4$, (2): clinohumite $X_F=0.6$.

disparition de la dolomite ainsi qu'à celui de l'apparition du diopside.

6.3.5.5. Addition de l'alumine

a. Le spinelle

Un minéral alumineux est présent dans les zonations. Le spinelle est associé à la calcite et selon le cas forstérite - chondrodite ou clinohumite. Dans ces colonnes, l'apparition d'une phase supplémentaire dans une zone est l'expression du passage d'un élément de l'état mobile à l'état inerte. Cet élément ne peut être que l'alumine.

Le calcul montre que, dans le plan de saturation en calcite, on ne peut avoir l'association (fo + cc + co) (fig.6.10), la saturation en corindon ne permettant que (dio + cc + co) ou (sp + cc + co). Par contre, l'association (chu + cc + co) est possible pour une clinohumite dont $X_{Fe} > 0.6$. Cette association n'a, à ma connaissance pas été rencontrée actuellement.

b. La teneur en alumine du pyroxène

Les pyroxènes de nombreuses roches métasomatiques contiennent des quantités d'alumine pouvant atteindre 21 % Al_2O_3 wt (soit 40 % du pôle $CaAl_2SiO_6$ - Bowman et Essence, 1984). Plusieurs études ont été menées concernant la minéralogie de ces pyroxènes alumineux (Tilley, 1938; Shabynin, 1970). Shabynin (1970) a notamment montré que les associations diopside alumineux - spinelle sont à l'équilibre (partage du Fe, Mg) et sont celles où le pyroxène est le plus alumineux (Fassaïte).

Les expériences ont montré :

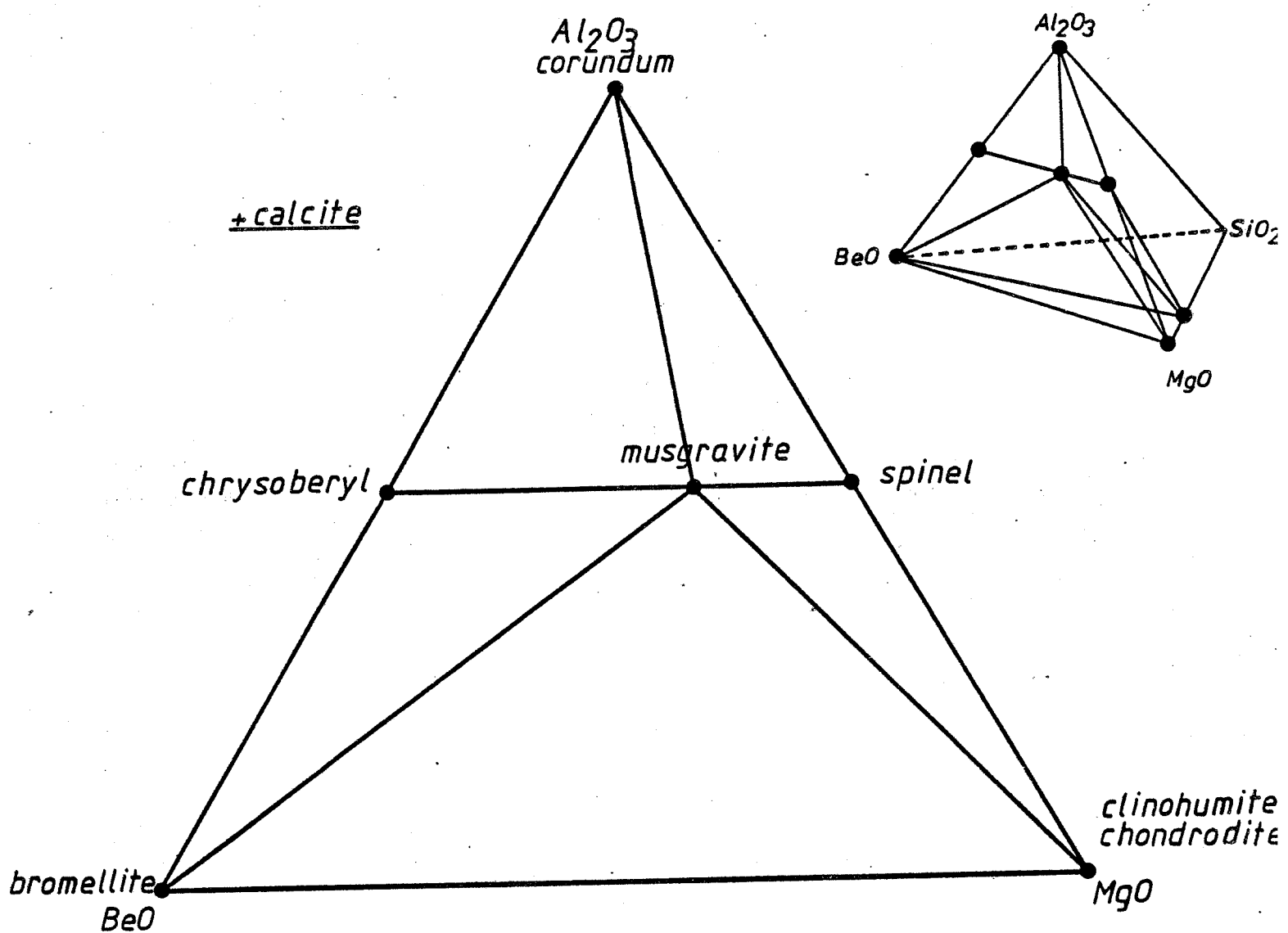


Fig. 6.11 Représentation des paragenèses de la musgravite

- a. le pôle $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ est stable à $P > 11$ Kbs et $T > 1160^\circ\text{C}$
- b. les solutions solides $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ sont stables à plus basses P , T . Ces résultats sont extrapolables et on obtient, pour une pression de 2 Kbs une solution solide à 20 % de Al-Tschermakite (Al-Ts) pour une température supérieure à 1175°C . Ceci est vérifié par divers auteurs qui obtiennent pour $P=1$ bar, $T=1200^\circ\text{C}$, un pyroxène unique à 20 % mole de Al-Ts.
- c. Mc Gregor (1965) a étudié la stabilité de fo+Sp+Al-Ts en fonction de P , T . Ses résultats impliquent que le pyroxène ne peut contenir plus de 3 % mol al-Ts à $T < 800^\circ\text{C}$

D'autres facteurs de composition peuvent influencer la stabilité du pyroxène. La majorité de ces pyroxènes contiennent de la ferri-tschermakite (Fe-Ts). Hunckenholz et al. (1974) ont montré que des compositions intermédiaires (Fe - Ts_{40} - Al- Ts_{60}) sont stables à $P = 1$ atm et $T = 750^\circ\text{C}$.

D'autre part, Shedlock et Essene ont dérivé des températures de 570°C (pour $P = 1$ Kb) lors de leur étude des skarns de Helena (Montana) au contact du batholite de Boulder (USA). Une activité élevée en Al semble ici un facteur principal responsable de la teneur en Al du pyroxène.

En conclusion, les pyroxènes alumineux sont absents à Costabonne car l'activité de Al (et Fe) dans la solution était trop peu élevée ou l'activité de O_2 trop basse.

6.3.5.6. Les paragenèses béryllifères

L'occurrence de minéraux de beryllium associés à des phyllosilicates en veine dans un marbre dolomitique fut maintes fois décrite par les auteurs russes. (Vlassov, 1966; Beus, 1962; Zasedatelev, 1972; Shcherba, 1969). Ces veines

constitueraient, selon ces derniers, l'équivalent des greisens sur granite. C'est-à-dire le produit de l'interaction de marbres dolomitiques et de solutions acides. Les principaux éléments intéressants associés à ce type de dépôt sont le béryllium, le lithium, l'étain et le tungstène.

Les minéraux de béryllium rencontrés dans la littérature sont le chrysobéryl, la taaffeite, la bromellite (dans les veines développées dans les marbres dolomitiques). Le chrysobéryl et la phénakite sont présents dans les veines développées sur marbre calcitique.

A Costabonne, nous avons décrit de la bromellite et de la musgravite (taaffeite - 9R). La bromellite est incompatible avec le quartz (Burt, 1975). Dans le système binaire $\text{BeO} - \text{H}_2\text{O}$, Newkirk (1964) déshydrate la béhoïte ($\text{Be}(\text{OH})_2$) en bromellite à 170°C (1.3 Kbar) et 200°C (4.1 Kbars). Le système $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BeO}$ (Levin et Mc Murdie, 1975) a été étudié entre 1480 et 1600°C . On observe la formation d'un composé intermédiaire de formule $3\text{BeO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mg}_{2.5}\text{Be}_{1.5}\text{Al}_8\text{O}_{16}$) entre MgAl_2O_4 et BeAl_2O_4 (chrysobéryl). Ce composé a une formule proche de la taaffeite ($\text{Mg}_3\text{BeAl}_8\text{O}_{16}$). Les composés $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ et $\text{BeAl}_6\text{O}_{10}$ n'ont pas été observés malgré leur report lors d'expérimentations précédentes. (voir Burt, 1978).

Le système $\text{BeO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a été analysé topologiquement par Burt (1978) et expérimentalement par Franz et Morteani (1981) à une température de 400 à 800°C et une pression variant entre 1 et 6 Kbs. Ces derniers observent l'instabilité de chrysobéryl + quartz à 3 Kbs en-dessous de 570°C . Vlasov (1966) signale l'association du chrysobéryl avec le spinelle et occasionnellement avec le corindon. Sans qu'il soit possible de vérifier la coexistence stable de chrysobéryl et corindon, retenons le joint possible. Ce même auteur signale taaffeite - spinelle et taaffeite - chrysobéryl

Ces données et les paragenèses de Costabonne :

chondrodite - bromellite - musgravite (taafféite)

chondrodite - musgravite \pm spinelle

clinohumite - musgravite \pm spinelle

permettent de tenter une représentation du système $MgO - Al_2O_3 - BeO - SiO_2 - H_2O$ dans sa partie sous-saturée en SiO_2 à $P = \pm 2Kb$ et $T = \pm 400 - 500^\circ C$ (fig 6.11).

On rencontre souvent dans ce type d'occurrence l'association de minéraux béryllifères et fluorifères. Selon Shcherba (1970), le transport du béryllium se fait, à haute température, grâce à des complexes de type $KBeF_3$, $NaBeF_3$ ou K_2BeF_4 . Soboleva et al. (1972) ont étudié le rôle du calcium et du magnésium sur la formation du chrysobéryl. En présence de calcite, le béryllium reste en solution si la teneur en Na, K est élevée. Newkirk (1964) a, en effet, montré que la solubilité du béryllium croît avec la concentration en sodium. Par contre, en présence du magnésium (dolomite et magnésite) le béryllium est précipité sous forme de chrysobéryl.

6.3.6. Composition de la solution

Lorsque la température augmente, les espèces aqueuses sont plus associées, ceci est démontrable par la fig. 6.12 qui regroupe les données extraites d'expérimentation et qui concernent le degré d'association ($\log K$) en fonction de la température. Ces données concernent les fluides à l'équilibre avec un seul électrolyte et un assemblage minéral simple (expérience de l'équipe de Frantz ou de Eugster). Dans le cas de l'équilibre d'un assemblage minéral complexe avec un fluide, la grandeur exacte de ces $\log K$ ainsi que l'identité des complexes (espèces en solution) ne sont pas

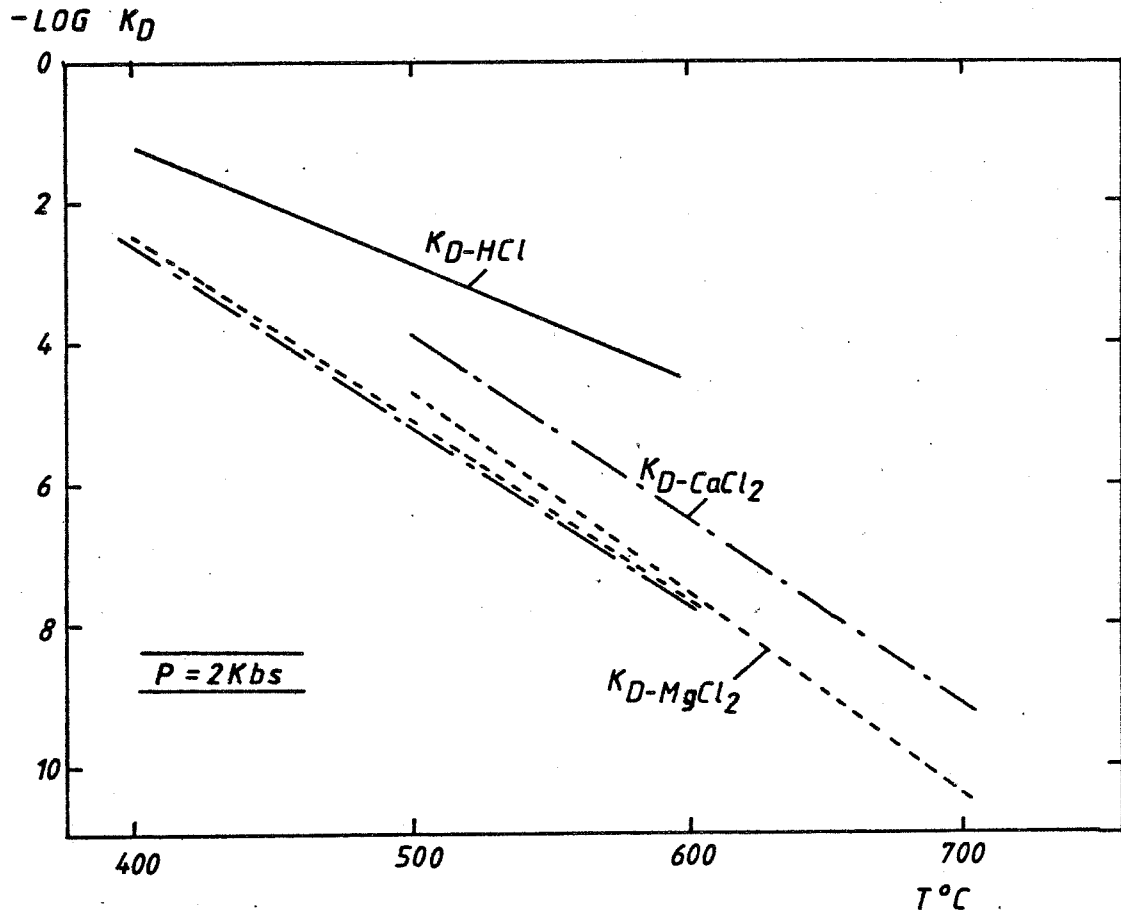


Fig. 6.12 Diagramme log K-T montrant le degré d'association des espèces aqueuses selon Luce et al. (1985)

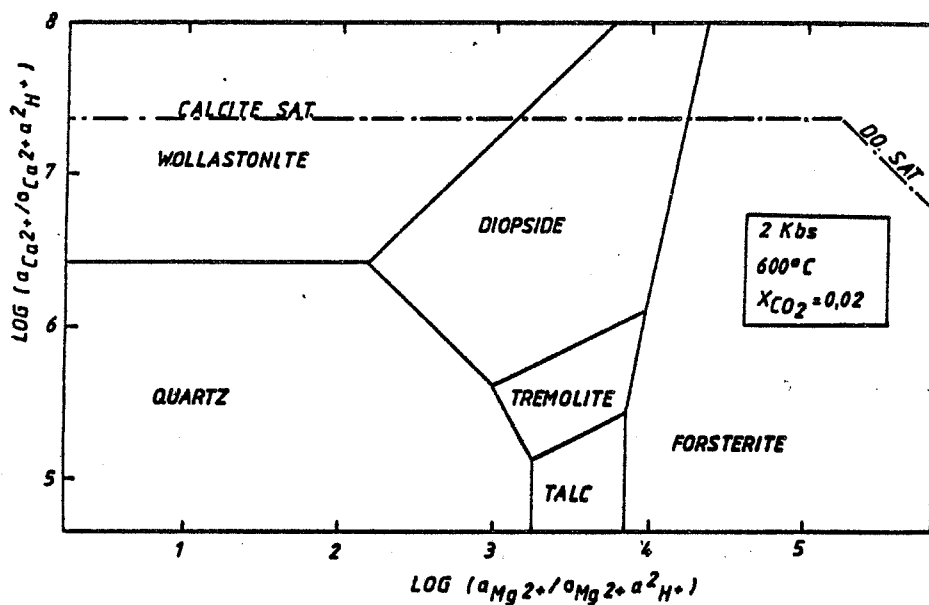


Fig. 6.13 Diagramme a Ca-a Mg du système CMS-COH

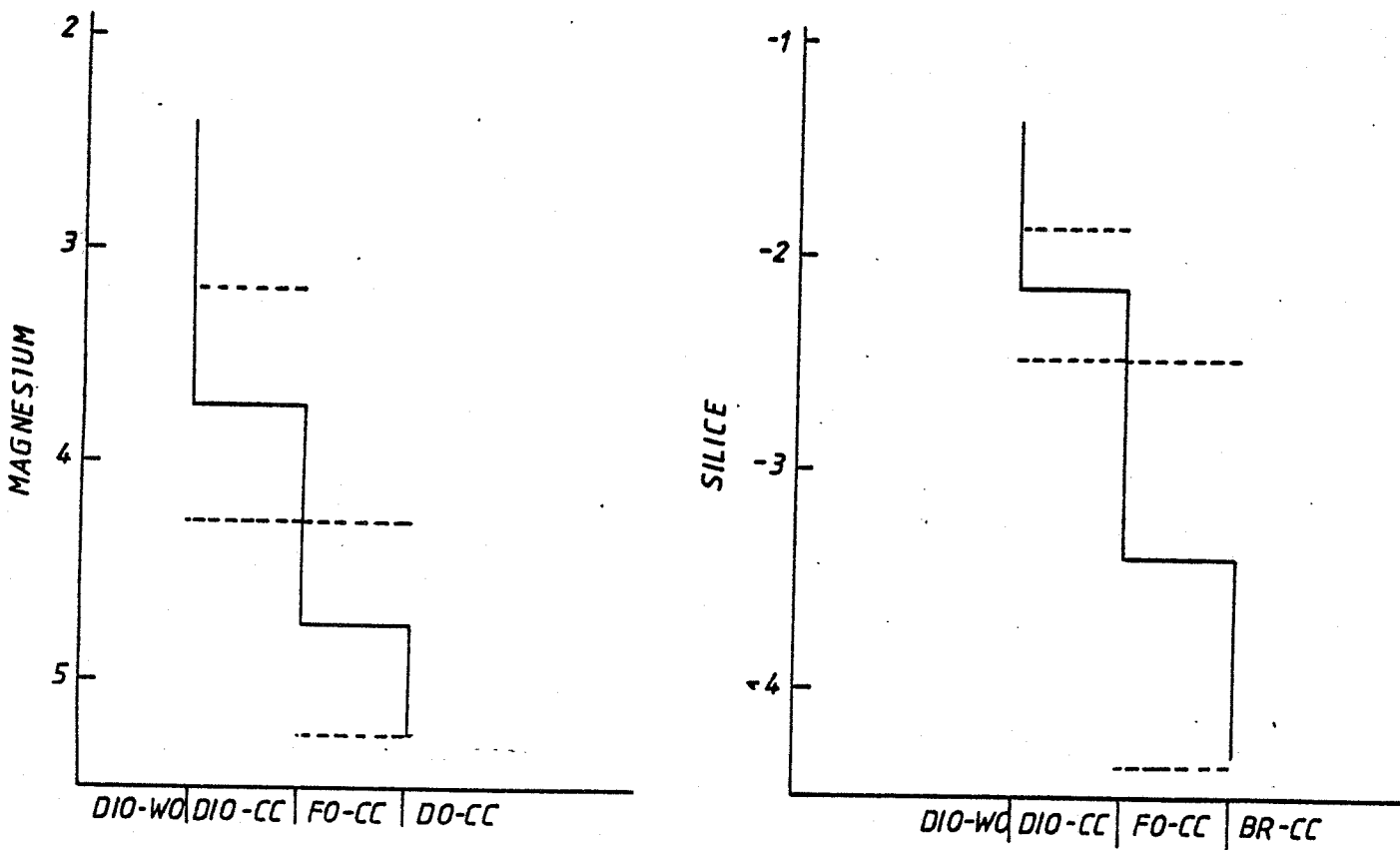


Fig. 6.14 Evolution du μMgO et du μSiO_2 au travers d'une colonne particulière.

actuellement connues (Luce et al, 1985; Anderson, 1985). En particulier, Anderson et Pascal (non publ.) ont mis en évidence des complexes mixtes de type alcalins - Si, Alcalin - Al.

En combinant les fig. 6.3 et 6.13, il est possible de dériver la fig. 6.14 qui donne une fourchette de valeurs de $\log a_{Mg}$ et $\log a_{SiO_2}$ au travers d'une colonne particulière à une température particulière. on remarquera que ces valeurs correspondent à des variations de l'activité d'un facteur 100.

6.4. COMPARAISON AUX ROCHES METASOMATIQUES SEMBLABLES DE LA LITTERATURE

Nous distinguerons, dans cette analyse des données de la littérature, les descriptions des auteurs occidentaux et japonais de celles publiées par les auteurs russes. En général, on retrouve la même minéralogie dans les zonations décrites. Il se forme des zonations différentes au contact de roches ignées plus chaudes (présence de minéraux stables à plus haute température : spurrite, ménilite, tylléite...). Par contre, au contact de roches granitoïdes, les zonations sont celles décrites dans cette étude. Il semble que d'autres éléments puissent avoir un status parfaitement mobile. On rapporte, en effet, des zones monominéraliques à forstérite, "humites" ou biminéralique forstérite + spinelle, forstérite + "humite". Il pourrait y avoir un transport du calcium par le fluide.

Littérature occidentale et japonaise.

Les transformations de marbres dolomitiques ont fait l'objet de nombreuses descriptions mais il n'existe que peu de modélisation.

Tilley (1951) décrit les skarns de Broadford (Ile de Skye, Ecosse). Développés au contact d'un granite, ces skarns sont classés en deux groupes selon qu'ils contiennent des minéraux de fluor, bore et fer et de la monticellite ou non. L'idée de Tilley est qu'au moins une partie des skarns du second groupe sont postérieurs à ceux du premier groupe et accompagnerait le dépôt de magnétite. La chondrodite (ou la clinohumite) est habituellement le seul fluorosilicate dans la zone. L'originalité des skarns est la présence de monticellite tardive altérant et se développant sur les autres silicates (fluide très riche en eau, X CO₂ bas, voir Ulmer, 1982).

De nombreuses colonnes contiennent une zone à calcite + forstérite développée aux dépens d'un marbre dolomitique (Struwe, 1958; Moore et Kerrick, 1976; Bucher, 1981; Einaudi et al. 1981; Eskola, 1951; Shimazaki, 1968; Watanabe, 1943; Perry, 1969; Kennedy, 1931; Watanabe, 1958). Harris et Einandi (1982) décrivent des veines à coeur de diopside et enveloppe de clinohumite (p. 886), le tout dans un marbre à calcite + dolomite. Watanabe (1943) a étudié les skarns de Suian (Corée du Nord). Il décrit des veines à succession : diopside - diopside + chondrodite - chondrodite - kotoïte + calcite. Les relations spatio-temporelles ne sont pas claires.

Littérature soviétique.

La situation est très claire. Les études de Korzhinskii, Zharikov, Shabynin et Pertsev constituent les références concernant l'étude des skarns sur dolomie. Ceux-ci sont appelés skarns magnésiens afin de les distinguer des skarns calciques développés sur marbres calcitiques. Les auteurs distinguent plusieurs stades dans l'histoire d'un gisement de skarn (Korzhinskii, 1959; Zharikov, 1970; Shabynin, 1961, 1973, 1974, 1978, Pertsev, 1974, 1977; Aleksandrov 1976, 1982).

i *stade magmatique*: les skarns se développent au contact de marbres dolomitiques et de roches silico-alumineuses (granitoïdes).

ii *stade postmagmatique*: des skarns se développant avec une structure différente. La principale différence résiderait dans le transport de l'aluminium (mobile au stade magmatique et rarement mobile au stade postmagmatique).

iii *stade hydrothermal*: l'altération des colonnes par un fluide serait déterminée par la propriété acide - base de celui-ci (régime d'acidité - alcalinité des auteurs). Korzhinskii (1959, 1965) observe que le régime passe de alcalin à acide puis à nouveau alcalin.

Ce schéma est particulièrement appliqué par les auteurs soviétiques. Il semble néanmoins, que les stades peuvent être plus ou moins exprimés ou profondément oblitérés par les suivants. Le stade postmagmatique se marque par l'apparition de skarns calciques (à grenat, salite, hédénbergite) altérant les skarns magnésiens magmatiques (Pertsev, 1974). Cet auteur propose une explication de l'absence de skarns calciques au stade magmatique basée sur un modèle thermodynamique.

Ce modèle général d'évolution place l'apparition de minéraux fluorés au niveau de l'altération de skarns magmatiques par des fluides alcalins (apparition de ludwigite, suanite, kotoïte,...).

Les skarns de Roumanie ont été étudiés par Vlad et coll. (Cioflica et Vlad, 1974; Cioflica et al., 1977). Ces auteurs décrivent des zonations métasomatiques qualifiées de postmagmatiques ayant l'allure de "pipes". Un coeur de diopside est entouré d'une couronne de forstérite

"entièrement remplacée par des humites postérieures". Néanmoins, il ne semble pas qu'il y ait d'arguments convainquants en ce qui concerne la postériorité de toutes ces humites (Vlad, pers. com. 1985). Un stade de skarns magnésiens à clinohumite, chondrodite et phlogopite est d'ailleurs décrit.

Konev a décrit des skarns au contact du massif alcalin de Tagérane (Baïkal, Sibérie). Les skarns forment un liseré au contact de la syénite néphélinique et d'un marbre à brucite. Ils se développent également sous formes de filons sécants sur ce dernier (Konev et Samoylov, 1974; Konev, 1969, 1978). La fig. 6 (p. 47) de Konev et Samoylov (1974) indique qu'il existe une zonation diopside-calcite+forstérite-marbre à brucite. Les auteurs signalent également des zones à humite-clinohumite au stade dit "magmatique". Ces zones sont altérées en calcite-phlogopite, humite et clinohumite à un stade "postmagmatique" synchrone de la formation de borates.

En conclusion, il semble que la littérature contiennent des descriptions de deux types de "humites". Un premier type se forme au sein d'une colonne métasomatique soit tôt dans l'histoire du gisement, soit lors de la précipitation de borates. Le second en altération de zones préexistantes. A Costabonne, on rencontre ces deux types de "humites" et, point original, la variété des colonnes permet de vérifier le modèle explicatif proposé ici.

H	Li	Be	B										B	C	N	O	F	H	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar	Kr	Xe	Rn									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Xe	Rn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Rn	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po				
Fr	Ra	Ac																	

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
----	----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Relationship of boron to the other elements.

CHAPITRE 7

GENESE DES
MINERALISATIONS EN
BORE, FLUOR ET FER

Dans ce chapitre, nous étudierons les altérations que subit la paragenèse primaire (formation de borates, magnétite, fluorures). Ces altérations sont classiquement reconnues dans les skarns décrits dans la littérature. Elles constituent des minerais potentiels de bore, fer, fluor qui sont exploités en Union Soviétique et ailleurs.

7.1. INTRODUCTION

Le fait que le minerai à magnétite et borates dans les skarns au contact de carbonates appartienne au stade d'altération est démontré par les relations de séquence et de remplacement qu'on observe. On oppose donc un stade primaire où Si, (Al) est mobile, au stade postérieur où Fe, (Si), (Mg) est l'élément mobile principal. L'intérêt métallogénique d'un gisement de skarn dépend souvent de l'extension de ce stade postérieur d'altération.

7.2. LES BORATES

Nous avons établi lors de la description des roches (chapitre 3) qu'il y avait trois stades de formation des borates.

Le premier borate qui se développe est la ludwigite. Nous l'observons exclusivement le long de la "marble line" que ce soit dans le marbre à brucite (principalement) ou dans le marbre dolomitique (rarement).

Ce minéral s'altère postérieurement en fluoborite + magnétite. Celle-ci peut également se former de différentes façons.

Un stade final est l'altération de ces minéraux en szaibelyite. Une alternative est la formation de brucite et

le lessivage du bore. La majeure partie de la minéralisation en bore étant étroitement localisée dans le marbre à brucite, nous pouvons suspecter un contrôle par la fugacité en CO_2 .

7.2.1. La ludwigite

Presque tous les borates anhydres connus dans la nature ne se rencontrent que dans les gisements de type skarn. Ces borates endogènes (par opposition aux borates exogènes liés aux gisements évaporitiques : Borax, Sassoli, Strassfurt, Inder, ...) ont fait l'objet de nombreuses descriptions minéralogiques. Depuis la découverte de la ludwigite (Tschermak, 1863) le nombre d'occurrences montre à suffisance la fréquence de ces minéralisations et leur stricte liaison à certaines zones du skarn.

Dans les années 30 à 60, quelques articles synthétiques ont tenté de faire le point au sujet des relations paragénétiques (Geiger, 1939; Tsusue, 1959). Cette dernière étude est la première à utiliser la méthode d'analyse des paragénèses de Korzhinskii. L'école de korzhinskii a produit de nombreux travaux (Marakushev, 1958, 1960, 1965; Shabynin, 1973; Pertsev, 1971, 1977; et Aleksandrov, 1968, 1982).

7.2.1.1. Synthèse et stabilité expérimentale de la ludwigite

La vonsénite a été synthétisée à la pression atmosphérique par Andieux et Weiss (1944), Chevalier et al (1948). Le procédé implique une réduction de Fe_2O_3 ou une oxydation du fer métal en milieu boracique. Bertaut et al. (1950) montrent l'existence de deux séries d'oxyborates (ludwigite et warwickite).

Kravchuk, Nekrassov et Grigorev (1966) ont déduit une séquence de déposition des minéraux de la série ludwigite - vonsénite qui dépend de la température, du pH et du Eh des solutions. Une ludwigite magnésienne ($fm = 0$) n'a été synthétisée que dans une solution faiblement alcaline ($pH = 7 - 7.5$) à $700^{\circ}C$. La température de formation de ludwigite avec $fm = 25$ ou $fm = 50$ dans une solution acide (acide borique) est $650^{\circ}C$ et $450^{\circ}C$ respectivement. Ces températures s'abaissent à $500^{\circ}C$ et $400^{\circ}C$ en milieu faiblement alcalin (borax). Une ludwigite de $fm = 75$ se dépose à $350^{\circ}C$ à partir de solutions neutres. Enfin, une vonsénite se forme à $200^{\circ}C$ dans un milieu faiblement acide ($pH = 6.5$).

Le milieu devenant plus réducteur et l'activité en B_2O_3 augmentant, une ludwigite magnésienne est remplacée par une ludwigite plus ferreuse accompagnée de suanite. La vonsénite n'est formée que dans un milieu très réducteur, à haute $a_{B_2O_3}$. Une $a_{B_2O_3}$ plus élevée provoque le dépôt de suanite + magnétite à partir de la ludwigite ferreuse.

Nekrassov et son équipe (1963, 1966, 1968, 1969) ont synthétisé les minéraux de la série ludwigite - vonsénite à haute température ($600^{\circ}C$). Kurchakova et Kaminskii (1978) ont étudié l'équilibre vonsénite - Fe-warwickite. Il ressort de ces expériences que les facteurs décisifs utilisés sont $\log O_2$ et T . La vonsénite étant favorisée par un $\log O_2$ moins élevé et une température plus élevée que la Fe-warwickite qui a un champ de stabilité réduit par celui de la magnétite (à haut $\log O_2$ ou basse température). Ces résultats ont été obtenus à 1Kb mais sont difficiles à extrapoler car :

- a. Les compositions minéralogiques ne sont pas comparables à celles des minéraux naturels (présence de Ti, Al, Mg).
- b. des facteurs comme CO_2 n'interviennent pas.

7.2.1.2. Synthèse et stabilité expérimentale des borates anhydres de magnésium

On rencontre dans la littérature d'autres borates anhydres associés à la ludwigite :

Suanite $Mg_2B_2O_5$

Kotoïte $Mg_3B_2O_6$

Sinhalite $MgAlBO_4$

Nous ne considérons pas les borates de calcium (calciborite, sakhaïte, harkérite, kurchatovite) dont les gisements correspondent à des conditions de faibles profondeur et pression de CO_2 (Pertsev, 1977).

Les travaux de Grigoriev et Nekrassov (1966) et Aleksandrov (1974) réalisés dans le système $CaO - MgO - B_2O_3 - H_2O$ ne tiennent pas compte de CO_2 . Or l'association de ces borates avec des carbonates met en évidence la dépendance de leur champ de stabilité en fonction de la pression en CO_2 . Remarquons que :

a. les borates de magnésium (kotoïte et suanite) montrent une nette dépendance vis-à-vis de l'activité en B_2O_3 (fig. 7.1). La kotoïte peut cependant se former à plus basse température (jusqu'à $300^\circ C$ à 500 atm de pression d'eau). La suanite est limitée à $500^\circ C$. L'hydratation de suanite en szaibelyite s'effectuant à cette température.

b. la prise en considération des borates de calcium et de calcium - magnésium ne change pas ces conclusions (Nikolaychuk, 1969).

La sinhalite ($MgAlBO_4$) bien que rencontrée uniquement

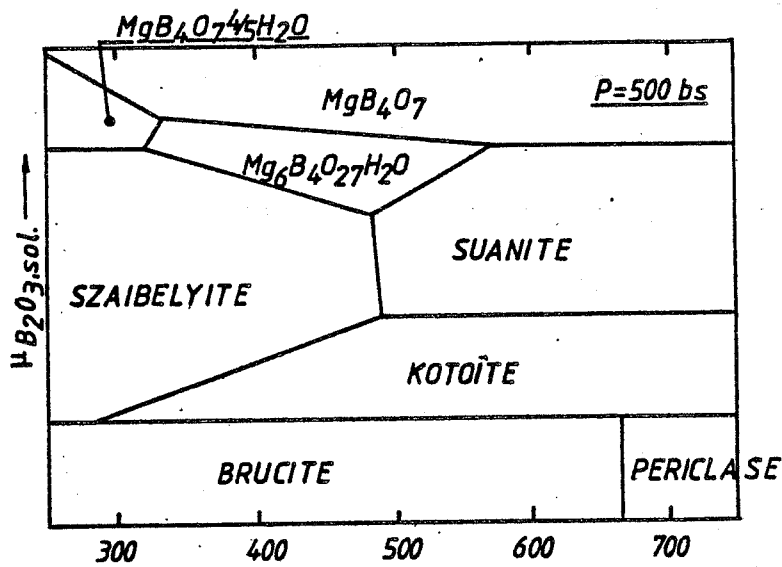


Fig.7.1 Stabilité des borates anhydres de magnésium en fonction du potentiel du bore et de la température.

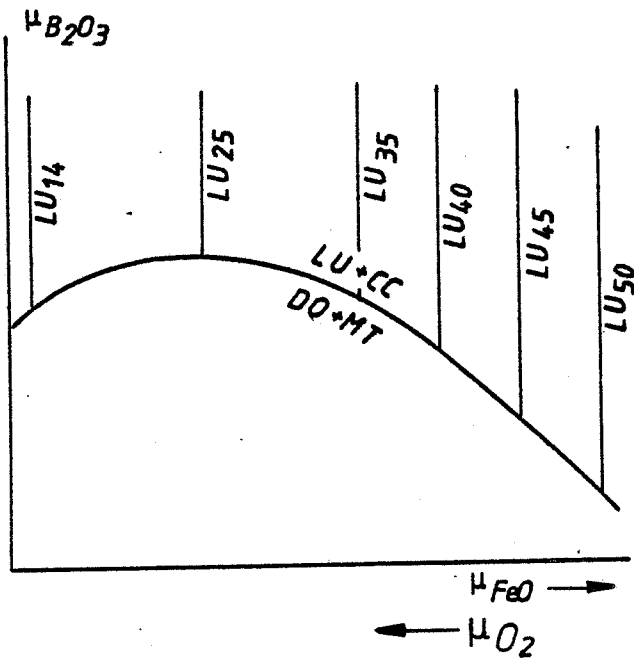


Fig.7.2 Influence de μ_{O_2} sur la composition des ludwigites (d'après Marakushev, 1966).

dans des conditions de pression élevée (9 occurrences à ce jour, toutes dans le faciès granulite) a pourtant été synthétisée à 1 Kb et 600° à 800°C par Pertsev (1974) et Werding et al (1981).

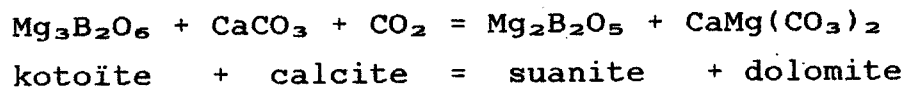
7.2.1.3. Modèles concernant l'origine des borates anhydres

Tout modèle doit expliquer les faits essentiels suivant relevant de nos observations et de la littérature :

- a. Les minéralisations en bore se sont formées dans les dépôts de skarns au contact des dolomies et en remplacement de celles-ci ou du skarn préexistant.
- b. Les borates sont associés à de la magnétite, clinohumite, forstérite, dolomite, calcite, brucite, diopside, spinelle, périclase, phlogopite, amphibole.
- c. la kotoïte et la suanite se développent précocement ou en association avec la ludwigite.

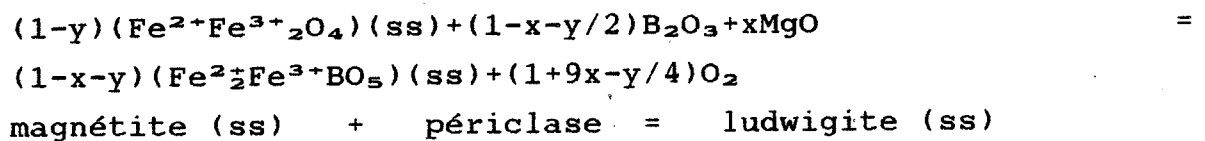
L'association fréquente de magnétite et ludwigite, ainsi que l'arrangement spatial : magnétite vers le skarn, ludwigite vers le marbre suggère l'idée d'une influence de CO_2 , O_2 et B_2O_3 . On observe régulièrement une auréole de ludwigite pénétrant le marbre au contact de veines à silicates.

Le potentiel du bore ($\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}$) joue le rôle essentiel en ce qui concerne la localisation de la minéralisation en bore dans la colonne. La formation et la composition des minéralisations en borates anhydre de magnésium dépend non seulement du $\mu_{\text{B}_2\text{O}_3}$ mais aussi du μ_{CO_2} . L'augmentation du μ_{CO_2} provoque le remplacement :

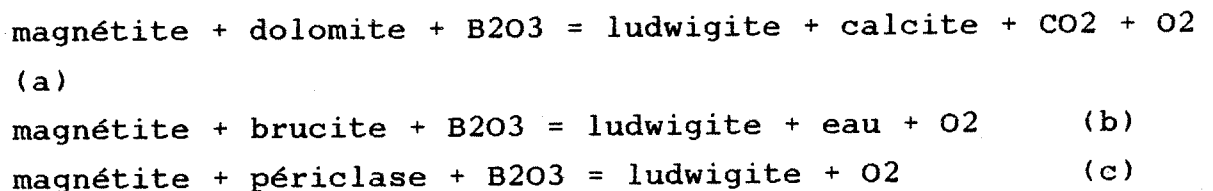


Ce qu'on observe dans les gisements formés à pression élevée (Pertsev 1971).

Les borates anhydres contenant du fer ont une composition influencée par le μ_{O_2} . Cette dépendance est exprimée:



Sous une forme générale, nous pouvons impliquer dans la réaction la brucite et le périclase. Nous obtenons alors trois équations :



Si nous ne tenons pas compte de la solution solide dans la magnétite, nous supposons donc que nous avons une magnétite pure, nous avons une relation :

$$\mu_{\text{magnétite}} = 3\mu_{\text{FeO}} + 1/2\mu_{\text{O}_2}$$

comme la constante d'équilibre de la réaction est fonction du produit des activités, on comprend que l'augmentation du μ_{FeO} corresponde, dans ces conditions, à une décroissance du μ_{O_2} .

