



HAL
open science

Eléments traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France)

Rozenn Le Guyader

► **To cite this version:**

Rozenn Le Guyader. Eléments traces dans les skarns à scheelite et les roches associées à Costabonne (Pyrénées Orientales, France). Géochimie. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1982. Français. NNT: . tel-01071539

HAL Id: tel-01071539

<https://theses.hal.science/tel-01071539>

Submitted on 6 Oct 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.

T H E S E

présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6

spécialité : *GEOLOGIE*

mention : *GEOCHIMIE*

par

Rozenn LE GUYADER

ÉLEMENTS - TRACES DANS LES SKARNS À
SCHEELITE ET LES ROCHES ASSOCIÉES A
COSTABONNE
(PYRÉNÉES ORIENTALES - FRANCE)

soutenue le 20 Décembre 1982, devant le Jury composé de :

MM. J. GLACON	Président
M. FONTEILLES	Rapporteur
A. AUTRAN) Examineurs
B. GUY	
M. TREUIL	
J. VERKAEREN	

T H E S E

présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE 3e CYCLE

à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS 6

spécialité : *GEOLOGIE*

mention : *GÉOCHIMIE*

par

Rozenn LE GUYADER

ÉLEMENTS - TRACES DANS LES SKARNS À
SCHEELITE ET LES ROCHES ASSOCIÉES A
COSTABONNE

(PYRÉNÉES ORIENTALES - FRANCE)

soutenue le 20 Décembre 1982, devant le Jury composé de :

MM. J. GLACON	Président
M. FONTEILLES	Rapporteur
A. AUTRAN) Examineurs
B. GUY	
M. TREUIL	
J. VERKAEREN	



AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé concurremment au laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, et au laboratoire Pierre Süe du commissariat à l'Energie Atomique (Saclay). Il a bénéficié de l'aide des personnes et organismes suivants :

Yves BAUD, Jean-Luc BOUCHARDON, Gabriel BRAYET, Huguette BRUYAS, Christiane DAVID, Martine DELORME, Michel DUBRU, Michel FONTEILLES, Bernard GUY, Jean-Jacques GRUFFAT, Henri JOFFREZIC, Jean-Louis JORON, Guy VAN MARCKE, Michel PERRIN, Louis RAIMBAULT, Michel TREUIL,

le C.A.M.S.T. (Centre d'Analyse par microsonde des Sciences de la Terre) à Louvain-la-Neuve (Belgique), M. WAUTHIER, l'Université de Lyon (M. GERMANIQUE, Fluo X, Sr), Danielle REYNAUD, Lorédane SANTANGELO,

Il a reçu un appui financier de la

Commission des Communautés Européennes (contrat n° 79-7-MPPF, 1979 - 1981)

Juin 1985 :

depuis sa soutenance fin 1982, ce travail n'a pas été imprimé.
En voici un tirage provisoire destiné aux membres de notre équipe de recherche.

B. G.

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS

RESUME

ABSTRACT

INTRODUCTION

	Page
1 - <u>Présentation des skarns de Costabonne</u>	
1.1. Situation géologique	1
1.2. Processus de formation des skarns	3
1.3. Description des skarns formés sur dolomies	5
2 - <u>Etude géochimique des skarns de Costabonne</u>	8
2.1. Intérêt d'une étude de la géochimie des éléments-traces	8
2.2. Principes de l'étude géochimique des skarns	9
2.2.1. caractères géochimiques des fluides minéralisateurs	9
2.2.2. influence de la nature des supports sur le chimisme des skarns	11
2.3. Méthode d'analyse et de traitement des données ..	11
<u>CHAPITRE I : GEOCHIMIE DES MARBRES ENCAISSANT LES SKARNS DE COSTABONNE</u>	15
1 - <u>Introduction</u>	17
1.1. Echantillonnage	18
1.2. Présentation des résultats d'analyses	20
1.3. Préparation des échantillons	20
2 - <u>Analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène</u>	20
2.1. Résumé de quelques données sur les marbres de la série de Canaveilles	20
2.1.1. origine des dolomies	20
2.1.2. modèle de rééquilibrage isotopique proposé par B. GUY (1979).....	21