La figure 7.2 représente la réaction (a) paramétrée par la solution solide ludwigite - vonsénite : les ludwigites pauvres en fer ferreux se forment à plus haut potentiel en

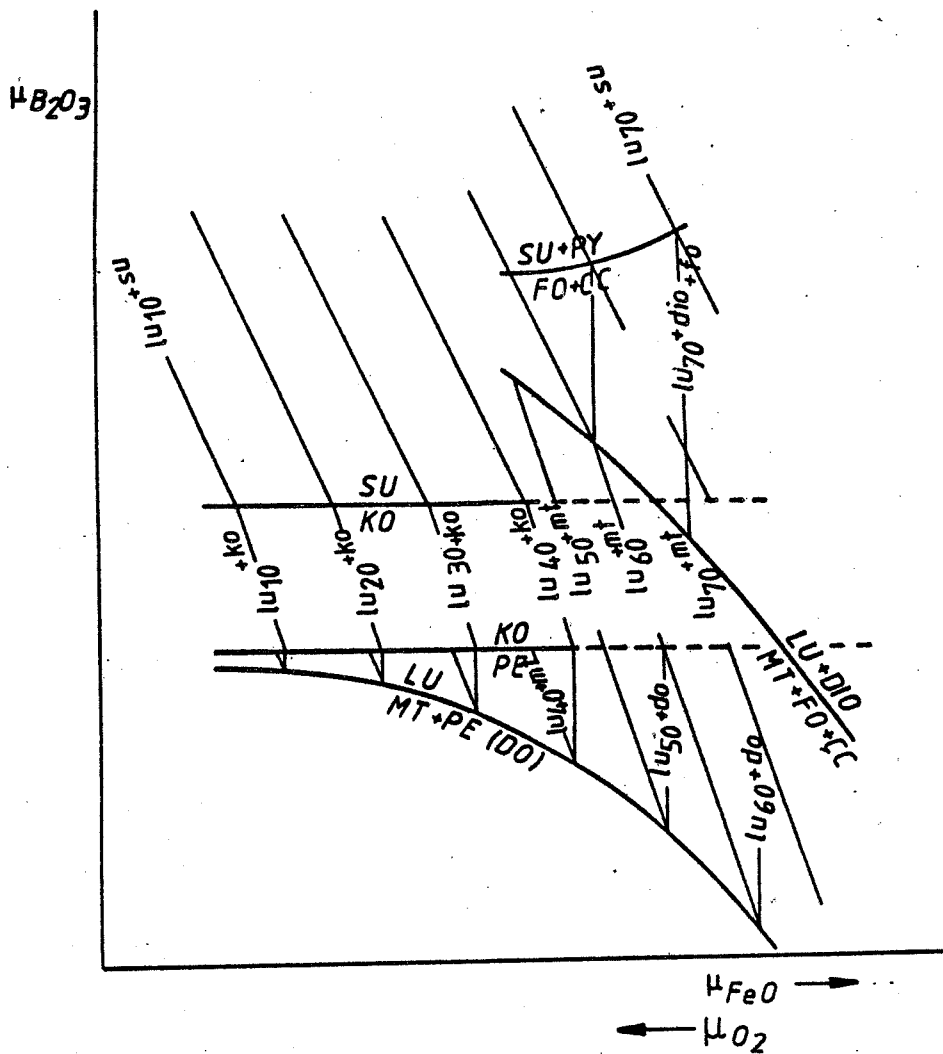


Fig. 7.3 Diagramme $\mu_{B_2O_3}:\mu_{FeO}$ de divers borates et silicates de skarns (d'après Pertsev 1971).

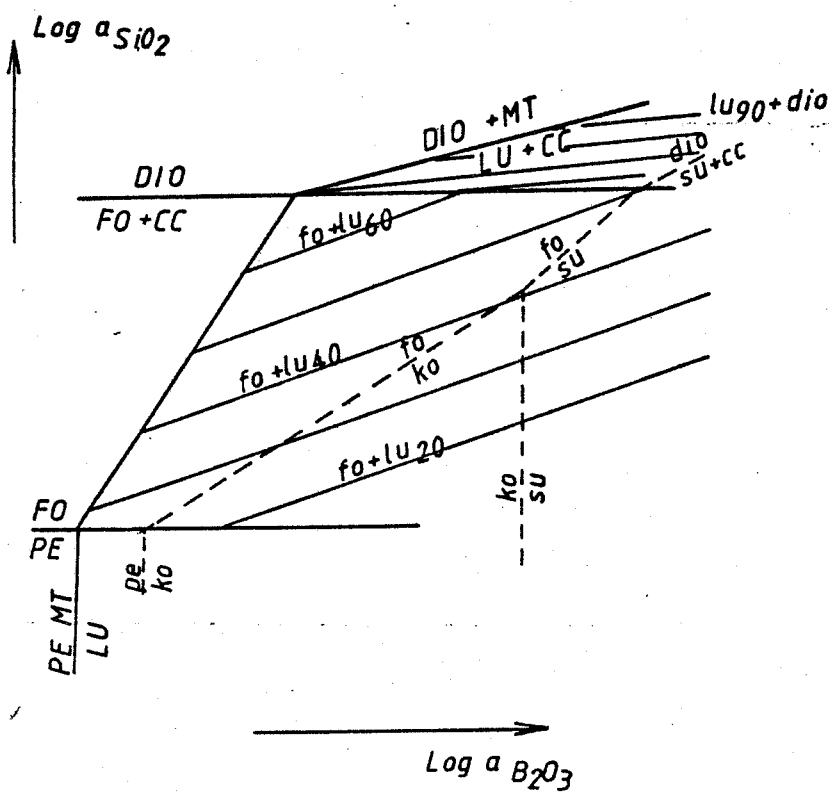
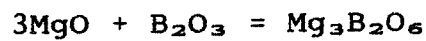


Fig. 7.4 Influence du potentiel de la silice sur les

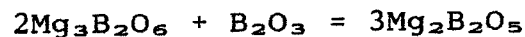
B_2O_3 et O_2 . Dans ce diagramme, nous calculons l'effet de la solution solide selon la réaction de type (a), nous observons un maximum à ludwigite ($f = 25$) (Marakush'ev, 1966).

La figure 7.3 correspond à la précédente mais nous avons ajouté les réactions de formation de la kotoïte et de la suanite (Pertsev, 1974) :

Périclase = kotoïte

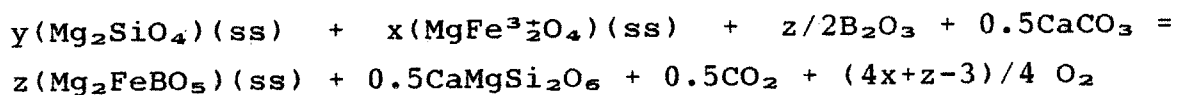


kotoïte = suanite



ainsi que la réaction de formation de la ludwigite :

forstérite + magnétite + calcite = ludwigite + diopside



où $(2y+x-0.5)/2=z$

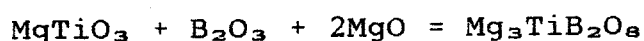
La warwickite et l'azoproïte sont idéalement des borotitanates de magnésium contenant souvent du fer ferreux et ferrique :

warwickite $Mg_3TiB_2O_8$

azoproïte $Mg_5TiB_2O_{10}$

la warwickite pourrait se former par la réaction :
(Pertsev, 1974)

geikiélite + périclase = warwickite



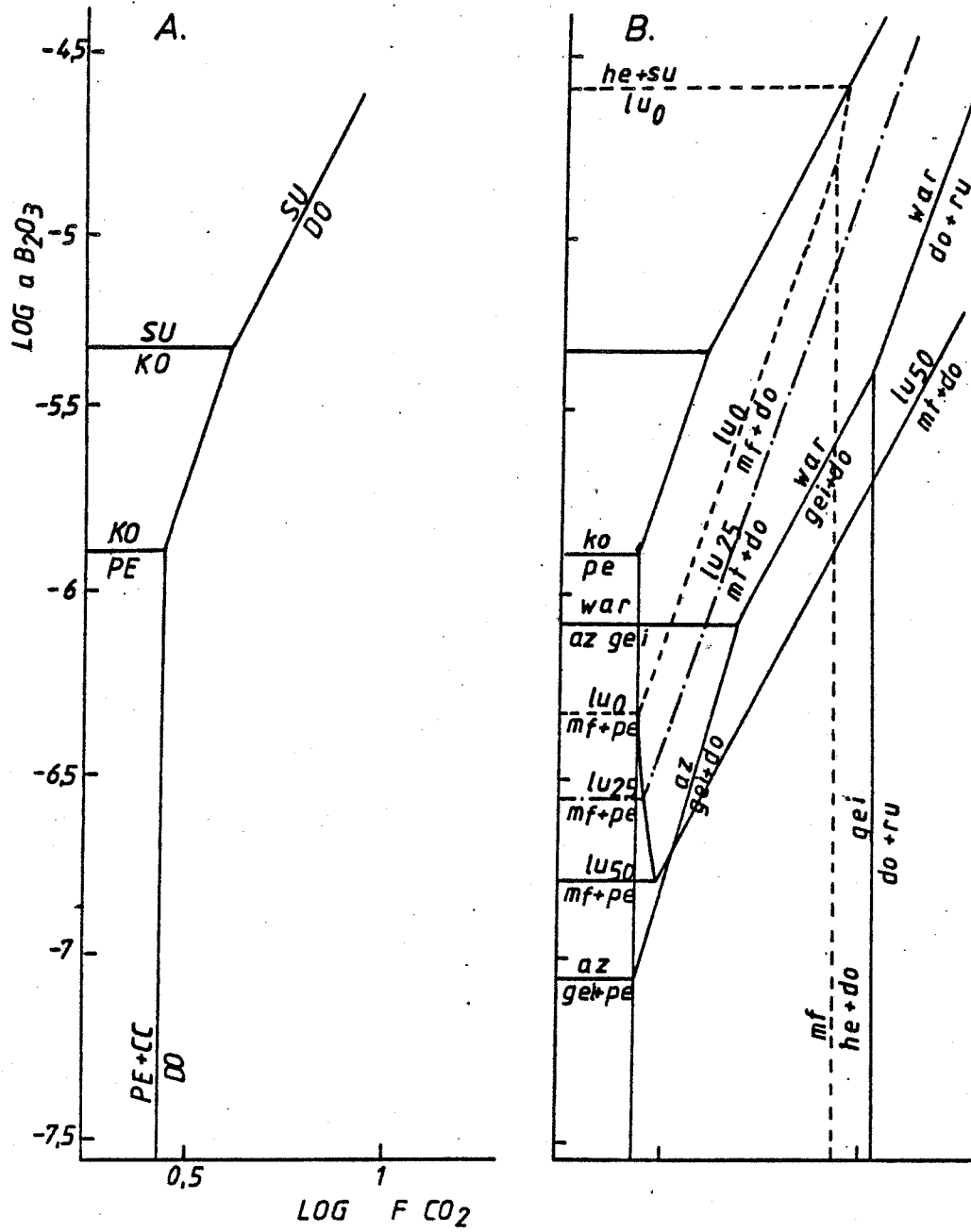
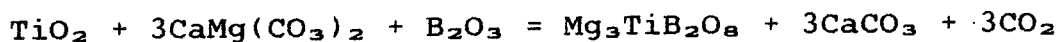


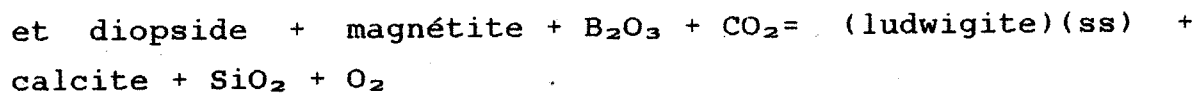
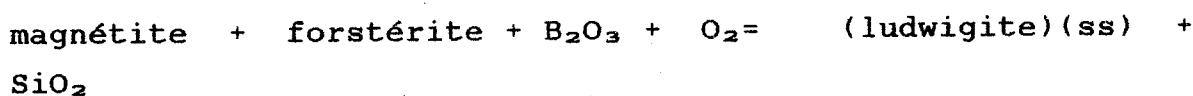
Fig. 7.5 Influence de la fugacité de CO₂ sur la stabilité des borates anhydres de magnésium (A) et de magnésium-fer (B), d'après Pertsev (1977).

ou

rutile + dolomite = warwickite + calcite



La dépendance de ces paragenèses en fonction du potentiel de la silice peut être illustrée au moyen du diagramme $\mu_{\text{SiO}_2} - \mu_{\text{B}_2\text{O}_3}$ (fig. 7.4). En surimposition au diagramme du système $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, nous avons placé en tireté les réactions



Le fait saillant est l'augmentation de la teneur en fer de la ludwigite en corrélation avec le μ_{SiO_2} .

Bien qu'il n'existe pas de données thermodynamiques des borates de magnésium, Pertsev (1977) a tenté de consilier les paragenèses naturelles et les rares données expérimentales en un diagramme (semi)quantitatif ($\log a_{\text{B}_2\text{O}_3} - \log f_{\text{CO}_2}$). La fig 7.5a illustre les relations entre borates anhydres de magnésium à 500°C et une pression peu élevée (estimée à ± 500 atm.). Sur la fig. 7.5b, Pertsev a superposé les réactions auxquelles participent la ludwigite, la warwickite et l'azoproïte.

Il ressort de cette étude que :

a) plus la ludwigite contient de fer, plus son champ de stabilité est large (dans ce diagramme).

b) des ludwigites magnésiennes sont formées à une haute activité en B_2O_3 et haute f_{O_2} (fig. 7.2 également)

c) lorsque la fugacité en CO_2 augmente, la ludwigite magnésienne devient instable et donne une ludwigite plus riche en fer

d) le champ de stabilité de l'azoproïte est limité aux basses valeurs de $a_{\text{B}_2\text{O}_3}$ et f_{CO_2} . Selon Pertsev (1977), il existe une relation directe entre la fugacité en CO_2 et la profondeur de formation des skarns: dans les zones profondes, le fluide est riche en CO_2 . L'azoproïte serait donc un minéral abyssophobe. Son occurrence dans le massif du Tagérane (Konev 1978) est en accord avec ce type de relation.

e) A Hol Kol (Watanabe, 1954) la warwickite et la kotoïte se rencontrent dans une même transformation de géikiélite + dol et dolomite respectivement; c'est pourquoi Pertsev (1977) a placé les champs de stabilité de manière à les faire coïncider.

f) la warwickite est donc un minéral de faciès profond tant que superficiel il serait néanmoins limité, dans ce dernier environnement, aux associations à haute $a_{\text{B}_2\text{O}_3}$ (présence de kotoïte). Sur sept occurrences connues à ce jour, cinq seraient de faciès profond et deux (Hol Kol, Kamine) plus superficielles (associées à la kotoïte).

La prise en compte de la pression totale, a conduit Pertsev (1977) à mettre en évidence la stricte limitation des borates de calcium à des pressions totales inférieures à 0.6 Kb. La kotoïte serait limitée à pressions inférieures à 1 Kb, ce qui semble réaliste si on considère ses occurrences (fig. 7.6). La sinhalite se rencontre seulement dans les skarns formés à grande profondeur. Dans le massif de l'Aldan (URSS), elle forme des couronnes de réaction autour du spinelle (lame mince aimablement communiquée par N.N. Pertsev).

La paragenèse spinelle + suanite ne se rencontrant pas, Pertsev (1977) suggère son remplacement par la sinhalite. Pour de hautes valeurs de l'activité en B_2O_3 , la sinhalite pourrait également apparaître dans des gisements plus superficiels (fig. 7.6).

7.2.1.4. Les borates anhydres de Costabonne

En conclusion, si nous comparons ces modèles à l'occurrence de Costabonne, nous remarquons une certaine cohérence du modèle de Pertsev puisque :

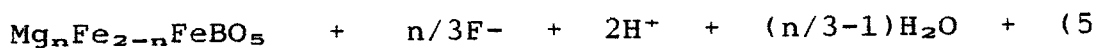
a) la ludwigite de Costabonne est relativement pauvre en fer divalent ($fm=10$ à 20) ce qui implique une f_{CO_2} basse, ce que nous avons déjà déduit précédemment. La présence de ludwigite titanifère ($azoproïte_{20}$ - $ludwigite_{80}$) va de pair avec l'absence de kotoïte. Mais ce dernier point pourrait être dû à la pression totale supérieure à $1Kb$.

b) l'absence de transformation des zones internes du skarn (zone à diopside) est due à une $a_{B_2O_3}$ basse (voir fig. 7.4).

7.2.2. La fluoborite

La fluoborite est (presque) toujours associée à la magnétite. De rares occurrences sont constituées de fluoborite + calcite. Associée à la magnétite, la fluoborite altère la ludwigite :

ludwigite = fluoborite + magnétite



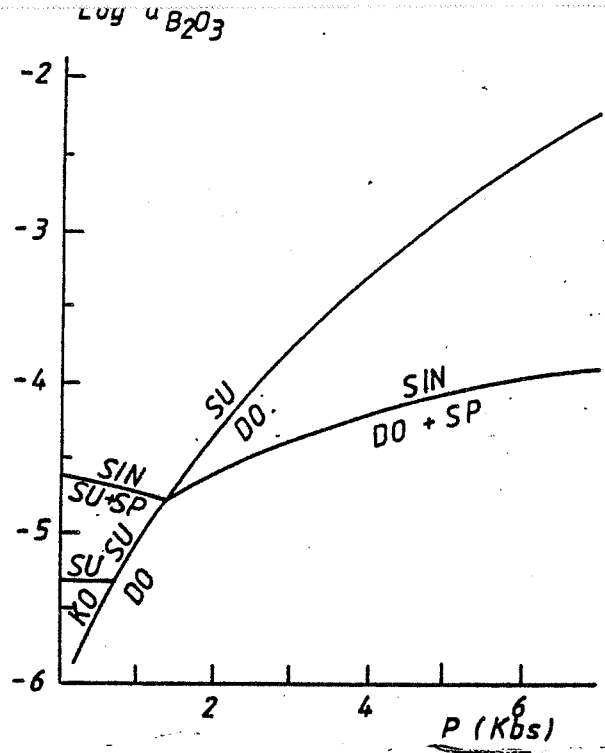


Fig. 7.6 Influence de la pression sur le champ de stabilité de la suanite, kotoïte et sinhalite, d'après Pertsev (1977).

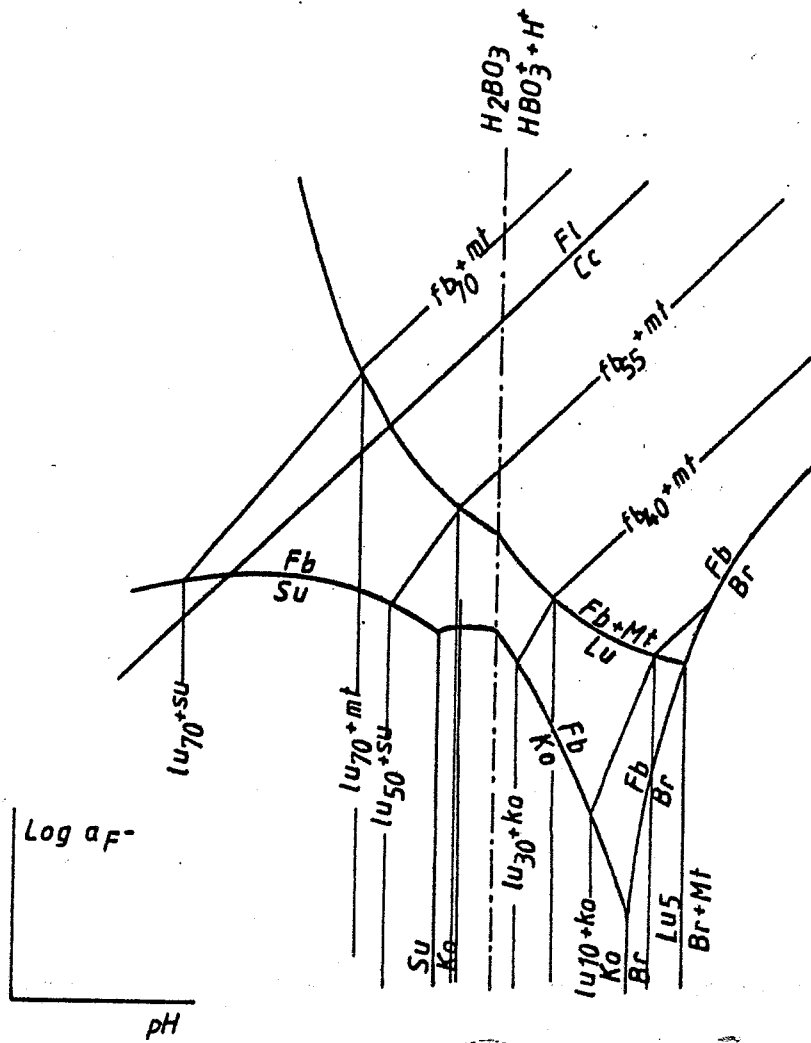
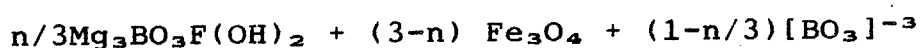


Fig. 7.7 Paragénèses de la fluoborite d'après Gramiënitski (1966).

$$-4/3n)e^- =$$



ou constitue une association équivalente à plus haute activité en fluor. On connaît des associations ludwigite - fluoborite. Dans celles-ci, il existe une relation positive entre le F/F+OH de la fluoborite et le Fe/Fe+Mg de la ludwigite (Pertsev 1974). Pour une fluoborite d'un F/F+OH = 0.60 telle celle de Costabonne, la relation de Pertsev montre qu'on devrait avoir une ludwigite de Fe/Fe + Mg = 0.55 ce qu'on ne rencontre jamais à Costabonne où Fe/Fe + Mg varie entre 0.10 et 0.20.

La fluoborite est souvent associée à une altération de la zonation primaire avec formation de silicates du groupe des humites en altération de la forstérite ou de clinohumite préexistante. Pertsev (1974a) rassemble quelques données illustrant le F/F + OH de fluoborites associés à des silicates fluorés : la clinohumite est associée à des fluoborites de F/F + OH variant entre 30 et 57 (7 analyses) et la chondrodite à des fluoborates de F/F+OH variant de 50 à 82 (4 analyses). Ceci tend à prouver l'idée de Rice (1980) selon laquelle une activité en fluor plus élevée est nécessaire pour stabiliser la chondrodite par rapport à la clinohumite (voir chapitre 5 et 6). Jones et al. (1968) avaient d'ailleurs déjà observé que les compositions de chondrodites étaient grossièrement plus riches en fluor (F/F+OH) que celles des clinohumites.

La fluoborite peut être associée à la phlogopite qui altère le spinelle. Cette situation n'a pas été observée à Costabonne où la minéralisation en bore est localisée dans le marbre à brucite.

Gramienitski (1966) a étudié les paragenèses de la ludwigite et propose une influence déterminante du pH et de l'activité en fluor. La fig. 7.7 est construite en consi-

dérant l'influence de ces deux facteurs. Elle concerne la stabilité des borates anhydres tels la kotoïte, la ludwigite, la suanite par rapport à la fluoborite ou la fluoborite + magnétite.

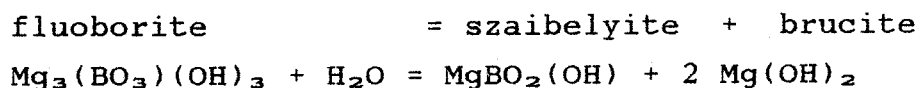
Les paragenèses de Costabonne sont constituées de fluoborite à $F/F+OH = 0.6$ associée à de la magnétite. Ces conditions sont proches de la réaction calcite = fluorite. On observe, en effet, des associations fluoborite + fluorite + magnétite (\pm dolomite) en altération de brucite + calcite. Cette association est rare mais a été observée à plusieurs reprises. Les altérations de type fluorite + dolomite (dont nous reparlerons) contiennent souvent des petits cristaux discrets de fluoborite. Les conditions de l'activité en fluor sont donc relativement élevées.

7.2.3. La szaibelyite

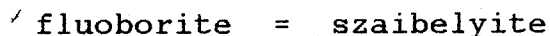
La szaibelyite constitue le borate final de la plupart des altérations de paragenèses plus précoces. Il est très répandu dans les gisements de type skarn et se rencontre également dans les gisements de borates sédimentaires (ascharite).

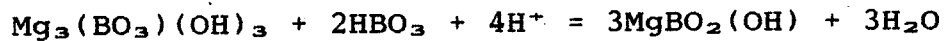
Les synthèses dans le système $MgO-B_2O_3-H_2O$ localisent la stabilité maximale de la szaibelyite aux environs de $450^\circ - 500^\circ C$ (Grigoriev et Nekrassov, 1966). Ces expériences sont malheureusement effectuées sans CO_2 .

L'altération de la fluoborite peut s'écrire



ou





la première altération a souvent été observée. Elle s'est sans doute réalisée vers 300° - 350°C (association étroite avec la serpentine).

L'altération de la ludwigite se formule :

ludwigite = szaibelyite + magnétite

$3\text{lu} \text{ (f=25)} + 1.5 \text{ HBO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ = 4.5 \text{ sz} + 1.5 \text{ mt}$ (par exemple)

ou encore :

ludwigite = szaibelyite + magnétite

$\text{lu} \text{ (f=50)} + 2\text{H}_2\text{O} = 3 \text{ sz} + 2 \text{ mt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$

7.3. LA MAGNETITE

Comme nous l'avons décrit au chapitre 3, il existe une lithologie particulière riche en magnétite. Ce "marbre à magnétite" s'est formé par l'action de solutions riches en fer. Cette magnétite est très pauvre en magnésium comme beaucoup de magnétites de basse température dans ce type de contexte (marbres magnésiens). L'association magnétite et calcite se forme aux dépens du marbre dolomitique ou du marbre à brucite. on a donc le remplacement de l'association (dolomite ± calcite) ou (calcite + brucite) par l'association (calcite + magnétite). Ce type de transformation implique un départ de magnésium.

7.4. LES FLUORURES

Nous avons décrit des paragenèses à fluorite et sellaïte accompagnées de carbonates. L'altération de la dolomite consistait en une zonation dolomite + calcite / calcite + sellaïte / dolomite + fluorite

Il existe quelques rares descriptions d'associations de sellaïte et de carbonates magnésiens. Lacroix (1962) a décrit une association dolomite - magnétite - fluorite - sellaïte - albite - quartz - celestite - (sulfures) à Gebroulaz (Savoie, France). Dans les marbres de Carrare (Italie), Bordet (1963) décrit une zonation dolomite + chalcopryrite \rightarrow sellaïte \rightarrow fluorite. Dans les mines de Font Sante (Var, France), ce même auteur rapporte l'association baritite - dolomite - fluorite - sellaïte (Bordet et al, 1964).

Enfin, Cassedanne et Resende (1983) décrit les associations quartz - magnésite - dolomite - sellaïte - dravite et quartz - magnésite - dravite - sellaïte à Brumado (Brésil).

Les autres occurrences de sellaïte (4) concernent principalement des altérations de granites alcalins (type "greisens").

Si les conditions de formation des associations décrits ci-dessus sont comparables, nous pouvons les exploiter afin de fixer la topologie du système $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{CO}_2 - \text{F}_2 - \text{O}_2$. Ce système contient de nombreuses dégénérescences qui facilitent le calcul de la topologie.

La topologie de la fig. 7.8 a été calculée à $P=2\text{Kb}$ et $T=427^\circ\text{C}$ en utilisant les coordonnées $\log f_{\text{CO}_2}$ et $(\log f_{\text{F}_2} - \frac{1}{2}\log f_{\text{O}_2})$. Ce dernier paramètre est équivalent à l'opérateur d'échange $\mu_{\text{F}_2\text{O}_{-1}}$ de Burt (Burt 1972). Les deux paramètres sont des acides au sens de Lewis (acides anhydres). CO_2 est l'anhydride acide de l'acide carbonique ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$) et $\text{F}_2\text{O}_{-1} = 2\text{HF}$. Ce dernier composant est donc un opérateur anionique d'échange acide (voir Burt, 1974, 1981) car il échange deux ions fluorures pour un oxygène, comme dans la réaction

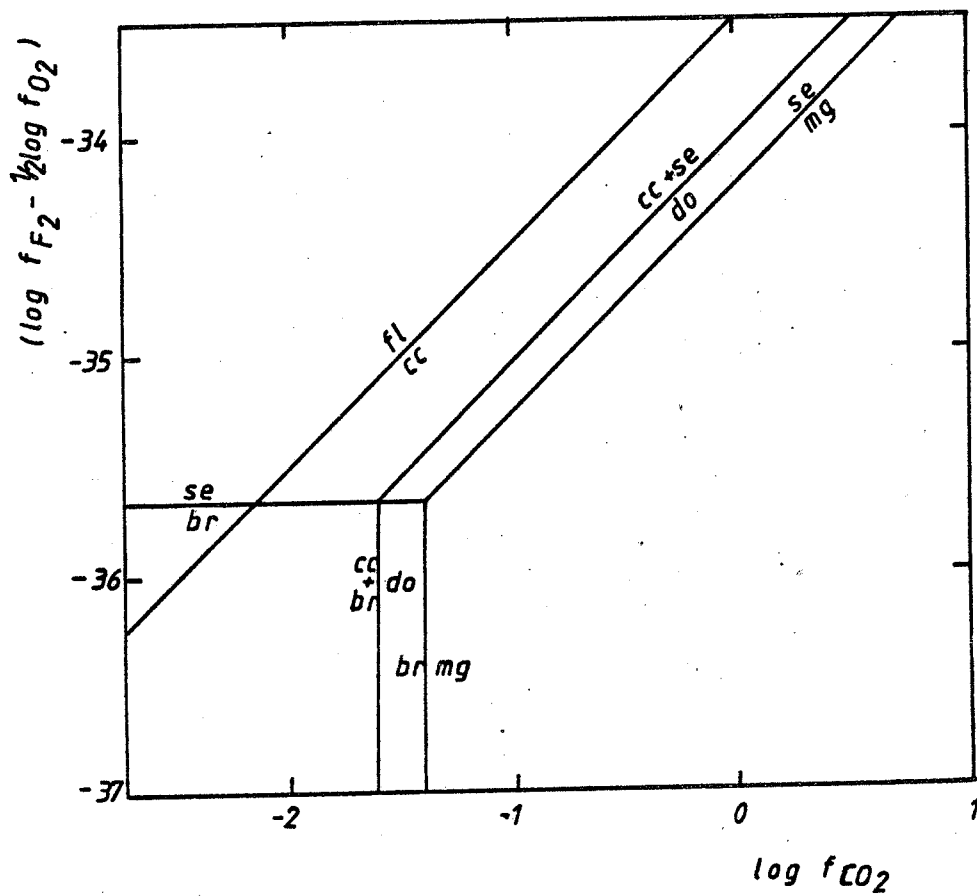
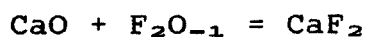


Fig. 7.8 Diagramme $\mu_{CO_2}:\mu_{F_2O_{-1}}$. Stabilité de la fluorine et la sellaïte.



La construction de la topologie a été réalisée en admettant que l'existence de la sellaïte dans la nature impliquait la métastabilité du composé MgFOH (sellaïte "intermédiaire" de Duffy et Greenwood, 1979).

La figure 7.8 ne permet pas d'expliquer les trois zones observées à Costabonne. Nous n'avons pas de champ de stabilité pour l'association dolomite + fluorite. Il semble donc que les zones décrites ne se soient pas formées en une seule étape .

7.5. CONCLUSIONS

A Costabonne, il existe une liaison étroite entre la formation de la première paragenèse à borates (ludwigite et fluoborite, en partie) et l'apport de fer (magnétite). Les minéraux contenant du fluor appartiennent à une paragenèse postérieure qui altère la première.

La ludwigite, très magnésienne, atteste de conditions oxydantes et d'un $f \text{CO}_2$ peu élevé. L'activité en B_2O_3 étant également trop basse pour permettre la formation de la minéralogie variée des borates qu'on connaît ailleurs.

ANNEXES



Liste des minéraux utilisés

Ak	akermannite	Lu	ludwigite
An	antigorite		
Ap	apatite	Mf	magnésioferrite
Az	azoprotite	Mg	magnésite
		Mt	magnétite
Bo	bromellite	Mtc	monticellite
Br	brucite		
		Nor	norbergite
Cc	calcite		
Chl	chlorite	Opx	orthopyroxène
Cho	chondrodite		
Chu	clinohumite	Par	pargasite
Chy	chrysotile	Pe	périclase
Cpx	clinopyroxène	Phl	phlogopite
		Pev	pérovskite
Dio	diopside	Po	pyrrhotine
Do	dolomite	Py	pyrite
		Pyr	pyrophanite
Fa	fayalite		
Fb	fluoborite	Qz	quartz
Fl	fluorine		
Fo	forstérite	Ru	rutile
Gei	geikiélite	Se	sellaïte
Geh	gehlenite	Ser	serpentine
		Sin	sinhalite
He	hématite	Sp	spinelle
Hu	humite	Su	suanite
		Sz	szaibelyite
Ilm	ilménite		
		Tc	talc
Ka	karlité	Tf	taafféite
Ko	kotoïte	Tre	trémolite
Li	lizardite	War	warwickite
		Xa	clintonite (=xanthophyllite)



ANNEXE 2

LISTE DES ANALYSES DE MINERAUX

Conditions analytiques

Les analyses ont été effectuées au CAMST (centre d'analyse par microsonde pour les sciences de la terre), à Louvain-la-Neuve (responsable D. Laduron). L'appareil est une microsonde CAMEBAX, le courant de fuite était fixé à 15 μ A, la tension d'accélération à 15 KV et le temps de comptage de 10 sec. Les analyses ont été corrigées par un programme de type ZAF (logiciel Caméca). Cette procédure n'effectuait pas de correction pour le fluor et le bore. Les témoins (standards) étaient : une forstérite synthétique (Mg), une hématite (Fe), un rutile (Ti), une wollastonite (Ca), un corindon (Al), une rhodonite (Mn), du vanadium métal (V), une fayalite (Si), une willémitte (Zn), de l'eskolaïte (Cr), un oligoclase (Na), une leucite (K), du LiF synthétique (F), une scapolite (Cl), une danburite (B). Il est difficile de formuler une incertitude de mesure ainsi qu'un seuil de détection, ceux-ci étant spécifiques de chaque mesure.

Remarques concernant les tableaux

Les analyses ont été recalculées sur une base de x oxygènes, exceptées certaines magnétites calculées sur une base de 24 cations (voir Rumble III, 1976). Le fer est sous forme divalente, excepté les spinelles pour lesquels nous avons calculé la distribution sur les sites. H₂O a été calculé en supposant la stoechiométrie de l'analyse.

Liste des tableaux

- 1 clinohumite
- 2 chondrodite

- 3 forstérite
- 4 pyroxène
- 5 chlorite
- 6 phlogopite
- 7 trémolite-pargasite
- 8 xanthophyllite
- 9 périclase
- 10 geikiélite-pyrophanite
- 11 magnétite
- 12 spinelle
- 13 brucite
- 14 pérovskite - rutile
- 15 ludwigite
- 16 szaibelyite - fluoborite - karlite
- 17 taaffeite-musgravite
- 19 bromellite
- 20 calcite-dolomite

Répartition des minéraux, analysés par microsonde X,
entre les échantillons

Chaque tiret correspond à un ensemble de minéraux en contact. Ils ne sont pas nécessairement à l'équilibre. Les numéros renvoient aux tableaux qui suivent.

7968

-br B1: 1-2-3-4-5-24-25-29

br B2: 6-26-27

-lu: 7-8-9

-pe: 10-15

br B3: 11-17

mf: 30-12-13-14-16

SP 08 B

-lu: 6-36
 mt: 5-32
 sp: 4-33-35

-lu: 2
 cc: 1
 sp: 3

-br: 37-13
 fo: 8-38
 sp: 10-39-40
 cc: 9
 mt: 11-12

-lu: 14
 fo: 15-42-43-44-45

8092

-chu: 46-47

-fo: 17
 cc: 16

-sp: 20
 fo: 18-19
 chl: 21

-sp: 26
 chl: 23-24-54-53
 fo: 22-52

-sp: 27
 mt: 28

-fo: 31-51

-chu: 48

-chu: 49-50

-mt: 3-4-6-7-9-10-30

8093

-lu: 2
 fo: 1
 mt: 3

-fo: 9
 sp: 8
 mt: 6

-fo: 10
 sp: 11

-fo: 18
 sp: 12-13

8061

-do: 2
 cc: 1
 br B1: 3

-sp: 5
 br B1: 4

-pe: 6
 br B3: 7-8

-pe: 9
 br B3: 10-11

8073

-cc: 1

br B2: 2
 chu: 3-1

-fo: 4
 chu: 5

-fo: 7

-br B1: 9-8-6
 br B2: 8-7

05F

-fb: 9-10-14
 cho: 11-12-13

7901

-mt: 20

8085

-tre: 1-2-3-5
 fo: 4-6-7

8076

-chu: 10

8083

-ka: 13-19-20-22
 -lu: 14
 -sz: 17

8079

-br B1: 2
 lu: 1
 cc: 3

-br B1: 5
 br B2: 6-57

8070

-fo: 2-59
cc: 1

-br B1: 5-60
do: 3
lu: 4

8071

-fo: 10-12

8069

-lu: 14

FLO4

-fb: 64-65

FE 08

-sz: 70-74
cc: 72
br B1: 69

Gla

-chu: 1-2-4-5-13
sp: 7-9

81100

-cc: 25-22-15
br B1: 21-24
mt: 18-23
sp: 10-16-20

8095

-pev: 1-11-13-16-19
21-27-31-33
gei: 12-15-23-24-32

2-14-17-18-20-
22-28-34-a1-c1-
c3-b8-b9

8093

-gei: 16-17

8380

-sp: 7
cho: 5-8

-cc: 12
sp: 15
cho: 13-14

-sp: 10
cc: 11
cho: 9

8383

-cc: 18
chu: 17
sp: 16

-chu: 19
sp: 20
cc: 22

82203

-chu: 25-27
cc: 26
bo: 21-24
phl: 28

-tf: 31
cho: 29-34
cc: 30-33

sp: 32

8093

-cc: 39-40
fo: 35-41
sp: 36-37-38-42-43
mt: 44

-mt: 51
fo: 50
cc: 49

-chu: 45-47
cc: 48
fo: 46

8388

-fo: 54
sp: 52
chu: 53

-cc: 55
gei: 56-64

-fo: 59
sp: 57-61
cc: 60
chl: 58-62
chu: 63

-cc: 66
phl: 65

8386

-cc: 72
tre: 71
chu: 70

-cc: 67
tre: 68
chu: 69

8376

-cpx: 79
chu: 78
cc: 77

-cpx: 74
phl: 76
chu: 75
cc: 73

8309

-phl: 1-2-3-4
sp: 7
chu: 8

-chu: 9
sp: 10

8375

-cc: 13
chu: 12
phl: 14-15
sp: 16

-cc: 21
fo: 20

-chu: 19
cc: 18
tf: 17

-sp: 24

phl: 25-26

cc: 27

8391

-phl: 32
tre: 33

-cc: 30
phl: 31
fo: 29

8321

-cc: 39
chu: 40
sp: 38

-cc: 35

chu: 34

sp: 37

83102

-xa: 46-47-49

chl: 48

mt: 45

-mt: 44

cc: 43

chl: 41

chu: 42

-pev: 50-53

gei: 51-52-56

ap: 54

chl: 55

chu: 57-58

8364

-cc: 60
sp: 61-62-63-64
phl: 59
tf: 65-4/1-4/2

8377

-tre: 3-4-8
phl: 2-5
cc: 1-6-7

8384

-tre: 9-13
phl: 10
cc: 11-12

8322

-sp: 17
chu: 15-18
cho: 16
cc: 14

8347

-cho: 19-22-23
cc: 20-21
mt: 24

SN02

-sp: 33
chl: 34
cc: 31-35
do: 32
chu: 30

-sp: 25
cc: 26
fo: 27

chl: 28-29

82350

-cc: 36
fo: 37
phl: 38

-tre: 41-42-43

fo: 40
cc: 39

8129

-cc: 48
mt: 51-55

8312

-sp: 60
phl: 61
fo: 58
ru: 63
gei: 64-65

8107

-sp: 71
chu: 70-66
cc: 69-68
fo: 67

8068

-ka: 73-74

8373

-cc: 75-80
sp: 76-79
cho: 77-78

-sp: 82
phl: 81

cho: 83

8362

-cc: 88
cpx: 84-86-87
cho: 85

8351

-tre: 89-91-92-93
-tre: 95-96
cc: 97
cpx: 98

Clinohumite

	8073/1	8073/3	8073/5	8092/46	8092/47	8092/48	8092/49	8092/50	8093-3/45	8093-3/47
SiO ₂	36.61	38.44	37.26	37.01	36.86	36.90	37.01	36.96	36.92	37.44
TiO ₂	0.16	0.01	0.04	4.74	4.24	4.48	4.47	4.35	4.93	4.15
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0.01	0.03	0.02	0.02	0.05	0.01
FeO	0.47	0.58	0.61	1.27	1.45	1.45	1.60	1.50	1.14	1.14
MnO	0.14	0.27	0.27	1.40	1.44	1.75	1.37	1.40	1.26	1.33
MgO	56.31	56.13	56.28	53.11	53.20	53.17	53.22	53.31	53.23	53.81
CaO	0.04	0.07	0.04	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01
ZnO	0.07	0.10	0	0	0	0.10	0.18	0.11	0	0.05
F	1.31	1.09	1.26	0.10	0.48	0.15	0.39	0.46	0.02	0.18
Cl				nd	nd	nd	nd	nd	0	0
H ₂ O *	4.32	4.59	4.43	3.43	3.29	3.52	3.31	3.28	3.42	3.65
tot.	99.43	101.27	100.19	101.12	100.96	101.52	101.51	101.37	100.97	101.58
	- 0.55	- 0.46	- 0.53	- 0.04	- 0.20	- 0.06	- 0.16	- 0.19		- 0.08
	98.88	100.81	99.66	101.08	100.76	101.46	101.35	101.18	100.97	101.50
Mg	8.66	8.44	8.58	8.174	8.038	8.172	8.191	8.214	8.204	8.206
Fe	0.041	0.049	0.052	0.110	0.123	0.125	0.138	0.130	0.099	0.097
Mn	0.012	0.023	0.023	0.122	0.124	0.153	0.120	0.123	0.110	0.115
Ca	0.004	0.008	0.004	0.003	0	0	0	0	0	0.001
Zn	0.005	0.007	0	0	0	0.008	0.014	0.008	0	0.003
Si	3.78	3.88	3.81	3.830	3.940	3.805	3.822	3.821	3.818	3.831
Ti	0.012	0	0.003	0.368	0.323	0.347	0.344	0.338	0.383	0.319
F	0.427	0.348	0.408	0.033	0.153	0.049	0.127	0.150	0.006	0.058
OH	1.49	1.55	1.51	1.181	1.112	1.213	1.141	1.131	1.181	1.246
Fe/Fe+Mg	0.0047	0.0058	0.0060	0.013	0.0151	0.0152	0.0166	0.0156	0.0120	0.0117
F/F+OH	0.22	0.18	0.21	0.03	0.12	0.04	0.10	0.12	0	0.04