2.2.	Discussion et commentaire des résultats	21
2.2.1.	groupe 1	22
2.2.2.	groupe 2	24
2.2.3.	discussion	25
2.2.4.	échantillons particuliers	26
2.3.	Résumé et conclusions	27
3 -	<u>Composition chimique des marbres</u>	28
3.1.	Introduction	28
3.2.	Remarque	29
3.1.2.	pureté des marbres	29
3.1.3.	métamorphismes isochimiques	31
3.2.	Géochimie des éléments majeurs	31
3.2.1.	le calcium et le magnésium	31
3.2.2.	la silice	32
3.2.3.	le fer et le manganèse	33
3.2.4.	le titane, l'alumine, le sodium, le potassium et le phosphore	34
3.2.5.	échantillons particuliers	34
3.2.6.	résumé et conclusions	35
3.3.	Géochimie des éléments traces	36
3.3.1.	introduction	36
3.3.2.	l'uranium	36
3.3.3.	le thorium	37
3.3.4.	le strontium	38
3.3.5.	le césium et le rubidium	39
3.3.6.	les éléments de transition	40
3.3.7.	cas particuliers	43
3.4.	Géochimie des terres rares	44
3.4.1.	introduction	44
3.4.2.	normalisation par rapport aux chondrites ..	45
3.4.3.	normalisation par rapport à SCF 32	46
3.4.4.	cas particuliers	48
3.4.5.	résumé des données sur les éléments traces .	49
4 -	<u>Conclusions de l'étude géochimique des marbres encaissant les skarns</u>	50

<u>CHAPITRE II : GEOCHIMIE DES EXOSKARNS DE COSTABONNE</u>	53
------------------------------------------------------------------	----

A. GEOCHIMIE DES SKARNS DEVELOPPES AUX DEPENS DE MARBRES	56
----------------------------------------------------------------	----

1 - INTRODUCTION

1.1. Echantillonnage	
1.1.1. présentation des échantillons	56
1.1.2. problèmes posés par l'échantillonnage	57
1.2. Rappels sur la géochimie des éléments majeurs	
1.2.1. caractéristiques de l'analyse factorielle.	
Observations générales	58
1.2.2. disposition des échantillons	59
1.2.2.1. <i>évolution de la colonne métasomatique à partir des dolomies</i>	59
1.2.2.2. <i>évolution de la colonne métasomatique à partir de marbres purement calcaires</i>	62
1.2.3. manganèse, titane et phosphore	62
1.3. Choix d'un paramètre chimique pour classer les échantillons	63

2 - GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES DANS LES SKARNS

2.1. Analyse factorielle sur l'ensemble des éléments analysés	65
2.1.1. caractères de l'analyse factorielle	65
2.1.2. observations	65
2.2. Comportement des éléments traces au cours des transformations métasomatiques	66
2.2.1. introduction	66
2.2.2. le strontium	67
2.2.3. les éléments apportés	67
2.2.3.1. <i>l'antimoine</i>	67
2.2.3.2. <i>les éléments de transition</i>	68
2.2.3.4. <i>tantale, thorium, scandium</i>	71
2.2.3.5. <i>le tungstène</i>	73
2.2.3.6. <i>l'uranium</i>	73
2.2.3.6. <i>le césium</i>	75

2.2.4. Conclusions	75
2.2.5. Les terres rares	78
2.2.5.1. diagrammes binaires	78
2.2.5.2. spectres des terres rares	79
2.2.5.3. remarques sur la situation des TR dans les skarns	81
2.2.5.4. interprétation des analyses des TR et conclusions	81
3 - <u>ETUDE PRELIMINAIRE DES SKARNS A WOLLASTONITE DE COSTABONNE</u>	89
3.1. Introduction	89
3.2. Présentation et description des skarns à wollastonite de Costabonne	89
3.2.1. situation et description	89
3.2.2. origine du skarn à wollastonite (de la coupe "du chemin de fer")	90
3.2.3. zonation dans les skarns à wollastonite de Fra Joan	91
3.2.4. remarques concernant les conditions de formation des skarns à wollastonite	93
3.3. Minéralogie et géochimie du skarn à wollastonite ..	94
3.3.1. la wollastonite	94
3.3.2. les pyroxènes	95
3.3.3. les grenats	96
3.3.4. l'idocrase	99
3.3.5. les TR dans les minéraux du skarn à wollasto- nite	99
3.3.5.1. normalisation par rapport aux chondrites	99
3.3.5.2. normalisation par rapport à un marbre.	100
3.4. Conclusions	100
4 - <u>LES MARBRES A BRUCITE</u>	104
4.1. Description et mode de formation des marbres à brucite	104
4.2. Commentaires des résultats analytiques	105