Clinohumite (suite)

	8107/66	8107/70	8309/8	8309/9	8321/34	8321/40	8322/15	8322/18	8375/12	8375/19
SiO ₂	36.42	36.54	39.36	39.39	37.31	36.78	35.79	36.80	39.22	36.18
TiO ₂	1.18	0.46	1.62	0.06	0	0.06	0.72	0.01	1.60	0.98
Al ₂ O ₃	0.04	0	0.01	0	0.01	0	0.01	0.03	0	0
FeO	6.37	5.25	12.44	12.43	3.85	3.75	3.68	3.12	13.82	8.70
MnO	0.35	0.42	0.31	0.39	0.37	0.42	0.55	0.48	0.71	0.50
MgO	51.47	53.19	46.55	46.68	52.93	53.80	54.10	54.82	45.41	49.14
CaO	0	0.03	0.03	0	0.02	0.07	0	0	0.15	0.02
ZnO	0.03	0	nd	nd	nd	nd	0.11	0.13	nd	nd
F	2.58	2.42	0.10	0	3.35	2.96	2.84	2.52	0	2.36
Cl	0.01	0.01	0	0.02	0.01	0	0.01	0	0	0
H ₂ O *	2.57	3.12	4.59	5.32	2.31	2.75	2.63	3.25	4.68	2.29
tot.	101.02	101.44	105.01	104.29	99.79	100.59	101.43	101.15	105.59	100.67
	- 1.08	- 1.02			- 1.41	- 1.25	- 1.19	- 1.06		- 1.20
	99.94	101.42	105.01	104.29	98.38	99.34	100.24	100.09	105.59	99.47
Mg	8.141	8.293	7.067	7.078	8.349	8.429	8.528	8.487	6.903	7.897
Fe	0.563	0.459	1.060	1.058	0.340	0.328	0.326	0.271	1.179	0.7846
Mn	0.032	0.037	0.028	0.033	0.033	0.037	0.049	0.042	0.061	0.0461
Ca	0	0.003	0.003	0	0	0.008	0	0	0.016	0
Zn	0.002	0	nd	nd	nd	nd	0.009	0.010	nd	nd
Si	3.865	3.822	4.009	4.007	3.949	3.866	3.735	3.823	4.000	3.901
Ti	0.094	0.036	0.124	0.004	0	0.005	0.057	0.001	0.123	0.079
F	0.867	0.801	0.032	0	1.121	0.984	0.950	0.828	0	0.975
OH	0.909	1.089	1.559	1.807	0.817	0.963	0.928	1.129	1.595	0.823
Fe/Fe+Mg	0.065	0.117	0.148	0.13	0.039	0.037	0.037	0.031	0.146	0.090
F/OH+F	0.48	0.42	0.02	0	0.58	0.51	0.50	0.42	0	0.54

Clinohumite (suite)

	8376/75	8376/78	8383/17	8383/49	8386/69	8386/70	8388/53	8388/63	83102/42	83102/57
SiO ₂	36.16	35.89	36.09	36.23	35.31	35.23	36.78	36.25	39.14	38.70
TiO ₂	0	0.05	0.18	0.39	0.04	0.06	2.58	2.61	0	1.53
Al ₂ O ₃	0.02	0.02	0	0.02	0.02	0	0.03	0.06	0.02	0.05
FeO	9.50	9.32	11.37	9.28	8.02	9.37	4.65	4.50	11.23	11.21
MnO	0.74	0.52	0.88	0.70	0.61	0.48	0.38	0.40	6.58	6.72
MgO	50.35	50.19	48.95	49.88	51.57	50.32	52.55	52.15	42.81	43.08
CaO	0.04	0.14	0	0.05	0	0	0.01	0.02	0.06	0.15
ZnO	0.06	0.07	0.06	0.06	0.01	0	0.09	0.07	nd	nd *
F	4.00	3.27	3.19	3.35	3.55	4.00	0.96	1.39	0	0.04
Cl	0	0.02	0.02	0.03	0.01	0.01	0	0.01	0	0
H ₂ O *	1.78	2.42	2.45	2.18	2.22	1.73	3.55	3.08	5.25	4.64
tot.	102.65	101.91	103.19	102.14	101.36	101.2	101.58	100.54	105.09	106.12
	- 1.68	- 1.37	- 1.34	- 1.41	- 1.49	- 1.68	- 0.40	- 0.58		
	100.97	100.53	101.85	100.73	99.87	99.52	101.18	99.96	105.09	106.12
Mg	8.026	7.998	7.774	7.94	8.246	8.137	8.129	8.190	6.576	6.616
Fe	0.850	0.833	1.013	0.830	0.719	0.850	0.403	0.397	0.968	0.966
Mn	0.067	0.047	0.079	0.063	0.055	0.044	0.033	0.0357	0.0575	0.0587
Ca	0.005	0.016	0	0.005	0	0	0	0	0.007	0.017
Zn	0.005	0.005	0.005	0.005	0	0	0.007	0.005	nd	0
Si	3.868	3.837	3.846	3.874	3.788	3.823	3.818	3.82	4.034	3.987
Ti	0	0.004	0.014	0.031	0.003	0.004	0.201	0.207	0	0.119
F	1.353	1.106	1.075	1.133	1.204	1.373	0.315	0.463	0	0.013
OH	0.636	0.865	0.87	0.777	0.794	0.626	1.231	1.086	1.806	1.595
Fe/Fe+Mg	0.096	0.094	0.0946	0.094	0.081	0.095	0.047	0.093	0.128	0.127
F/OH+F	0.68	0.56	0.55	0.59	0.60	0.69	0.20	0.30	0	0

Clinohumite (suite)

	83102/58	SN02/30	61a/1	8061a/2	8061a/4	8061a/5	8061a/13
SiO ₂	38.57	35.49	36.88	36.80	37.08	37.13	36.67
TiO ₂	0	0.83	0.64	0.70	0.59	0.54	0.05
Al ₂ O ₃	0	0.02	0	0	0	0	0
FeO	11.26	7.47	3.78	3.88	4.06	3.87	2.91
MnO	7.05	0.63	0.45	0.45	0.47	0.42	0.45
MgO	42.24	51.09	52.82	53.09	52.12	53.38	54.00
CaO	0.14	0.02	0	0.02	0.03	0.05	0.07
ZnO	nd	0	0	0.07	0.15	0	0.03
F	0	2.96	2.26	2.69	2.95	2.43	2.68
Cl	0	0.01					
H ₂ O *	5.22	2.38	3.08	2.68	2.49	3.02	2.99
tot.	104.48	100.90	99.81	100.36	100.91	100.84	99.85
		- 1.25	- 0.95	- 1.13	- 1.24	- 1.22	- 1.12
	104.48	99.65	98.96	99.23	99.67	99.63	98.72
Mg	6.547	8.167	8.294	8.345	8.327	8.316	8.469
Fe	0.979	0.670	0.333	0.342	0.357	0.338	0.256
Mn	0.621	0.057	0.040	0.040	0.042	0.037	0.040
Ca	0.015	0.002	0	0	0	0.006	0.008
Zn	0	0	0	0.005	0.012	0	0.003
Si	4.011	3.807	3.886	3.881	3.900	3.881	3.859
Ti	0	0.067	0.051	0.056	0.047	0.042	0.004
F	0	1.004	0.753	0.897	0.981	0.803	0.892
OH	1.814	0.853	1.083	0.945	0.877	1.054	1.051
Fe/Fe+Mg		0.076	0.0386	0.039	0.041	0.039	0.029
F/OH+F	0	0.54	0.39	0.49	0.53	0.43	0.46

Chondrodite

	05F/11	05F/12	05F/13	81100/14	82203/25	82203/27	82203/29	82203/34	8380-3/5	8380-3/8
SiO ₂	33.81	34.07	33.67	33.62	34.48	34.50	33.07	32.41	32.84	32.97
TiO ₂	0.05	0.04	0.07	0.02	0.75	0.99	0.23	0.03	0.64	0.61
Al ₂ O ₃	0	0	0	0.03	0	0	0.01	2.4	0.03	0.01
FeO	0.73	0.87	0.82	0.76	11.90	10.98	7.29	6.44	7.59	8.28
MnO	1.23	1.19	1.22	0.46	0.70	0.82	0.48	0.40	0.41	0.46
MgO	55.45	55.28	55.44	55.90	48.08	48.18	52.29	51.40	52.11	52.29
CaO	0.03	0	0	0.16	0.02	0.03	0	0.69	0	0.02
ZnO	0	0.05	0.05	0	0.07	0	0.01	0.02	0.07	0.03
F	4.85	4.98	5.32	5.34	4.38	4.26	6.39	6.51	6.24	6.30
Cl	nd	nd	nd	nd	0.01	0.03	0.01	0.04	0.02	0
H ₂ O *	5.48	5.35	5.05	5.07	5.44	5.40	4.00	3.78	3.97	4.03
tot.	101.5	101.83	101.64	101.21	105.83	105.19	103.53	103.74	103.97	105
	- 2.04	- 2.10	- 2.24	- 2.25	- 1.84	- 1.79	- 2.68	- 2.74	- 2.63	- 2.65
	99.46	99.73	99.40	98.96	103.99	103.40	100.85	101.00	101.34	102.35
Mg	4.65	4.63	4.67	4.71	4.038	4.057	4.469	4.484	4.459	4.439
Fe	0.034	0.04	0.039	0.036	0.561	0.519	0.349	0.315	0.364	0.394
Mn	0.059	0.057	0.058	0.022	0.033	0.039	0.023	0.019	0.020	0.022
Ca	0	0	0	0.010	0.001	0.002	0	0.043	0	0.001
Zn	0	0.002	0.002	0	0.003	0	0	0.001	0.003	0.001
Si	1.90	1.91	1.90	1.90	1.943	1.949	1.896	1.897	1.885	1.878
Ti	0	0.002	0.003	0	0.032	0.042	0.010	0.001	0.028	0.026
OH	1.04	1.00	0.95	0.95	1.023	1.08	0.768	0.738	0.761	0.766
F	0.86	0.88	0.95	0.95	0.781	0.761	1.154	1.205	1.133	1.135
F/OH+F	0.45	0.47	0.50	0.50	0.43	0.43	0.60	0.62	0.60	0.60
Fe/Fe+Mg	0.007	0.008	0.008	0.007	0.122	0.113	0.072	0.066	0.075	0.082

Chondrodite (suite)

	8380-3/9	8380-3/13	8380-3/14	8347/19	8347/22	8347/23	8373/77	8373/78	8373/83	8362/85
SiO ₂	32.89	33.18	33.05	33.66	33.66	33.58	32.70	33.02	32.84	33.27
TiO ₂	0.53	0.96	0.17	0	0	0	1.10	1.19	1.24	0
Al ₂ O ₃	0.04	0.02	0.02	0	0	0.03	0.02	0	0.02	0.03
FeO	7.78	7.28	7.42	1.08	1.60	1.99	8.25	8.48	7.63	6.49
MnO	0.33	0.34	0.37	0.71	0.77	0.72	0.39	0.43	0.37	0.55
MgO	52.12	52.28	53.15	56.82	56.59	56.09	51.15	50.90	51.46	52.96
CaO	0.03	0.13	0.04	0.01	0.06	0.01	0.02	0.04	0	0.03
ZnO	0.03	0.04	0	0	0.09	0	0	0.05	0	0.06
F	6.40	6.57	6.72	4.43	4.76	4.09	6.55	6.52	6.62	6.55
Cl	0	0.02	0.02	0.01	0	0	0	0	0.01	0
H ₂ O *	3.87	3.55	3.85	6.11	5.85	6.41	3.40	3.39	3.27	3.97
tot.	104.02	104.37	104.79	102.71	103.38	102.92	103.58	104.02	103.45	103.92
	- 2.69	- 2.77	- 2.83	- 1.86	- 2.00	- 1.72	- 2.76	- 2.75	- 2.79	- 2.76
	101.33	101.6	101.96	100.84	101.38	101.19	100.82	101.27	100.66	101.17
Mg	4.460	4.465	4.511	4.676	4.665	4.620	4.426	4.385	4.450	4.509
Fe	0.374	0.349	0.353	0.0499	0.074	0.092	0.401	0.410	0.370	0.310
Mn	0.016	0.017	0.018	0.033	0.036	0.033	0.019	0.021	0.018	0.027
Ca	0.002	0.008	0.002	0	0.004	0	0.001	0.002	0	0.002
Zn	0.001	0.002	0	0	0.002	0	0	0.002	0	0.003
Si	1.889	1.901	1.882	1.8619	1.861	1.856	1.898	1.910	1.906	1.901
Ti	0.023	0.041	0.007	0	0	0	0.048	0.052	0.054	0
OH	0.742	0.679	0.732	1.129	1.079	1.184	0.659	0.654	0.634	0.757
F	1.162	1.191	1.210	0.775	0.833	0.715	1.203	1.193	1.215	1.183
F/OH+F	0.61	0.64	0.62	0.41	0.44	0.377	0.65	0.645	0.66	0.61
Fe/Fe+Mg	0.077	0.072	0.073	0.011	0.016	0.0195	0.083	0.086	0.077	0.064

Forstérite

	8073-1/4	8073-1/7	8085/4	8085/6	8086/7	8076/10	8071/10	8071/12	8093/35	8093/41
SiO ₂	41.36	41.44	41.05	40.65	40.55	40.85	41.25	41.44	41.36	41.96
TiO ₂	0.04	0.04	0.05	0	0.06	0.04	0.05	0	0.04	0
Al ₂ O ₃	0.08	0	0	0.11	0	0.17	0	0	0	0.02
FeO	0.85	0.96	5.46	5.92	7.11	0.75	3.76	2.53	1.93	1.59
MnO	0.43	0.27	0.55	0.77	0.63	0.45	0.42	0.77	1.42	1.71
MgO	56.30	55.54	52.17	52.01	50.14	55.50	53.00	54.30	54.42	55.04
CaO	0.15	0.04	0.04	0.15	0.06	0.20	0	0.04	0.01	0.01
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0	0
tot.	99.25	98.38	99.41	99.62	98.55	97.96	98.52	99.13	99.26	100.33
Si	0.985	0.995	0.996	0.987	0.999	0.985	1.000	0.995	0.992	0.994
Al	0.002	0	0	0.003	0	0.005	0	0	0	0
Fe	0.007	0.019	0.111	0.120	0.147	0.015	0.076	0.051	0.039	0.031
Mg	1.998	1.986	1.886	1.882	1.842	1.994	1.915	1.943	1.945	1.944
Ca	0.004	0	0	0.004	0	0.005	0	0	0	0
Mn	0.009	0.006	0.011	0.016	0.013	0.009	0.009	0.016	0.029	0.034
Fm x 100	0.84	0.96	5.55	6.00	7.37	0.75	3.83	2.55	1.7	1.7

Forstérite (suite)

	8093/46	8093/50	SP088/34	SP088/42	SP088/43	SP088/44	SP088/45	8092/51	8092/52	SP0881/7
SiO ₂	41.64	41.97	41.03	41.03	41.13	41.23	41.11	41.05	41.37	41.57
TiO ₂	0.01	0.06	0.05	0.01	0.05	0.04	0	0.08	0.03	0.03
Al ₂ O ₃	0.01	0	0	0	0	0.06	0	0	0	0
FeO	1.35	1.81	0.84	1.23	1.02	1.34	0.38	1.36	1.66	1.54
MnO	1.52	2.04	1.40	1.61	0.77	1.64	0.85	1.05	1.52	0.76
MgO	54.76	54.00	54.24	53.48	55.17	54.09	54.64	51.16	50.82	55.19
CaO	0.05	0.06	0.05	0.01	0.02	0	0.03	0.03	0.04	0.03
ZnO	0	0	0.03	0	0.23	0.02	0.05	0	0.04	nd
tot.	99.49	99.96	97.61	97.35	98.39	98.32	97.66	94.70	95.44	99.11
Si	0.995	1.000	0.996	1.000	0.990	0.996	0.995	1.020	1.015	0.994
Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0.027	0.036	0.017	0.025	0.021	0.027	0.020	0.028	0.034	0.031
Mg	1.950	1.918	1.962	1.942	1.979	1.947	1.972	1.902	1.859	1.966
Ca	0.001	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	0.031	0.041	0.027	0.033	0.016	0.033	0.017	0.022	0.031	0.015
Zn	0	0	0	0	0.004	0	0	0	0	0
Fmx100	1.5	1.8	0.8	1.3	1.1	1.4	1.0	1.4	1.8	1.54

Forstérite (suite)

	SP0881/8	SP0881/15	8092 /17	8092/18	8092/19	8092/22	8092 /23	8092/31	8093/1	8093/8
SiO ₂	41.56	41.58	40.57	40.70	40.84	41.33	41.14	40.05	41.57	41.88
TiO ₂	0.02	0.01	0	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04	0
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0.02	0	0	0	0
FeO	1.31	1.10	1.80	1.06	1.35	0.97	1.85	1.29	1.53	1.54
MnO	0.92	0.95	1.33	1.12	1.54	1.29	1.51	1.10	0.43	0.63
MgO	55.44	55.91	53.25	54.91	54.20	54.67	55.05	54.45	55.12	55.56
CaO	0	0.07	0.08	0.03	0.04	0.03	0.04	0.01	0.07	0.04
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tot.	99.37	99.69	97.04	97.86	98.08	98.38	99.67	96.96	98.77	98.73
Si	0.991	0.984	0.989	0.986	0.991	0.996	0.985	0.981	0.996	0.9998
Al	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe	0.026	0.022	0.037	0.022	0.027	0.020	0.037	0.026	0.031	0.011
Mg	1.974	1.973	1.936	1.983	1.959	1.963	1.963	1.988	1.968	1.977
Ca	0	0.018	0.021	0	0	0	0	0	0.002	0
Mn	0.019	0.019	0.027	0.023	0.032	0.026	0.031	0.023	0.009	0.013
Fm x100	1.31	1.09	1.86	1.07	1.38	0.99	1.85	1.31	1.53	0.54

Forstérite (suite)

	8093/18	8388/54	8388/59	8375/20	8391/29	SN02/27	8312/58	82350/37	82350/40	8107/67
SiO ₂	40.87	41.35	41.14	39.46	37.29	39.41	39.70	40.04	39.50	40.73
TiO ₂	0.05	0.02	0.03	0.05	0	0	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	0	0.04	0.02	0.01	0	0	0.01	0.01	0.02	0
FeO	1.49	5.13	4.55	14.11	24.36	7.90	9.40	11.68	15.01	8.71
MnO	0.73	0.37	0.43	0.60	0.87	0.65	0.21	0.80	0.83	0.35
MgO	54.12	53.10	53.22	45.37	36.25	49.88	49.18	47.62	44.58	50.37
CaO	0	0.02	0.01	0.04	0.05	0.03	0.02	0	0.02	0.02
ZnO	nd	0.03	0.09	nd	nd	0	0	0.13	0.04	0.04
tot.	97.30	100.08	99.54	99.65	98.88	98.10	98.62	100.32	100.03	100.23
Si	0.995	0.993	0.992	0.993	0.996	0.983	0.988	0.991	0.995	0.992
Al	0	0.001	0.001	0	0	0	0	0	0.001	0
Fe	0.030	0.103	0.092	0.297	0.544	0.165	0.196	0.242	0.316	0.177
Mg	1.964	1.900	1.912	1.701	1.446	1.854	1.824	1.756	1.673	1.829
Ca	0	0.001	0	0.001	0.001	0.001	0	0	0	0
Mn	0.015	0.008	0.009	0.013	0.020	0.014	0.196	0.017	0.018	0.007
Zn		0.001	0.002	nd	nd	0	0	0.002	0.001	0.001
Fm x100	1.52	5.5	5.0	15.4	28.1	8.8	9.7	12.8	16.6	9.2

Pyroxènes

	8376-3/74	8376-3/79	FL04-1/67	8362/84	8362/86	8362/87	8351/98
SiO ₂	53.14	53.58	53.39	53.35	53.42	53.41	53.84
TiO ₂	0.03	0	0.02	0	0	0	0.04
Al ₂ O ₃	0.22	0.25	0.08	0.19	0.17	0.20	0.12
FeO	1.46	1.42	1.18	2.15	2.17	2.12	1.84
MnO	0.19	0.28	0.71	0.20	0.24	0.29	0.30
MgO	17.74	17.58	16.35	17.37	17.28	17.24	17.67
CaO	25.87	26.01	25.74	25.14	25.28	25.12	25.39
ZnO	0	0.07	0	0.07	0.08	0	0.09
tot.	98.64	99.19					

Basé sur 6 oxygènes

Si	1.965	1.970
Ti	0.001	0
Al	0.009	0.011
Fe	0.045	0.044
Mn	0.006	0.009
Mg	0.978	0.964
Ca	1.025	1.025
Zn	0	0.002
FMx100	5.0	5.2
Wo	49.9	50.2
En	47.6	47.2
Fs	2.5	2.6

Chlorites I

	8092/21	8092/23	8092/24	8092/53	8092/54	G1A/6	8388/58	8388/62	83102/41	83102/48
SiO ₂	26.63	27.68	27.91	27.88	27.60	26.21	28.85	23.91	29.54	29.55
TiO ₂	0.02	0.12	0	0.03	0.01	0.03	0.05	0.15	0.02	0.17
Al ₂ O ₃	21.07	22.05	22.27	22.53	22.57	23.48	22.03	22.00	20.00	19.03
FeO	1.18	1.02	1.14	1.06	1.06	1.05	1.89	1.91	3.61	3.33
MnO	0.12	0.08	0	0.04	1.06	0.04	0.08	0.06	0.70	0.56
MgO	31.65	32.47	32.90	30.88	30.87	30.58	32.44	32.31	31.61	32.23
CaO	0.09	0	0	0.06	0.03	0.06	0.03	0	0.05	0.02
ZnO	nd	nd	nd	0.06	0	0.01	0.03	0.01	nd	nd
F	nd	nd	nd	0.48	0.84	0.14	0.02	0	0	0
Cl	nd	nd	nd	0.03	0.03	0.06	0.01	0.03	0	0.02
H ₂ O	11.88	12.31	12.43	11.97	11.97	11.95	12.56	12.56	12.43	12.35
tot.	92.64	95.73	96.65	95.02	95.41	93.61	97.98	97.94	97.96	97.24

Nombre d'ions basé sur 16 (O, OH, F, Cl)

Si	5.369	5.388	5.382	5.475	5.408	5.225	5.503	5.516	5.694	5.733
Ti	0	0.018	0	0	0	0	0.007	0.022	0	0.025
Al	5.008	5.060	5.063	5.216	5.214	5.519	4.952	4.946	4.544	4.350
Fe	0.199	0.166	0.184	0.174	0.174	0.180	0.301	0.304	0.582	0.540
Mg	9.510	9.420	9.456	9.038	9.014	9.088	9.223	9.188	9.081	9.319
Ca	0.019	0	0	0.013	0	0.013	0	0	0.010	0
Mn	0.020	0	0	0	0.176	0	0.012	0.010	0.114	0.091
F	0	0	0	0.298	0.335	0.088	0	0	0	0
Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FM	0.02	0.017	0.019	0.019	0.019	0.019	0.032	0.032	0.060	0.055

Chlorites I (suite)

	83102/55	8322/16	SNO2/28	SNO2/29	SNO2/34
SiO ₂	29.38	29.36	26.75	28.78	28.80
TiO ₂	0.12	0	0.02	0.07	0
Al ₂ O ₃	19.79	20.64	24.78	21.26	21.09
FeO	3.09	2.30	1.35	3.10	2.64
MnO	0.75	0.09	0.03	0.11	0.12
MgO	31.70	33.17	31.64	31.95	31.87
CaO	0.01	0.02	0.07	0	0.01
ZnO	nd	0.06	0.02	0.05	0.03
F	0	0.32	0.01	0.63	0.34
Cl	0.01	0	0.03	0	0
H ₂ O	12.36	12.56	12.47	12.46	12.39
tot.	97.20	98.52	97.16	98.41	97.28
Nombre d'ions basé sur 16, (O, OH, F, Cl)					
Si	5.695	5.603	5.138	5.534	5.572
Ti	0.018	0	0	0.009	0
Al	4.522	4.642	5.610	4.817	4.808
Fe	0.501	0.367	0.217	0.498	0.427
Mg	9.161	9.434	9.061	9.157	9.189
Ca	0	0	0.014	0	0
Mn	0.123	0.014	0.005	0.017	0.019
F	0	0.193	0	0.320	0.207
Cl	0	0	0.011	0	0
FM	0.052	0.037	0.023	0.052	0.044

Phlogopite I

	82203/28	8388/65	8376/76	8309/1	8309/2	8309/3	8309/4	8375/14	8375/15	8375/25
SiO ₂	40.19	39.24	40.59	39.14	39.29	39.00	39.60	38.86	39.01	38.73
TiO ₂	0.16	0	0	0.76	0.87	0.69	0.94	0.30	0.15	0
Al ₂ O ₃	14.07	15.57	13.96	16.07	15.15	15.80	14.99	15.45	16.13	15.92
FeO	3.86	2.66	2.53	2.77	2.94	3.18	2.88	3.19	2.89	2.69
MnO	0.03	0.02	0.02	0.06	0.06	0.06	0.05	0.04	0.07	0
MgO	25.14	25.24	26.13	24.75	25.08	24.66	24.98	24.81	24.54	24.32
CaO	0	0	0	0.03	0	0	0.02	0	0.07	0
ZnO	0.03	0.04	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Na ₂ O	0.19	0.27	0.28	0.45	0.46	0.44	0.42	0.24	0.21	0.34
K ₂ O	10.53	10.57	10.44	10.07	10.05	10.10	10.18	10.30	10.54	10.73
F	2.60	2.58	2.40	0.90	1.70	1.46	1.55	1.84	1.46	1.28
Cl	0.10	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06
H ₂ O	2.91	2.93	3.04	3.75	3.36	3.47	3.44	3.25	3.45	3.50
Si	5.774	5.646	5.807	5.593	5.634	5.597	5.668	5.625	5.616	5.632
Ti	0.017	0	0	0.082	0.094	0.074	0.101	0.033	0.016	0
Al	2.383	2.641	2.355	2.707	2.561	2.673	2.529	2.637	2.738	2.729
Fe	0.464	0.320	0.303	0.331	0.352	0.382	0.345	0.386	0.348	0.327
Mg	5.383	5.412	5.571	5.271	5.360	5.274	5.329	5.352	5.265	5.271
Ca	0	0	0	0	0	0	0	0	0.011	0
Mn	0.004	0	0	0	0.007	0	0	0	0.008	0
K	1.930	1.940	1.905	1.836	1.839	1.849	1.859	1.902	1.936	1.991
Na	0.053	0.075	0.055	0.125	0.130	0.122	0.117	0.067	0.059	0.096
F	1.181	1.174	1.086	0.407	0.771	0.663	0.702	0.842	0.665	0.589
Cl	0.024	0.007	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012	0.015	0.017	0.015
OH	2.794	2.819	2.902	3.581	3.217	3.325	3.286	3.143	3.318	3.397
F/F+OH	29.5	29.4	27.1	10.2	19.2	16.5	17.5	21.0	16.6	14.7

Phlogopite (suite)

Phlogopite (suite)

	8375/26	8391/31	8391/32	8377/2	8377/5	8384/10	82350/38	8342/61	8373/81	8364/59
SiO ₂	39.12	40.20	38.46	39.91	40.43	39.39	42.47	38.28	39.91	37.73
TiO ₂	0.16	0.02	0.27	0.45	0.46	0.18	0	0.57	0.27	0.03
Al ₂ O ₃	16.19	14.23	15.85	13.40	13.31	14.79	11.30	15.68	13.27	18.17
FeO	2.73	5.17	5.94	5.76	5.56	5.04	2.61	2.00	2.39	4.01
MnO	0.02	0.05	0.11	0.03	0.08	0.05	0.05	0	0.09	0.01
MgO	24.71	23.77	21.97	23.57	23.65	23.91	26.68	26.59	26.36	22.95
CaO	0	0.10	0	0.07	0.01	0	0.20	0.14	0.08	0
ZnO	nd	nd	nd	0.08	0.03	0.11	0.08	0.04	0	nd
Na ₂ O	0.28	0.27	0.37	0.23	0.29	0.29	0.14	0.36	0.17	0.40
K ₂ O	10.99	10.25	10.38	10.24	10.10	10.15	9.07	9.12	9.57	10.60
F	2.56	2.12	2.10	2.11	2.87	1.93	2.72	1.11	2.20	1.08
Cl	0.07	0.16	0.13	0.17	0.16	0.22	0.06	0.04	0.07	0.06
H ₂ O	2.95	3.10	3.06	3.07	2.73	3.17	2.87	3.62	3.06	4.15
Si	5.607	5.807	5.636	5.813	5.860	5.704	6.103	5.512	5.799	5.448
Ti	0.017	0.002	0.030	0.049	0.050	0.020	0	0.062	0.030	0.003
Al	2.736	2.423	2.738	2.301	2.274	2.525	1.914	2.662	2.273	3.093
Fe	0.327	0.625	0.728	0.702	0.674	0.610	0.314	0.241	0.290	0.485
Mg	5.278	5.117	4.798	5.116	5.109	5.160	5.713	5.706	5.708	4.939
Ca	0	0.015	0	0.011	0	0	0.031	0.022	0.012	0
Mn	0	0.006	0.0136	0.004	0.009	0.006	0.006	0	0.011	0.001
K	2.009	1.886	1.940	1.903	1.868	1.875	1.663	1.675	1.774	1.952
Na	0.077	0.076	0.105	0.065	0.082	0.081	0.039	0.101	0.048	0.112
F	1.160	0.969	0.973	0.972	1.316	0.884	1.236	0.505	1.010	0.491
Cl	0.017	0.039	0.032	0.042	0.039	0.054	0.015	0.010	0.017	0.014
OH	2.823	2.992	2.995	2.986	2.645	3.06	2.749	3.485	2.972	3.494
F/F+OH	29.0	24.2	24.3	24.3	32.9	22.1	30.9	12.6	25.3	
FM	0.059	0.11	0.134	0.121	0.118	0.107	0.053	0.040	0.050	0.090

Irémelite

Irémelite (suite)

	8377/3	8377/4	8384/8	8384/9	8384/13	82350/41	82350/42	82350/43	8351/91	8351/92
SiO ₂	42.48	41.96	42.42	42.51	43.24	55.00	54.42	53.38	52.29	53.58
TiO ₂	0.51	0.53	0.10	0.14	0.06	0.13	0	0	0.13	0.13
Al ₂ O ₃	13.91	14.44	14.58	14.34	14.14	1.87	2.01	3.16	3.97	2.97
FeO	9.61	10.25	6.23	6.30	6.61	2.50	2.47	2.58	5.04	4.57
MnO	0.20	0.24	0.13	0.14	0.15	0.17	0.08	0.15	0.20	0.18
MgO	14.33	14.00	16.12	16.22	15.98	22.63	22.80	22.35	20.33	20.77
CaO	13.14	12.98	13.47	13.26	13.60	13.26	13.16	13.35	13.27	13.38
ZnO	0.08	0	0	0.05	0.06	0.12	0	0	0	0
Na ₂ O	0.97	0.96	1.43	1.40	1.15	0.47	0.50	0.66	0.39	0.32
K ₂ O	1.53	1.69	1.42	1.41	1.03	0.22	0.17	0.29	0.27	0.24
F	0.96	0.94	0.82	0.97	1.20	1.06	1.18	0.85	0.90	0.57
Cl	0.27	0.32	0.25	0.22	0.23	0	0.02	0.02	0.04	0
H ₂ O	2.03	2.03	2.04	2.04	2.05	2.14	2.13	2.12		

Nombre d'ions sur une base de 24 (O, OH, F, Cl)

Nombre d'ions sur une base de 24 (O, OH, F, Cl)

Si	6.265	6.194	6.221	6.241	6.317	7.697	7.667	7.528	7.458	7.589
Ti	0.056	0.059	0.010	0.016	0	0.013	0	0	0.014	0.014
Al	2.418	2.512	2.520	2.481	2.435	0.308	0.334	0.525	0.668	0.496
Fe	1.186	1.265	0.764	0.774	0.807	0.293	0.291	0.304	0.601	0.542
Mg	3.150	3.079	3.524	3.549	3.480	4.720	4.789	4.698	4.321	4.384
Ca	2.077	2.053	2.116	2.085	2.129	1.988	1.987	2.017	2.027	2.031
Mn	0.025	0.031	0.016	0.017	0.018	0.021	0.010	0.019	0.024	0.022
K	0.288	0.319	0.265	0.265	0.192	0.040	0.031	0.052	0.050	0.043
Na	0.277	0.274	0.407	0.399	0.325	0.126	0.136	0.179	0.108	0.088
F	0.446	0.437	0.383	0.452	0.553	0.470	0.526	0.378	0.408	0.257
Cl	0.068	0.081	0.063	0.054	0.057	0	0	0	0.009	0
OH	1.46	1.42	1.64	1.64	1.64	1.88	1.88	1.88	1.76	1.78
F/F+OH	0.38	0.38	0.32	0.36	0.39	0.33	0.36	0.26	0.32	0.22

Trémelite (suite)

	8351/93	8351/95	8351/96	8386/68	8386/71
SiO ₂	56.66	51.87	50.46	56.43	56.61
TiO ₂	0	0.18	0.23	0.04	0.11
Al ₂ O ₃	0.27	4.51	5.80	0.39	0.09
FeO	3.51	5.42	5.64	2.29	2.19
MnO	0.17	0.22	0.18	0.13	0.15
MgO	22.34	20.08	19.55	23.06	23.52
CaO	13.49	13.31	13.22	13.41	13.50
ZnO	0.09	0	0	0.03	0.07
Na ₂ O	0	0.47	0.53	0.13	0.02
K ₂ O	0.08	0.35	0.49	0.12	0.09
F	0.58	0.90	0.69	0.27	0.73
Cl	0.04	0.05	0.05	0.02	0
H ₂ O				2.01	1.97

Nombre d'ions sur une base de 24 (O, OH, F, Cl)

Si	7.908	7.383	7.230	7.885	7.328
Ti	0	0.019	0.027	0.004	0.011
Al	0.045	0.757	0.979	0.064	0.014
Fe	0.409	0.645	0.676	0.268	0.237
Mg	4.648	4.259	4.176	4.802	4.537
Ca	2.017	2.030	2.029	2.008	1.873
Mn	0.020	0.027	0.022	0.003	1.645
K	0.014	0.063	0.090	0.035	0.015
Na	0	0.131	0.148	0.031	0.005
F	0.254	0.406	0.311	0.119	0.299
Cl	0.008	0.011	0.013	0.005	0
OH	1.84	1.74	1.72	1.876	1.701
F/F+OH	0.22	0.35	0.26	0.06	0.15

Trémelite (suite et fin)

	8391/33	8085/1	8085/2	8085/3	8085/4
SiO ₂	43.04	55.44	55.84	56.08	55.55
TiO ₂	0.18	0.03	0.03	0.04	0.09
Al ₂ O ₃	14.04	1.49	1.20	1.14	1.14
FeO	8.54	1.23	1.25	1.15	0.79
MnO	0.22	0.12	0.17	0.18	0.09
MgO	14.71	23.54	23.82	23.70	24.01
CaO	13.05	13.15	13.25	13.23	13.23
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
Na ₂ O	1.11	0.78	0.35	0.66	0.59
K ₂ O	1.11	0.04	0.03	0.03	0.06
F	0.90	nd	nd	nd	nd
Cl	0.24	nd	nd	nd	nd
H ₂ O	1.55	2.14			

Nombre d'ions sur une base de 24 (O, OH, F, Cl)

Si	6.338	7.754			
Ti	0.020	0.003			
Al	2.437	0.235			
Fe	1.052	0.144			
Mg	3.228	4.906			
Ca	2.059	1.971			
Mn	0.027	0.014			
K	0.209	0.007			
Na	0.317	0.190			
F	0.419	0			
Cl	0.059	0			
OH	1.521	2			
F/F+OH	0.20	0			

Periclas

	7968a/10 7968a/15	8061/6	8061/9
SiO ₂	0	0.09	0
TiO ₂	0.06	0.04	0.18
Al ₂ O ₃	0	0	0
FeO	3.76	6.48	7.65
MgO	96.15	89.54	91.25
MnO	0.34	0.48	0.31
CaO	0	0.09	0
K ₂ O	0	0.06	0
Na ₂ O	0	0.15	0
tot.	100.31	96.93	99.39
MgO	97.96	95.81	95.34
FeO	2.14	3.89	4.47
MnO	0.19	0.29	0.19

Apatite

	8061/54
SiO ₂	9.04
TiO ₂	0.02
Al ₂ O ₃	0.04
FeO	0
MgO	0
MnO	0
CaO	55.63
K ₂ O	0.02
Na ₂ O	0
F	3.91
Cl	0.74

Xanthophyllite

	83102/46	83102/47	83102/49
SiO ₂	19.96	17.48	17.32
TiO ₂	0.33	0.26	0.12
Al ₂ O ₃	40.91	41.87	41.15
FeO	2.81	3.15	2.75
MnO	0.23	0.24	0.24
MgO	19.87	19.69	19.80
CaO	13.35	13.30	13.26
Na ₂ O	0.06	0.06	0.09
K ₂ O	0	0	0.01
F	0.04	0	0
Cl	0	0	0
H ₂ O	6.65	4.23	4.24
tot.	102.21	100.28	98.98

Si	1.239	1.272	1.234
Ti	0.007	0.018	0.014
Al ^{IV}	2.754	2.710	2.752
Al ^{IV}	0.714	0.706	0.730
Mg	2.110	2.099	2.071
Fe	0.165	0.168	0.180
Mn	0.015	0.014	0.014
Ca	1.016	1.013	1.006
F	0	0.009	0
OH	2	2	2

Geikielite - Pyrophanite (suite)

Geikielite - Pyrophanite

	8095/12	8095/15	8095/23	8095/24	8095/32	8095/2	8095/14	8095/17	8095/18	8095/20	8095/22	8095/28	8095/34
SiO ₂	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.13	0.00
TiO ₂	57.30	60.31	60.57	53.06	58.01	51.79	52.19	52.66	54.90	57.75	53.64	51.64	53.10
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.01	0.00	0.08	0.00	0.04	0.04	0.18	0.07	0.00	0.04	0.04	0.08	0.05
Fe ₂ O ₃													
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00	0.01	0.00	0.08	0.03	0.04	0.00	0.00	0.01
FeO *	8.80	7.79	7.26	7.13	6.58	9.12	4.97	4.92	7.92	8.06	4.45	4.09	3.82
MgO	11.36	19.73	21.19	3.91	12.90	3.49	3.31	1.97	6.86	11.91	1.74	2.35	1.63
MnO	22.87	12.73	11.35	34.88	21.29	32.72	35.94	39.36	29.42	22.76	39.42	40.51	40.92
ZnO	0.01	0.07	0.06	0.00	0.04	0.05	0.00	0.00	0.00	0.10	0.10	0.02	0.06
CaO	0.29	0.02	0.08	0.02	0.05	1.41	2.49	0.59	0.87	0.48	1.96	0.58	0.53
tot.	100.72	100.67	100.54	99.06	100.91	98.73	99.08	99.65	100.00	101.14	101.35	99.28	100.12
Mg	0.3886	0.6388	0.6793	0.1435	0.4366	0.1284	0.1209	0.0728	0.2435	0.4047	0.0631	0.0830	0.0601
Mn	0.4446	0.2343	0.2068	0.7274	0.4096	0.6843	0.7459	0.8269	0.5934	0.4396	0.8130	0.8498	0.8581
Ca	0.0071	0	0.0018	0	0	0.0373	0.0654	0.0144	0.0222	0.0117	0.0511	0.0154	0.0141
Fe ²⁺	0.1596	0.1269	0.1118	0.1292	0.538	0.1500	0.0670	0.0856	0.1409	0.1440	0.0728	0.0513	0.0677
Ti	0.9891	0.9854	0.9798	0.9824	0.9908	0.9617	0.9617	0.9822	0.9832	0.9903	0.9822	0.9618	0.9886
Al	0	0	0.002	0	0	0	0.0052	0.002	0	0	0	0.0023	0
Si	0.0016	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0032	0
Fe ³⁺	0.0124	0.0195	0.0251	0.0235	0.0122	0.0511	0.0465	0.0219	0.0224	0.0130	0.0238	0.0445	0.0152
GEI	39.14	63.88	68.08	14.35	43.66	13.34	12.94	7.39	24.90	40.95	6.65	8.44	6.10
PYR	44.78	23.43	20.7	92.74	40.96	71.08	79.88	83.92	60.69	44.48	85.68	86.35	87.03
ILM	16.08	12.69	11.2	12.92	15.38	15.58	7.17	8.69	14.41	14.57	7.67	5.22	6.87

* Fe^T = FeO

Geikielite - Pyrophanite (suite)

Geikielite - Pyrophanite (fin)