4.2.1. le fer	105
4.2.2. les éléments traces	105
4.2.2.1. les marbres à brucite	105
4.2.2.2. les roches apparentées aux marbres à brucites	106
4.2.2.3. comparaison avec les dolomies	106
4.2.2.4. les spinelles	107
4.2.3. les terres rares	108
4.3. Conclusions	109
B. GEOCHIMIE COMPAREE DES SKARNS ET DES SKARNOIDES	113
1 - <u>ECHANTILLONNAGE</u>	113
2 - <u>ANALYSE FACTORIELLE</u>	113
2.1. Caractères de l'analyse - Observations générales.	113
2.2. Skarns dérivant des marbres	114
2.3. Eléments également répartis dans les deux groupes d'échantillons	115
2.4. Skarnoïdes et veines de grenatites	115
3 - <u>GEOCHIMIE DES SKARNOIDES</u>	116
3.1. Pétrologie des skarnoïdes	116
3.2. Les éléments traces dans les skarnoïdes	116
3.2.1. éléments traces liés aux feldspaths et aux micas	117
3.2.2. éléments traces de transition	117
3.2.3. le tungstène	117
3.2.4. éléments liés aux minéraux accessoires ..	118
3.2.5. les terres rares	120
3.2.5. remarque concernant les skarnoïdes à grenats	121
3.3. Echantillon CF 7 A	121
4 - <u>VEINES DE GRENATITES</u>	121
4.1. CF 18 b, CF 19 a ₂ , CF 19 b, CF 19 c	123
4.2. CF 10'	124

C - LES SKARNS DE ROC JALERE ET DE LACOURT	126
1 - <u>INTRODUCTION</u>	126
2 - <u>LES SKARNS DE ROC JALERE</u>	126
2.1. Skarns dérivant de marbres	126
2.2. Skarnoïdes	127
2.3. Conclusion	128
3 - <u>SKARNS DE LACOURT</u>	128
<u>CHAPITRE III : GRANITES ET ENDOSKARNS DE COSTABONNE</u>	133
1 - <u>INTRODUCTION</u>	135
2 - <u>LES GRANITES DE COSTABONNE</u>	136
2.1. Aspects pétrologiques	136
2.1.1. les granites "noirs"	136
2.1.2. les granites "blancs"	137
2.2. Géochimie comparée des granites à biotite et des alaskites	138
2.2.1. relations inter-éléments	138
2.2.1.1. les éléments corrélés au magnésium .	139
2.2.1.2. l'uranium et le nobium	139
2.2.1.3. les éléments anti-corrélés au magnésium	140
2.2.2. les T.R.	140
2.2.3. les alaskites particulières	143
2.2.3.1. CF 7 B	143
2.2.3.2. G 2	143
2.2.4. analyse factorielle	143
2.2.4.1. description	143
2.2.4.2. interprétation	146
2.2. Conclusion	146
3 - <u>ETUDE SOMMAIRE DE LA TRANSFORMATION DES GRANITES EN ENDOSKARNS</u>	148
3.1. Aspect pétrologique	148

3.2. Echantillonnage	149
3.3. Géochimie de la transformation des granites	149
3.3.1. observations générales	149
3.3.2. interprétation	151
3.3.3. apport des éléments incompatibles	151
3.3.4. les terres rares	152
CONCLUSIONS	154
4 - <u>ANALYSES DE SCHEELITES</u>	155
4.1. Echantillonnage	155
4.2. Résultats analytiques	155
4.3. Les Terres Rares	156
4.4. Interprétation de la distribution des Terres Rares	157
4.5. Conclusions	157
<u>CONCLUSIONS GENERALES</u>	161
<u>ANNEXES</u>	165
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	

I N T R O D U C T I O N



INTRODUCTION

1. PRESENTATION DES SKARNS DE COSTABONNE

1.1. Situation géologique

Les skarns de Costabonne, du nom du Pic de Costabonne (2460m), sont situés dans les Pyrénées Orientales, à proximité immédiate de la frontière espagnole.

Le gisement est associé au granite post-tectonique hercynien de Costabonne, intrusif dans les terrains paléozoïques et pré-cambriens du massif du Canigou (Autran et Guitard, 1977).

La succession stratigraphique composant les terrains hercyniens a été résumée dans le tableau 1, d'après Guitard (1977), Guitard et Demanges (1977).

La série de Canaveilles, qui représente la base de la couverture paléozoïque, est d'un intérêt particulier puisque c'est à partir de formations de cette série que se développent les skarns à Costabonne.