	8093/17	8093/16	8095/a1	8095/c1	8095/c3	8095/b8	8095/b9	8388-3/56	83102-3/51	83102-3/64	83102-3/51	83102-3/64	8312-3/64	8312-3/65
SiO ₂	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.01	0.01	0.01	0.04	0
TiO ₂	59.60	59.99	61.47	60.75	54.26	53.66	57.78	58.62	57.98	54.46	54.83	56.22	55.24	55.24
V	nd	nd	0	0	0	0	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Al ₂ O ₃	0.13	0	0.28	0	0	0	0	0.02	0.05	0.01	0.01	0	0	0.01
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr ₂ O ₃	5.21	5.38	7.38	8.09	6.94	7.30	7.65	22.64	22.90	14.45	13.21	29.39	28.26	28.26
FeO *	26.57	25.23	20.43	19.24	3.60	5.10	17.65	15.66	15.65	3.31	2.98	8.66	8.82	8.82
MgO	5.98	5.17	11.88	12.61	35.66	32.05	15.01	3.22	3.33	28.36	30.01	6.07	5.94	5.94
MnO	nd	nd	nd	nd	0	0	0	0.05	0.01	nd	nd	0.05	0	0
ZnO	0.11	0.12	nd	nd	nd	nd	nd	0	0.17	0.13	0.03	0.05	0.23	0.23
CaO	97.60	96.59	101.44	100.69	100.46	98.11	98.09	100.21	100.12	100.73	101.08	100.48	98.53	98.53
tot.														
Mg	0.8417	0.8157	0.6535	0.6246	0.1306	0.1872	0.5920							
Mn	0.1077	0.1079	0.2160	0.2327	0.7351	0.6686	0.2861							
Ca	0.0025	0	0	0	0	0	0							
Fe ²	0.0476	0.0764	0.1294	0.1427	0.1343	0.1442	0.1219							
Ti	0.9528	0.9788	0.9922	0.9953	0.9931	0.9939	0.9779							
Al	0.0033	0	0.0071	0	0	0	0							
Si	0	0	0	0	0	0	0							
Fe ³	0.0601	0.0283	0.0041	0.0063	0.0092	0.0082	0.0294							
GEI	84.43	81.57	65.42	62.46	13.06	18.72	59.20							
PYR	10.8	10.79	21.62	23.27	73.51	66.86	28.61							
ILM	4.77	7.64	12.95	14.27	13.43	14.42	12.19							

Magnétites

	JPO 8/5	JPO 8/11	JPO 8/12	8092/28	8093/3	8093/6
SiO ₂	0.01	0	0	0.06	0	0
TiO ₂	6.74	6.53	6.89	8.36	6.71	6.74
Al ₂ O ₃	4.56	5.36	7.28	2.08	2.75	3.44
Cr ₂ O ₃	0.08	0.08	0	0	0	0.08
Fe ₂ O ₃ *	59.75	57.93	56.47	51.20	56.93	54.33
FeO *	6.66	7.95	5.55	21.28	20.13	26.50
MgO	15.25	14.29	16.43	4.27	7.62	3.74
MnO	8.29	8.12	8.00	10.50	5.83	5.78
CaO	0.03	0	0.07	0	0.09	0
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tot.	101.36	100.26	100.69	97.75	100.06	100.61

Nombre d'ions sur une base de 24 cations

Ti	1.340	1.314	1.349	1.879	1.437	1.471
Al	1.421	1.691	2.235	0.733	0.923	1.177
Cr	0.017	0.017	0	0	0	0.018
Fe ³	11.88	11.66	11.07	11.51	12.20	11.86
Fe ²	1.472	1.779	1.309	5.318	4.795	6.431
Mg	6.008	5.697	6.376	1.901	3.235	1.617
Mn	1.856	1.840	1.765	2.658	1.407	1.421
Σ CAT II	15.884	16.076	15.648	17.954	17.116	17.437
Σ CAT III	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
R 1	19.68	23.79	15.93	73.67	59.71	79.91
R 2	89.2	87.23	83.20	94.02	92.96	90.85
R 3	48.2	43.49	37.65	71.94	60.88	55.17

Magnétites

	7901/20	7968a/12	7968a/13	7968a/14	7968a/16
SiO ₂	0	0	0	0.03	0
TiO ₂	0.04	0.04	0.08	0.07	0.04
Al ₂ O ₃	0.07	1.78	1.65	1.63	1.29
Cr ₂ O ₃	0	0	0.05	0	0
Fe ₂ O ₃ *	68.36	72.90	71.67	72.77	73.82
FeO *	30.40	9.48	10.01	9.92	9.69
MgO	0.17	11.19	10.66	10.72	11.38
MnO	0.18	4.47	4.34	4.50	4.10
CaO	0	0.07	0.04	0.06	0.01
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd
tot	99.22	99.93	98.50	99.67	100.32

Nombre d'ions sur une base de 24 cations

Ti	0.0093	0.0085	0.017	0.015	0.0084
Al	0.026	0.589	0.556	0.547	0.426
Cr	0	0	0.011	0	0
Fe ³	15.95	15.421	15.43	15.45	15.57
Fe ²	7.885	2.228	2.394	2.360	2.271
Mg	0.079	4.687	4.543	4.545	4.753
Mn	0.047	1.064	1.051	1.084	0.973
Σ CAT II	18.636	16.891	17.186	17.093	16.850
Σ CAT III	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
R 1	99.01	32.22	34.31	34.18	32.33
R 2	99.84	96.32	96.45	96.58	97.34
R 3	26.71	1.41	2.94	2.67	1.94

Magnétite

Magnétite

	8092/3	8092/4	8092/6	8092/7	8092/9	8092/10	8092/30	8092/37	7968/30	SP08/32	81100/18	81100/23
SiO ₂	0	0	0	0	0.05	0.01	0.11	0	0	0	0	0
TiO ₂	15.85	11.17	8.14	8.67	8.10	8.01	12.30	7.38	0.08	6.89	0.08	0.28
V ₂ O ₃	0.07	0.09	0.24	0.28	0.07	0.17	0.19	0.24	nd	nd	nd	nd
Al ₂ O ₃	3.26	2.57	2.52	2.58	2.50	2.42	1.35	2.40	1.49	4.69	2.78	1.41
Cr ₂ O ₃	0.18	0.08	0.09	0	0.17	0.02	0.09	0.01	nd	nd	nd	nd
Fe ₂ O ₃	40.57	52.40	57.79	58.10	56.80	56.24	46.60	54.38	74.84	60.10	70.41	71.33
FeO	15.06	11.57	13.08	5.65	15.18	19.32	22.80	22.78	9.05	7.48	17.14	18.84
MgO	10.26	12.70	11.06	15.53	9.60	7.05	4.70	3.49	11.95	14.90	7.24	6.51
MnO	15.60	11.17	9.55	10.08	9.54	9.41	12.73	10.30	4.25	8.61	3.51	3.03
CaO	0.04	0	0	0.01	0.03	0.01	0.03	0.03	0.05	0.08	0.42	0.07
ZnO	0.06	0	0.05	0	0.18	0	0.11	0	0.14	0	0.22	0.09
tot.	100.94	101.76	102.51	100.90	102.22	102.67	101.03	101.00	101.65	102.75	101.80	101.56

Nombre d'ions sur une base de 32 (0)

Nombre d'ions sur une base de 32 (0)

Ti	3.263	2.263	1.661	1.737	1.675	1.679	2.664	1.613	0.017	1.263	0.017	0.060
V	0.013	0.016	0.042	0.049	0.013	0.032	0.036	0.045	nd	nd	nd	nd
Al	1.051	0.816	0.806	0.809	0.809	0.14	0.458	0.822	0.484	1.346	0.929	0.477
Cr	0.038	0.017	0.018	0	0.036	0.796	0.020	0.001	nd	nd	nd	nd
Fe ³	8.356	10.620	11.975	11.653	11.751	11.796	10.099	11.888	15.475	11.006	14.973	15.392
Fe	3.447	2.606	2.967	1.261	3.492	4.505	5.492	5.536	2.086	1.522	4.050	4.518
Mg	4.186	5.098	4.471	6.170	3.936	2.929	2.019	1.512	4.906	3.049	3.049	2.781
Mn	3.616	2.548	2.195	2.274	2.221	2.222	3.106	2.534	0.992	2.080	0.840	0.736
Zn	0.013	0	0.009	0	0.037	0	0.024	0	0.028	0	0.046	0.019
Fe ² /Fe ³ +Mg	23.994	23.985	23.965	23.957	23.992	23.969	23.960	23.962	24.004	24.561	24.032	24.005
Fe ³ /Fe ² +Ti+Al	45.2	33.8	39.8	17	47	61	73	78.5	29.8	22.0	57	62
Ti/Ti+Al	76	74	67	68	67	68	76	83	96.9	81	94	97
							85	66	3.4	48	2	11

Magnétite

8347-3/24 8129-3/51 8129-3/55

SiO ₂	0	0	0
TiO ₂	0	0.09	0.09
Al ₂ O ₃	0.11	0.08	0.03
Fe ₂ O ₃	69.84	69.53	69.02
FeO	27.47	28.84	30.23
MnO	1.06	0.21	0.16
MgO	1.65	1.37	0.47
CaO	0.02	0.14	0.53
ZnO	0.04	0.12	0.09
tot.	100.19	100.39	100.62

Nombre d'ions basé sur 32 (0)

Si	0	0.021	0.020
Ti	0.038	0.029	0.011
Al	15.947	15.889	15.850
Fe ³	6.973	7.326	7.717
Fe ²	0.273	0.053	0.040
Mn	0.746	0.622	0.213
Mg	0.006	0.045	0.173
Ca	0.009	0.026	0.021
Zn	23.992	24.01	24.05
Fe ² /Fe ² +Mg	90	92	97.3
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	99.9	99.7	99.8
Ti/Ti+Al	0	42	65

Magnétite

8093-3/44 8093-3/5183102-3/4483102-3/4583102-3/56

SiO ₂	0.05	0.05	0.12	0.08	0.41
TiO ₂	12.31	14.87	10.19	10.09	7.12
Al ₂ O ₃	1.95	2.20	1.71	1.62	2.02
Fe ₂ O ₃	47.70	46.35	49.98	50.12	53.91
FeO	17.90	14.28	24.81	25.03	27.05
MnO	12.03	12.42	12.99	12.32	8.72
MgO	8.36	12.50	2.27	2.43	1.46
CaO	0.08	0.03	0.16	0.08	0.42
ZnO	0	0.09	nd	nd	nd
tot.	100.39	102.79	102.23	101.77	101.10

Nombre d'ions basé sur 32 (0)

Si	0.035	0.024	0.120		
Ti	2.607	2.985	2.223	2.211	1.578
Al	0.647	0.693	0.586	0.556	0.701
Fe ³	10.106	9.310	10.908	10.984	11.955
Fe ²	4.215	3.189	6.020	6.096	6.667
Mn	2.870	2.808	3.190	3.038	2.176
Mg	3.506	4.975	0.982	1.057	0.639
Ca	0.024	0.008	0.048	0.026	0.132
Zn	0	0.019	nd	nd	nd
Fe ² /Fe ² +Mg	24.01	24.011	23.957	23.971	23.97
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	55	39	86	85	91
Ti/Ti+Al	75.6	71.7	80	79.9	84
	80.1	81.2	78	80	69

Spinnelle

	61A/7	61A/9	81100/16	81100/20	81100/10
SiO ₂	0	0	0.03	0	0.02
TiO ₂	0.03	0.04	0.03	0.05	0.05
Al ₂ O ₃	69.52	70.15	64.18	66.35	69.43
Fe ₂ O ₃ *	0.04	6.39	7.51	4.45	0.06
FeO *	6.07	22.39	3.13	3.36	6.33
MgO	22.41	0.24	24.37	25.17	22.40
MnO	0.28	0.03	0.44	0.46	0.34
CaO	0.05	0.03	0.28	0.32	0.02
ZnO	3.15	3.18	0.88	0.20	2.79
tot.	101.55	102.42	101.35	100.36	101.44

Nombre d'ions sur base de 32 oxygènes

Ti	0.004	0.006	0.004	0.007	0.007
Al	15.98	16.04	14.85	15.30	15.97
Fe ³⁺	0.006		1.109	0.655	0.009
Fe ²⁺	0.990	1.037	0.513	0.550	1.032
Mg	6.511	6.473	7.275	7.335	6.515
Mn	0.046	0.039	0.073	0.076	0.056
Ca	0.010	0.006	0.059	0.067	0.004
Zn	0.453	0.455	0.128	0.029	0.402

Fe ² /Fe ² +Mg	13.2	6	7	14
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	0	7	4	0
Ti/Ti+Al	0	0	0	0
	24.00	24.00	24.01	24.02

Spinnelle

	SP08B/33	SP08B/35	SP08B/39	SP08B/40	SP08B/41
SiO ₂	0	0	0	0.04	0
TiO ₂	0.24	0.15	0.35	0.17	0.18
Al ₂ O ₃	64.92	66.53	63.47	65.62	64.57
Fe ₂ O ₃ *	6.36	5.19	7.05	7.05	8.12
FeO *	3.11	3.00	2.28	2.28	1.94
MgO	25.29	25.66	25.58	26.20	26.20
MnO	0.86	0.76	0.82	0.75	0.85
CaO	0.20	0.19	0.25	0.37	0.43
ZnO	0.16	0.05	0	0	0.03
tot.	101.14	101.53	99.81	102.48	102.29

Nombre d'ions sur base de 32 oxygènes

Ti	0.035	0.022	0.027	0.025	0.026
Al	14.96	15.18	14.89	14.89	14.72
Fe ³⁺	0.935	0.756	1.021	10.2	1.182
Fe ²⁺	0.509	0.486	0.367	0.367	0.314
Mg	7.368	7.400	7.516	7.516	7.550
Mn	0.142	0.125	0.122	0.122	0.139
Ca	0.041	0.039	0.076	0.076	0.089
Zn	0.023	0.007	0	0	0

Fe ² /Fe ² +Mg	6.3	6.2	4.5	4.5	4
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	5.9	4.7	6.4	6.4	7.4
Ti/Ti+Al	0.2	0.15	0.15	0.15	0.15
	23.9	24.01	24.02	24.02	24.02

Spinnelle

8380-3/7 8380-3/10 8380-3/15 8383-3/16 8383-3/20

SiO ₂	0	0.02	0	0.06	0
TiO ₂	0.08	0	0	0	0.02
Al ₂ O ₃	67.86	68.78	67.58	66.35	67.24
Fe ₂ O ₃	0.96	0.05	0.51	1.23	0.31
FeO	13.56	14.23	13.25	14.28	14.47
MnO	0.32	0.27	0.25	0.55	0.52
MgO	18.83	18.73	18.75	17.12	17.33
CaO	0.08	0	0.04	0.14	0.03
ZnO	0.75	0.57	0.82	1.97	1.77
tot.	102.44	102.65	101.22	101.7	101.67

Sur base de 4 oxygènes

Ti	0	0	0	0	0
Al	1.981	1.999	1.992	1.975	1.994
Fe ³	0.018	0.001	0.010	0.023	0.006
Fe ²	0.281	0.293	0.277	0.302	0.304
Mn	0.007	0.006	0.005	0.012	0.011
Mg	0.695	0.689	0.699	0.644	0.650
Ca	0.002	0	0.001	0.004	0.001
Zn	0.014	0.010	0.015	0.037	0.033
Fe ² /Fe ² +Mg	2.998	2.998	2.999	3.001	2.999
Fe ³ /Fe ³ +Al+Ti	29	30	28	32	32
Ti/Ti+Al	1	0	0	1	0
	0	0	0	0	0

Spinnelle

82203-3/32 8093-3/36 8093-3/37 8093-3/38 8093-3/42

SiO ₂	0.06	0	0.04	0.29	0.03
TiO ₂	0.03	0.12	0.38	0.44	0.11
Al ₂ O ₃	67.92	67.97	67.80	67.53	68.56
Fe ₂ O ₃	0.22	2.82	3.00	3.84	2.66
FeO	13.03	6.51	5.45	5.69	7.30
MnO	0.38	0.87	1.08	1.03	0.83
MgO	18.79	23.40	23.99	24.06	22.81
CaO	0.03	0.04	0	0.02	0.05
ZnO	1.05	0	0.04	0	0.27
tot.	101.51	101.73	101.75	102.9	102.62

Ti	0.001	0.002	0.007	0.008	0.002
Al	1.994	1.946	1.935	1.912	1.953
Fe ³	0.004	0.052	0.055	0.069	0.048
Fe ²	0.272	0.132	0.110	0.114	0.148
Mn	0.008	0.018	0.022	0.021	0.017
Mg	0.698	0.847	0.866	0.862	0.821
Ca	0.001	0.001	0	0.001	0.001
Zn	0.019	0	0.001	0	0.005
Fe ² /Fe ² +Mg	2.997	2.998	2.996	2.987	2.995
Fe ³ /Fe ³ +Al+Ti	28	13.5	12	12	15
Ti/Ti+Al	0	2	2	3	2
	0	0	0	0	0

Spinnelle (suite)

8093-3/43 8388-3/52 8388-3/57 8388-3/61 8309-3/7

SiO ₂	0.01	0	0.05	0	0	0
TiO ₂	0.39	0.01	0	0	0	0
Al ₂ O ₃	65.39	70.95	70.90	71.12	67.42	67.42
Fe ₂ O ₃	5.79	0	0	0	0.68	0.68
FeO	4.74	5.17	4.59	5.63	13.02	13.02
MnO	1.88	0.22	0.08	0.29	0.28	0.28
MgO	23.56	23.99	24.54	24.18	19.32	19.32
CaO	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03
ZnO	0.05	0.16	0.02	0.14	nd	nd
tot.	101.83	100.52	100.19	101.38	100.75	100.75

Ti	0.007	0	0	0	0	0
Al	1.885	2.016	2.014	2.009	1.987	1.987
Fe ³	0.107	0	0	0	0.013	0.013
Fe ²	0.097	0.104	0.093	0.113	0.272	0.272
Mn	0.039	0.005	0.002	0.006	0.006	0.006
Mg	0.859	0.862	0.881	0.864	0.720	0.720
Ca	0.001	0.001	0	0	0.001	0.001
Zn	0.001	0.003	0	0.002	nd	nd

Fe ² /Fe ² +Mg	10	11	9.5	11.6	27.4	27.4
Fe ³ /Fe ³ +Al+Ti	5	0	0	0	0.6	0.6
Ti/Ti+Al	0	0	0	0	0	0

Spinnelle (suite)

8309-3/10 8375/24 8321-3/37 8321-3/38 8367/3

SiO ₂	0.01	0.02	0.02	0	0.02	0.02
TiO ₂	0	0	0	0.01	0	0.00
Al ₂ O ₃	67.84	68.34	69.38	69.36	69.36	64.07
Fe ₂ O ₃	0.48	0	0.09	0	0	0
FeO	13.52	11.04	7.19	6.83	6.83	13.98
MnO	0.22	0.29	0.31	0.28	0.28	0.28
MgO	19.20	19.96	23.16	23.13	23.13	12.48
CaO	0	0.05	0	0	0	0.01
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	9.63
tot.	101.27	99.70	100.15	99.63	99.63	100.45

Ti	0	0	0	0	0	0
Al	1.991	2.011	1.999	2.005	2.005	1.999
Fe ³	0.009	0	0.002	0	0	0
Fe ²	0.282	0.231	0.147	0.140	0.140	0.309
Mn	0.005	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
Mg	0.713	0.743	0.844	0.846	0.846	0.492
Ca	0	0.001	0	0	0	0
Zn	nd	nd	nd	nd	nd	0.188

Fe ² /Fe ² +Mg	3.000	2.992	2.998	2.997	2.997	38.6
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	28.3	23.7	14.8	14.2	14.2	0
Ti/Ti+Al	0	0	0	0	0	0

Spinnelle

	8364/62	8364/63	8364/64	8322-3/17	SN02-3/25
SiO ₂	0.10	0	0.02	0	0.01
TiO ₂	0.05	0.05	0.00	0.04	0.0
Al ₂ O ₃	64.68	61.70	61.40	69.53	69.09
Fe ₂ O ₃	0	0	0	0	0
FeO	12.67	14.30	14.18	4.67	8.21
MnO	0.24	0.28	0.22	0.22	0.34
MgO	13.53	11.24	11.36	22.61	21.89
CaO	0	0	0.01	0	0.02
ZnO	9.08	nd	nd	4.24	0.80
tot.	100.35	87.57	87.23	101.31	100.36

Ti	0.001
Al	1.999
Fe ₃	0
Fe ₂	0.278
Mn	0.005
Mg	0.529
Ca	0
Zn	0.176

Fe ² /Fe ² +Mg	0.344
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	0
Ti/Ti+Al	0

2.997	10.4	17.4
0	0	0
0	0	0

2.997

Spinnelle

	SN02-33	8312-3/60	8107-3/71	8373-3/76	8373-3/79	8373-3/82
SiO ₂	0	0	0.01	0.01	0.03	0.04
TiO ₂	0	0.04	0	0.01	0	0.08
Al ₂ O ₃	69.57	69.39	68.31	67.12	67.23	66.99
Fe ₂ O ₃	0	0.08	1.18	0.96	0.55	0.28
FeO	7.55	7.67	8.44	13.21	13.04	12.68
MnO	0.34	0.24	0.31	0.31	0.35	0.28
MgO	22.41	22.65	22.15	18.11	17.92	17.95
CaO	0.02	0.02	0.03	0	0.04	0.02
ZnO	0.34	0.29	0.40	1.97	2.29	2.54
tot.	100.24	100.29	100.85	101.69	101.47	100.85

Ti	0	0	0	0	0	0
Al	2.008	2.001	1.978	1.982	1.990	1.992
Fe ₃	0	0.002	0.022	0.018	0.010	0.005
Fe ₂	0.155	0.157	0.173	0.277	0.274	0.268
Mn	0.007	0.005	0.006	0.007	0.007	0.006
Mg	0.818	0.826	0.811	0.676	0.671	0.675
Ca	0.001	0	0.001	0	0.001	0.001
Zn	0.006	0.005	0.007	0.036	0.042	0.047

Fe ² /Fe ² +Mg	2.996	2.996	2.996	2.996	2.995	2.994
Fe ³ /Fe ³ +Ti+Al	16.0	16.0	17.6	29.0	28.9	28.4
Ti/Ti+Al	0	0	0	0.8	0.6	0.2
	0	0	0	0	0	0

Spinelles

Spinelles

8093/8 8093/11 8093/12 8061/5

	8093/8	8093/11	8093/12	8061/5
SiO ₂	0	0	0.96	0
TiO ₂	0.15	0.14	0.24	0.04
Al ₂ O ₃	67.61	63.22	65.50	65.04
Cr ₂ O ₃	0.05	0	0	0.12
Fe ₂ O ₃	5.26	9.45	5.31	7.76
FeO	1.86	1.87	1.83	1.77
MgO	26.78	25.96	26.21	26.33
MnO	0.45	0.65	0.66	0.43
CaO	0.04	0.01	0.01	0.21
ZnO	nd	nd	nd	nd
tot.	102.20	101.30	100.72	101.7

Nombre d'ions sur une base de 24 cations

	8093/8	8093/11	8093/12	8061/5
Ti	0.021	0.021	0.035	0.006
Al	15.221	14.596	15.123	14.874
Cr	0.0075	0	0	0.018
Fe ³	0.756	1.393	0.783	1.133
Fe ²	2.297	0.306	0.299	0.287
Mg	7.624	7.576	7.650	7.612
Mn	0.073	0.108	0.109	0.071
Ca				
Zn				

Σ CAT II	11.475	11.768	11.768	11.656
Σ CAT III	24.000	24.000	24.000	24.000
Fe ² /Fe ² +Mg	3.75	3.88	3.76	3.6
Fe ³ /Fe ³ +Al+Ti	4.73	8.71	4.92	7.07
Ti/Ti+Al	0.14	0.14	0.23	0.04

SPO8B/3 SPO8B/4 SPO8B/10 8092/20 8092/26 8092/27

	SPO8B/3	SPO8B/4	SPO8B/10	8092/20	8092/26	8092/27
SiO ₂	0.49	1.38	0.77	0.12	0	0
TiO ₂	0.37	0.41	0.54	0.11	0.07	0.05
Al ₂ O ₃	65.61	65.15	64.59	67.78	66.95	68.58
Cr ₂ O ₃	0.12	0	0.16	0.06	0.05	0
Fe ₂ O ₃	7.00	7.72	7.26	2.04	2.74	1.78
FeO	0.83	0	2.44	6.42	6.20	5.66
MgO	27.07	28.37	25.87	23.36	23.38	24.13
MnO	0.72	0.62	0.91	0.57	0.62	0.52
CaO	0.03	0.07	0.05	0.01	0	0
ZnO	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tot.	102.24	103.72	102.59	100.47	100.01	100.72

Nombre d'ions sur une base de 24 cations

	SPO8B/3	SPO8B/4	SPO8B/10	8092/20	8092/26	8092/27
Ti	0.054	0.059	0.0789	0.0162	0.010	0.007
Al	14.894	14.66	14.797	15.689	15.57	15.729
Cr	0.0183	0	0.0246	0.0093	0.0078	0
Fe ³	1.014	1.109	1.062	0.301	0.407	0.261
Fe ²	0.134	0	0.397	1.054	1.023	0.92
Mg	7.768	8.071	7.492	6.835	6.875	6.996
Mn	0.117	0.100	0.149	0.095	0.104	0.086
Ca						
Zn						

Σ CAT II	11.571	11.471	11.677	11.798	11.856	11.690
Σ CAT III	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000	24.000
Fe ² /Fe ² +Mg	1.70	0	5.03	13.36	12.95	11.63
Fe ³ /Fe ³ +Al+Ti	6.37	7.03	6.7	1.88	2.54	1.63
Ti/Ti+Al	0.36	0.40	0.53	0.10	0.07	0.05

Brucite (suite)

	7968a/1	7968a/2	7968a/3	7968a/4	7968a/5	7968a/6	8061/8	8061/10	8061/11	8073/2	8073/8	8073/9
FeO	0.25	0.27	2.32	4.86	0.17	2.38	4.18	4.84	4.74	0.29	1.34	0.30
MgO	67.16	67.24	65.80	57.96	67.62	63.84	60.58	63.03	61.20	66.21	65.22	70.85
CaO	0.08	0.08	0	0	0	0	0.11	0	0.10	0.06	0	0
MnO	0.22	0.35	0.33	0.23	0.17	0.24	0.34	0.25	0.31	0.07	0.08	0.14
ZnO												
OH *	31.85	31.92	31.34	36.81	31.97	33.44	34.70	32.07	33.57	33.25	33.25	28.11
F												
Cl												
tot.	99.56	99.86	99.79	99.86	99.93	99.9	99.91	99.89	99.92	99.88	99.89	99.40
Mg	0.968	0.968	0.987	0.809	0.970	0.910	0.859	0.916	0.878	0.939	0.928	1.057
Fe	0.002	0.002	0.019	0.038	0.001	0.019	0.033	0.037	0.038	0.002	0.011	0.003
Ca	0.001	0.001					0.001	0	0.001	0.001	0	0
Mn	0.002	0.003	0.003	0.002	0.001	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001
F												
OH	2.055	2.053	2.042	2.302	2.055	2.137		2.089	2.159	2.114	2.121	1.878

	7968a/11	7968a/17	SP08B/13	8061/3	8061/4	8061/7	8079/2	8079/5	8079/6	8073/6	8073/7
FeO	2.28	2.32	0.23	0.18	0.29	3.62	0.26	0.37	0.69	0.35	0.85
MgO	68.55	73.01	69.21	67.86	65.87	58.74	72.02	77.76	68.18	68.89	70.47
CaO	0.12	0.06		0.12	0.08	0.15	0.20	0	0	0.07	0.05
MnO	0.23	0.28	0.29	0.46	0.24	0.47	0.09	0.11	0.08	0.04	0.10
ZnO										0	0.03
OH *	28.70	24.01	30.20	31.55	33.11	36.35	27.01	21.58	30.93	29.52	30.39
F										1.43	1.39
Cl										0.14	0
tot.	99.88	99.68	99.93	99.87	99.59	99.33	99.58	99.82	99.85	1.0072	1.0024
Mg	1.021	1.138	1.009	0.974	0.938	0.824	1.084	1.230	0.989	0.0029	0.0068
Fe	0.019	0.020	0.002	0.002	0.002	0.029	0.002	0.003	0.006	0	0.0005
Ca	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.002	0	0	0.0007	0.0008
Mn	0.002	0.003	0.002	0.004	0.002	0.004	0.001	0.001	0.001	0.0003	0.0008
F										0.0444	0.042
OH	1.914	1.677	1.923	2.038	2.113	2.285	1.821	1.830	2.009	1.9334	1.9370
F/F+OH										4.39	4.15

8073/8 7968A/24 7968A/25 7968A/26 7968A/27 7968A/29

FeO	0.38	0.18	0.21	2.38	2.24	0.29
MgO	66.53	64.69	71.89	66.04	66.48	67.42
CaO	0.06	0.21	0.07	0	0.05	0.04
MnO	0	0.29	0.03	0.23	0.31	0.29
ZnO	0.06	0	0	0	0.04	0.05
OH	28.68	27.21	30.44	27.08	30.09	29.30
F	1.23	1.96	1.90	3.22	0.26	1.01
Cl	0.07	0.09	0.11	0.01	0.02	0.13
Mg	1.0050	1.009	1.009	1.0037	0.98	1.0027
Fe	0.0032	0.0016	0.0017	0.0203	0.019	0.0024
Ca	0.0007	0.0024	0.0007	0	0.0005	0.0004
Mn	0.0010	0.0026	0.0024	0.0020	0.0026	0.0025
F	0.039	0.065	0.057	0.104	0.0081	0.0319
OH	1.9408	1.9026	1.9150	1.8442	1.9848	1.9522
F/F+OH	3.90	6.39	5.58	10.12	0.81	3.16

Pérovskite

	8095/1	8095/11	8095/13	8095/16	8095/19	8095/21
SiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	59.70	59.50	58.97	59.85	57.17	57.97
V	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.10	0.06	0.12	0.03	0.14	0.09
Fe ₂ O ₃						
Cr ₂ O ₃	0.06	0.00	0.03	0.04	0.00	0.06
FeO *	0.92	0.79	1.24	1.23	0.83	1.17
MgO	0.00	0.03	0.04	0.06	0.01	0.00
MnO	0.28	0.34	0.44	0.41	0.19	0.55
ZnO	0.00	0.08	0.00	0.20	0.00	0.09
CaO	41.40	41.73	41.46	41.04	41.02	40.37
tot.	102.47	102.52	102.28	102.86	99.34	100.31

FeO	0.29	0.77	0.34	0.17	0.62	0.55
MgO	69.39	68.51	72.11	68.18	66.80	70.51
CaO	0	0.04	0.20	0.03	0.10	0.02
MnO	0.26	0.13	0.16	0.45	0.31	0.29
ZnO	0	0	0	0.07	0.05	0
OH	29.49	30.57	31.04	26.72	27.34	29.34
F	1.71	0.26	1.42	2.68	2.90	2.48
Cl	0.11	0	0.10	(0.02)	0.08	0.07
Mg	1.008	0.9942	1.0046	1.012	1.015	1.012
Fe	0.0024	0.0063	0.0027	0.0015	0.0053	0.0044
Ca	0	0.0004	0.002	0	0.0011	0
Mn	0.0021	0.0011	0.002	0.004	0.0027	0.0024
F	0.053	0.008	0.042	0.089	0.093	0.076
OH	1.9208	1.9980	1.9370	1.9440	1.8398	1.8866
F/F+OH	5.21	0.80	4.15	8.68	9.13	7.41

SP08B/37 8079/57 8070/60 FE08/69 81100/21 81100/24

Ti	0.9975
Al	0.0024
Ca	0.9894
Mn	0.0107
Zn	0.0015

Pérovskite (suite et fin)

Rutile

8095/27 8095/31 8095/33 83102-3/50 83102-3/53

8312-3/63

SiO ₂	0.00	0.00	0.01	0	0	0	SiO ₂	0
TiO ₂	59.48	58.69	59.17	59.21	58.80	58.80	TiO ₂	98.47
V	0.00	0.00	0.00	nd	nd	nd	V	nd
Al ₂ O ₃	0.14	0.07	0.18	0.05	0.06	0.06	Al ₂ O ₃	0.01
Fe ₂ O ₃	0.05	0.03	0.00				Fe ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃	0.99	1.45	0.88	0.59	0.56	0.56	Cr ₂ O ₃	
FeO *	0.00	0.10	0.06	0	0	0	FeO *	0.17
MgO	0.26	0.45	0.36	0.32	0.36	0.36	MgO	0.03
MnO	0.00	0.03	0.00	nd	nd	nd	MnO	0.01
ZnO	41.83	41.35	41.31	41.42	41.21	41.21	ZnO	0.06
CaO	102.75	102.17	101.97	101.60	100.99	100.99	CaO	0.04
tot.							tot.	98.79
Ti			0.995	0.995	0.994	0.994	Ti	0.998
Al			0.001	0.001	0.002	0.002	Al	0
Ca			0.991	0.991	0.992	0.992	Ca	
Mn			0.006	0.006	0.007	0.007	Mn	
Zn			nd	nd	nd	nd	Zn	

Ludwigite

Ludwigite (suite et fin)

8093/2 SP08B/2 SP08B/6a SP08B/6b SP08B/14 SP08B/36

8070/4 8069/14

8079/1 8083/14

68a/9

68a/8

68a/7

SiO ₂	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
TiO ₂	0.49	0.25	0.53	0.12	0.19	0.07	0.07	0.07	0.07	6.64	5.73	5.73	5.73	4.88	5.59
Al ₂ O ₃	3.06	0.88	2.82	1.47	2.21	3.94	2.13	2.13	2.13	2.94	3.01	3.11	3.11	3.01	2.66
Fe ₂ O ₃	32.24	36.58	34.75	38.50	33.47	36.61	37.76	37.76	37.76	24.87	28.19	27.20	27.20	28.92	27.37
FeO	42.42	41.04	42.05	38.07	38.14	39.23	39.13	39.13	39.13	3.68	1.88	1.45	1.45	24.08	3.46
MgO	0.43	0.41	0.32	0.14	0.13	0.13	0.42	0.42	0.42	44.25	44.86	45.41	45.41	44.42	43.45
MnO	0.64	0.76	0.54	0.28	0.35	0.56	0.58	0.58	0.58	0.36	0.53	0.60	0.60	0.49	0.65
CaO	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.05	0.22	0.39	0.39	0.32	0.27
ZnO	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	nd
Na ₂ O	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	17.72	23.24	16.41	16.41	17*	17*
K ₂ O	14.86	17.51	18*	16.63	18*	18*	18*	18*	18*						
B ₂ O ₃	8.297	7.86	7.83	7.58	7.59	7.45	7.498	7.498	7.498	7.693	8.033	7.250	7.250	7.901	7.738
Mg (T)	0.0906	0.0806	0.136	0.498	0.205	0.494	0.381	0.381	0.381	0.389	0.200	0.139	0.139	0.255	0.370
Fe ₂	0.0481	0.045	0.034	0.016	0.014	0.014	0.046	0.046	0.046	0.039	0.057	0.058	0.058	0.052	0.070
Mn	0.0905	0.105	0.073	0.040	0.050	0.076	0.080	0.080	0.080	0	0.030	0.048	0.048	0.043	0.037
Ca	0.4763	0.134	0.418	0.230	0.349	0.596	0.323	0.323	0.323	0.438	0.453	0.420	0.420	0.448	0.400
Al	0.048	0.024	0.050	0.012	0.019	0.0067	0	0	0	0.630	0.500	0.493	0.493	0.464	0.537
Ti	0.048	0.024	0.050	0.012	0.019	0.0067	0	0	0	0.630	0.500	0.493	0.493	0.464	0.537
Mg (O)	3.69	3.86	3.52	3.812	3.54	3.41	3.68	3.68	3.68	2.362	2.707	2.34	2.34	2.75	2.63
Fe ₃	3.38	3.89	3.90	3.84	4.16	3.96	3.99	3.99	3.99	3.860	3.625	4.59	4.59	3.707	3.750
B	87.5	96.1	88.3	93.9	90.6	85.1	92.0	92.0	92.0	68.9	73.9	72.0	72.0	75.0	73.7
P1	1.2	0.6	1.3	0.3	0.5	0.2	0	0	0	18.4	13.7	15.2	15.2	12.7	15.0
P2	11.3	3.3	10.5	5.7	8.9	14.8	8.1	8.1	8.1	12.8	12.3	12.9	12.9	12.2	11.2
P3	1.1	1.0	1.7	6.2	2.6	6.2	4.8	4.8	4.8	4.82	2.44	1.9	1.9	3.12	4.6
Fm															

P1 = Ludwigite
 P2 = Azoprite
 P3 = Alumoludwigite
 * = fixé à 18

Teafféite

	82203-3/31	8375-3/17	8364-3/65	8203-4/1	82204/2
SiO ₂	0.16	0.09	0	0.04	0.04
TiO ₂	0.02	0.01	0.03	0	0
Al ₂ O ₃	71.77	72.00	68.85	70.26	69.43
FeO	8.09	6.46	8.70	5.81	7.82
MnO	0.33	0.19	0.20	0.16	0.16
MgO	14.78	15.47	13.39	15.94	14.52
CaO	0.14	0.02	0	0	0
ZnO	0.39	nd	nd	3.66	3.12
BeO	5.86**	5.89**	5.63**	5.95	5.85
tot.	101.54	100.13	100.0	101.78	100.9

Nombre d'ions basé sur 12 oxygènes

Al	5.988	5.989	5.988	5.847	5.865
Mg	1.550	1.627	1.472	1.677	1.550
Fe	0.476	0.381	0.5368	0.343	0.469
Mn	0.020	0.011	0.0124	0.009	0.010
Ca	0.011	0			
Zn	0.020			0.190	0.165
Be	0.992	0.998	0.9978	1.008	1.007
Mg/Mg+Fe	0.77	0.81	0.73		

Szaibelyite

	8083/17	FE08/70	FE08/74
SiO ₂	0	0	0.07
TiO ₂	0.04	0.04	0.06
Al ₂ O ₃	0.24	0.02	0
FeO	1.05	0.46	0.78
MgO	45.01	47.02	44.79
CaO	0.18	0.08	0.11
MnO	0.36	0.85	1.14
ZnO	0.04	0.13	0
F	0.49	0	1.56
H ₂ O *	10.02	10.66	9.82
Cl	0.02	0.01	0
B ₂ O ₃	39.65	41.22	39.62
tot.	96.82	100.21	97.71
Mg	1.961	1.970	1.952
Al	0.026	0.004	0.019
Fe	0.009	0.02	0.028
Ca			
Mn			
Zn *			
OH *			
F *	0.046	0	0.144
B *			

Fluoborite

	05F/9	05F/10	05F/14	F04/64	F04/65
SiO ₂	<	<	<	<	0
TiO ₂	<	<	<	<	<
Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
FeO	0.06	0.10	<	0.18	0.08
MgO	61.37	61.43	63.37	60.57	60.85
CaO	<	0.09	0.12	0.09	0.20
MnO	0	0	0.04	0.05	0.07
ZnO	0	0	0	<	<
F	18.16	17.28	17.03	19.92	16.28
H ₂ O *	10.15	11.06	<	<	<
Cl	0	<	0	<	<
B ₂ O ₃	17.05	18.50	18.28	17.58	18.17
Σ	106.73	108.27			
Σ F	99.08	100.99			
Mg	3.04	3.05			
F ^o					
OH	1.13	1.22			
F	1.91	1.82			
B	0.97	1.06			
F/F+OH	0.63	0.60			

Bromellite

	82203 /21	82203 /24
SiO ₂	0.02	0
TiO ₂	0.02	0
Al ₂ O ₃	0	0
FeO	0.02	0.03
MnO	0	0
MgO	0.02	0
CaO	0.04	0.02
ZnO	0.05	0.03
	0	0
	0	0

arlite

Calcite et dolomite

	8083/13	8083/19	8083/20	8083/22	8083/73	8083/74	80	8373/75	8373/80	8362/88	8351/89
10 ₂	0.02	<	<	0	0	0	23.26	2.12	1.48	1.18	1.22
10 ₂	0.01	<	<	0.07		0.04	28.41	53.04	53.84	54.20	54.23
10 ₃	2.96	0.78	0.80	1.32	1.09	1.34	0.23	0.26	0.27	0.27	0.22
e0	2.27	1.90	2.49	2.85	1.30	1.21	0.03	0.32	0.19	0.15	0.14
90	58.90	58.32	56.63	58.62	61.56	61.10	53.06	5.23	3.65	2.91	3.01
a0	0.14	0.37	0.34	0.37	0.15	0.18	46.59	93.95	95.70	96.49	96.48
n0	0.17	0.30	0.34	0.37	0.56	0.63	0.3	0.37	0.38	0.39	0.30
n0	nd	0.14	<	0.08	0	0.09	0.03	0.45	0.26	0.21	0.20
	0.16	0.74	0.80	1.16	1.38	1.58					
20*	10.40										
1	3.26	2.60	2.49	2.24	2.22	2.10					
20 ₃	22.92	24.15	24.88	21.47							
Σ	101.22										
Σ-F	100.40										

	8351/94	8351/97	8380/6	8380/11	8380/12
MgO	1.01	0.89	1.47	2.05	1.64
CaO	54.48	54.59	53.86	53.10	53.68
MnO	0.21	0.25	0.25	0.30	0.23
FeO	0.18	0.12	0.25	0.28	0.25
Mg	2.49	2.20	3.62	5.06	4.05
Ca	96.96	97.29	95.68	94.13	95.27
Mn	0.30	0.35	0.35	0.41	0.33
Fe	0.26	0.16	0.34	0.39	0.34

Calcite

	8309/5	8309/6	8309/11	8375/13	8375/18	8375/21
MgO	22.54	2.42	3.19	2.21	1.13	2.36
CaO	28.59	52.74	51.75	52.91	54.29	52.63
MnO	0.38	0.27	0.27	0.32	0.28	0.38
FeO	0.75	0.23	0.33	0.26	0.19	0.31
Mg	52.2	5.96	7.82	5.45	2.79	5.82
Ca	47.0	93.34	91.35	93.74	96.56	93.21
Mn	0.5	0.37	0.38	0.45	0.39	0.54
Fe	0.95	0.32	0.45	0.36	0.26	0.44

	8375/27	8391/30	8321/35	8321/39	8364/60	83102/43
MgO	2.62	2.19	2.85	3.29	4.64	0.15
CaO	52.45	52.66	52.31	51.85	49.92	55.57
MnO	0.23	0.35	0.24	0.21	0.28	0.20
FeO	0.33	0.53	0.19	0.15	0.45	0.12
Mg	6.45	5.41	6.99	8.06	11.33	0.37
Ca	92.78	93.36	92.42	91.44	87.65	99.18
Mn	0.32	0.49	0.33	0.30	0.40	0.28
Fe	0.45	0.73	0.26	0.20	0.62	0.16

Calcite (suite)

Calcite (suite)

	8377/1	8377/6	8377/7	8384/11	8384/12	8322/14	82350/36	82350/39	8129/47	8107/68	8107/69	SP08B/1
MgO	1.29	1.29	1.38	1.45	1.68	2.10	2.61	2.59	23.59	3.62	3.32	1.94
CaO	53.86	53.94	53.98	53.72	53.54	53.16	52.43	52.50	26.09	51.46	51.76	53.40
MnO	0.30	0.31	0.32	0.29	0.25	0.25	0.31	0.26	0.11	0.17	0.21	0.39
FeO	0.43	0.33	0.16	0.39	0.42	0.13	0.26	0.31	0.43	0.25	0.21	0
Mg	3.19	3.19	3.40	3.59	4.14	5.18	6.42	6.36	53.51	8.85	8.14	4.77
Ca	95.78	98.92	95.92	95.17	94.92	94.29	92.79	92.8	45.80	90.57	91.28	94.68
Mn	0.43	0.43	0.45	0.40	0.36	0.35	0.43	0.37	0.14	0.23	0.29	0.54
Fe	0.59	0.45	0.22	0.54	0.57	0.17	0.35	0.42	0.55	0.34	0.29	0

	8347/20	8347/21	SN02/26	SN02/31	SN02/32	SN02/35	SP08B/9	8092/16	8061/1	8061/2	8073/1	7901/22
MgO	1.24	0.52	3.65	2.90	22.67	2.13	1.60	1.14	0.81	21.70	1.96	22.37
CaO	54.16	54.92	51.25	52.01	28.35	53.09	53.88	54.46	54.97	38.30	53.61	28.16
MnO	0.28	0.34	0.25	0.36	0.55	0.25	0.30	0.26	0.12	0.32	0.13	0.35
FeO	0.03	0	0.28	0.26	0.88	0.21	0	0	0	0	0	1.48
Mg	3.06	1.30	9.02	7.19	51.68	5.25	3.95	2.83	2.00	49.69	4.83	51.25
Ca	96.51	98.22	90.24	92.00	46.47	94.11	95.62	96.82	97.82	49.88	94.98	46.39
Mn	0.38	0.48	0.35	0.54	0.72	0.35	0.43	0.36	0.17	0.42	0.18	0.45
Fe	0.03	0	0.38	0.35	1.13	0.29	0	0	0	0	0	1.90

Calcite (suite)

	8079/3	8070/1	8070/3	8083/16	05F/15	8083/27
MgO	2.81	2.13	21.50	2.30	0.43	1.14
CaO	53.68	53.39	30.55	53.17	55.18	54.48
MnO	0.06	0.16	0.21	0.12	0.37	0.14
FeO	0	0	0.11	0.07	0	0.09
Mg	6.89	5.24	49.26	5.65	1.07	2.81
Ca	93.02	94.53	50.32	94.08	98.40	96.86
Mn	0.08	0.22	0.27	0.17	0.52	0.19
Fe	0	0	0.14	0.09	0	0.13

Calcite

81100/17 81100/22 81100/25

MgO	20.97	3.58	2.39
CaO	30.62	51.37	52.93
MnO	0.46	0.35	0.33
FeO	0.46	0.16	0
Mg-	48.21	8.78	5.88
Ca	50.59	90.51	93.66
Mn	0.60	0.49	0.46
Fe	0.59	0.22	0

	FLO4/66	FLO4/68	FEO8/72	GLa/3	GLa/8	81100/15
MgO	1.92	0.90	0.63	2.77	2.13	20.66
CaO	53.55	54.61	55.15	52.41	53.14	31.18
MnO	0.16	0.41	0.15	0.19	0.28	0.59
FeO	0.08	0	0	0.22	0.15	0.11
Mg	4.75	2.22	1.57	6.81	5.25	47.52
Ca	94.92	97.20	98.22	92.61	94.15	51.56
Mn	0.22	0.58	0.20	0.27	0.39	0.79
Fe	0.12	0	0	0.31	0.20	0.15

Calcite et dolomite (suite)

8383/18 8383/22 82203/26 82203/30 82203/33

MgO	1.29	1.05	1.34	2.86	2.53
CaO	54.03	54.39	54.64	52.11	52.60
MnO	0.31	0.27	0.23	0.32	0.24
FeO	0.10	0.06	0.22	0.32	0.30
Mg	3.19	2.59	3.31	7.02	6.22
Ca	96.23	96.94	96.06	92.10	93.02
Mn	0.44	0.38	0.33	0.44	0.34
Fe	0.13	0.08	0.30	0.43	0.40

8093/39 8093/40 8093/48 8093/49 8388/55

MgO	1.41	1.44	1.28	1.27	23.37
CaO	54.01	53.97	54.20	54.21	28.01
MnO	0.25	0.25	0.22	0.22	0.28
FeO	0.01	0.03	0.03	0.01	0.62
Mg	3.48	3.85	3.17	3.15	53.09
Ca	96.14	96.05	96.48	96.52	45.75
Mn	0.36	0.35	0.31	0.31	0.37
Fe	0.01	0.04	0.04	0.00	0.79

Calcite et dolomite (suite et fin)

8386/60 8386/66 9386/67 8386/72 8376/73 8376/77

MgO	22.87	1.17	22.33	1.56	1.26	1.20
CaO	28.53	54.06	28.66	53.64	54.16	54.19
MnO	0.35	0.36	0.44	0.34	0.24	0.26
FeO	0.58	0.21	1.62	0.18	0.10	0.15
Mg	52.09	2.90	50.65	3.86	3.12	2.97
Ca	46.72	96.30	46.73	95.41	96.39	96.45
Mn	0.44	0.31	0.56	0.48	0.34	0.36
Fe	0.74	0.29	2.06	0.25	0.14	0.21

ANNEXE 3

a) Liste des analyses de roches totales

Les analyses ont été effectuées à l'ENSMSE, au moyen d'un analyseur par fluorescence X. La perte au feu inclue la teneur en CO₂.

b) Liste des éléments en trace

Les analyses ont été effectuées à la Ryksuniversiteit de Utrecht (Institut voor Aardwetenschappen) par P. Anten et G. van Marcke de Lummen. L'appareil est un DCP. Les trois dernières analyses (marquées d'un astérisque) ont été diluées 10 X afin de lever les problèmes d'interférences. Les nombres, entre parenthèses dans la colonne des symboles, sont les seuils significatifs (fonction de la statistique de comptage utilisée). Les nombres entre paranthèses, dans les colonnes de résultats sont l'expression en pourcent de ceux-ci. Tous les autres résultats sont donc en ppm.

8068: marbre à brucite B3

8129-F: marbre à magnétite, fluorine et sellaïte

82127 à I-29 : marbre dolomitique non transformé

8320 à 8313 : veines silicatées

8093-1 : lit volcano-sédimentaire dans le marbre à brucite

81110 à 83118 : marbre à brucite riche en borates

c) liste des dosages isotopiques.

Marbres dolomitiques

COOI

	8128Dol	8129 Dol	8066	8090	82127	82128	82129
SiO ₂	0.79	1.49	0.24	0.30	0.24	0.24	1.07
Al ₂ O ₃	0	0.45	0	0.01	0.06	0.06	0.33
Fe ₂ O ₃	1.66	1.56	0.60	0.54	0.43	0.53	0.54
FeO							
MnO	0.33	0.25	0.17	0.18	0.18	0.25	0.14
MgO	20.01	20.19	20.85	23.49	20.79	15.78	20.86
CaO	34.85	32.31	32.31	36.10	32.28	33.70	31.19
Na ₂ O	0	0	0	0	0.00	0.00	0
K ₂ O	0.00	0.03	0	0	0.00	0.02	0
TiO ₂	0.02	0.01	0	0	0.01	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0	0.07	0	0.03	0.04	0.02	0.04
P.F.	42.75	43.82	45.71	39.31	46.97	43.18	45.05
H ₂ O	0	0.06	0.05	0.07	0.15	0.07	0.06
CO ₂							
tot.	100.41	100.24	98.94	100.00	101.15	93.85	99.28

* Tout le fer est sous forme de Fe₂O₃

** Perte au feu = CO₂

	82240 I	82240 II	8322 Dol	(AN)	8113	7908/1	7908/2
SiO ₂	0.44	0.35	0.99	3.69	1.97	1.38	1.47
Al ₂ O ₃	0.05	0.04	0.38	0.26	0.75	0.39	0.34
Fe ₂ O ₃	0.96	0.91	1.28	0.86	3.21	0.61	0.54
FeO							
MnO	0.16	0.17	0.39	0.33	0.36	0.11	0.13
MgO	21.62	22.50	14.86	20.69	16.51	8.16	8.36
CaO	37.92	36.88	32.84	30.99	39.07	45.95	45.91
Na ₂ O	0.27	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00
K ₂ O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.05
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
P ₂ O ₅	0.08	0.07	0.06	0.07	0.09	0.03	0.01
P.F.	39.62	39.52	44.63	43.05	35.86		
H ₂ O	0.06	0.05	0.09	0.00	0.05	0.13	0.10
CO ₂						43.91	43.83
tot.	101.19	100.49	95.52	99.96	98.09	100.70	100.80

B 8104

	SCF-1200 eAF	SP40 II	SP45 II	I 29	7911	802 Dol
SiO ₂	0	0.62	2.64	0.31	0.35	0.38
Al ₂ O ₃	0.19	0.15	0.54	0.06	0	0.19
Fe ₂ O ₃	1.45	0.47	1.76	0.63	0.37	0.47
FeO						
MnO	0.28	0.17	0.36	0.21	0.08	0.22
MgO	20.17	18.24	19.33	21.11	4.04	20.45
CaO	30.67	32.19	32.83	31.64	52.02	33.43
Na ₂ O	0.01	0	0	0.00	0	0.00
K ₂ O	0	0.07	0.03	0.08	0	0.04
TiO ₂	0.01	0.00	0.00	0.00	0	0.00
P ₂ O ₅	0.04	0.04	0.05	0.07	0	0.07
P.F.	45.42	43.22	44.80	44.80	44.82	44.82
H ₂ O	0.08	0.06	0.06	0.00	0.16	0.10
CO ₂	47.31				42.41	
tot.	101.74	97.45	100.84	98.91	99.33	100.17

PF { H₂O
CO₂

	B 8104	PY03	PY4C	PY5L	7913	7915	7922	7926	7932	7935	7935
SiO ₂	3.82	11.37	2.74	5.26	1.10	0.91	0.19	0.33	9.08	0.24	0.26
Al ₂ O ₃	0.15	1.38	0.87	1.2	0.03	0	0	0	0	0	0
Fe ₂ O ₃	1.08	1.04	1.25	0.84	1.36	1.48	1.38	1.23	2.79	1.53	1.65
FeO											
MnO	0.35	0.37	0.53	0.28	0.18	0.21	0.23	0.19	0.17	0.21	0.21
MgO	21.74	14.98	19.76	20.28	18.66	19.69	23.12	19.40	17.04	22.14	22.11
CaO	30.41	37.52	33.53	32.99	39.10	39.26	37.07	38.82	35.95	37.74	37.44
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0.00
TiO ₂	0.03	0.10	0.04	0.05	0	0	0	0	0	0	0
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.00	0.00	0	0.03	0	0	0	0	0
P.F.					0.54	0.21	0.18	0.10	0.05	0.03	0.04
H ₂ O	0.03	0.08	0.06	0.03							
CO ₂	43.05	32.78	42.54	40.10	38.76	39.47	39.12	40.44	34.23	39.06	39.08
tot.	100.66	99.62	101.32	100.95	99.78	101.24	101.28	100.68	99.31	100.96	100.69

PF { H₂O +
CO₂

	B 8104	PY03	PY4C	PY5L	7943	7950	7950	7954	7955	7956	7958
SiO ₂	3.82	11.37	2.74	5.26	6.16	0.22	0.43	0.43	1.39	0.27	3.30
Al ₂ O ₃	0.15	1.38	0.87	1.2	0	0	0	0	0	0	1.35
Fe ₂ O ₃	1.08	1.04	1.25	0.84	1.17	1.64	1.67	0.96	1.02	1.92	1.32
FeO											
MnO	0.35	0.37	0.53	0.28	0.26	0.37	0.35	0.21	0.18	0.26	0.22
MgO	21.74	14.98	19.76	20.28	18.21	21.68	21.28	22.96	21.63	21.69	21.30
CaO	30.41	37.52	33.53	32.99	38.82	38.04	37.36	34.14	36.99	36.72	34.83
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.29	0	0	0.01	0	0
TiO ₂	0.03	0.10	0.04	0.05	0	0	0	0	0	0	0.06
P ₂ O ₅	0.00	0.01	0.00	0.00	0	0	0	0	0	0	0
P.F.					0.08	0.12	0.14	0.40	0.04	0.07	0.02
H ₂ O	0.03	0.08	0.06	0.03							
CO ₂	43.05	32.78	42.54	40.10	36.21	39.09	100.58	101.05	101.19	39.66	38.21
tot.	100.66	99.62	101.32	100.95	100.91	100.45	100.58	101.05	101.19	100.59	100.62

PF { H₂O +
CO₂

CDM

	7958	7958	7960	8033	8055	8060	8066	8115	8130	FL06	8041	8099 Mb	8128 Mt	8129 P
SiO ₂	0.19	0.38	0.29	1.10	0.22	0.21	0.17	0.64	1.38	0.32	0.39	1.21	0.86	2.37
Al ₂ O ₃	0	0	0	0.30	0	0	0	0.06	0.48	0.05	0.00	0.21	0.17	0.14
Fe ₂ O ₃	1.11	1.03	0.92	1.03	0.12	0.77	0.74	1.67	3.60	12.80	12.84	2.59	25.88	3.12
FeO														
MnO	0.19	0.20	0.20	0.77	0.18	0.12	0.32	0.30	0.50	0.23	0.33	0.38	0.28	0.12
MgO	22.45	22.96	20.08	22.41	22.14	23.27	22.58	22.19	17.00	5.82	8.32	20.74	8.85	15.87
CaO	36.65	34.64	39.49	32.60	34.98	37.82	36.38	32.83	37.35	43.21	37.68	34.30	33.44	39.27
Na ₂ O	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
TiO ₂	0	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0.03	0.76	0.00	0.01	0.01	0.00
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.04	0.08
H ₂ O ⁻	0.13	0.35	0.11	0.10	0.05	0.11	0.02	0.02	0.02	0.03	0.02	0.01	0.01	0.00
H ₂ O ⁺														
PF { H ₂ O ⁺														
CO ₂														
tot.	39.48	40.50	40.30	40.00	39.42	38.64	38.95	40.02	39.66	35.63	37.23	39.05	31.22	34.88
	100.20	100.06	101.40	99.46	100.06	100.94	100.11	99.20	100.26	99.20	98.80	100.34	101.03	96.29

	8068	8072	8090	8090	8099	8113	8113	8110	83116Mt	83117Mt	83118Mt	NT6	NT1	NT1'
SiO ₂	0.41	1.11	0.51	0.32	2.03	2.35	2.16	0.91	0.79	0.38	0.90	2.85	3.03	2.33
Al ₂ O ₃	0	0.07	0	0	0.23	0.87	0.63	1.21	0.08	0.19	0.15			0
Fe ₂ O ₃	0.72	0.95	0.71	0.70	2.69	5.26	3.51	4.55	25.61	47.86	12.17	2.28	1.98	3.06
FeO												1.22	0.44	1.57
MnO	0.16	0.09	0.14	0.19	0.43	0.39	0.38	0.48	0.33	0.47	0.20	0.40	0.38	0.40
MgO	23.33	21.76	23.57	24.27	16.88	19.14	16.11	18.30	0.33	11.09	4.57	0	24.19	6.45
CaO	37.44	35.38	36.36	36.65	34.69	35.56	39.63	31.37	28.77	14.85	39.80	53.70	33.65	46.13
Na ₂ O	0	0.18	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
K ₂ O	0	0	0	0	0	0	0.37	0.01	0.03	0.06	0.01			
TiO ₂	0	0	0	0	0.01	0.03	0.01	0.02	0.00	0.02	0.00			
P ₂ O ₅	0.03	0.03	0.04	0.04	0.06	0.04	0.00	0.07	0.03	0.04	0.09			
H ₂ O ⁻	0	0.17	0.03	0	0.09	0.16	0.07	36.78	30.10	19.75	33.88	39.16	36.86	38.28
H ₂ O ⁺								0.00	0.09	0.00	0.08	0.10	0.07	0.11
PF { H ₂ O ⁺														
CO ₂														
tot.	36.32	37.06	38.70	37.92	40.25	34.11	37.00	93.70	95.59	94.71	91.95	99.71	100.60	98.33
	99.34	96.77	100.02	100.05	98.74	97.87	99.88	99.20	100.26	99.20	98.80	100.34	101.03	96.29

NT2: NT6:
 39.44 2.85
 3.10 2.28
 0.28 1.22
 0.29 0.40
 40.13
 1.54 53.70

SiO₂
 Al₂O₃
 Fe₂O₃
 FeO
 MnO
 MgO
 CaO
 Na₂O
 K₂O
 TiO₂
 P₂O₅
 P.F.
 H₂O -
 CO₂
 tot.

Pf

Lits volcano-sédimentaires

	8092 I	8092 II	8093 I	8093 II	8095	8095
SiO ₂	12.22	10.71	17.75	12.89	18.28	20.84
Al ₂ O ₃	4.93	4.05	11.51	7.99	11.21	0.36
Fe ₂ O ₃	3.59	3.58	4.96	5.91	12.57	4.56
FeO						
MnO	1.05	0.95	1.06	1.38	2.53	0.45
MgO	17.50	16.20	28.71	19.92	34.47	15.39
CaO	33.47	35.42	17.74	27.69	8.46	30.35
Na ₂ O	0.00	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.21
TiO ₂	0.56	0.46	0.83	0.77	2.15	0.00
P ₂ O ₅	0.22	0.21	0.22	0.08	0.51	0.06
H ₂ O +	24.90	28.14	18.38	22.09	10.14	29.62
H ₂ O -	0.00	0.00	0.16	0.05	0.20	0.12
CO ₂						
tot.	98.44	99.73	101.54	98.97	99.01	101.96

Pf

Veines silicatées

	SP 30	8303	8310	8311	8312	8315	8320	8347	8351	8370	8386	8394
SiO ₂	8.60	9.52	17.80	24.72	12.57	12.89	13.43	12.38	28.73	7.15	12.85	16.86
Al ₂ O ₃	10.49	2.49	9.97	10.31	9.63	0.93	3.91	0.22	2.78	3.39	1.14	6.28
Fe ₂ O ₃	3.20	3.55	3.23	3.66	2.16	1.61	1.48	1.60	3.12	2.58	2.87	3.31
FeO												
MnO	0.36	0.40	0.17	0.16	0.20	0.29	0.18	0.48	0.21	0.61	0.34	0.19
MgO	19.47	14.33	19.91	22.77	14.89	17.47	21.43	22.19	13.01	13.79	17.21	15.18
CaO	29.14	37.11	21.48	13.80	30.55	32.15	30.32	33.50	31.15	36.44	34.27	29.23
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.05	0.20	0.04	0.18	0.00	0.00
K ₂ O	0.07	0.21	3.07	5.19	1.66	0.52	0.04	0.00	1.32	0.03	0.63	2.59
TiO ₂	0.04	0.02	0.09	0.53	0.17	0.00	0.06	0.00	0.09	0.14	0.00	0.06
P ₂ O ₅	0.04	0.08	0.03	0.19	0.07	0.02	0.06	0.07	0.07	0.11	0.05	0.06
P.F.F.	29.98	32.22	23.44	18.08	26.98	30.40	25.91	27.86	18.18	22.72	31.09	26.81
H ₂ O ⁻	0.07	0.03	0.15	0.12	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.11	0.03
tot.	101.46	99.96	99.34	99.53	98.88	96.62	96.87	98.50	98.70	87.24	100.56	100.60

	8322 Si1	8323	8326	8331	8342	8344	8345
SiO ₂	8.39	12.97	5.77	19.57	15.36	15.74	8.93
Al ₂ O ₃	4.02	1.60	2.34	2.93	2.89	2.51	3.73
Fe ₂ O ₃	1.50	1.34	1.60	2.04	5.55	3.16	3.94
FeO							
MnO	0.25	0.20	0.28	0.25	0.50	0.33	0.29
MgO	14.90	20.07	19.56	19.21	19.86	13.50	19.27
CaO	34.80	33.58	33.38	27.97	31.59	32.19	29.70
Na ₂ O	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00
K ₂ O	0.04	0.00	0.03	2.21	0.02	0.64	0.38
TiO ₂	0.10	0.02	0.07	0.00	0.01	0.02	0.11
P ₂ O ₅	0.02	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07	0.04
P.F.F.	31.70	29.14	35.80	27.35	25.91	27.90	34.07
H ₂ O ⁻	0.12	0.00	0.00	0.00	0.03	0.06	0.01
tot.	96.38	98.99	98.90	101.59	101.79	96.31	100.47

	7913	SP40 I	SP40 I	8069	8302	8367	8335
SiO ₂	4.84	10.93	8.10	16.53	11.82	13.16	15.35
Al ₂ O ₃	0	0.47	0.25	0.08	0.69	0.24	0.12
Fe ₂ O ₃	1.43	0.75	1.67	1.09	2.96	3.18	0.90
FeO							
MnO	0.17	0.51	0.46	0.62	0.32	0.22	0.19
MgO	12.13	16.81	20.38	23.50	19.42	16.87	21.40
CaO	43.66	33.58	32.75	31.53	35.05	31.53	33.65
Na ₂ O	0.15	0.86	0.28	0.01	0.17	0.26	0.00
K ₂ O	0	0.08	0.09	0.00	0.13	0.09	0.02
TiO ₂	0	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
P ₂ O ₅	0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.06	0.03
P.F.		33.05	35.71	25.68	29.28	30.03	29.74
H ₂ O	0.14	0.12	0.09	0.10	0.05	0.09	0.16
CO ₂	38.62						
tot.	101.15	97.18	99.82	99.27	99.90	95.73	101.58

8349 8361 II 8377 8388 8391 8099 DI

SiO ₂	11.01	37.66	17.16	18.32	20.90	47.64
Al ₂ O ₃	1.74	1.38	5.54	16.12	7.05	0.57
Fe ₂ O ₃	3.73	2.22	3.01	3.29	3.49	6.87
FeO						
MnO	0.38	0.20	0.19	0.30	0.16	2.46
MgO	16.54	17.83	10.18	24.73	13.19	15.74
CaO	31.86	25.48	32.12	10.87	26.57	18.95
Na ₂ O	0.02	0.13	0.00	0.14	0.00	1.40
K ₂ O	0.44	0.44	3.58	0.09	4.36	0.00
TiO ₂	0.02	0.00	0.12	0.75	0.19	0.00
P ₂ O ₅	0.01	0.02	0.06	0.16	0.06	0
P.F.	30.27	13.55	24.75	21.23	22.79	4.85
H ₂ O	0.06	0.08	0.00	0.08	0.02	0.03
tot.	96.08	98.99	96.71	96.08	98.78	98.51

Apiltes-Alaskites

	8332	8336 b	8337 a	8337 e'	SP45 I	ApiltesCFor
SiO ₂	76.18	75.75	74.09	77.79	70.96	76.23
Al ₂ O ₃	12.94	13.61	13.98	13.98	14.79	13.26
Fe ₂ O ₃	0.31	0.24	0.47	0.51	2.20	0.47
FeO						
MnO	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.02
MgO	0.08	0.00	0.31	0.24	0.92	0.01
CaO	0.41	0.24	0.21	0.25	0.93	0.41
Na ₂ O	2.46	0.78	0.65	1.92	2.23	3.56
K ₂ O	6.09	6.77	7.32	5.98	5.55	5.00
TiO ₂	0.04	0.06	0.05	0.08	0.28	0.07
P ₂ O ₅	0.09	0.24	0.10	0.09	0.14	0.02
P.F.	0.48	0.64	0.76	0.65	1.20	0.85
H ₂ O	0.00	0.08	0.09	0.00	0.16	0.12
tot.	99.08	98.42	98.04	101.49	99.38	100.03

7993

	8068	8129-F	82127	82129	82240	802 Da1
L1	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	<0.07	0.2
Ba	<0.16	0.7	<0.1	0.3	0.2	<0.1
Na	<4.6	<4.6	63	<4.6	504	38
Al	140	618	185	1603	169	254
P	16 (36)	21 (48)	12 (27)	56 (128)	19 (43)	23 (53)
S	<38	<38	231	207	<38	<38
K (5)	<38	<38	<38	962	<38	<38
Tl	19 (32)	49 (82)	29 (48)	72 (120)	23 (38)	39 (65)
V	12	13	10	12	11	6
Ce (7)	3	<2	<2	<2	<2	<2
Mn (10)	1407	1320	1582	1344	1593	1810
Fe (8)	3590	20146	2819	4394	5771	2894
Ni (50)	<8	<8	<8	<8	<8	<8
Cu (12)	3	10	3	2	3	2
Zn (10)	20	73	4	6	28	11
Sr	75	68	64	79	102	70
Y	<0.3	2	0.3	1	6	1
Zr (20)	2	4	0.8	8	1	2
Mo	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	<2	<2	<3	<2	<2	<2
Sn	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ba (10)	2	1	2	6	3	1
Ce	-	-	<5.6	5.8	-	-
Pb	<46	<46	<46	<46	<46	<46

	1-29	8320	8326	8335	8386	8347
L1	3	<0.07	<0.07	16	2	<0.07
Ba	0.2	0.3	0.2	1.6	2.3	1.0
Na	32	<4.6	<4.6	19145	16267	<4.6
Al	169	10847	4471	70121 (26.23)	64006 (23.94)	718
P	121 (277)	17 (39)	9 (21)	842 (1928)	417 (955)	15 (34)
S	287	429	nd	11	11	nd
K (5)	<38	<38	<38	41195	51976	<38
Tl	24 (90)	376 (628)	459 (767)	2185 (3649)	448 (748)	17 (28)
V	6	20	13	26	2.3	9
Ce (7)	4	<1.8	3	<1.8	25	<1.8
Mn (10)	1728	1619	2573	389	86	3860
Fe (8)	3972	7723	9063	13159	2578	8523
Ni (50)	10	<8	11	<8	24	20
Cu (12)	2	2	3	1	1	2
Zn (10)	14	700	426	51	6	23
Sr	68	116	103	143	37	104
Y	1	4	3	18	7	3
Zr (20)	2	1.2	1	20	17	1
Mo	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2	<2.2
Ag	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Cd	<2	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7
Sn	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Ba (10)	1	3	2	448	112	2
Ce	<5.6	<5.6	nd	39	<5.6	nd
Pb	<46	<46	<46	<46	<46	86

	81110	83116*	83117*	83118*
Li	1	<0.7	1.2	<0.7
Be	1.1	<1.6	<1.6	<1.6
Na	46	<46	<46	<46
Al	5766	775	1100	704
P	22 (50)	135 (309)	165 (377)	92
S		<107	<107	245
K (5)	<38	<380	<380	<380
Tl	158 (264)	48 (80)	38 (63)	46 (76)
V	15	<23	<23	<23
Cr (7)	6	<18	<18	<18
Mn (10)	4031	3525	4136	2291
Fe (8)	31371	210238	435423	94288
Ni (50)	27	<80	<80	<80
Cu (12)	2	<5	<5	<5
Zn (10)	19	649	81	1766
Sr	79	73	24	98
Y	7	<3	<3	<3
Zr (20)	12	<7	<7	<7
Mo	<2.2	<22	<22	<22
Ag	<0.1	<1.1	<1.1	<1.1
Cd	<1.7	<17	<17	<17
Sn	269	<100	<100	<100
Ba (10)	6	<2	<2	<2
Ce		<56	<56	<56
Pb	<46	<460	<460	<460

* voir remarque en début du tableau

RESULTATS DES DOSAGES ISOTOPIQUES (δO , δD)

lot du 17 février 1984

			δO (%.SMOW)	δD (%.SMOW)
1	82202	phlogopite*	7.9	-48
2	82202	trémolite	9.6	-46
3	81120	brucite	2.2	-44
4	7968	brucite	2.7	-95
5	8121	brucite	6.2	-42
6	8079	brucite	2.2	-38
7	8128	magnétite	-1.4	

* : tous les échantillons sont constitués de minéraux séparés par des méthodes mécaniques (à l'exception de liqueurs denses)

Brucite 81120: B2 en nodules de 2 cm

8121: B1 en plaquettes

8079: B2 en nodules noirs de 0.2 cm

7968: B3 séparées

RESULTATS DES DOSAGES ISOTOPIQUES (δO , δC)

1er lot (16 mars 1982)

1	7927	-8.4	(± 0.1)	11.5	(± 0.1)
2	7935 MP	-9.1		10.9	
3	7935 MB	-9.5		11.3	
4	7935 MO	-9.5		11.0	
5	8055	-8.6		12.0	
6	8060	-7.1		16.0	
7	8090 MP	-6.1		15.1	
8	7954	-5.2		13.5	
9	8090 B1	-6.2		15.0	
10	8128 MT	-6.8		13.0	
11	8128 D	-6.9		13.3	

2eme lot (9 mars 1984)

1	8128	-6.4 *		14.2 *	
2	82232 a	-5.6		13.9	
3	82232 b	-7.3		10.7	
4	82234	-7.4		11.0	
5	7954	-4.2		14.5	

* pas d'erreur expérimentale signalée.

Description des échantillons

1	7927	marbre à B1 abondante	cc-B1
2	7935 MP	marbre à périclase brucitisé	cc-B3-B2
3	7935 MB	marbre à brucite B1	cc-B1
4	7935 MD	marbre à forstérite	cc-fo
5	8055	marbre à périclase brucitisé	cc-B3-B2-Lu
6	8060	marbre à périclase brucitisé	cc-B3
7	8090 MP	marbre à périclase brucitisé	cc-B3
8	7954	marbre à brucite B1	
9	8090 B1	marbre à brucite B1	
10	8128 MT	marbre à magnétite	cc-mt

378.

11 8128 DO marbre dolomitique do-cc

1 8128 marbre à magnétite cc-mt

2 82232 a marbre à brucite B1 cc-B1

3 82232 b marbre à brucite B1 cc-B1-fl

4 82234 marbre à brucite B1 cc-B1

5 7954 marbre à brucite B1 cc-B1-B2



ANNEXE 4

Calcul des équilibres impliquant des humites

Rice (1980) a développé un modèle thermodynamique pour décrire la stabilité des minéraux hydroxylés/fluorés stables dans le métamorphisme des marbres dolomitiques impurs. Ces phases sont les minéraux du groupe de l'humite, le talc, la trémolite.

Il s'agit d'une extension du système CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ modélisé par Skippen (1971, 1974). La méthode est celle de Skippen et les données thermochimiques sont empruntées à Robie et al. (1978) et Duffy et Greenwood (1979).

On utilise l'expression de la constante d'équilibre sous la forme

$$\text{Log}_{10}K = A/T + B + C(P-1)/T \quad (1)$$

$$\text{où } A = -\Delta H^{\circ}_R / 2.303 R$$

$$B = \Delta S_R / 2.303 R$$

$$C = -\Delta V \text{ solides} / 2.303 R$$

Cette forme de $\log_{10}K$ assure une constance de l'enthalpie standard de la réaction et de l'entropie de la réaction lors de l'augmentation de la température. ΔH°_R et S_R sont, en effet, calculés à partir des valeurs tabulées (298°K). Cette approximation peut être remplacée par un calcul de ΔH°_R , ΔS°_R à la température choisie grâce à une expression de la variation en fonction de t

$$- \Delta H^{\circ}_R(T_0, 1) - \Delta V_s(P_e - 1) + \Delta S_R(T_e)$$

$$- \int_{T_0}^{T_e} \Delta C_p dT + T_e \int_{T_0}^{T_e} \Delta C_p / T dT \quad (2)$$

$T_e = T$ d'équilibre

Ces expressions (1) et (2) sont égales à la constante d'équilibre

$$\log_{10} K_r = (\sum RT \ln f_{\text{gaz}}) / 2.303$$

Entre 400°C et 700°C, il existe une relation linéaire (presque) entre $\ln f_{\text{gaz}}$ et $1/T(^{\circ}\text{K})$. Cela permet de calculer A, B. Le calcul utilise H₂O pur, CO₂ pur, les silicates (OH - trémolite, OH - humites) purs et les composants carbonatés CaCO₃ et MgCO₃. (voir Skippen 1974 p. 492). Les états standards sont H₂O et CO₂ idéaux à 1b et T et composants solides purs à P_r et T.

L'influence de la substitution en fluor sur la stabilité des minéraux hydroxylés est obtenue en tenant compte des relations activité - composition dans la solution solide. Duffy a déduit de ses expériences une expression du comportement non idéal des solutions solides des minéraux du groupe de l'humite. Il a déduit une expression de l'énergie libre d'excès de mélange (OH - F) :

$$\Delta G_{\text{ex}} = X_{\text{OH}} X_{\text{F}}^2 W_{\text{OH}} + X_{\text{F}} X_{\text{OH}}^2 W_{\text{F}}$$

W_{OH} et W_{F} sont des paramètres de Margules (Saxena, 1973). Ces paramètres sont égaux à l'erreur expérimentales près pour les 4 minéraux du groupe. En regard des similitudes structurales on peut les considérer comme identiques (du moins en ce qui concerne la clinohumite, la nobergite et la chondrodite). On les considère indépendants de la température et pression.

$$W_{OH} = -14.125 \text{ (cal mole}^{-1}\text{)}$$

$$W_F = -5.154 \text{ (cal mole}^{-1}\text{)}$$

L'activité du composant OH du minéral est donc

$$RT \ln a_{OH-Hu} = \alpha RT \ln X_{OH}(Hu) + X_F^2 (W_{OH} + 2X_{OH}(W_F - W_{OH})) \quad (3)$$

α = nombre de sites (OH-F) dans le minéral. Pour toutes les humites dépourvues de titane, $\alpha = 2$.

En ce qui concerne la trémolite, on ne connaît pas la relation activité - composition, un mélange idéal est donc considéré ($a_{OH-Tx} = (X_{OH}^{Tx})^2$)

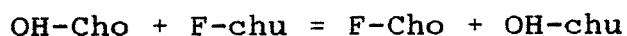
L'expression de la constante d'équilibre et modifiée comme suit

$$\begin{aligned} V_{CO_2} \log f_{CO_2} + V_{H_2O} \log f_{H_2O} \\ = A/T + B + C(P-1)/T - V_{Hu}D - V_{Hu}E/T \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{où } D = 2 \log X_{OH}(Hu)$$

$$E = \frac{X_F^2 (W_{OH} + 2X_{OH}(W_F - W_{OH}))}{2.303 R}$$

Si on étudie un équilibre concernant plusieurs minéraux du groupe des humites, on calcule autant de terme D et E qu'il y a d'humites. Ces termes sont alors calculés grâce à des X_{OH} basés sur le partage à l'équilibre du fluor entre ces phases coexistantes. Cet équilibre est, par exemple :



$$0 = -R (A + BT + C(P-1)) + RT \ln \frac{(a_F(\text{Cho}) a_{OH}(\text{chu}))}{(a_{OH}(\text{Cho}) a_F(\text{chu}))} \quad (5)$$

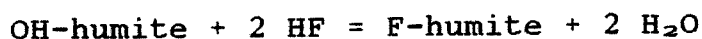
On substitue (3) pour les $a_{F/OH}(Hu)$ dans (5)

$$R[A+BT+C(P-1)]+[2RT \ln (XF/1-XF) - W_{OH}(3X_F^2-2X_F)- \\ -W_F(1-X_F)(3X_F-1)]^{chu} \\ = [2RT \ln (X_F/1-X_F)+W_{OH}(2X_F-3X_F^2+W_F(1-X_F)(1-3X_F))]^{cho} \quad (6)$$

Pour P, T choisis on obtient $X(F/OH)^{cho}$ en équilibre avec une clinohumite $X_{F/OH}^{chu}$; celle-ci est utilisée dans (4) pour le calcul de D, E et de l'équilibre.

En ce qui concerne l'échange (OH-F) entre trémolite et d'autres solutions solides (OH-F), il n'existe que quelques analyses (Rice, 1980). Le $K_D=(F/OH (chu)/F/OH (Tr))$ est de 8.0 pour les trémolites sans Al. Cette valeur est considérée dans le calcul des K_D .

Il est également possible de calculer la fugacité en HF du fluide présent lors des réactions. Celle-ci est régie par l'équilibre d'échange du type :



A l'équilibre :

$$2 \log(f_{H_2O}/f_{HF}) = A/T+B+C(P-1)/T - \log(a_F(Hu)/a_{OH}(Hu)) \quad (7)$$

A, B, C sont les coefficients de l'échange solide-vapeur

les activités calculées par (3) permettent de calculer

$$\log(f_{H_2O}/f_{HF})$$

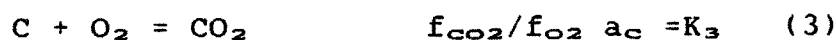
ANNEXE 5

Calcul de la composition de la phase fluide

La coexistence fréquente de silicates, carbonates et sulfures nous prouve l'importance du système C-O-H-S en tant que système important lorsqu'on considère l'équilibre de la phase gazeuse.

Le sous-système C-O-H a été traité en détail par Eugster et Skippen (1967). Les principales espèces dont il convient de tenir compte sont H_2O , H_2 , O_2 , CO_2 , CO et CH_4 . Si nous ajoutons la phase solide C (graphite), nous avons 7 phases, il nous faut donc fixer 4 variables pour obtenir une variance nulle. Il est pratique de fixer P, T, fO_2 et a_c . On dispose de 5 équations :

$$P_T = f_{H_2}/\gamma_{H_2} + f_{H_2O}/\gamma_{H_2O} + f_{CH_4}/\gamma_{CH_4} + f_{CO_2}/\gamma_{CO_2} + f_{CO}/\gamma_{CO} + f_{O_2}/\gamma_{O_2} \quad (1)$$



La résolution du système se fait de la manière suivante:

a) Calcul de la courbe de saturation en graphite

1) on calcule γ_i à P, T connus

2) On résoud les 5 équations à 5 inconnues pour $a_c = 1$ et fO_2 variable

3) les f_i sont alors traduits en X_i puis en composition

dans un ternaire $X_C - X_O - X_H$ (diagramme du type "Holloway", 1981 ou French, 1966).

Les constantes d'équilibres des réactions K_i sont extraites des tables Janaf (1971, 1974, 1975, 1978, 1982) et converties en relation du type

$$\log K = A/T + B + C(P - 1)/T \quad (T^{\circ}K, P \text{ en bars})$$

voir Frost (1979, p. 1052) ainsi que Ohmoto et Kerrick (1977, p. 1016). Les γ_i sont calculés selon les modalités décrites en annexe 6.

b) Calcul de courbes "d'isofugacité" en fO_2

- 1) calcul de γ_i
- 2) fixer $\log fO_2$ et pour chaque valeur de $\log fO_2$ varier a_c de 0 à 1
- 3) On obtient f_i et on procède comme en a)3.

Le système peut être discuté en deux parties : une représente les environnements oxydés et l'autre les environnements réduits.

Dans les premiers, les seules espèces abondantes sont H_2O et CO_2 . Il s'agit en particulier de la phase fluide présente lors du métamorphisme des marbres. Les seconds correspondent aux environnements où le graphite est présent. H_2O et CO_2 sont encore importants mais CH_4 , CO et H_2 deviennent également significants.

ANNEXE 6

L'équation de Redlich-Kwong

Les équations d'état permettant de calculer les propriétés des gaz sont développées en ajustant les données expérimentales comme les mesures P-V-T aux conditions supercritiques ou les constantes critiques ou encore les relations de solubilités pour des conditions subcritiques. Elles s'obtiennent de deux manières :

1) On génère un polynôme arbitraire qui ajuste les données expérimentales. Sans signification thermodynamique, cette équation n'est pas extrapolable en dehors du domaine concerné.