Les relations entre les granitoïdes et le métamorphisme hercyniens dans les Pyrénées ont été étudiées par Autran, Fontailles et Guitard (1970).

La mise en place des granitoïdes est probablement contemporaine de la phase de culmination du métamorphisme : les massifs de granitoïdes peuvent par conséquent être classés selon leur position par rapport à la zonation du métamorphisme régional. Autran, Fontailles et Guitard (1970) distinguent ainsi des granitoïdes inférieurs (catazone, d'origine probablement anatectique, de type Agly), des granitoïdes intermédiaires (mésozone, type Canigou) et des granitoïdes supérieurs (épizone, type Quérigut). Ces derniers, auxquels se rapporte par certains caractères le granite de Costabonne, forment des massifs circonscrits, de dimension batholitique; ils développent une auréole de métamorphisme de contact superposés aux isogrades du métamorphisme régional qui affecte les terrains précambriens et paléozoïques intrudés.

Les skarns quant à eux se développent localement par le jeu des réactions dues aux déséquilibres entre l'encaissant des granites et les fluides liés au granite.

Les skarns de Costabonne ont été découverts par Guitard, en 1949, dans le cadre d'une prospection systématique (pour le W) des contacts des granites pyrénéens menée par le B.R.G.M.

Lors de cette campagne ont été également découverts d'autres skarns, (fig.1) dont il sera accessoirement question dans cette thèse. Il s'agit des skarns minéralisés en scheelite et en sulfures de Roc Jalère (en rapport avec le granite de Batère, Pyrénées Orientales), des skarns non minéralisés en scheelite de Lacourt (granite de Soulan, Ariège), des skarns associés au granite de Quérigut (P.O).

Les skarns de Salau (Ariège), minéralisés en scheelite, ont été découverts quant à eux en 1960 par la division Sud-Ouest du B.R.G.M.

Le gisement de Salau est exploité depuis 1970 par la Société des Mines d'Anglade. Il constitue la plus grosse mine de tungstène de France. La production totale (depuis 1971) s'élève à 10.000 tonnes de WO_3 à une teneur moyenne de 1,3%. Le potentiel prouvé atteint 15.000 tonnes de WO_3 . On trouvera une description de ce gisement dans Fonteilles et Machairas (1968), Soler (1977), Derré (1978) et Kaélin (1982).

L'environnement du gisement de Costabonne est illustré par la figure. (2) extraite de l'étude que Guitard et Laffitte ont consacré à Costabonne en 1958. L'observation du gisement est facilitée par la qualité des affleurements situés sur les flancs abrupts et dénudés d'un pic où l'érosion est active, et grâce aussi aux galeries creusées par le B.R.G.M. au cours des travaux de prospection.

Les figures (3A-3B) illustrent la structure d'ensemble du gisement.

Contrairement au gisement de Salau, le contrôle structural de la formation des skarns n'a pas encore fait l'objet d'étude particulière sur l'indice de Costabonne. Les contacts lithologiques semblent particulièrement favorables à la circulation des fluides : les roches sont transformées essentiellement au contact entre des formations silicatées (micaschistes, cornéennes calciques, granites) et des marbres.

La thèse de B. Guy (1979) a apporté de nouvelles données par rapport aux travaux de Guitard et Laffitte (1958). La description pétrographique des skarns a été complétée et les données analytiques sur les isotopes du S, du C, et de l'O ont apporté des informations sur l'interaction entre les fluides et l'encaissant, sur certains paramètres physico-chimiques et sur la source des fluides. B. GUY présente également une réflexion sur les processus de formation des skarns, en discutant le modèle de Korjinsky (1957).

1.2. Processus de formation des skarns

Les skarns de Costabonne, comme ceux de Salau, de Roc Jalère et de Lacourt, sont interprétés comme des gisements d'origine métasomatique.

"Nous interprétons la formation des skarns dans le cas de Costabonne et de Salau, comme résultant essentiellement de l'interaction chimique d'un fluide aqueux (d'origine granitique, avec participation éventuelle d'eaux météoriques) et de roches sédimentaires carbonatées".(Fonteilles, Guy et Soler, 1980).

Les lois de la métasomatose de percolation ont été établies par Korjinsky (1957,1970), dont le modèle sert de base aux travaux et aux réflexions de Fonteilles (1978) et Guy (1979).