2) On dérive une équation d'état (thermodynamiquement) fondée sur la thermodynamique moléculaire. L'équation de Van der Waals (VDW) fut la première. L'équation de Redlich Kwong (RK) en est une modification dont le terme attractif est modifié du fait de sa dépendance vis-à-vis de la température. Le terme répulsif fut modifié par Carnahan et Starling (1972); ceux-ci considérèrent les molécules de gaz comme des sphères rigides (d'où l'appellation modèle "billiard ball" ou "hard-sphère" MRK équation). Ce modèle s'accorde bien avec les propriétés des fluides denses.

Equation de R-K de Holloway (1977) corrigée par Flowers (1979)

L'équation de R-K (1949) est

$$P = RT/V-b - a/T^{1/2}V(V+b) \quad a, b \text{ non f}(P)$$

où

$$a = \sum_i \sum_j a_{i,j} X_i X_j \quad a_{i,j} = (a_i a_j)^{1/2} \text{ pour molécules non polaires dissemblables}$$

$$b = \sum_i b_i X_i$$

$$1) a_{i,j} = (a_i a_j)^{1/2} \quad a_i = a_i^\circ + a_i(t)$$

2) pour mélange de molécules polaires et non polaires

$$a_{\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2} = (a^\circ_{\text{H}_2\text{O}} a^\circ_{\text{CO}_2})^{1/2} + 0.5R^2T^{5/2}K$$

$$K = \text{Cte d'équilibre de } \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{CO}_3$$

Pour les mélanges, cela conduit à

$$\ln Y_i = B_i/B(Z-1) - \ln(Z-BP) - (2A_i/A - B_i/B)(A^2/B) \ln(1+BP/Z)$$

pour espèces non polaires

$$Z = PV/RT$$

$$A_i = (a_i/R^2T^{5/2})^{1/2}$$

$$A = \sum_i A_i X_i$$

$$B_i = b_i/RT$$

$$B = b/RT = \sum_i b_i X_i/RT = \sum_i B_i X_i$$

et pour les mélanges d'espèces polaires et non polaires:

$$\ln Y_i = \ln(V/V-b) + b_i/V-b - 2\sum a_{i,j}X_j/bRT^{3/2} \ln(V+B/V) + ab_i/b^2RT^{3/2}(\ln(V+b/V) - b/V+b) - \ln PV/RT$$

Pour une espèce seule, nous avons

$$\ln Y = Z-1 - \ln(Z-BP) - (A^2/B) \ln(1+BP/Z)$$

On peut donc estimer les propriétés thermodynamiques des

mélanges gazeux contenant H₂O, CO₂ et des gaz simples non polaires dans des régions de 25-700°C et des pressions jusqu'à 1500 bars.

Les règles de mélanges suivantes sont d'application (règles de Berthelot)

$$b = \sum_i X_i b_i$$

$$a = \sum_i \sum_j a_{ij} X_i X_j = (\sum_i X_i a_i^{1/2})^2$$

pour a_{ij} (interactions des molécules dissemblables : forces de dispersion)

i	j	a _{ij}
non polaire	non polaire	(a _i a _j) ^{1/2}
non polaire	H ₂ O ou CO ₂	(a _i a _j ^(o)) ^{1/2}
H ₂ O	CO ₂	(a _i ^(o) a _j ^(o)) ^{1/2} + 1/2R ² T ^{5/2} K

Pour les gaz non polaires simples, on peut estimer les a, b à l'aide des valeurs des paramètres critiques. En effet,

$$b = 0.26 V_c$$

et a s'extrait de

$$0.0867(RT_c/P_c)[1-4.93(T_c/T)^{1.5}] = b - a/RT^{1.5}$$

(Redlich et Kwong, 1949).

Les coefficients a et b utilisés par Holloway (1981) sont :

	A	B
CO ₂	46. D6	2.97 D1
CO	16.98 D6	2.738 D1
CH ₄	31.59 D6	2.9703 D1

H ₂	3.56 D6	1.515 D1
H ₂ O	35 D6	1.46 D1
H ₂ S	87.9 D6	2.0 D1
SO ₂	142.6 D6	3.94 D1
N ₂	15.382 D6	2.68 D1

Pour H₂O et CO₂ :

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 35 \times 10^6 \quad a_{\text{CO}_2}^{\circ} = 46 \times 10^6$$

$$\ln K = -11.071 + 5953/T - 2746 \times 10^3/T^2 + 464.6 \times 10^6/T^3$$

(De Santis et al. 1974)

Les valeurs des coefficients sont néanmoins de préférence extraites des données expérimentales disponibles au moyen de régression multiple et d'ajustement de variables. (Flowers et Helgeson, 1983; Bowers et Helgeson, 1983; Kerrick et Jacobs, 1981; Jacobs et Kerrick, 1981). Ces auteurs emploient des paramètres a et b dépendant de T ($a(T)$ et $b(T)$).

ANNEXE 7

Le modèle d'Helgeson et le calcul des réactions à l'équilibre

A 2 Kbs et une température supercritique, les électrolytes sont plus ou moins associés. Frantz et Popp (1979, 1981) ont montré que les électrolytes 1:1 (NaCl, KCl, HCl) et 2:1 (CaCl₂, MgCl₂, FeCl₂) ont des constantes d'ionisation (log K) telles qu'ils sont pour une grande part sous une forme associée à 500°C. Ces considérations ne sont valables que pour des solutions d'une concentration totale en chlore dans un intervalle de 0.1 à 4 molal. A des concentrations inférieures, l'hydrolyse des électrolytes (en particulier les sels 2:1) doit être considérée. L'hypothèse de l'unité du coefficient d'activité de l'électrolyte sous sa forme neutre est également vérifiée. (Helgeson (1981) considère que ce coefficient est unitaire jusqu'à des molalités de 8 et Lagache et Weisbrod (1977) obtiennent la même évidence pour des solutions de NaCl et KCl jusqu'à 20 molal.).

Les constantes de dissociation des électrolytes 2:1 dérivés par Frantz et Popp ne sont pas correctes et ont été corrigées par Frantz et Marshall (1982). Ils ont établi de nouvelles constantes.

L'énergie libre standard d'une réaction

$$\Delta G_{P,T}^{\circ} = \sum \Delta G_{P,T}^{\circ}, \text{produits} - \sum \Delta G_{P,T}^{\circ}, \text{réactants}$$

est reliée à K° = constante d'équilibre par

$$\Delta G_{P,T}^{\circ} = -RT \ln K^{\circ}$$

Les données thermodynamiques utilisées proviennent de

Helgeson et al (1978) pour les solides, l'état standard étant le solide stoechiométrique à toute pression et température. Nous avons utilisé l'énergie libre de Gibbs formulée par Helgeson comme étant l'énergie libre standard molaire apparente de Gibbs où l'adjectif apparent signifie qu'on a omis la contribution des éléments à $G_{\#}^{\circ, P, T}$ puisque celle-ci se simplifie dans l'écriture de l'équation équilibrée. (formalisme de Benson, 1968). Nous avons donc pour un minéral :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\#}^{\circ, T} &= \Delta G_{\#}^{\circ} + (G_{\#}^{\circ, T} - G_{\#}^{\circ, T_r}) \\ &= \Delta G_{\#}^{\circ} - S_{\#}^{\circ, T_r}(T - T_r) + \int_{T_r}^T C_{\#}^{\circ} dT \\ &\quad - T \int_{T_r}^T C_{\#}^{\circ} d \ln T + \int_{P_r}^P V^{\circ} dP\end{aligned}$$

sachant que $C_{\#}^{\circ} = a + bT - cT^{-2}$

$$\begin{aligned}\Delta G_{\#}^{\circ, T} &= \Delta G_{\#}^{\circ} - S_{\#}^{\circ, T_r}(T - T_r) + a(T - T_r) + b(T^2 - T_r^2/2) \\ &\quad + c(1/T - 1/T_r) - T[a \ln(T/T_r) + b(T - T_r) \\ &\quad + c/2(1/T^2 - 1/T_r^2)] + V_{\#}^{\circ, T_r}(P - P_r)\end{aligned}$$

et pour une réaction :

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta} G_{\#}^{\circ, T} &= \tilde{\Delta} G_{\#}^{\circ} - \tilde{\Delta} S_{\#}^{\circ, T_r}(T - T_r) + \Delta a(T - T_r) \\ &\quad + (\Delta b(T^2 - T_r^2))/2 + \Delta c(1/T - 1/T_r) - T[\Delta a \ln(T/T_r) \\ &\quad + \Delta b(T - T_r) + \Delta c/2(1/T^2 - 1/T_r^2)] + \Delta V_{\#}^{\circ, T_r}(P - P_r)\end{aligned}$$

L'état standard des espèces ioniques est une activité unitaire dans une solution hypothétique de concentration 1 molal. ("infiniment diluée") à pression et température de travail. Les données thermodynamiques sont celles de Helgeson et al. (1981) et sont calculées selon la méthode

décrite plus loin.

L'état standard des espèces gazeuses du fluide (H_2O , CO_2) est une activité unitaire dans un gaz hypothétique idéal à 1 bar et toute température. L'activité idéale est donc la fugacité reliée elle-même à la fraction molaire dans le fluide par la loi de Dalton

$$f_i = X_i \gamma_i P$$

Le coefficient de fugacité et celui d'activité sont calculés selon la méthode de l'annexe 6.

La formulation d'une réaction impliquant des phases solides, des solutés et fluides est donc :

$$\Delta G_{P,T} = \Delta G_{P,T}^{\circ} + RT \ln \pi a_{i, \text{fluide}} + RT \ln \pi f_{i, \text{fluide}} + RT \ln \pi a_{i, \text{solide}}$$

L'approche de Helgeson consiste à traiter le solvant (H_2O) comme un milieu diélectrique continu homogène d'ions sphériques et d'essayer de décrire son interaction avec des ions dissous en terme de propriétés massiques. Ce modèle a de graves défauts mais le succès de l'équation d'état de Helgeson et Kirkkam (1976) pour les électrolytes aqueux à dilution infinie suggère que cette théorie due à Born et Bjerrum est adéquate pour décrire la mise en solution.

La théorie de Born (1920) ne tenait pas compte du phénomène d'"électrostriction collapse" (compression du solvant par le champ électrique de l'ion en solution) ce qui fut corrigé par Bjerrum.

Le volume molaire partiel standard conventionnel d'une espèce aqueuse peut être considéré comme la somme d'un volume intrinsèque, d'un terme dû à l'électrostriction et d'une contribution de solvation électrostatique due à

l'orientation des dipôles H₂O autour de l'espèce.

Ces considérations ont permis à Helgeson et Kirkham (1976) de formuler une équation d'état pour les espèces aqueuses à dilution infinie

$$V_j^0 = a_{1,j} + a_{2,j} P + \frac{a_{3,j}T + a_{4,j}PT}{T - \theta_j} - W_j Q$$

où $a_1, a_2, a_3, a_4, w, \theta$ sont des coefficients indépendants de P, T caractéristiques de l'espèce j et

$$Q = 1/\epsilon_0 \left(\delta \ln \epsilon_0 / \delta P \right)_T$$

ϵ_0 est la constante diélectrique du milieu solvant

Ce qui leur a permis de dériver l'expression suivante pour $\Delta G_{P,T}^0$ de l'espèce j (Helgeson et al. 1981 pp. 1408-1413)

$$\begin{aligned} \Delta G_{j,P,T}^0 = & \Delta G_{j,P_r,T_r}^0 - S_{P_r,T_r}^0(T-T_r) - c_{1,j}(T \ln T/Tr) \\ & - T+Tr) \\ & + c_{2,j}(T-T_r-(T-\theta) \ln(T-\theta/Tr-\theta)) \\ & + \frac{2 a_{1,j}(T-\theta)+a_{3,j}T)(P-P_r)+(a_{2,j}(T-\theta)+a_{4,j}T)(P^2-P_r^2)}{2(T-\theta)} \\ & - W_j(Z_{P,T} - Z_{P_r,T_r} - Y_{P_r,T_r}(T-T_r)) \end{aligned}$$

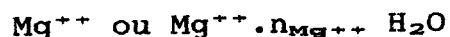
$$\text{où } Z_{P,T} = -1/\epsilon_{P,T}$$

$$Y_{P,T} = 1/\epsilon_{P,T} \left(\delta \ln \epsilon / \delta T \right)_P$$

Les constantes $a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2, \theta, w$ et G_{j,P_r,T_r}^0 sont tabulées par Helgeson et al. (1981) Table 18. $Y_{P,T}$ et $\epsilon_{P,T}$ sont tabulées dans Helgeson et Kirkham (1976) table 22 et 15 respectivement ce qui permet de calculer $G_{j,P,T}^0$ qui est utilisé dans l'établissement des diagrammes du chapitre 6.

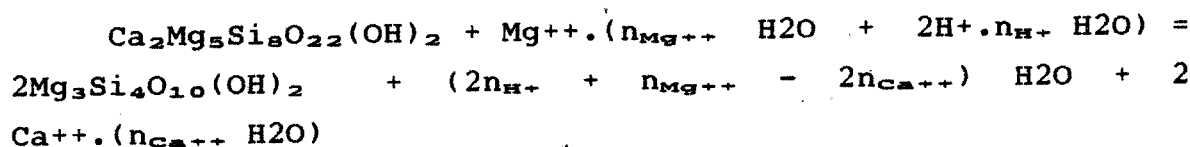
L'écriture formelle de l'équilibre, dès lors qu'on a

choisi les éléments échangés entre les phases solides et le fluide, peut être faite de différentes façons. L'espèce électrolytique en milieu aqueux est selon l'écriture (par exemple pour le magnésium):



où $n_{\text{Mg}^{++}}$ est le nombre de solvation (voir Walther et Helgeson, 1981).

L'équation de l'équilibre entre la trémolite, le talc et un fluide s'écrit:



$$\begin{aligned} \log[(a_{\text{Ca}^{++}} \cdot (n_{\text{Ca}^{++}} \text{ H}_2\text{O})) / (a_{\text{H}^+} \cdot (n_{\text{H}^+} \text{ H}_2\text{O}))^2] = 0.5 \\ (\log[(a_{\text{Mg}^{++}} \cdot (n_{\text{Mg}^{++}} \text{ H}_2\text{O})) / a_{\text{H}^+} \cdot (n_{\text{H}^+} \text{ H}_2\text{O}))^2] + \log K - (2n_{\text{H}^+} + \\ n_{\text{Mg}^{++}} - 2n_{\text{Ca}^{++}}) \log a_{\text{H}_2\text{O}}) \end{aligned}$$

ou, en toute généralité:

$$\sum \tilde{n}_{i,r} \log(a_i / a_{\text{H}^+}^{z_i}) = \log K_r + \sum \tilde{n}_{i,r} n_i \log a_{\text{H}_2\text{O}}$$

où a_i = activité de l'espèce aqueuse i (H_2O y compris)

Z_i = charge de l'espèce aqueuse i

K_r = constante d'équilibre de la r° équation

$\tilde{n}_{i,r}$ = coefficient de réaction de l'espèce i dans la réaction

$$n_i = n_i - |Z_i| n_{\text{H}^+}$$

n_i = nombre de solvation de l'espèce i

Des diagrammes aux activités peuvent être construits sans connaître n_i . Les variables utilisées comme coordonnées devenant donc $\log(a_i / \sigma_i a_{\text{H}^+}^{z_i})$ où $\sigma_i = a_{\text{H}_2\text{O}} n_i$



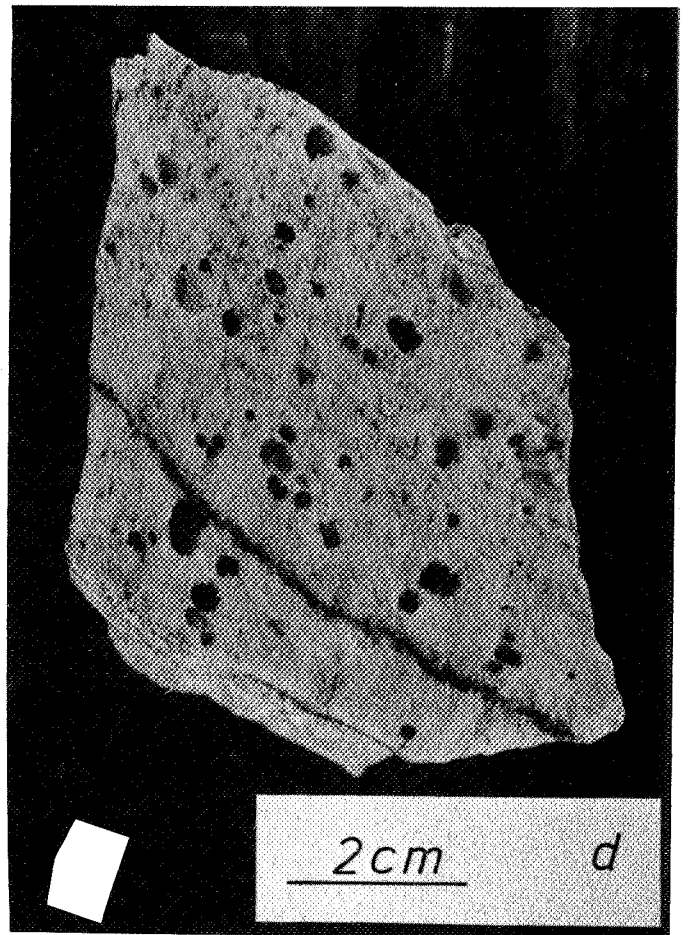
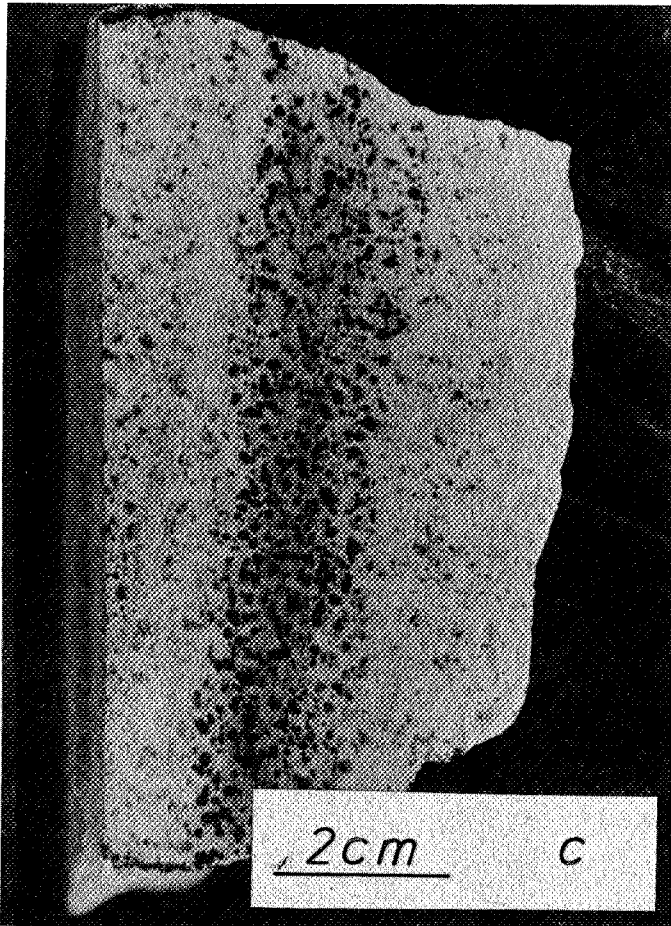
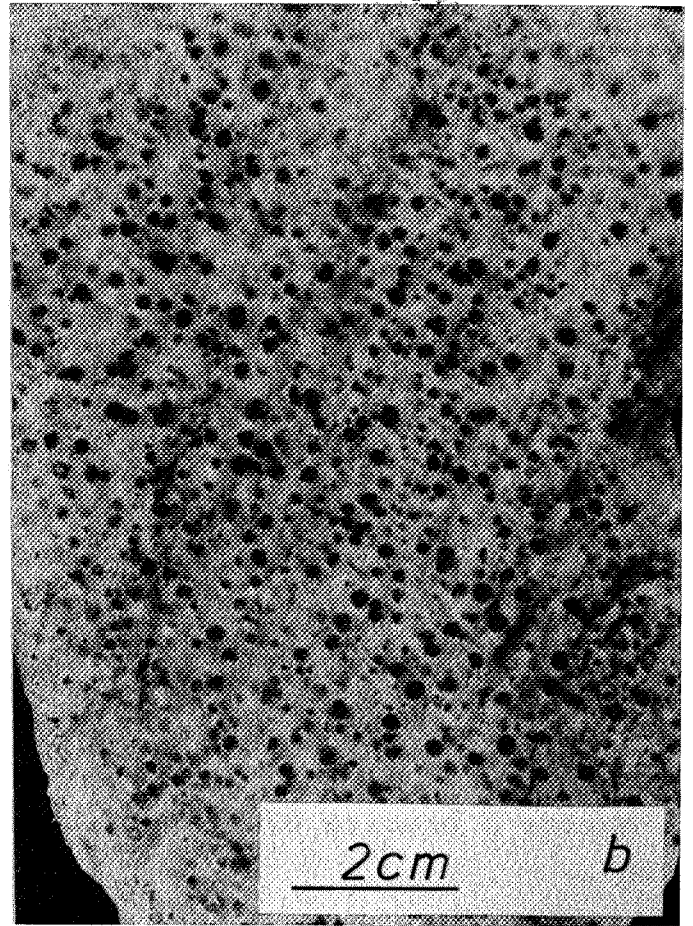


PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 1

- a) Marbre à brucite B3 contenant une veine de calcite et forstérite manchonnée par l'assemblage calcite + brucite.
- b) Marbre à brucite B3, on remarque les structures en "onion skin".
- c) Veine de brucite B2 dans le marbre B3
- d) Nodule de B2 dans un marbre à szaibelyite et ludwigite.

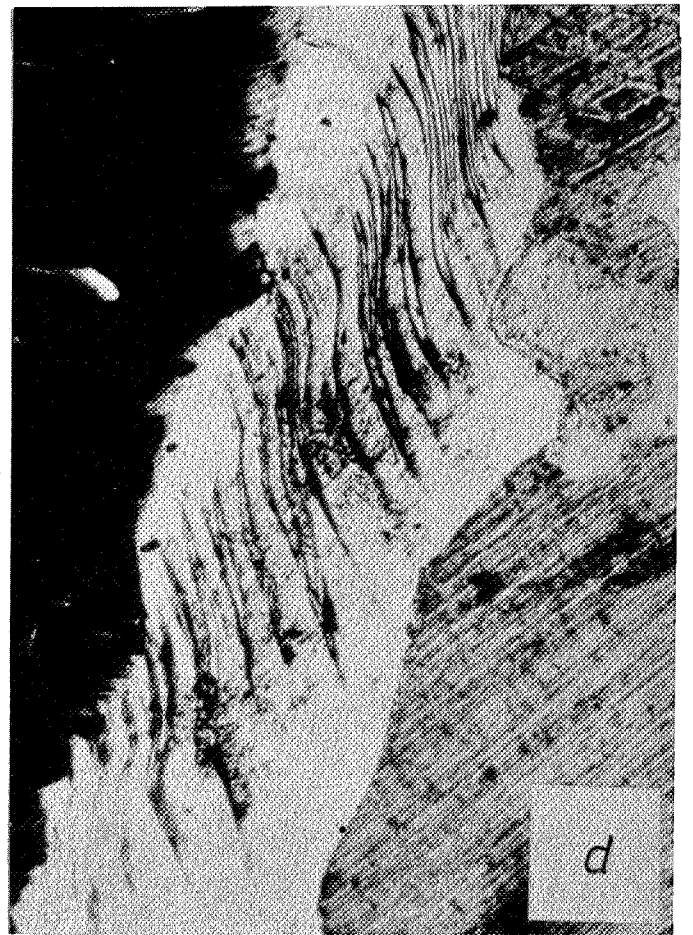


PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 2

- a) Structure en "onion skin" de brucite B3
1 cm = 45 μ m

- b) Vue dans le plan (0001) des déformations d'une brucite B1
1 cm = 10 μ m

- c) Structure en "onion skin" dans une plaquette de brucite
B1
1 cm = 45 μ m

- d) Brucite B1 déformée par des kink bands en échelons
1 cm = 20 μ m

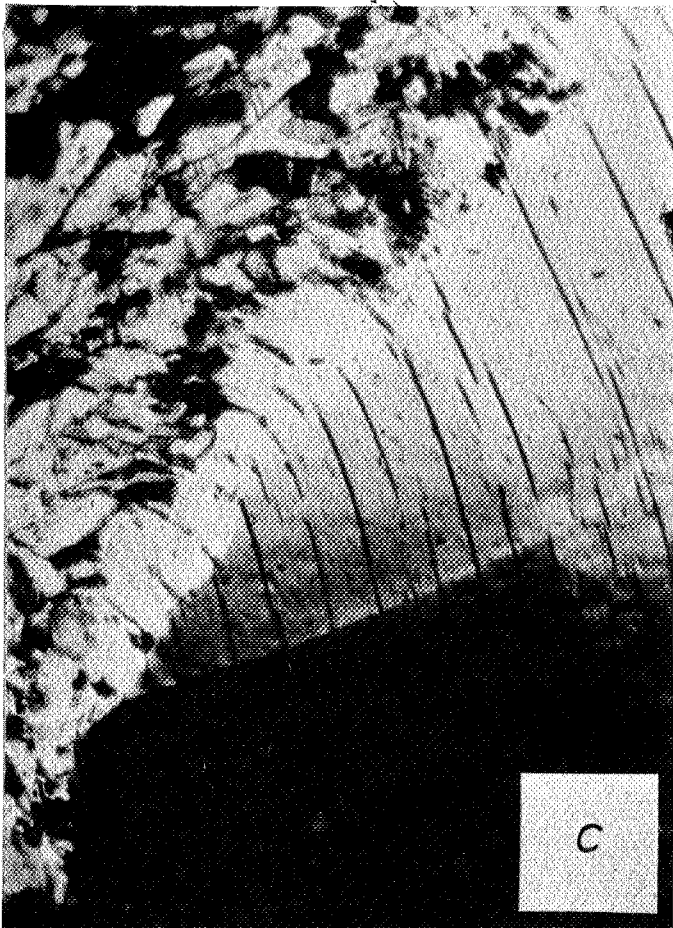


PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 3

a) Brucites B1 déformées par des kink bands

1 cm = 20 μ m

b) Brucites B1 en voie de transformation en brucite B2
accompagnée de magnétite

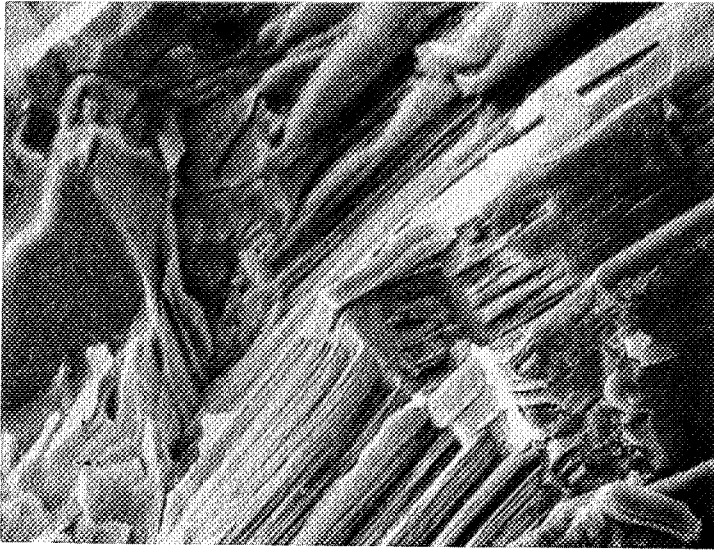
1 cm = 10 μ m

c) idem, on remarque la formation des brucites B2 dans une
zone de brucite B1 déformée

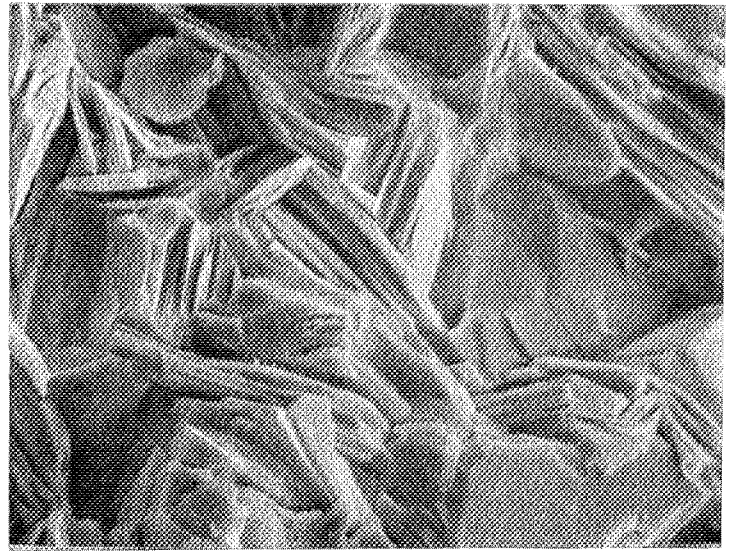
1 cm = 20 μ m

d) Restes de B1 dans une nodosité de B2

1 cm = 10 μ m



a



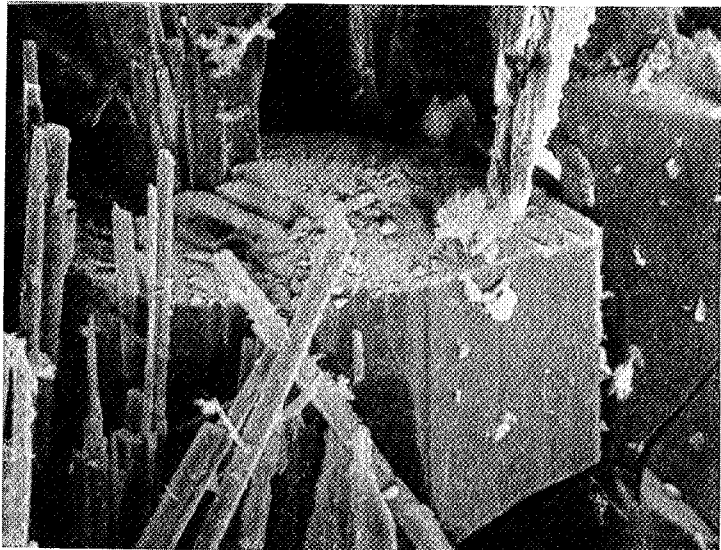
b



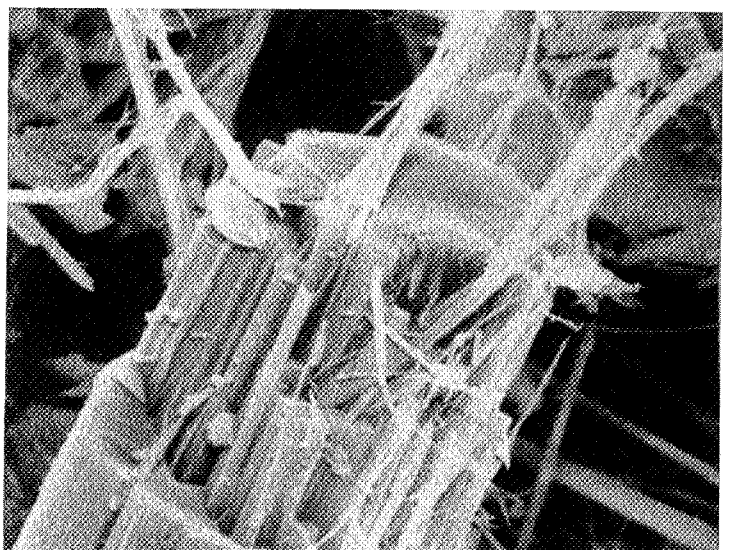
c



d



e



f

PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 4

- a) Brucite B1 déformée vue perpendiculairement au plan (0001) (800 X, SEM)
- b) Brucite B2, petites plaquettes (800 X, SEM)
- c) Brucite B3, vue partielle d'une structure en "onion skin" (800 X, SEM)
- d) Détail de c) agrandi (3000 X, SEM)
- e) Cristal de ludwigite (800 X, SEM)
- f) Cristal de fluoborite (3000 X, SEM)

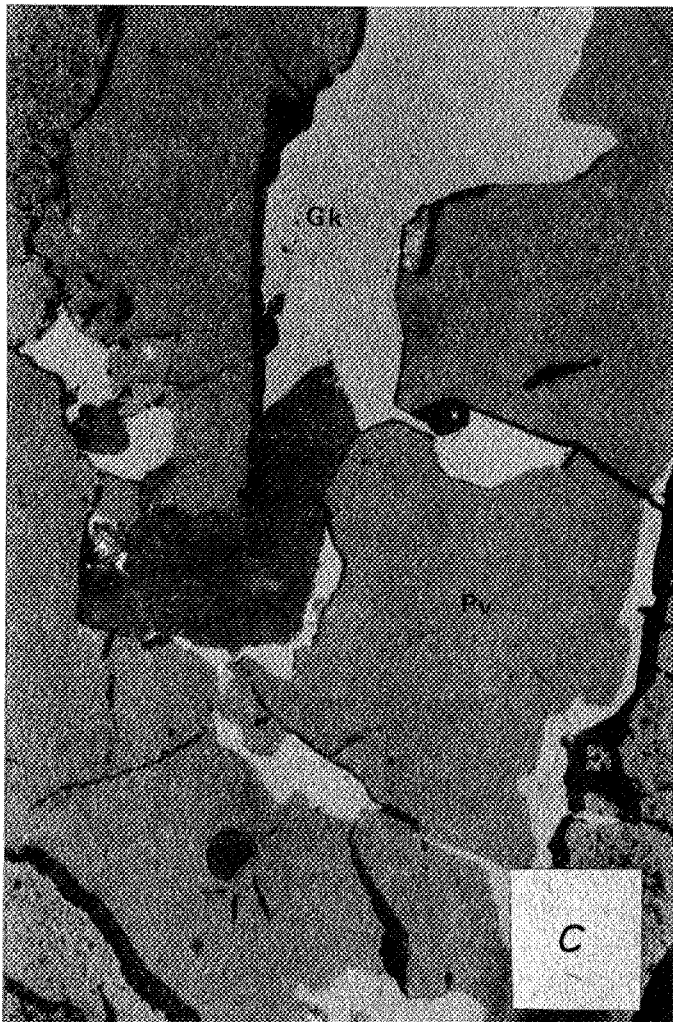
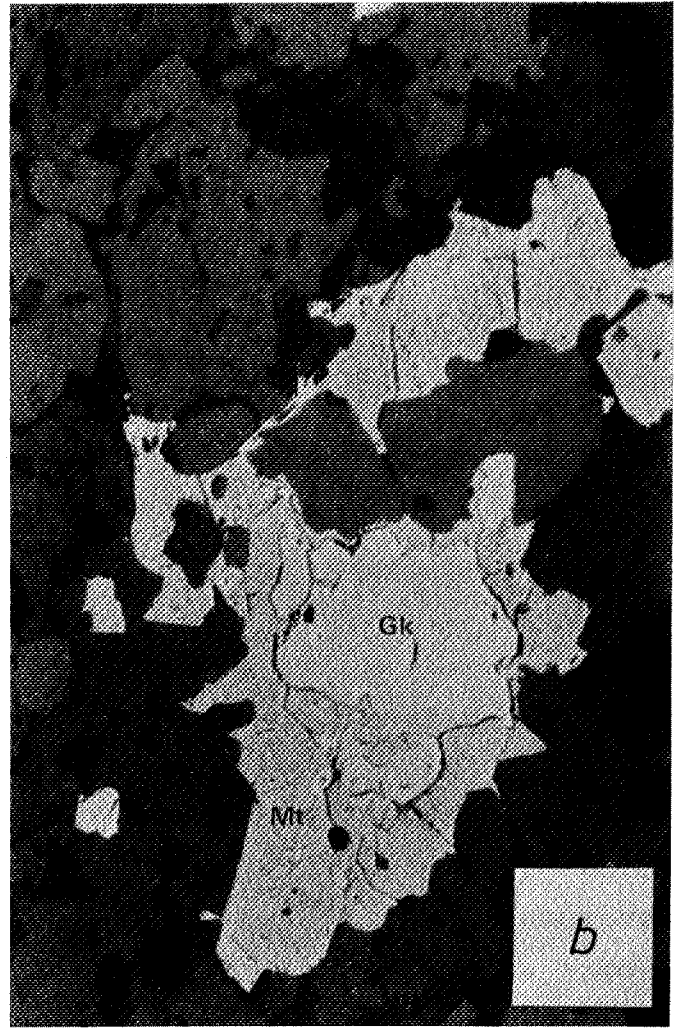


PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 5

Minéraux opaques dans les lits riches en titane.

a) Ti-Al- magnétite présentant des exsolutions orientées selon {100} et {111}. Ces exsolutions sont continues ou ponctuées.

1 cm = 20 μ m

b) Association de Ti-Al-magnétite et de geikiélite-pyrophanite. Le rapport volumique de cette illustration est exceptionnel. Le plus souvent, il est de 10:1

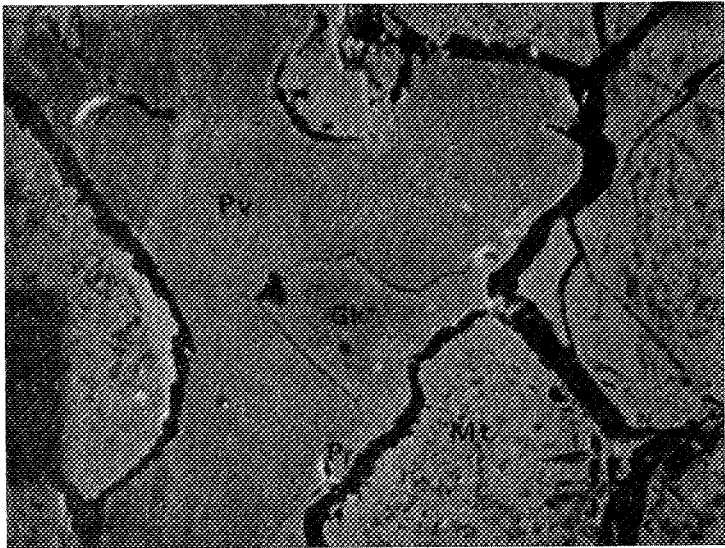
1 cm = 90 μ m

c) Geikiélite-pyrophanite ourlant la pérovskite dans de la Ti-Al-magnétite

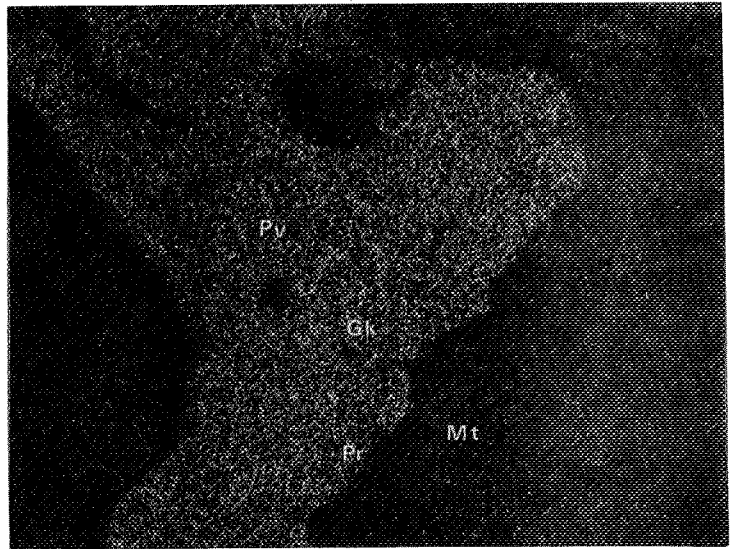
1 cm = 10 μ m

d) Mêmes relations que c) . Remarquez la zonalité optique de la geikiélite- pyrophanite.