Nous rappelons ici succinctement les principaux éléments de ce modèle, en prenant pour exemple les processus de formation d'un skarn sur un encaissant purement carbonaté.

Les skarns développés sur des marbres consistent typiquement en une série de zones à tendance monominérale (colonne métasomatique) et séparées par des limites en général très nettes, la zonation du skarn traduit la transformation par étapes de la roche initiale percolée par des fluides en déséquilibre chimique avec elle. Les skarns se développent à partir de la source d'où affluent les fluides, et présentent une zonation polarisée à partir de là; on suppose que les fluides sont mis en mouvement par l'effet de gradients de pression.

La composition des solutions affluentes est supposée constante à la source, et sans cesse renouvelée.

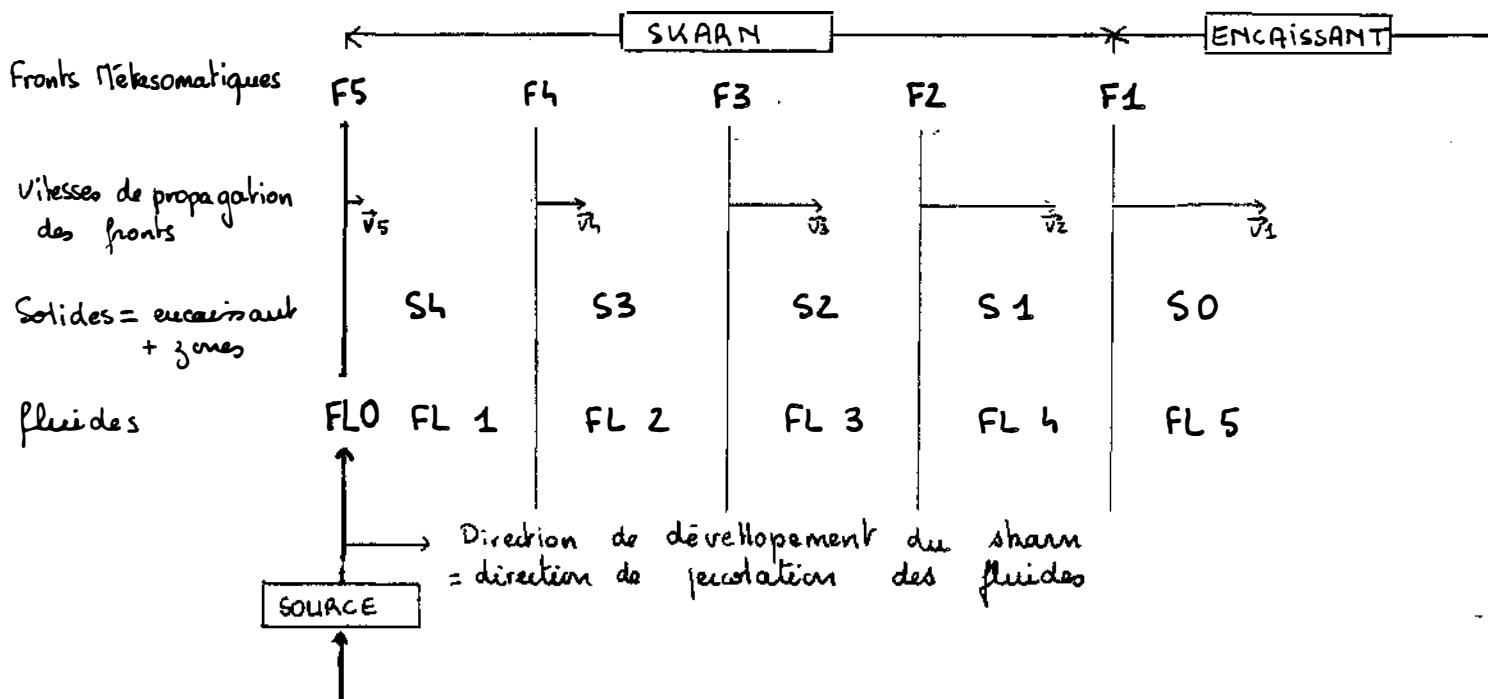
Le skarn dans l'ensemble correspond à une situation de déséquilibre entre fluide et encaissant. Cependant aux températures envisagées pour la formation des skarns (600-300°C) les réactions chimiques sont rapides par rapport au mouvement du fluide; et il est possible de considérer chaque point de la colonne métasomatique comme un état d'équilibre entre fluide et roche, selon le principe de l'équilibre chimique local proposé par Korjinsky (1970). Les variations de concentration dans chaque zone sont continues (voir l'augmentation des teneurs en fer à travers les zones à pyroxènes, dans les skarns de Costabonne).