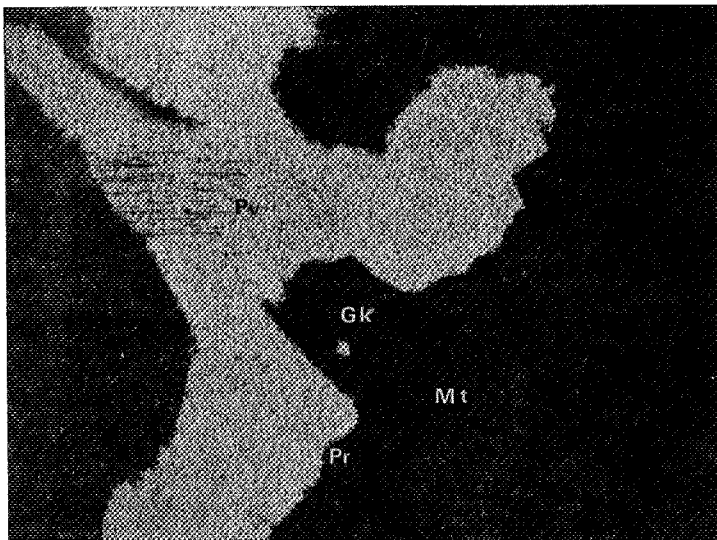
1 cm = 20 μ m



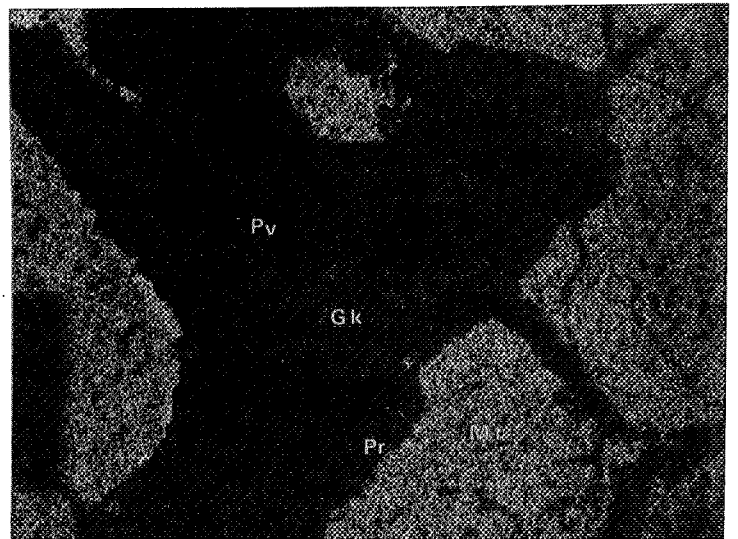
e^- sec. 720x



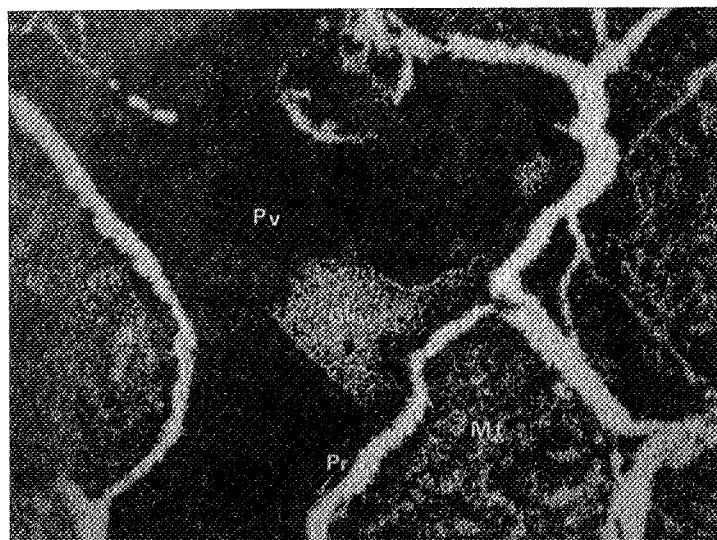
Ti $K\alpha$



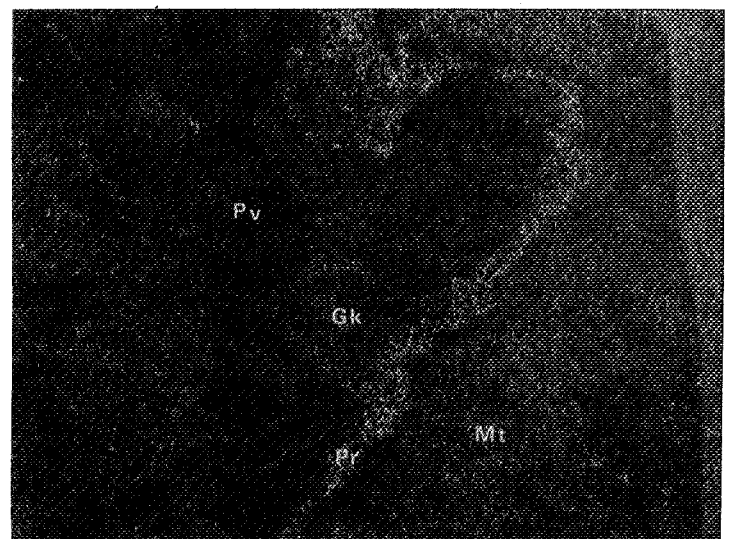
Ca $K\alpha$



Fe $K\alpha$



Mg $K\alpha$



Mn $K\alpha$

PLANCHE PHOTOGRAPHIQUE 6

a) Image en électrons secondaires d'une inclusion de pérovskite ourlée de geikiélite dans la Ti-Al-magnétite

b) à f) image X pour le Ti, Ca, Fe, Mg, Mn de la même association illustrant la zonalité de la geikiélite-pyrophanite

1 cm = 20 μ m





REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

- ALEKSANDROV S.M., 1982, [Géochimie du bore et de l'étain lors de la formation des gisements de skarns magnésiens] en russe, *Moscou, Nauka*, 272
- ALEKSANDROV S.M., 1974, [Formation expérimentale de la kotoïte dans le système MgO-B₂O₃-H₂O-CO₂] en russe, *Geokhimiya*, 12, 1879 - 1882
- ALEKSANDROV S.M., BARSUKOV V.L., SHERBINA V.V., 1968, [Géochimie du bore endogène] en russe, *Moscou, Nauka*, 182
- ALLEN J.M., 1978, F-OH distribution among minerals in marbles and implications for the stability of the talc-calcite (abs), *Geol. Soc. Am., Abs. with Program*, 10, 358
- ALLMANN R., DELNAVÈZ H.A., 1983, Synthesis of ferrous brucite (Mg,Fe)(OH)₂, *Fort. Min.*, 61, 3 - 4
- AMINOFF G., 1925, Über Berylliumoxyd als Mineral und dessen Kristallstruktur, *Z. Kristallogr.*, 62, 113
- AMINOFF G., 1926, Die Struktur von BeO, eine Berichtigung, *Z. Kristallogr.*, 63, 175
- ANDERSON B.W. ET AL., 1937, Magnesium - zinc - spinels from Ceylan, *Min. Mag.*, 24, 547 - 554
- ANDERSON ET AL., 1951, Taaffeite, a new beryllium mineral, found as a cut gemstone, *Min. Mag.*, 29, 765 - 772
- ANDERSON G.M., 1985, Speciation in hydrothermal and metasomatic fluids, *Abstr. NATO-ASI, Loutraki, Greece*,
- ANDERSON G.M., BURNHAM C.W., 1983, Feldspar solubility and the transport of aluminium under metamorphic conditions, *Am. Jour. Sci.*, 283-A, 283 - 297
- ANDRIEUX L., WEISS G., 1944, Sur l'attaque anotique du fer et la formation d'un boroferrite par électrolyse ignée, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 218, 615
- AUTRAN A. ET AL., 1980, Minéralisations liées aux granitoïdes, *Mémoire du BRGM n° 99*,
- AUTRAN A., FONTEILLES M., GUITARD G., 1966, Discordance du paléozoïque inférieur métamorphique sur un socle gneissique antéhercynien dans le massif des Albères (Pyrénées Orientales), *Comptes Rend. Acad. Sci.*, 263, 317 - 320
- BAILEY D.K., MAC DONALD R., 1976, The evolution of the crystalline rocks, *Academic Press*, 494
- BALL M.C., TAYLOR H.F.W., 1961, The dehydration of brucite, *Min. Mag.*, 32, 754, - 776
- BARNES H.L., ERNST W.G., 1963, Ideality and ionization in hydrothermal fluids : the system MgO-H₂O-NaOH, *Am. Journ. Sci.*, 261, 129 - 150

- BATES R.L., JACKSON J.A., 1980, Glossary of geology 2nd edition, *American Geological Institute Falls Church, Virginia, USA*,
- BECKER R.H., CLAYTON R.N., 1976, Oxygen isotope study of a precambrian banded iron-formation. Hamersley Range, Western Australia, *Geoch. Cosm. Acta*, 40, 1153 - 1165
- BELL T.H., 1979, The deformation and recrystallization of biotite in the wood roffe thrust mylonite zone, *Tectonophysics*, 58, 139 - 158
- BENSON S.W., 1968, Thermochemical kinetics, *Wiley*, 223
- BERTAUT E.F., 1950, Structures des boroferrites, *Acta Cryst.*, 3, 473 - 474
- BERTAUT F., BOCHIROL L., BLUM P., 1950, Synthèse et groupe d'espace des boroferrites, *Acad. Sci. Paris - Compte rendus*, 230, 764 - 765
- BERTENRATH R. ET AL., 1972, Die Fraktionierung der Sauerstoffisotope 16O/18O in System Eisenoxid-Wasser, *Fort. Min.*, 50, 32 - 33
- BERTHET A., PERROT P., 1970, Equilibres dans le système Fe-Mg-O à 850°C, *Mémoires Sci. Rev. Met.*, 67, 747 - 753
- BEUS A.A., 1962, Beryllium, *Freeman and C°, San Francisco*, 160
- BICKLE M.J., POWELL R., 1977, Calcite-dolomite geothermometry for iron-bearing carbonates. The Glockner Area of the Tauern Window, Austria, *Cont. Min. Pet.*, 59, 281 - 292
- BOCTOR N.Z., POPP R.K., FRANTZ J.D., 1980, Mineral solution equilibria. IV solubilities and the thermodynamic properties of FeCl₂ in the system Fe₂O₃-H₂-H₂O-HCl, *Geoch. Cosm. Acta*, 44, 1509
- BORDET P., CHARRIER J., GEFFROY J., 1964, La sellaïte du gisement de fluorite de Font Sante (Var), *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 87, 451 - 452
- BORN VON M., 1920, Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Zeitschr. Physik.*, 1, 45 - 48
- BOTTINGA Y., 1968, Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water, *Jour. Phys. Chem.*, 72, 800 - 808
- BOTTINGA Y., JAVOY M., 1975, Oxygen isotope partitioning among the minerals in igneous and metamorphic rocks, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 13, 401 - 418
- BOWEN N.L., 1940, Progressive metamorphism of siliceous limestone and dolomite, *Jour. Geol.*, 48, 225 - 274
- BOWEN N.L., SCHAIRER J.F., 1935, The system MgO-FeO-SiO₂, *Am. Jour. Sci.*, 29, 151

- BOWERS T.S., HELGESON H.C., 1983, Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of non ideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geological systems, *Am. Min.*, 68, 1059 - 1075
- BOWMAN J.R., ESSENCE E.J., 1984, Contact skarn formation at Elkhorn, Montana I : P-T-componant activity conditions of early skarn formation, *Am. Jour. Sci.*, 284, 597 - 650
- BRAITSCH O., 1960, Die Borate und Phosphate in Zechsteinsalz sudhannovers, *Fortschr. Min.*, 38, 190 - 191
- BROECKER W.S., OVERSBY V.M., 1971, Equilibria in the earth, *Mc Graw-Hill book Co, N-Y,*
- BROVKIN A.A., NEKRASOV M.YA., SIKNEV V.S., 1969, [A propos de l'isomorphisme Mg-Fe dans la szaibelyitel en russe, *Mineralogia i petrografia, Nedra,,*
- BUCHER-NURMINEN K., 1976, Occurrences and chemistry of xanthophyllite in roof pendants of the Bergell granite, Sondrio, N-Italy, *Schweich. Min. Petrog. Mitt.*, 56, 413 - 426
- BUCHER-NURMINEN K., 1981, The formation of metasomatic reaction veins in dolomitic marble roof pendants in the Bergell intrusion (Prov. Sondrio, N-Italy), *Am. Jour. Sci.*, 281, 1197 - 1222
- BUCHER-NURMINEN K., 1982, Mechanism of mineral reactions inferred from textures of impure dolomitic marbles from East Greenland, *Jour. Petrol.*, 23, 325 - 343
- BUCHER-NURMINEN K., 1981, Petrology of chlorite-spinel marbles from NW Spitsbergen, *Lithos*, 14, 203 - 213
- BUCHER-NURMINEN K., 1982, On the mechanism of contact aureole formation in dolomitic country rock by de adamello intrusion (N-Italy), *Am. Min.*, 67, 1101 - 1117
- BUDINGTON A.F., LINDSLEY D.H., 1964, Iron-titanium oxyde minerals and synthetic equivalents, *Journ. Petrol.*, 5, 310
- BURKE E.A.J., LUSTENHOUWER W.J., 1981, Pehrmanite, a new beryllium mineral from Rosendal pegmatite, Kemio island, southwestern Finland, *Can. Min.*, 19, 311 - 314
- BURT D.M., 1975, Beryllium mineral stabilities in the model system CaO-BeO-SiO₂-P₂O₅-F₂O-1 and the breakdown of beryl, *Econ. Geol.*, 70, 1279 - 1292
- BURT D.M., 1978, Multisystems analysis of beryllium mineral stabilities : the system BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O, *Am. Min.*, 63, 664 - 676
- BURT D.M., 1974, Concepts of acidity and basicity in petrology - The exchange operator approach, *Ann. Meeting Geol. Soc. Am. Abstracts with programs*, 674 - 675

- BURT D.M., 1972, Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits, *Unpublished P.H. thesis, Harvard University*, 200
- BURT D.M., 1981, Acidity - salinity diagrams - applications to greisen and porphyry deposits, *Econ. Geol.*, 76, 832 - 843
- BURTON C.J., HELGESON H.C., 1983, Calculation of the chemical and thermodynamic consequences of differences between fluid and geostatic pressure in hydrothermal systems, *Am. Journ. Sci.*, 283, 540 - 588
- BUTLER B.S., SCHALLER W.T., 1917, Magnesioludwigite, a new mineral, *Wasch. Ac. Sc. J.*, 7, 29
- CAMPBELL I., 1950, Magnesium metasomatism in dolomite from Lucerne valley, California, *Int. Geol. Congress 1948, part III*, 118 - 124
- CARMICHAEL I.S.E., TURNER F.J., VERHOOGEN J., 1972, Igneous petrology, *Mc Graw Hill*, ,
- CARNAHON N.R., STARLING K.E., 1972, Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids, *Am. I. Chem. Eng. J.*, 18, 1184 - 1189
- CARVALHO DA SILVA, J., CLARK J.R., CHRIST C.L., 1955, Cristal structure of ludwigite, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 66, 1540 - 1541
- CASSADANNE J.P., RESENDE J.P., 1983, Sellaite from the Burmado Mine, *Min. Rec.*, 14, 179 - 182
- CAVET P., 1957, Le paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées Orientales françaises, *Bull. Ser. Carte Géol. Fr.*, 55, 254
- CHERNOSKY J.V., 1982, The stability of clinochrysotile, *Can. Min.*, 20, 19 - 27
- CHERNOVSKY J.V., 1979, The stability of lizardite, *Can. Min.*, 17, 757 - 770
- CHEVALIER R., MATHIEU S., GIRARD J., 1948, Monographie du boroferrite ferreux, *Bull. Soc. Chim. France*, 5 - 6,
- CHEVALLIER P., 1975, Le gisement de sidérite de Batère (P.O.), *Bull. du BRGM, sec II*, 5, 385 - 406
- CIOFLICA G., VLAD S., 1974, Laramian Mg and Ca skarns from Romania and their genetic relations, *Problems of ore deposition, IAGOD Symposium, Varna, III*, 162 - 171
- CIOFLICA G., VLAD S., VOLANSCHI E., STOICI S., 1977, skarnele magneziene cu mineralizatiile asociate de la baita bihorului, *St Cerc. Geol., Geofiz., Geogr., Geol.*, 22, 39 - 57
- CLARK J.R., 1965, Cristallographie data for the iron borate mineral, hulsite, *Am. Min.*, 50, 249 - 254

CLAYTON R.N., 1979, Isotopic thermometry, *Thermodynamics of minerals and melts*, NY-Berlin, 1, 85 - 110

CLAYTON R.N., EPSTEIN S., 1961, The use of oxygen isotopes in high temperature geologic thermometry, *Journ. Geol.*, 69, 447-452

COCHERIE A., 1984, Interaction manteau-croûte : son rôle dans la gène d'associations plutoniques calco-alcalines, contraintes géochimiques, *Doc. du BRGM*, 90, 244

COLLECTIF, 1983, Contract CCE skarns Pyrénées : Rapport final, Non publié, St Etienne,,

CRAIG H., 1953, The geochemistry of the stable carbon isotopes, *Geoch. Cosm. Acta*, 3, 53 - 92

CRANE R.L., EHLERS E.G., 1969, The system MgF_2 - MgO - H_2O , *Am. Jour. Sci.*, 267, 1105 - 1111

Carmichael I.S.E., Turner F.J., Verhoogen J., 1972, *Igneous petrology*, Mc Graw Hill,

DANA E.S., 1951, A textbook of mineralogy, 4th ed, John Wiley and sons, 850

DAVIES P.K., NAVROTSKY A., 1981, Thermodynamics of solid solution formation in NiO - MgO and NiO - ZnO , *Jour. Sol. St. Chem.*, 38, 264 - 276

DE BOER R.B., 1977, On the thermodynamics of pressure solution interaction between chemical and mechanical forces, *Geoch. Cosm. Acta*, 41, 249 - 256

DE CAPITANI C., PETERS T., 1981, The solvus in the system $MnCO_3$ - $CaCO_3$, *Cont. Min. Petrol.*, 76, 394 - 400

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., 1982, *Orthosilicates, Rock-forming minerals*, Longman, 919

DEREMETZ C., GUITARD G., 1957, Rapport inédit 1956 - 1957, BRGM, 41

DESTOMBES J.P., GUITARD G., LOUGNON J., 1951, Présence de la scheelite dans les zones de contact des granites hercyniens des Pyrénées, *Comptes rend. Acad. Sci., Paris*, 233, 1380 - 1381

DUFFY C.J., GREENWOOD H.J., 1979, Phase equilibria in the system MgO - MgF_2 - SiO_2 - H_2O , *Am. Min.*, 64, 1156 - 1174

DUNOYER DE SEGONZAC G., 1969, Les minéraux argileux dans la diagenèse: passage au métamorphisme, *Mem. Serv. Carte Geol. Als. Lorr.*, 29, 320

EAKLE A.S., 1917, Minerals associated with the crystalline limestone at Crestmore, California, *Bull. Geol. Dep. Calif. Univ.*, 10, 327 - 360

- EAKLE A.S., 1920, Vonsenite, a preliminary note on a new mineral 1920, *A. Am. Mineral.*, 5, 141 - 143
- EINAUDI M.T., 1982, Introduction - terminology, classification and composition of skarn deposits, *Ec. Geol.*, 77, 745 - 754
- EINAUDI M.T., MEINERT L.D., NEWBERRY R.J., 1981, Skarn deposits, *Econ. Geol. 75th anniversary volume*, 317 - 391
- EHLMANN A.J., MITCHELL R.S., 1970, Behoite, $\text{Be}(\text{OH})_2$, from the rode ranch pegmatite, Llano country, *Am. Min.*, 55, 1 - 2, 1 - 9
- ELLSWORTH H.V., POITEVIN E., 1921, Camsellite, a new borate mineral from british Columbia, Canada, *Trans. Roy. Soc. Canada*, 15, 1
- ENGI M., 1983, Equilibria involving Al-Cr spinel in Orville volume, *Am. Journ. Sci.*, 283-a, 29 - 71
- ENGI M., LINDSLEY D.H., 1980, Stability of titanian clinohumite : experiments and thermodynamic ananalysis, *Cont. Min. Petrol.*, 72, 415 - 424
- EPCHTEIN E.M. et al., 1981, (Calcul de la formule structurale des spinelles) en russe, *Zap. Vses. Min. Obshch.*, 4, 429-436
- EPCHTEIN E.M., DANILETCHENKO N.A., FEIGIN YA.M., 1981, 1, *Zap. Vses. Min. obshch.*, 4, 429 - 436
- ESKOLA P., 1951, Around Pitkäranta, *Ann. Ac. Sci. Fen.*, 27, 5 - 29
- ESSENE E.J., 1983, Solid solutions and solvi among metamorphic carbonates with applications to geologic thermobarometry in carbonates : mineralogy and chemistry, *Rev. in Mineral.*, 11, 77 - 96
- ESSENE E.J., PEACOR D.R., 1983, Crystal chemistry and petrology of coexisting galaxite and jacobsite and other spinel solutions and solvi, *Am. Min.*, 68, 449 - 455
- ETHERIDGE M.A. ET AL., 1973, Experimental deformation of single crystals of biotite, *Contr. Min. Petrol.*, 38, 21 - 36
- ETHERIDGE M.A., HOBBS B.E., 1974, Chemical and deformational controls on recrystallization of mica, *Contr. Mineral. Petrol.*, 43, 111 - 124
- EUGSTER H.P., SKIPPEN G.B., 1967, Igneous and metamorphic reactions involving gas equilibria, *Researches in Geochemistry*, vol 2, Abelson ed., 492 - 521
- EVANS B.W., FROST B.R., 1975, Chrome-spinel in progressive metamorphism : a preliminary analysis, *Geoch. Cosm. Acta*, 39, 959 - 972
- EVANS B.W., JOHANNES W., OTERDOSM H., TROMMSDORFF, 1976, Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multi system, *Schweiz. Miner. Petrol. Mitt.*, 56, 79 - 93

- EVANS B.W., TROMMSDORFF V., 1983, Fluorine hydroxyl titanian clinohumite in alpine recrystallized garnet peridotite : compositional controls and petrological significance, *Am. Jour. Sci.*, 283-A, 1 - 28
- EVANS B.W., TROMMSDORFF V.V., 1983, Fluorine hydroxyl titanian clinohumite in alpine recrystallized garnet peridotite, *Am. Journ. Sci.*, 283-a, 355 - 369
- FABRIÈS J., 1984, Utilisation des échanges Fe-Mg en géothermométrie - Application aux roches mafiques et ultramafiques, *Thermométrie et barométrie géologiques, SFMCR., Paris, 1,*
- FAUST G.T., 1949, Dedolomitization and its relation to a possible derivation of a Mg-rich hydrothermal solution, *Am. Miner.*, 34, 789 - 823
- FEDERICO M., 1957, Paigeite, vonsenite, breislakite, *Soc. Ital. Miner. Rend.*, 18, 57 - 58
- FERRY J.M., 1982, Characterization of metamorphism through mineral equilibria, *Reviews in Mineralogy*, 10, 208
- FERRY J.M., BURT D.M., 1982, Characterization of metamorphic fluid composition through mineral equilibria, in: characterization of metamorphism through mineral equilibria, *Rev. Min.*, 10, 207 - 258
- FINGER L.W., BURT D.M., 1972, Reaction, a fortran program to determine all possible reactions among a given set of phases and gas or ionic species (abstr), *Am. Geophys. Union Trans.*, 53, 531
- FLEISHER M., 1983, Glossary of mineral species 1983, *The Mineralogical Record Inc.*, 202
- FLOWERS G.C., 1979, Correction of Holloway's adaptation of the modified Redlich-Kwong in supercritical fluids of geologic interest, *Cont. Min. Petrol.*, 69, 315 - 318
- FLOWERS G.C., HELGESON H.C., 1983, Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites, *Am. Jour. Sci.*, 283, 230 - 286
- FONTBOTE J.M., 1949, Nuevos datos geológicos sobre la cuenca alta del Ter., *An. Est. Gerundeses, Gerona*, 4, 127 - 185
- FONTEILLES M., 1978, Les mécanismes de la métasomatose, *Bull. Minéral.*, 101, 166 - 194
- FONTEILLES M., 1970, Géologie des terrains métamorphiques et granitiques du massif hercynien de l'Agly, *Bull. BRGM*, 4, 21 - 72
- FONTEILLES M., GUITARD G., 1977, Influence des noyaux de socle précambrien sur le métamorphisme et la structure profonde de l'orogène hercynien des Pyrénées Orientales, *Coll. Inter. CNRS, Rennes*, 243, 81 - 87

- FONTEILLES M., GUITARD G., 1964, L'effet de socle dans le métamorphisme hercynien de l'enveloppe paléozoïque des gneiss des Pyrénées, *Comptes Rend. Acad. Sci.*, 258, 4299 - 4302
- FONTEILLES M., GUITARD G., HALFON J., 1973, Les dolomites "pseudomacclées", *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 96, 123 - 130
- FOURCADE S., 1981, Géochimie des granitoïdes, *Thèse soutenue à l'Université de Paris 7*, 189
- FRANTZ J.D., MAO H.K., 1976, Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion a theoretical model for monomineralic reaction zone sequences, *Am. Journ. Sci.*, 276, 817
- FRANTZ J.D., MAO H.K., 1979, Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion II Prediction of multiminerallitic zone sequences, *Am. Journ. Sci.*, 279, 302
- FRANTZ J.D., MARSHALL W.L., 1982, Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C, *Am. Journ. Sci.*, 282, 1666 - 1693
- FRANTZ J.D., MARSHALL W.L., 1984, Electrical conductances and ionization constants of salts, acids, and bases in supercritical aqueous fluids : 1. hydrochloric acid from 100°C to 700°C, *Am. Journ. Sci.*, 284, 611 - 667
- FRANTZ J.D., POPP R.K., 1981, The ionization constants of aqueous MgCl₂ at elevated temperatures and pressures, a revision, *Geoch. Cosmo. Acta*, 45, 2511
- FRANTZ J.D., POPP R.K., 1979, Mineral-solution equilibria I. An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous MgCl₂ in the system MgO-SiO₂-H₂O-HCl, *Geoch. Cosm. Acta*, 43, 1223 - 1239
- FRANTZ J.D., WEISBROD A., 1973, Infiltration metasomatism in the system K₂O-SiO₂-Al₂O₃-H₂O-HCl in : geochemical transport and kinetics, *Carn. Inst. Wash.*, ,
- FRANZ G., 1982, The brucite-periclase equilibrium at reduced H₂O activities : some informations about the system H₂O-NaCl, *Am. Journ. Sci.*, 282, 1325 - 1339
- FRANZ G., ACKERMAND D., KOCH E., 1981, Karlite, a new borate mineral and associated ludwigite from the Eastern Alps, *Am. Min.*, 66, 872 - 877
- FRANZ G., MORTEANI G., 1981, The system BeO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O : hydrothermal investigation of the stability of beryl and enclase in the range from 1 to 6 Kbar and 400° to 800°C, *N. Jb. Miner. Abh.*, 140, 273 - 299
- FRASER D.G., 1977, Thermodynamics in geology, *Proc. NATO, ASI Reidel Publ.*, , 410
- FRIEDEL J., 1964, Dislocations, *Pergamon Press, Oxford*, ,

- FRIEDMAN I., O'NEIL J.R., 1977, Data of geochemistry, chap KK, compilation of stable isotope-fractionation factors of geochemical interest, *Geol. Surv. Prof. Paper*, 440-KK,
- FRISCH C.J., HELGESON H.C., 1984, Metasomatic phase relations in dolomites of the Adamello Alps, *Am. Journ. Sci.*, 284, 121 - 185
- FRONDEL C., 1940, Exsolution growths of zincite in manganosite and of manganosite in periclase, *Am. Min.*, 25, 534 - 538
- FROST D., 1979, Mineral equilibria involving mixed-volatils in a COH fluide phase : the stabilities of graphite and siderite, *Am. Jour. Sci.*, 279, 1033
- FUJINO K., TAKEUCHI Y., 1978, Cristal chemistry of Ti-chondrodite and Ti-clinohumite of high-pressure origin, *Am. Min.*, 63, 535
- FYFE W.S., 1958, A further attempt to determine the vapor pressure of brucite, *Am. Jour. Sci.*, 256, 729 - 732
- FYFE W.S., GODWIN L.H., 1962, Further studies on the approach to equilibrium in the simple hydrate systems periclase-water and corundum-water, *Am. Jour. Sci.*, 260, 289 - 293
- FYFE W.S., PRICE N.J., THOMPSON A.B., 1978, Fluids in the earth's crust, *Elsevier*, , 383
- GARRIDO J., 1951, Development of twinning in the deshydration of brucite, *Am. Min.*, 36, 773
- GELJER PER, 1939, The paragenesis of ludwigite in Swedish iron ores, *Geol. Fören Förh Stockholm*, 61, 19 - 33
- GIBBS G.V., RIBBE P.H., 1969, The crystal structure of the humite minerals : 1. Norbergite, *Am. Min.*, 54, 376 - 390
- GIBBS J.W., 1878, On the equilibrium of heterogeneous substances, *Am. Journ. Sci.*, 16, 441-458
- GIBBS J.W., 1898, Equilibres des systèmes chimiques traduit par Le Chatelier, *Gauthier-Villars*, , 124
- GITTINS J. AND AL., 1982, An occurrence of the spinel end-member Mg₂TiO₄ and related spinel solid solution, *Min. Mag.*, 45, 135 - 137
- GLASNER A., MAYER I., 1961, The thermal hydrolysis of metal chloride, III: magnesium chloride, *Israel Research Council Bull.*, 10A, 17 - 24
- GOLDSCHMIDT V., 1954, *Geochemistry*, Clarendon Press, , 759
- GOLDSCHMIDT V.M., 1911, Die Gesetze der Mineralassociation von Standpunkt der Phasenregel, *Z. Anorgan. Chem.*, 71, 313 - 322

- GOLDSMITH J.R., NEWTON R.C., 1969, PTX relations in the system CaCO₃-MgCO₃ at high-temperatures and pressures, *Am. Journ. Sci.*, 267-A, 160 - 190
- GOODWIN C.A., BOWEN H.K., KINGERY W.D., 1960, Phase separation in the system (Fe,Mn)O, *Jour. Am. Cer. Soc.*, 58, 317 - 320
- GOUDGE M.F., 1939, in Keith 1946,
- GRAF D.L., GOLDSMITH J.R., 1955, Dolomit-magnesian calcite relation at elevated temperatures and CO₂ pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 7, 109 - 128
- GRAHAM C.M., 1981, Experimental hydrogen isotope studies III : diffusion of hydrogen in hydrous minerals, *Cont. Min. Petrol.*, 76, 216 - 228
- GRAHAM C.M., HARMON R.S., SHEPPARD S.M.F., 1984, Experimental hydrogen isotope studies : hydrogen isotope exchange between amphibole and water, *Am. Min.*, 69, 128 - 138
- GRAMIENITSKI E.H., 1966, [Analyse des paragenésés de la fluoboritel en russe, *Geol. Rud. Mest.*, 8,
- GREENSMITH J.T., 1978, Petrology of the sedimentary rocks, *G. Allen and Unwin*, 241
- GREENWOOD H.J., 1961, The systems NaAlSi₂O₆-H₂O-Argon : total pressure and water pressure in metamorphism, *J. Geophys. Res.*, 66, 3923
- GREENWOOD H.J., 1977, Application of thermodynamics to petrology and one deposits, *Short course of the Min. Ass. Can.*, 2, 231
- GREENWOOD H.J., 1962, Metamorphic reactions involving two volatiles components, *Carn. Inst. Yearbook 1961*, 61, 82 - 85
- GREENWOOD H.J., 1975, Buffering of pore fluids by metamorphic reactions, *Am. Journ. Sci.*, 253, 209 - 224
- GRESENS R.L., 1967, Composition-volume relationships of metasomatism, *Chem. Geol.*, 2, 47 - 65
- GREW E.S., 1981, Surinamite, taaffeite and beryllian sapphirine from pegmatites in granulite facies rocks of Cosey bay, Enderby Land, Antartica, *Am. Min.*, 66, 1022 - 1033
- GREY I.E., GATEHOUSE B.M., 1979, The crystal structure of nigerite-24R, *Amer. Min.*, 64, 1255-1264
- GRIGOREVA T.A., NIKOLAÏEV A.B., 1968, (Système Fe₂O₃-B₂O₃-H₂O- à des températures de 250 - 600°C) en russe, *Dokl. AN CCCP*, 181,
- GRIGORIEV A.P. ET AL., 1966, (Données nouvelles sur l'ascharite) en russe, *Dacklady Ak. Nauk*, 166, 4

- GRIGORIEV A.P., NEKRASOV I.YA., 1963, Hydrothermal synthesis of minerals of the ludwigite-vonsenite series, *Akad. Nauka SSSR Dokl.*, 151, 671 - 674
- GRIGORIEV A.P., NEKRASOV I.YA., 1966, [Les borates de hautes températures dans le système MgO-B₂O₃-H₂O] en russe, *Geol. Mest. Rud.*, 2, 21 - 32
- GRIGORIEV N.A., 1982, The beryllium distribution around hydrothermal rare metal-tungsten shows, *Geoch. Int.*, 1, 41 - 47
- GRIPENBERG H. ET AL., 1979, Enthalpies of mixing in MgO-MnO solid solutions, *Chem. Scr.*, 13, 162
- GUITARD G., 1954, Classification, position et âge des gîtes métalliques dans les Pyrénées orientales, *C.R. som. Soc. Geol. Fr.*, 137 - 140
- GUITARD G., 1951, Sur la présence de la ludwigite dans un contact pyrénéen, *Comptes. Rend. Acad. Sci.*, 233, 1307 - 1309
- GUITARD G., 1955, Contrôles régionaux pour une recherche des gîtes de scheelite dans les Pyrénées, *Rev. de l'Ind. Min., n° spécial*, 85 - 94
- GUITARD G., 1970, Le métamorphisme hercynien mésozonal et les gneiss ocellés du massif du Canigou (Pyrénées Orientales), *Mémoire du BRGM*, 63, 316
- GUITARD G., 1964, Un exemple de structure en nappe de style pennique dans la chaîne hercynienne : les gneiss stratoïdes du Canigou, *Comptes Rend. Acad. Sci.*, 258, 4597 - 4599
- GUITARD G., 1973, Sur la genèse des gisements métasomatiques de talc et de chlorite magnésienne des Pyrénées et sur les relations entre le talc et la magnésite, *Colloque en hommage au Professeur Raguin, Masson*, 369 - 395
- GUITARD G., LAFFITTE P., 1958, Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées-Orientales), *Sc. de la Terre*, VI, 57 - 137
- GUITARD G., PIERROT R., 1957, Sur la présence d'eulytite et de mixite dans la minéralisation bimuthifère du Pic de Costabonne (Pyrénées - Orientales), *Bull. Soc. Fr. Min. et Crist.*, 53, 229 - 231
- GUY B., 1979, Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (P.O.), *Thèse présentée à l'Ecole des Mines de Paris*, 238 p.
- GUY B., 1979, Pétrologie et géochimie isotopique des skarns à scheelite de Costabonne, *Thèse soutenue à l'ENSMP*, 238
- GUY B., 1980, ⁱⁿ *Autran et Al.*, 283 - 292
- HAHN W.C., MUAN A., 1962, Activity measurements in oxide solid solutions : the system "FeO"-MgO in the temperature interval 1100° to 1300°C, *Trans. Met. Soc. of AIME*, 224, 416 - 420

- HARKER A., 1904, The tertiary igneous rocks of Skye, *Mem. Geol. Surv. UK*, 144 - 151
- HARKER R.I., TUTTLE O.F., 1955, Studies in the system CaO-MgO-CO₂ - part 1 - Part 2, *Am. Journ. Sci.*, 253, 209-224, 274-282
- HARRIS N.B., EINAUDI M.T., 1982, Skarn deposits in the Yerington district, Nevada : metasomatic skarn evolution near ludwig., *Ec. Geol.*, 77, 877 - 898
- HELGESON H.C., 1981, Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes of high pressures and temperatures : IV, *Am. Journ. Sci.*, 281,
- HELGESON H.C. ET AL., 1978, Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals, *Am. Journ. Sci.*, 278-A,
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., 1976, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : III, *Am. Journ. Sci.*, 276, 97 - 240
- HELGESON H.C., KIRKHAM D.H., 1974, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures : I., *Am. Journ. Sci.*, 274, 1089 - 1198
- HEY M.H., 1954, A new review of the chlorites, *Min. Mag.*, 30, 277
- HILLERT M., PURDY G.R., 1978, Chemically induced grain boundary migration, *Acta Metallurg.*, 26, 333 - 340
- HINTHORNE J.R., RIBBE P.H., 1974, Determinations of boron in chondrodite by ion microprobes mass analysis, *Am. Min.*, 59, 1123 - 1126
- HOEFS J., 1980, Stable isotope geochemistry, *Springer Verlag, Berlin*,
- HOLLOWAY J.R., 1981, Composition and volumes of supercritical fluids in the earth's crustin fluid inclusions, *Short course handbook*, 6, 13 - 36
- HOLLOWAY J.R., 1977, Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids, in: D.G. Fraser Ed. "Thermodynamics in Geology", *Reidel*, 161 - 171
- HOSCHEK G., 1980, Phase relations of a simplified marly rock system with applications to the Western Hohe Tauern (Austria), *Contr. Min. Petrol.*, 73, 53 - 68
- HOSTETLER P.B., 1963, The stability and surface energy of brucite in water at 25°C, *Am. Journ. Sci.*, 261, 238 - 258
- HUARD M., 1972, Etude géologique du district à fluorine et sidérite de la bordure septentrionale du massif Canigou-Carança (P.O.), *Bull., B.R.G.M.*, 4, 3 - 40

- HUCKENHOLZ H.G., LINDHUBER W., SPRINGER J., 1984, The join (CAF) of the (CAFS) quaternary system and its bearing on the formation of granitic garnets and fassaite pyroxenes, *N. Jb. Miner. Abh.*, 121, 160 - 207
- HUDSON D.R., WILSON A.F., THREAGOLD I.M., 1967, A new polytype of taaffeite - a rare beryllium mineral from the granulites of central Australia, *Miner. Mag.*, 36, 305 - 310
- IRVING A.J., HUANG W.L., WYLLIE P.J., 1977, Phase relations of portlandite and brucite to 33 Kbs, *Am. Jour. Sci.*, 277, 313 - 321
- IVANOV O.K., SHILOVA T.A., 1980, Ferrobrucite du massif de Nizhnetagilsk (Oural), *Zap. Vses. Obshch.*, 6, 709 - 712
- JACOBS G.K., KERRICK D.M., 1981, APL, Fortran programs for a new equation of state for H₂O-CO₂ and their mixtures at supercritical conditions, *Computers and Geosciences*, 7, 131 - 143
- JACOBS G.K., KERRICK D.M., 1981, Methane : an equation of state with application to the ternary system H₂O-CO₂-CH₄, *Geoch. Cosm. Acta*, 45, 607
- JANAF, 1971, Thermochemical tables (supplements 1974-1975-1978-1982), *Nat. Bur. Stand. and Journ. Phys. Chem. Ref. Data*, 37, 1141
- JAVOY M., 1977, Stable isotopes and geothermometry, *Geol. Soc. Lond.*, 133, 609 - 636
- JOHANNES W., 1968, Experimental investigation of the reaction Fo + H₂O = serp. + Br, *Cont. Miner. Petrol.*, 19, 309 - 315
- JONES N.W., 1969, Crystallographic nomenclature and twinning in the humite minerals, *Am. Min.*, 54, 309
- JONES N.W., RIBBE P.H., GIBBS G.V., 1969, Crystal chemistry of the humite minerals, *Am. Min.*, 54, 391 - 411
- KAELIN J.L., 1982, Analyse structurale du gisement de scheelite de Salau (Ariège, France), *Thèse soutenue à l'ENSMSE*, 176
- KALAYDJIAN F., 1983, Etude d'une transformation de granite en endoskarn sur le site tungstifère de Costabonne (P.O.), *Travail d'option (géologie) non publié, ENSM, St Etienne*, 125
- KAMB W.B., 1961, The thermodynamic theory of non-hydrostatically stressed solids, *J. Geophys. Res.*, 66, 259 - 271
- KANISHCHEV A.D., 1966, (Découverte de fluoborite et de ludwigite dans le centre de la Transbaikalie) en russe, *Zap. Vses. Min. Obshch.*, 95, 2
- KANISHCHEV A.D., 1965, (Ludwigite alumineuse de Transbaikalie central) en russe, *Geogr. Obshch. SSSR zab. otd., Nauchn.*, 3,

- KANISHCHEV A.D., PERTSEV N.N., 1969, (L'alumoludwigite du gisement de Korotkov, Transbaïkalie centrale) en russe, *Geol. Rud. Mest.*, 11, 42-52
- KASE H.R., METZ P., 1980, Experimental investigation of the metamorphism of siliceous dolomites. IV Equilibrium data for the reaction $1\text{dio} + 3\text{dol} = 2\text{Fo} + 4\text{cc} + 2\text{CO}_2$, *Cont. Min. Petrol.*, 73, 151
- KEARNS L.E., KITE L.E., LEAVENS P.B., NELEN J.A., 1980, Fluorine distribution in the hydrous silicate minerals of the Franklin marble Orange country - New-York, *Am. Min.*, 65, 557 - 562
- KEITH M.L., 1946, Brucite deposits in Rutherglen district, Ontario, *U.S. Geol. Soc. Bull.*, 57, 967
- KENNEDY G.C., 1956, The brucite-periclase equilibrium, *Am. Journ. Sci.*, 254, 567
- KENNEDY W.O., 1931, The igneous rocks, pyrometasomatism and ore deposition at Traversella (Italy), *Schweiz. Mineral. und Petrogr. Mitt.*, 11, 76 - 139
- KERRICK D.M., 1970, Contact metamorphism in some areas of the Sierra Nevada, California, *Geol. Soc. of Am. Bull.*, 81, 2913 - 2938
- KERRICK D.M., JACOBS G.K., 1981, A modified R-K equation for $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ mixtures at elevated pressures and temperatures, *Am. Journ. Sci.*, 281, 735 - 767
- KERRICK D.M., KARKEN L.S., 1975, Statistical thermodynamic model for ideal oxide and silicate solid solutions, with application to plagioclase, *Geoch. Cosm. Acta*, 39, 1431 - 1442
- KLEMENTYEVA L.V., 1969, A find of bromellite in the USSR, *Dokl. Acad. Sc. USSR Earth Sci. Sect.*, 188, 152 - 154
- KNOPF A., SCHALLER W.T., 1908, Two new boron minerals of contact metamorphic origin, *Am. Journ. Sci.*, 25, 323 - 331
- KONEV A.A., 1968, First find of giekielite in Siberia, *An. SSSR Doklady*, 180, 3
- KONEV A.A., 1978, Les minéraux de titane et de zirconium dans les skarns du massif alcalin de Tagérane (Baïkal, Sibérie), *Bull. Min.*, 101, 387 - 389
- KONEV A.A., 1969, The Tazheran massif of gabbro, alkaline and nepheline syenites (the 7th day excursion), *Geology of Pribaikalia, Guidebook Congres Azopro, Irkutsk*, 150, 157
- KONEV A.A., 1970, Azoproite, un nouveau mineral du groupe de la ludwigite, *Zap. Vses Min. Obshch.*, 2, 225 - 231