En pratique cependant, des écarts à l'équilibre local sont possibles (voir par exemple le passage progressif des pyroxénites aux grenatites par l'intermédiaire de termes mixtes); de plus des phénomènes de diffusion d'éléments dans une zone peuvent se superposer au transfert des éléments par les fluides (cas de la ségrégation de la forstérite par rétrodiffusion du magnésium observée couramment dans la zone externe des skarns développés sur dolomie).

Les limites entre zones correspondent aux fronts métasomatiques où se "concentrent" les réactions entre fluide et roche; les réactions consistent en des échanges de constituants entre les 2 phases (fluide et roche), dont la composition varie très brusquement de part et d'autre des fronts.

La figure ci-dessous schématise la formation d'une colonne métasomatique par des rééquilibrages successifs de la composition chimique d'un fluide de composition initiale FL_0 percolant une roche de composition initiale S_0 .

Figure 4



Dans le modèle, le développement des différentes zones composant la colonne métasomatique est synchrone. Chaque zone numérotée $(x+1)$ se développe aux dépens de la zone x située immédiatement en aval, par réaction entre cette zone x et le fluide affluent en équilibre avec la zone $(x+1)$.

Au-delà du premier front, la composition du fluide est compatible avec celle de l'encaissant, et aucune transformation numéralogique n'apparaît.

La vitesse de propagation d'un front est reliée à la différence de concentration des constituants : dans la phase fluide de part et d'autre du front (ΔC_i^F), et du même paramètre dans la roche (ΔC_i^S); à un front, le rapport $\frac{\Delta C_i^F}{\Delta C_i^S}$ est le même pour tous les constituants.

La vitesse dépend également de la perméabilité des roches que traversent les fluides.

Ainsi, dans une colonne métasomatique, l'ordre des zones correspond aux $\frac{\Delta C_i^F}{\Delta C_i^S}$ décroissants de l'extérieur vers l'intérieur du skarn.

Le temps de formation des skarns dépend (entre autres paramètres) des niveaux de concentration des éléments dans le fluide. C'est un phénomène géologique "rapide" estimé à quelques centaines de milliers d'années pour quelques dizaines de centimètres de skarn.

Les mesures isotopiques effectuées par B. Guy (1979) montrent que les fluides responsables de la transformation des marbres ont très probablement une composante magmatique, au moins dans le cas des skarns minéralisés de Costabonne, Salau et Rôc Jalère; la part de l'influence métasédimentaire est plus importante pour les skarns stériles de Lacourt.

Le W peut appartenir au même cortège d'origine magmatique que les éléments analysés dans les skarns minéralisés en scheelite.

La source des fluides n'est sans doute pas le granite immédiatement adjacent aux skarns puisque le développement de ceux-ci est indépendant de la proximité de l'intrusion.

Les fluides doivent provenir d'une source plus "profonde" que le granite de Costabonne. Le mot "profond" désigne le niveau structural où une phase fluide s'est séparée d'un liquide magmatique lié au granite par des phénomènes dont nous ignorons encore la nature.

1.3. Description des skarns développés sur des dolomies

Nous nous rapportons essentiellement à la thèse de Guy (1979) pour donner une description sommaire des skarns développés sur un marbre dolomitique, à Costabonne. Pour plus d'informations sur la pétrologie des skarns en général, on consultera par exemple Phan (1969), Burt (1977), et plus récemment encore, Enaudi et Burt (1982).

Le skarn tel qu'on l'observe aujourd'hui résulte de la succession continue de plusieurs phases de formation. Un premier système de zones correspond à la transformation du support carbonaté; il est repris par des phases plus tardives au cours desquelles sont altérés les minéraux primaires. Les minéraux d'altération ne débordent pas du skarn; les phases tardives semblent limitées au cadre fixé par la zonation primaire : à ce stade, la colonne métasomatique a cessé d'avancer.

La figure (5) illustre la zonation primaire telle que la décrit B. Guy (1979). A partir de la dolomie se rencontrent successivement :

- un assemblage de calcite et de forstérite qui forment des veines centimétriques dans la dolomie et bordent le skarn.
- du clinopyroxène clair, à composition de diopside quasi-pur. Le diopside peut former le centre des veines les plus épaisses, et se raccorder à des diopsidites massives.

Remarquons que ces 2 premières zones sont absentes quand le skarn se forme aux dépens de marbre purement calcaire.

- du clinopyroxène sombre, à composition de salite, variant progressivement de $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.30} \text{Mg}_{0.60} \text{Mn}_{0.10})\text{Si}_2\text{O}_6$ à $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.40} \text{Mg}_{0.45} \text{Mn}_{0.15})\text{Si}_2\text{O}_6$.

- et enfin des grenats, de la série grossulaire-andradite. Contrairement aux fronts entre les premières zones, qui apparaissent nets, le passage des pyroxénites aux grenatites est progressif : il existe en effet des roches intermédiaires, pyroxénites à grenats et grenatopyroxénites, où des grenats isolés poussent dans la pyroxénite, leur taille et leur nombre augmentant petit à petit jusqu'à atteindre les grenatites massives. Les grenats englobent encore souvent de petits pyroxènes dans les grenatites les plus pures.

Les observations de terrain, associées aux données analytiques, montrent que les grenats appartiennent à plusieurs générations. Un premier grenat jaune à composition d'andradite pure ($\text{Ca}_3 \text{Fe}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12}$) est englobé dans un grenat brun, plus proche du pôle grossulaire ($\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{12}$), lequel forme ensuite la masse de la roche jusqu'à la source des solutions skarnisantes. Dans la pyroxénite, les grenats isolés appartiennent à ce deuxième groupe de composition. Un troisième grenat, brun orangé, plus riche en Fe^{2+} et en Mn^{2+} (la proportion de spessartine pouvant atteindre 35%), se rencontre localement en bordure des grenats bruns ou en veinules dans ceux-ci.

Chimiquement, la phase primaire de formation du skarn correspond dans l'ensemble d'une part à une décarbonatation du substrat et à un départ de Mg, et d'autre part, à un apport de silice, de manganèse, de fer et d'aluminium par les

fluides; ces éléments sont cités dans l'ordre où ils apparaissent de l'extérieur vers l'intérieur de la colonne métasomatique.

Les réactions chimiques entre fluides et marbres, puis les différentes zones du skarn, qui conduisent à la formation d'un skarn classique à Costabonne, ont été écrites par B. Guy (1979). Nous les rappelons dans l'introduction du deuxième chapitre.

Un dépôt de quartz, de calcite (qui marque, au contraire des phases primaires, un apport de CO_2) et de sulfures suit immédiatement, à haute température, le stade de développement de la zonation du skarn. De la magnétite peut se développer aux dépens de grenats.

Intervient ensuite la phase majeure d'altération de la zonation primaire. Elle consiste en l'hydroxylation de certains minéraux silicatés, et en un dépôt massif de sulfures. Les pyroxènes sont transformés en amphiboles: le diopside en trémolite, la salite en ferro-trémolite. Cette transformation s'accompagne d'un dépôt de calcite. En bordure du skarn, la forstérite est transformée en serpentine, et/ou en talc. Les sulfures associés sont de la pyrite et de la sphalérite essentiellement, (figure 6).

Deux générations de scheelite sont reconnues dans le skarn. Une scheelite primaire est associée aux silicates anhydres, pyroxènes et grossulaire. Sa coloration jaune en fluorescence U.V. indique une relative richesse en Mo : Guitard et Laffitte (1958) donnent une teneur de 0,90% de Mo O_3 .

Une scheelite plus tardive, associée aux silicates hydratés, accompagnés de quartz, de calcite et de sulfures, peut aller se déposer jusque dans la diopsidite, en bordure du skarn. La teneur en Mo est plus basse (0,15%, teinte de fluorescence U.V. bleutée).

La scheelite primaire semble parfois jouer le rôle de germe pour la scheelite secondaire; cette dernière est la plus riche en WO_3 . Ce sont les concentrations de scheelite secondaire qui sont exploitées dans la mine de Salau.

Mais à Costabonne le stade d'altération n'a pas atteint l'intensité nécessaire à la constitution de réserves de minerais suffisamment importantes pour être exploitées, à l'heure actuelle.

2. ETUDE GEOCHIMIQUE DES SKARNS DE COSTABONNE

2.1. Intérêt d'une étude de la géochimie des éléments-traces

Dans le cadre de l'étude des skarns à tungstène pyrénéens (thème du programme financé par la C.E.E.), l'intérêt d'entreprendre une étude de la géochimie des skarns est apparu en considérant les points suivants.