- KONEV A.A., SAMOILOV B.C., 1974, [Le métamorphisme de contact et la métasomatose au contact de l'intrusion alcaline de Tagéranel en russe, *Novosibirsk, Nauka*, 244
- KONNERT J.A., APPLEMAN D.E., CLARK J.R., 1976, Crystal structure and cation distribution of hulsite, a tin-iron borate, *Am. Min.*, 61, 116 - 122
- KONNERT, J.A.T., APPELMAN D.E., CLARK, J., 1969, The crystal structure of the borate mineral hulsite (abs), *Am. Cryst. Ann. winter meeting March 1969*, ,
- KORZHINSKII D.S., 1936, (Les facteurs de l'équilibre des minéraux et les faciès minéralogiques profonds) en russe, *Tr. Inst. Geol. Nauk*, 12,
- KORZHINSKII D.S., 1957, Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals, *Akad. Nauk SSSR, Moscou*, ,
- KORZHINSKII D.S., 1973, (Bases théoriques de l'analyse des paragénèses minérales) en russe, *Nauka, Moscou*, ,
- KORZHINSKII D.S., 1970, Theory of metasomatic zoning, *Clarendon Press*, 161
- KORZHINSKII D.S., 1959, Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals, *New-York : consultants bureau*, 142
- KORZHINSKII D.S., 1959, The advancing wave of acidic components in ascending solutions and hydrothermal acid-base differentiation, *Geoch. Cosm. Acta*, 17, 17 - 20
- KORZHINSKII D.S., 1965, General regularities of postmagmatic processes, *Symposium IAGOD, Prague*, 2, 305 - 315
- KORZHINSKII D.S., 1982, [Théorie de la zonalité métasomatique] en russe, 2nd ed, revue, *Nauka*, 104
- KOZHEVNIKOV O.K. ET AL., 1977, First taaffeite find in the USSR, *Dokl. Akad. Nauk, Earth Science Sections*, 224, 120 - 121
- KRAUSKOF, 1967, Introduction to geochemistry, *Mc Graw-Hill*, 706
- KRAVTCOUK T.A., NEKRASOV I.YA., GRIGORIEV A.P., 1966, [Conditions de formation des minéraux de la série ludwigite et vonsénite d'après les données expérimentales] en russe, *Zap. Vses. Min. Obshch.*, 95, 272 - 286
- KURSHAKOVA L.D., KAMINSKII V.F., 1978, [Synthèse et conditions de stabilité des borates de fer] en russe, *Och. Fiz. Kh. Petrol. Sun*, 8, 76 - 85
- KWESTROV W., 1959, Spinel phase in the system MgO-Fe₂O₃, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 65 - 70
- LACROIX E., 1962, Minéralogie de la France et de ses anciens territoires d'Outre-mer, *Blanchard, Paris*, 2, 795 - 797

- LAGACHE M., WEISBROD A., 1977, The system : two alkali feldspars-KCl-NaCl-H₂O at moderate to high temperature and low pressure, *Contrib. Min. Petrol.*, 62, 77 - 102
- LAND L.S., 1980, The isotopic and trace element geochemistry of dolomite : the state of the art, *Soc. Eco. Paleon. Miner. spec. Publ.*, 28, 87 - 110
- LATTANZI P., RYE D.M., RICE J.M., 1980, Behavior of $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates during contact metamorphism at Marysville, Montana : implications for isotope systematics in impure dolomite, *Am. Journ. Sci.*, 280, 890 - 906
- LE GUYADER R., 1982, Elements-traces dans les skarns à sheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées-Orientales, France), *Thèse de 3ème cycle, Univ. Paris, inédit*, 169
- LEAKE B.E., 1978, Nomenclature of amphiboles, *Can. Min.*, 16, 501 - 520
- LEAKE B.E., 1957, Composition of pelites from Connemara Co-Galway, Ireland, *Geol. Mag.*, 95, 281 - 296
- LEAKE ET AL., 1975, The composition and origin of the Connemara dolomitic marbles and opicalcites, *Jour. Petrol.*, 16, 237 - 277
- LEDOUX R.L., 1979, Short course in mineralogical techniques of asbestos determination, *Min. Ass. of Canada*, 279
- LEHMAN J., ROUX J., 1984, Calculations of activity-composition relations in multi-site solid solutions : the example of AB₂O₄ spinels, *Cont. Min. Petrol.*, 87, 328 - 336
- LEIDER H.R., PIPKORN D.N., 1968, Mössbauer effect in MgO : Fe low temperature quadrupole splitting, *Phys. Rev.*, 165, 494 - 500
- LEVIN E.M., MC MURDIE H.F., 1975, Phase diagrams for ceramists : 1975 supplement, *Am. Ceram. Soc.*, 509
- LIEBLING R.S., 1972, Optical properties of fibrous brucite from Asbestos - Quebec, *Am. Min.*, 57, 857 - 864
- LINDSLEY D.H., 1981, Some experiments pertaining to the magnetite-ulvospinelle miscibility gap, *Am. Min.*, 66, 759
- LUCE R.W., CYAN G.L., HEMLEY J.J., D'ANGELO W.M., 1985, Source mineral stability relations in the system CMS-H₂O-HCl, *Geoch. Cosm. Acta*, 49, 525 - 538
- MAC DONALD G.J.F., 1955, Gibbs free energy of water at elevated temperatures and pressures with application to the brucite-periclase equilibrium, *Journ. Geol.*, 63, 244
- MAC GREGOR I.D., 1965, Aluminous diopsides in the three-phases assemblage diopside solid solution and forsterite and spinel, *Carn. Inst. Yearbook 1964*, 134 - 135

- MARAKUSHEV A.A. ET AL., 1960, [La warwickite et la paigeite des dolomies précambriennes de Corée du Nord] en russe, *C.R. Acad. des Sci. URSS*, 134, 168 - 170
- MARAKUSHEV A.A., 1958, Parageneses of boron-bearing magnesium skarns at taeznoe deposit in the archaean of the Aldan plita, *Geoch. Int.*, 1, 51 - 61
- MARAKUSHEV A.A., 1958, Parageneses of lime skarns in the taeznoe magnesian skarn iron ore deposit in the archaean of the Aldan Plita, *Geoch. Int.*, 2, 203 - 212
- MARAKUSHEV A.A., LAGOVSKAYA E.A., 1965, [Effet du potentiel chimique du bore des solutions hydrothermales sur la composition de la ludwigite des paragenèses à magnétite] en russe, *An. SSSR, Dol. Soobshch.*, 24, 3 - 8
- MARAKUTCHEV A.A., 1960, [Les paragènes de la ludwigite] en russe, *Problèmes génétiques des gisements, Moscou*, 21,
- MASH L., HUCHENHOLZ H.G., 1978, Führer zur Exhursion Monzoni-Predazzo, *Försch. Min.*, 56, 19 - 36
- MASSARD P., STEINBERG M., TREUIL M., 1978, Géochimie: principes et méthodes, *Doin*, 572
- MCKIE D., 1962, The Högbomite polytypes, *Min. Mag.*, 33, 563 - 580
- MERCOLLI J., 1980, Fluor-Verteilung in Tremolite und Talk in den metamorphen Dolomiten des Campolungo (Tessin) und ihre phasenpetrologische Bedeutung, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 60, 31 - 44
- MERRILL R.B., ROBERTSON J.K., WYLLIE P.J., 1972, Deshydration reaction of titanoclinohumite : reconnaissance to 30 kilobars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 259 - 262
- METZ P., 1968, Bildungsbedingungen von Periklas, Calcite und Brucit bei der Zersetzung von Dolomit, *Der Aufschluss*, 17,
- MILLOT, D. 1962, Geologie des argiles, *Masson et Cie*, 499
- MISCH P., RICE J.M., 1975, Miscibility of tremolite and hornblende in progressive Skagit metamorphic suite, North Cascades, Washington, *Journ. Petrol.*, 16, 1 - 21
- MOHR R.E., STOUT J.H., 1980, Multisystem nets for systems of n+3 phases, *Am. Jour. Sci.*, 280, 143 - 172
- MOKEYEVA V.I. 1968, Refinement of the structure of ludwigite and distribution of Mg, Fe among the cation sites of the structures, *Geoch. Int.*, 54, 809
- MOKEYEVA V.I., ALEKSANDROV S.M., 1969, Distribution of Mg-Fe in the structure of borates of the ludwigite-vonsenite series, *Geoch. Int.*, 62, 329

- MOOR R. ET AL., 1981, Taprobanite, a new mineral of the taaffeite-group, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 61, 13 - 21
- MOORE J.N., KERRICK D.M., 1976, Equilibria in siliceous dolomites of the Alta aureole, Utah, *Am. Jour. Sci.*, 276, 502 - 524
- MOORE P.B., ARAKI T., 1972, Wightmanite $Mg_5(O)(OH)_5(BO_3) \cdot nH_2O$ a natural drainpipe, *Nature Phys. Sci.*, 239, 25 - 26
- MOORE P.B., ARAKI T., 1974, Structure of wightmanite, *Am. Min.*, 59, 985
- MOORE P.B., ARAKI T., 1976, Painite: its crystal structure and relation to jeremejevite and fluoborite, *Am. Min.*, 61, 88 - 94
- MUAN A. ET AL., 1972, Equilibrium studies with a bearing on lunar rocks, *Proc. 3e Lunar Sc. Conf.*, 1, 185 - 196
- MUGGE O., 1898, Ueber Translationen und verwandte Erscheinungen in Kristallen, *N.j.b. Min. Geol. Paläont.*, 1, 1
- MULLER W.F., WENK H.R., 1978, Mixed-layer characteristics in real humite structures, *Act. Cryst.*, A 34, 607 - 609
- MUNOZ J.L., 1984, F-OH and Cl-OH exchange in micas with applications to hydrothermal ore deposits, in: micas, *Rev. in Min.*, 13, 469, 491
- MUNOZ J.L., EUGSTER H.P., 1969, Experimental control of fluorine reactions in hydrothermal systems, *Am. Min.*, 54, 943 - 959
- MUNOZ J.L., LUDDINGTON S.D., 1977, Fluoride-hydroxyl exchange in synthetic muscovite and its application to muscovite-biotite assemblage, *Am. Min.*, 62, 304 - 308
- MUNOZ J.L., LUDDINGTON S.P., 1974, Fluoride-hydroxyl exchange in biotite, *Am. Journ. Sci.*, 274, 396 - 413
- MUNOZ J.L., SWENSON A., 1981, Chloride-hydroxyl exchange in biotite and estimation of relative HCl/HF activities in hydrothermal fluids, *Econ. Geol.*, 76, 2212
- MURDOCH J., 1962, Wightnamite, a new borate mineral from Crestmore, California, *Am. Min.*, 47, 5/6
- MURDOCH J., FAHAY J.T., 1949, Geikielite, a new find from California, *Am. Min.*, 34, 835 - 838
- NEUMANN E.R., 1974, The distribution of Mn et Fe between ilmenites and magnetites in igneous rocks, *Am. J. Sc.*, 274, 1074 - 1088
- NEWKIRK H.W., 1969, The system beryllium oxide-water at moderate temperatures and pressure, *Inorg. Chem.*, 3, 1041 - 1043

- NICOLAS A. ET POIRIER J.P., 1976, Crystalline plasticity and solid state flow in metamorphic rocks, *John Wiley and sons*, 444
- NIGGLI P., 1932, La loi des phases en minéralogie et pétrographie, *Actual. Sci. et Ind., Hermann*, 2, 156
- NITSAN U., 1974, Stability field of olivine with respect to oxidation and reduction, *J. Geophys. Research*, 79, 706
- NUBER B., SCHMETZER K., 1983, Crystal structure of ternary Be-Mg-Al oxides : taaffeite, $\text{BeMg}_3\text{Al}_8\text{O}_{16}$ and musgravite $\text{BeMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$, *N. Jb. Miner. Mh.*, 9, 385 - 392
- O'NEIL J.R., KHARAKA Y.K., 1976, Hydrogen and oxygen isotope exchange reaction between clay minerals and water, *Geoch. Cosm. Act.*, 40, 241 - 246
- OBA T., 1980, Phase relations in the tremolite-pargasite join, *Cont. Min. Petrol.*, 71, 247 - 256
- OHMOTO H., RYE R.O., 1979, Isotopes of S and C, in: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, H.L. Barnes ed., *John Wiley and sons*, 509 - 567
- OLESCH M., 1975, Synthesis and solid solubility of trioctahedral brittle micas in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Am. Min.*, 60, 188 - 199
- OLESCH M., SEIFERT F., 1975, Stability and phase relation of trioctahedral calcium brittle micas (clintonite group), *J. Petrol.*, 17, 291
- ORGANOVA N.I., 1974, (Sur la structure de l'ascharite) en russe, in: *Kristalokhimiya i struktura mineralov*, Nauka, Leningrad, 15 - 19
- ORLOVA M.L., BAGDASOROV E.A., SOSEDKO T.A., 1978, (Spinelle et pérovskite dans la zone des exoskarns du massif de Kondeskogo) en russe, *Zap. Vses. Min. Obsch.*, 5, 590 - 595
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL CL., 1944, *Dumas's system of mineralogy*, 7th ed, *John Wiley and sons*, 3 vol.,
- PASCAL M.L., ROUX J., 1982, Propriétés thermodynamiques des solutions (Na-K)Cl-H₂O entre 400-800°C à 1-2Kb: une revue des équilibres d'échange avec les silicates sodi-potassiques, *Geoch. Cosm. Acta*, 46, 331 - 337
- PAVLOV, N.V., 1949, Composition chimique des spinelles de chrome en rapport à la composition des roches ultrabasiques, *Ass. SSSR Inst. Min. Trudy*, 103,
- PEACOR D.R., 1967, New data on nigerite, *Amer. Mineral.*, 52, 864 - 866
- PECHKOVSKII V.V., KOSTIN L.P., 1964, Chlorination of magnesium oxide, *Zhurn, Neorgan. Khimi*, 9(2), 467 - 469
- PENG C.C., CHENG Y.W., PI-HSING C., 1963, (Structure cristalline de l'ascharite) en russe, *Sci. Sinica*, 12, 1761 - 1764

- PERRIN M., GUY B., 1985, Lithostratigraphie et structure de la partie inférieure de la série de Canaveilles dans le secteur de Costabonne, *CR Acad. Sc. Paris*, 301, 109 - 114
- PERTSEV N.N., 1974, Skarns as magmatic and postmagmatic formations, *Int. Geol. Rev.*, 16, 572 - 582
- PERTSEV N.N., 1977, [Le métamorphisme et la métasomatose de haute température des carbonates] en russe, *Moscou, Nauka*, 256
- PERTSEV N.N., 1971, [Paragénèse des minéraux de bore dans les skarns magnésiens] en russe, *Moscou, Nauka*, 193
- PERTSEV N.N., MALINKO S.V., VAKHENSKO V.A., 1980, (Shabynite, un nouveau chlorure-borate hydraté de magnésium) en russe, *Zap. Vses. Min. Obsh.*, 109, 569 - 573
- PETERS K.F., 1861, Geologisch und mineralogisch Studien aus dem Südöstlichen Ungarn, *Akad. Wiss., Wien, 2e teil*, 44, 1
- PINCKNEY L.R., LINDSLEY D.H., 1976, Effects of magnesium on iron-titanium oxides, *Geol. Soc. Am. Absts with progn. 1976 am. Mtgs.*,
- POIRIER J.P., GUILLOPÉ M., 1979, Deformation induced recrystallization of minerals, *Bull. Min.*, 102, 67 - 74
- POMEROL C., 1977, Précambrien et ère paléozoïque, *Doin*, 427
- POPP R.K., FRANTZ J.D., 1979, Mineral solution equilibria : II. An experimental study of mineral solubility and the thermodynamic properties of aqueous CaCl₂, *Geoch. Cosm. Acta*, 43, 1777 - 1790
- POVARENENYKH A.S., 1972, Crystal chemical classification of minerals (2 vol.), *Plenum Press, N-Y.*,
- POWEL R., 1978, Equilibrium thermodynamics in petrology an introduction, *Harper & Row, Publishers, London*, 284
- PRICE G.D., 1981, Subsolidus phase relations in the titanomagnetite solid solution series, *Am. Min.*, 66, 718, 751
- QUENET J.F., 1981, Etude des différents granites rencontrés sur l'indice à tungstène de Costabonne (P.O.), *Travail d'option (géologie) non publié, ENSM, St Etienne*, 41
- RAGUIN E., 1957, Géologie du granite (2e ed), *Paris, Masson*,
- RAIMBAULT L., 1981, Pétrographie et géochimie de roches du massif granodioritique de Salau, *Travail d'option, ENSM, St Etienne*, 79
- RAWSON S.A., IRVINE T.N., 1979, Mg-Fe partitioning between olivine and ferrian ulvospinel, *Carn. Inst. Wash., Yearbook 1979*, 79, 332 - 337

- READING H.G., 1978, *Sedimentary environments and facies*, Blackwell scientific publications, 557
- REDLICH O., KWONG J.N.S., 1949, An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, *Chem. Rev.*, 44, 233 - 244
- REES C.E., 1973, A steady-state model for sulfur isotope fractionation in bacterial reduction process, *Geoch. Cosm. Acta*, 37, 1141-1162
- REVERDATTO V.V., 1974, *The facies of contact metamorphism*, translated by D.A. Brown, Canberra, 263
- RIBBE P.H., 1979, Titanium, hydroxyl, fluorine in the humite minerals, *Am. Min.*, 64, 1027 - 1035
- RIBBE P.H., 1978, Crystal structure of the humite minerals : V. magnesian Mn-humite, *Am. Min.*, 63, 874 - 877
- RICE J.M., 1977, Progressive metamorphism of impure dolomitic limestone in the Marysville aureole, Montana, *Am. Jour. Sci.*, 277, 1 - 24
- RICE J.M., 1979, Petrology of clintonite-bearing marbles in the Boulder aureole, Montana, *Am. Min.*, 64, 519 - 526
- RICE J.M., 1977, Contact metamorphism of impure dolomitic limestone in the Boulder aureole, Montana, *Contr. Min. Petrol.*, 59, 237 - 260
- RICE J.M., 1980, Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones. Part II : calculated stability of chondrodite and norbergite, *Cont. Min. Petrol.*, 75, 205 - 223
- RICE J.M., 1980, Phase equilibria involving humite minerals in impure dolomitic limestones. Part 1 : calculated stability of clinohumite, *Cont. Miner. Petrol.*, 71, 219 - 235
- RICE J.M., FERRY J.M., 1982, Buffering, infiltration and the control of intensive variables during metamorphism in characterization of metamorphism through mineral equilibria, *Rev. Min.*, 10,
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S., FISCHER J.R., 1978, Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar (10 Pascals) pressure and at higher temperatures, *Geol. Surv. Bull.*, 1452,
- RODGERS A.E., 1918, An american occurrence of periclase and its bearing on the origin and history of calcite - brucite rocks, *Am. J. Sci.*, 46, 581 - 586
- RODGERS A.F., 1929, Periclase from Crestmore, Calif., *Am. Min.* 1929, 462 - 469
- RONOV N.N., ERNISKIINA V.A., 1959, Distribution of manganese in sedimentary rocks, *Geoch. Int.*, 254 - 278

- RONOV N.N., ERNISKITINA V.A., 1959, Distribution of manganese in sedimentary rocks, *Geoch. Int.*, 254 - 278
- ROSE A.W., BURT D.M., 1979, Hydrothermal alteration, in: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd edition*, 173, 227
- ROSENBERG P.E., FOIT F.F., 1977, Fe-F avoidance in silicates, *Geoch. Com. Acta*, 41, 345 - 346
- ROUX J., 1978, Un modèle de solution solide multisite, *Table ronde, hautes températures et sciences de la terre, CNRS*, 61 - 71
- ROY D.M., ROY R., 1957, A re-determination of equilibria in the system H₂O and comments on earlier work, *Am. Jour. Sci.*, 255, 573 - 582
- RUMBLE III, D., 1976, Oxide minerals in metamorphic rocks in oxide minerals, in: *Oxide Minerals, Rev. in Min.*, R1-R20
- RUMBLE III, D., 1982, Stable isotope fractionation during metamorphic devolatilization reactions, in: "characterization of metamorphism through mineral equilibria", *Rev. Min.*, 10, 327 - 352
- SACK R.O., 1982, Spinels as petrogenetic indicators : activity-composition relations at low pressures, *Contr. Min. Petrol.*, 79, 169 - 186
- SAKAMA TH. G., 1953, Mineralogy of the humite group, *Am. Acad. Sci. Fennicae, III Geol. Geogr.*, 31, 1 - 50
- SALEMINK J., DE JONG A.F.M., 1984, Application of lithogeochemical parameters and models in the search for tungsten deposits, *Interim report contract period*, ,
- SATAKE H., MATSUO S., 1984, Hydrogen isotopic fractionation factor between brucite and water in the temperature range 100°C to 510°C, *Cont. Min. Petrol.*, 86, 19 - 24
- SAUTER P.C.G., 1983, Metamorphism of siliceous dolomites in the high-grade precambrien of Rogaland, SW Norway, *Geologica Ultraiectina*, 32,
- SAXENA S.K., 1973, Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions, *Springer Verlag, Heidelberg*, ,
- SCHALLER W.T., 1910, Ludwigite from Montana, *Am. J. Sci.*, 4, 146 - 150
- SCHALLER W.T., 1942, The identity of ascharite-camsellite and beta-ascharite with szaibelyite and some relations of the Mg-borate minerals., *Am. Min.*, 27, 467 - 486
- SCHALLER W.T., 1928, The probable identity of camsellite with szaibelyite, *Am. Min.*, 13, 230 - 232

- SCHALLER W.T., VLISIDIS A.C., 1961, Composition of the aluminian ludwigite from Crestmore - California, *Am. Min.*, 46, 335 - 339
- SCHMEZLER K., 1983, Crystal chemistry of natural Be-Mg-Al-oxides : taaffeite, taprobanite, musgravite, *N.J.M. Abh.*, 146, 15 - 28
- SCHRAMKE J.A. ET AL., 1982, Experimental determination of the brucite-periclase + water equilibrium with a new volumetric technique, *Am. Min.*, 67, 269 - 276
- SCHULIEN L., 1980, Mg-Fe partitioning between biotite and a supercritical chloride solution, *Cont. Min. Petrol.*, 74, 85 - 93
- SECOR D.T., 1968, Mechanics of natural extension functioning at depth in the earth's crust, *Geol. Surv. Can. Pap.*, 68, 52
- SENIOR A., LEAKE B.E., 1978, Regional metasomatism and the geochemistry of the daradian metasediments of Connemara, Western Ireland, *Jour. Petrol.*, 19, 585 - 625
- SERGEYEV A.D., 1973, Discovery of bromellite in a deposit of tin, Zabaykolye (Russian), *Akad. Nauk SSSR Doklady*, 213, 1399 - 1402
- SHABINYN L.I., 1970, Über die Fassaite der Magnesium-Skarnkontakte, *Sonderdurck aus Geologie*, 19, 549 - 568
- SHABYNIN L.I., 1978, [Les gisements de fer dans les skarns magnésiens] en russe, *Moscou, Nedra*, 232
- SHABYNIN L.I., 1974, [Les gisements métasomatiques dans la formation des skarns magnésiens] en russe, *Moscou, Nedra*, 285
- SHABYNIN L.I., 1974, Apomagnésial calcic skarns and one mineralization connected with them, *Problem of ore deposition, 4e IAGOD Symposium, Varna*, 184 - 187
- SHABYNIN L.I., 1973, [La formation des skarns magnésiens] en russe, *Moscou, Nauka*, 214
- SHABYNIN L.I., 1961, [Sur les gisements de bore de type "contact-métasomatisme" dans les skarns magnésiens] en russe, *Geol. Rud. Mest.*, 3, 3 - 27
- SHABYNIN L.I., PERTSEV N.N., ZOTOV I.A., 1984, [La question de la formation des gisements de skarns au contact de dolomie] en russe, *Moscou, Nauka*, 100
- SHARMA K.K. ET AL., 1973, Some properties of spinel phases in the binary system MgAl₂O₄ - MgFe₂O₄, *N. Jb. Miner. Mb.*, 10, 442 - 449
- SHAWE D.R., 1966, Arizona-New Mexico and Nevada-Utah beryllium belts, *US Geol. Survey Prof. Paper*, 5850-c, c206 - c213

- SHCHERBA G.N., 1970, Greisens, *Int. Geol. Rev.*, 12, 114-150, 239-255
- SHEPPARD S.M.F., 1984, Isotopic geothermometry, *Thermométrie et barométrie géologiques*, 2 vol., 349 - 412
- SHEPPARD S.M.F., SCHWARCZ H.P., 1970, Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between co-existing metamorphic calcite and dolomite, *Contr. Min. Petrol.*, 26, 161 - 198
- SHEPPARD S.M.F., 1977, The Cornubian batholith, SW England: D/H and O studies of kaolinite and other alteration minerals, *Journ. Geol. Soc. Lond.*, 133, 573-591
- SHIEH Y.N., TAYLOR J., 1969, Oxygen and hydrogen isotope studies of contact metamorphism in the Santa Rosa Range, Nevada and other areas, *Cont. Min. Petr.*, 20, 306 - 356
- SHIMAZAKI H., 1968, Genesis of pyrometasomatic ore deposits of the Tsumo mine, Shimane Prefecture, *Jap. Jour. of Geol.*, 39, 74
- SHMULOVICH K.I., KOTOVA P.P., 1982, Mineral equilibria in a hot H₂O-CO₂-electrolyte fluid, *Geoch. Int.*, 19, 146 - 160
- SIMONS B., 1980, Composition-lattice parameter relationship of the magnesio-wüstite solid solution series, *Carn. Inst. Yearbook 1979*, 376 - 380
- SIMONS B., SEIFERT F., 1978, High-pressure wüstite : cell parameters and Mössbauer spectra, *Carn. Inst. Wash., Yearbook 1978*, 625 - 626
- SKIPPEN G.B., 1971, Experimental data for reaction in siliceous marbles, *Jour. Geol.*, 79, 451 - 481
- SKIPPEN G.B., 1974, An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomitic marble, *Am. Jour. Sci.*, 274, 487
- SLAUGHTER J., KERRICK D.M., WALL V.J., 1975, Experimental and thermodynamic study of equilibria in the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂, *Am. Jour. Sci.*, 275, 143 - 162
- SMITH P.P.K., 1980, Spinodal decomposition in a titanomagnetite, *Am. Min.*, 65, 1038 - 1043
- SOBOLEVA G.I., TUGARINOV I.A., KHITAROV D.N., 1972, The role of calcium and magnesium in chrysoberyl mineralization, *Geo Int.*, 9, 944 - 947
- SPEIDEL D.H., 1967, Phase equilibria in the system MgO-FeO-Fe₂O₃ : the 1300°C isothermal section and extrapolations to other temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50, 243 - 248
- SPENCER K.S., LINDSLEY D.H., 1981, A solution model for coexisting iron-titanium oxides, *Am. Min.*, 66, 1189 - 1201

- SPRY A., 1969, *Metamorphic textures*, Pergamon Press, ,350
- STERN M.J., SPINDEL W., MONSE E.V., 1968, Temperature dependance of isotope effects, *Jour. Chem. Phys.*, 48, 2908 - 2919
- SUZUOKI T., EPSTEIN S., 1976, Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water, *Geoch. Cosm. Acta*, 40, 1229 - 1240
- TAGINI M., 1977, Fe-Mg partition and miscibility gap between coexisting calcic amphiboles from the Southern Abukuma plateau, Japan, *Cont. Min. Petr.*, 62, 271 - 282
- TAKEUCHI Y., 1956, The crystal structure of vonsenite, *Miner. Journ. (Japan)*, 1, 19 - 26
- TAKEUCHI Y., 1950, The structure of fluoborite, *Acta Crystall.*, 3, 208 - 210
- TAKEUCHI Y., 1957, The interpretation of X-Ray powder diffraction patterns of the szaibelyite-sussexite series, *Mineral. Journ.*, 2, 78 - 89
- TAKEUCHI Y., 1958, Infrared absorption and structures of borate polyatomic ions, *Min. J.*, 2, 245 - 268
- TAKEUCHI Y., KUDOH Y., 1975, Szaibelyite, $Mg_2(OH)[B_2O_4(OH)]$ cristal structure, pseudosymetry and polymorphism, *Am. Min.*, 60, 273
- TAKEUCHI Y., WATANABE T., ITO T., 1950, The crystal structures of warwickite, ludwigite and Pinakiolite, *Acta Cryst.*, 3, 98 - 107
- TAYLOR B.E., O'NEIL J.R., 1977, Stable isotope studies of metasomatic Ca-Al-Fe-Si skarns and associated metamorphic and igneous rocks, Osgood Mountains, Nevada, *Cont. Min. Petrol.*, 63, 1 - 50
- TAYLOR H.P., 1979, Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits, *Geochemistry of hydrothermal Ore deposits*, 2nd ed, HL Barns ed., John Wiley and sons, Inc. N-Y., 236 - 277
- TAYLOR H.P., 1977, Water/rocks interaction and the origin of H₂O in granitic batholites, *J. Geol. Soc. London*, 133, 509 - 558
- TAYLOR W.H., WEST J., 1929, The structure of norbergite, *Z. Krist.*, 70, 461 - 474
- TEALE G.S., 1980, The occurrence of högbomite and taaffeite in a spinel-phlogopite schist from the Mount Painter Province of South Australia, *Miner. Mag.*, 43, 575 - 577
- TEALE G.S., 1980, The occurrence of Högbomite and taaffeite in a spinel-phlogopite schist from the Mount Painter Province of South Australia, *Min. Mag.*, 43, 573 - 577

- TEALL I.J., 1903, On dedolomitization, *Geol. Mag.*, 60, 513 - 514
- THOMPSON J.B., 1978, Biopyriboles and polysomatic series, *Am. Min.*, 63, 239 - 249
- THOMPSON J.B., 1955, The thermodynamic basis for the mineral facies concept, *Am. Journ. Sci.*, 253, 65 - 103
- THOMPSON J.B., 1970, Geochemical reaction and open systems, *Geoch. Cosm. Acta*, 34, 529 - 552
- THOMPSON J.B., 1959, Local equilibrium in metasomatic processes, *Researches in Geochemistry (ed. P.H. Abelson), Wiley*, 427 - 457
- TILLEY C.E., 1947, The gabbro-limestone contact zone of Camas Mor, Muck Inverness-shire, *Bull. Comm. Geol. Finlande*, 140, 101
- TILLEY C.E., 1938, Aluminous pyroxenes in metamorphism, *Geol. Mag.*, 75, 81 - 86
- TILLEY C.E., 1951, The zoned contact-skarns of the broadford area, skye, a study of boron-fluorine metasomatism in dolomites, *Min. Mag.*, 29, 621 - 666
- TOULHOAT P., 1982, Pétrographie et géochimie des isotopes stables des skarns du Quérigut - comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées, *Thèse soutenue à l'Université de Paris 6*, 267
- TREFFNER W.S., 1964, Microstructure of periclase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 401
- TRINEL-DUFOUR M.C., PERROT P., 1977, Etude thermodynamique des solutions solides dans le système Fe-Mg-O, *Am. Chim.*, 2, 309 - 318
- TROLL G., GILBERT C.M., 1972, Fluorine-hydroxyl substitution in tremolite, *Am. Min.*, 57, 1386 - 1403
- TROMMSDORFF V., EVANS B.W., 1977, Antigorite-Ophicarbonates : phases relations in a portion of the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂, *Contr. Min. Petrol.*, 60, 39 - 56
- TROMMSDORFF V., SCHWANDER H., 1969, Brucitmarmore in den Bergelleralpen, *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 49, 333 - 340
- TROMMSDORFF W., SKIPPEN G., ULMER P., 1985, Halite and sylvite as solid inclusions in high-grade metamorphic rocks, *Contr. Min. Petr.*, 89, 24-29
- TRUESDELL A.H., 1974, Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solution at elevated temperatures consequences for isotope geochemistry, *Earth Plan. Sci. Lett.*, 23, 387 - 396
- TSCHERMAK S., 1874, Ludwigite, ein neues Mineral aus dem Banate, *Miner. Mitt.*, 59 - 66

- TSUSUE A., 1961, Paragenesis of minerals of ludwigite revues, *Journal Japanese Assoc. Min. Petr. and Econ. Geol.*, 43, 309 - 317
- TULLIS T., CHRISTIE J.M., GRIGGS D.T., 1973, Microstructures and preferred orientations of experimentally deformed quartzites, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, 297 - 314
- TULLIS T., CHRISTIE J.M., GRIGGS D.T., 1973, Microstructures and preferred orientations of experimentally deformed quartzites, *Geol. Soc. Am. Bull.*, 84, 297 - 314
- TURNER F.J., 1965, Note on the genesis of brucite in contact metamorphism of dolomite, *Beitr. Mineral. Petrogr.*, 11, 393 - 397
- TURNER F.T., WEISS L.E., 1965, Deformational kinks in brucite and gypse, *Proc. Nat. Acad. Sci. US*, 54, 359 - 364
- TURNER R.C., HOFFMAN I., CHEN D., 1963, Thermogravimetry of the dehydration of brucite, *Can. Jour. Chem.*, 41, 243 - 251
- TURNOCK A.C., EUGSTER H.P., 1962, Fe-Al oxides : phases relationship below 1000°C, *Journ. Petrol.*, 3, 533
- ULMER P., 1982, Monticellite-clintonite bearing assemblages at the southern border of the Adamello massif, *Rend. Soc. Ital. Min. Petr.*, 38, 617 - 628
- UREY H.C., 1947, The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Chem. Soc.*, 562 - 581
- USHIDA E., 1981, Skarnization in the kamaishi mine and experimental studies on ion exchange equilibria, *Ph.D. Thesis, Université de Tokyo (Japon), non publié*, 224
- VALLEY J.W., ESSENE E.J., BOWMAN J.R., 1982, Fluorophlogopite and fluortremolite in Adirondack marbles and calculated C-O-H-F fluid compositions, *Am. Min.*, 67, 545 - 557
- VAN DE PIJPEKAMP B., BURKE E., MAASKAUT P., 1969, Magnesioferrite, a mineral new for Langban, Sweden, *Ark. Min. Geol.*, 5, 1 - 10
- VAN MARCKE G., 1983, Pétrologie et géochimie des skarnoïdes du site tungstifère de Costabonne, *Thèse présentée à Louvain-la-Neuve*, 293
- VEBLEN D.R., RIBBE P.H., 1982, Amphiboles : petrology and experimental phase relation, in: amphibole, *Rev. min., Min. soc. of Am.*, 9 B,
- VEIZER J., 1983, Trace elements and isotopes in sedimentary carbonates, in: Carbonates, *Rev. Min.*, 11, 265 - 300
- VEIZER J., 1978, Simulations of limestone diagenesis - a model based on strontium depletion : discussion, *Can. Jour. Earth Sci.*, 15, 1683 - 1685

- VERNON R.H., 1977, Microfabric of mica aggregates in partly recrystallized biotites, *Contr. Min. Petrol.*, 61, 175 - 186
- VLASOV K.A., 1966, Geochemistry of rare elements, *Jerusalem, Israel Prog. Sci. Transl.*, 2549
- VLISIDIS A.C., SCHALLER W.T., 1974, The identity of paigeite with vonsenite and chemical analyses of vonsenite, ludwigite and hulsite, *N. Jb. Miner. Mh.*, 3-4, 95 - 105
- VOLFINGER M., 1976, Effet de la température sur les distributions de Na, Rb, Cs entre la sanidine, la muscovite, la phlogopite et une solution hydrothermale, *Geoch. Cosm. Acta*, 40, 267 - 282
- VOLFINGER M., 1974, Effet de la composition des micas trioctaédriques sur les distributions de Rb et Cs à l'état de traces, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 24, 299 - 304
- VOLFINGER M., 1975, Effet de la composition des micas dioctaédriques sur les distributions des éléments alcalins en traces, *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristall.*, 98, 49 - 52
- VOLFINGER M. ET AL., 1983, Chlorine in micas and amphiboles, *Fort. Min.*, 61, 214 - 215
- WALTHER J.V., 1983, Description and interpretation of metasomatic phase relations at high pressures and temperatures : 2., *Am. Journ. Sci.*, 283-A, 459 - 485
- WALTHER J.V., HELGESON H.C., 1980, Description and interpretation of metasomatic phases relations at high pressures and temperature -1, *Am. Journ. Sci.*, 280, 575
- WATANABE T., 1935, On the brucite marbles of Nantei mine, Suian Tyosen (Corea), *Journal Facult. Sci. Hokkaido Imp. Uni.* IV, III,
- WATANABE T., 1943, Geology and mineralization of the Suian district, Tyōsen (Corea). The geology of the Suian gold ruining district (3rd report), *Jour. Fac. Sci. Hokkaido*, 6, 205 - 303
- WATANABE T., 1958, (Occurrences et paragenèses des borates de magnésium dans les skarns de) en japonais, *Journ. Miner. Soc. Japan*, 3, 747 - 762
- WATANABE T., 1954, On the occurrence of warwickite (Mg,Fe)₃TiB₂O₈ at Hol Kol, Korea : a study of boron metasomatism, *Journ. Fac. Sci. Univ. Tokyo*, 9, 337 - 344
- WEBER J.N., ROY R., 1965, Compexe stable = metastable solide reactions illustrated with the Mg(OH)₂ = MgO reactions, *Am. Journ. Sci.*, 263, 668 - 677
- WEILL D.F., FYFE W.S., 1967, On equilibrium thermodynamics of open systems and the phase rule (a reply to D.S. Korzhinskü), *Geochim. Cosm. Acta*, 31, 1167 - 1176

- WEILL D.F., FYFE W.S., 1964, A discussion of the Korzhinskii and Thompson treatment of thermodynamic equilibrium in open system, *Geochim. Cosm. Acta*, 28, 565 - 576
- WENNER D.B., TAYLOR H.P., 1971, Temperatures of serpentinization of ultramafic rocks based on 18O/16O fractionation between coexisting serpentine and magnetite, *Contr. Min. Petrol.*, 32, 168 - 185
- WENNER D.B., TAYLOR H.P., 1974, D/H and O18/O16 studies of serpentinisation of ultramafic rocks, *Geoch. Cosm. Acta*, 38, 1255 - 1286
- WERDING G., ALSUMADY K., SCHREYER W., MEDENBACH O., 1981, Low pressure synthesis, physical properties, miscibility and preliminary stability of sinhalite, MgAlBO4., *N. Jb. Miner. Abh.*, 141, 201 - 216
- WESTRICH H.R., 1981, F-OH exchange equilibria between mica amphibole mineral pairs, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 318 - 323
- WHITTACKER E.J.W., ZUSSMAN J., 1956, The characterisation of serpentine minerals by X-Ray diffraction, *Min. Mag.*, 31, 107
- WIDMARK E.T., 1980, The reaction chlorite + dolomite = spinel + forsterite + calcite + CO2 + H2O, *Contr. Min. Petrol.*, 72, 175 - 179
- WILSON C.J.L., BELL I.A., 1979, Deformation of biotite and muscovite : optical microstructure, *Tectonophysics*, 58, 179 - 200
- WINCHELL A.N., 1929, Camsellite and szaibelyite, *Am. Min.*, 14, 48 - 49
- WINCHELL A.N., WINCHELL H., 1956, Elements of optical mineralogy part II. Descriptions of minerals, *John Wiley and sons, N.Y.*, 4e ed.,
- WOOD B.J., FRASER D.G., 1977, Elementary thermodynamics for geologists, *Oxford University Press*, 303
- YAMAGUCHI G., TOKUDA T., 1964, Electrons microscopic study of the dehydration of brucite and the recrystallization of periclase upon further heating, *Chem. Soc. Japan Bull.*, 37, 399 - 403
- YAMAMOTO K., AKIMOTO S.I., 1977, The system MgO-SiO2-H2O at high pressures and temperatures-stability field for hydroxyl-chondrodite, hydroxyl-clinohumite and 10 A-phase, *Am. Jour. Sci.*, 277, 288 - 312
- YAMASHA S., 1970, Phase equilibrium in the system MgO-H2O at high temperatures and very high pressures, *Jour. An. Ceram. Soc.*, 53, 179 - 181
- YAMNOVA N.A., SIMONOV M.A., BELOV N.V., 1975, Crystal structure of the Fe-Mg borate hulsite, *Kristallografiya*, 20, 156 - 159
- ZAMBONINI F., 1935, *Mineralogia Vesuviana, II ed. Naples.*,
- ZASEDATELEV A.M., 1972, The problem of genesis of berylliferous skarns, *Int. Geol. Rev.*, 15, 213 - 224

ZEN E., 1966, Construction of pressure-temperature diagrams for multicomponent systems after the method of schreinemarkers - a geometric approach, *Geol. Surv. Bull.*, 1225, 1 - 55

ZHARIKOV V.A., 1970, Skarns, *Int. Geol. Rev.*, 12, 541-559, 619-647, 760-775,,

ZHARIKOV V.A., 1979, [Les problèmes scientifiques de l'oeuvre de l'académicien D.S. Korzhinskiï] en russe, *Zap. Vses. Min. Obshch.*, 108, 513 - 521

ZHARIKOV V.A. ET AL., 1977, Experimental studies in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O-CO₂ and condition of high-temperature metamorphism, *Tectonophysics*, 43, 145 - 162