Un skarn tel qu'on peut l'observer est un système pétrographique relativement simple; les variétés minérales sont peu nombreuses, et en conséquence le chimisme des skarns est simplifié. Une partie des informations sur lesquelles sont généralement basés les raisonnements pétrogénétiques nous échappent.

Pour tenter d'expliquer et modéliser les processus de formation des skarns et des minéralisations qui leur sont associées, il s'avère nécessaire de faire appel à des méthodes d'étude variées afin de recueillir le maximum de données.

Nous l'avons déjà dit, les travaux de B.Guy (1979) sont consacrés, outre la pétrologie, à la géochimie isotopique (S,C,O). De son côté, la géochimie des éléments-traces dans les skarns peut apporter des informations complémentaires sur différents aspects des problèmes posés par les skarns.

-D'un point de vue théorique, les données sur les éléments-traces pourraient être confrontées au modèle défini par Korjinsky (1957), (cf. plus haut). Plus particulièrement, il doit être possible de discuter les hypothèses sur les équilibres chimiques émises par Korjinsky (1970) en étudiant la répartition des éléments-traces entre minéraux du skarn.

-La géochimie des éléments-traces dans les skarns peut aider à déterminer si la composition des fluides au cours de l'évolution thermique "polyphasée" d'un skarn reste constante, ou au contraire, si les différentes phases de développement du skarn correspondent à des venues de fluides de composition différente.

-Les éléments-traces peuvent servir à déceler les différences de nature des roches transformées au stade pré-métasomatique. En effet, sur chaque type de support se met en place une colonne métasomatique différente, par le jeu des interactions entre fluides et encaissants. Mais quelle que soit la nature de la roche initiale les transformations métasomatiques ont tendance à produire dans les zones les plus proches de la source des grenatites de composition relativement uniforme.

-Enfin, la géochimie des éléments-traces peut s'avérer utile pour comparer la composition initiale des fluides avant qu'ils n'aient été modifiés par les réactions avec l'encaissant. Des comparaisons sont possibles entre skarns de nature différente développés sur des encaissants identiques dans un même gisement. Mais la comparaison de la composition des fluides à la source est surtout intéressante entre gisements différents, puisque les données isotopiques (Guy.1979) tendent à prouver que les fluides minéralisateurs à Salau, Costabonne et Roc Jalère, ont des caractères communs du point de vue isotopique.

2.2. Principes de l'étude géochimique des skarns

Dans le cadre de cette thèse nous nous sommes essentiellement consacrés à la géochimie des éléments-traces dans les skarns de Costabonne.

Quelques analyses des skarns de Roc Jalère et de Lacourt ont été effectuées uniquement dans le but de comparer ces gisements à celui de Costabonne.

Les études géochimiques consacrées aux skarns sont à notre connaissance extrêmement rares, qui plus est quand elles portent sur la géochimie des éléments-traces. Par conséquent nous n'avons guère pu nous appuyer sur la bibliographie pour nous aider dans notre travail.

Aussi, avant d'aborder des raisonnements pétrogénétiques plus ou moins complexes, nous nous sommes attachés à simplement définir le contenu en éléments-traces des divers types de skarns, qui dérivent de supports de nature différente.

Pour cela, dans chaque type de skarn, nous avons analysé les zones qui se succèdent depuis l'encaissant jusqu'à la zone la plus proche de la source. Le comportement des éléments-traces dans de telles "coupes géochimiques" des skarns est discuté en tenant compte de la composition minéralogique de chaque zone.

Les données analytiques acquises dans un premier temps nous ont permis de discuter principalement deux des points mentionnés plus haut.

2.2.1. caractères géochimiques des fluides minéralisateurs

En ce qui concerne les fluides, nous avons analysé la distribution des éléments-traces dans des échantillons des skarns proprement dits, et nous l'avons comparée à celle des roches aux dépens desquelles se développent les skarns.

Cette démarche vise à caractériser les fluides minéralisateurs - par effet de bilan - et par là même à apporter des éléments d'identification de la source des fluides.

Nous avons choisi d'étudier des skarns dérivant de roches carbonatées très pures, de composition chimique très simple, pour faciliter une tentative de bilan des apports et des départs d'éléments au cours de la skarnification.

En premier lieu, nous avons échantillonné la coupe d'un skarn censé représenter une colonne métasomatique "typique", celle qui a été décrite et étudiée à Costabonne par Guitard et Laffitte (1958) et Guy (1979); il s'agit du skarn Sud, échantillonné essentiellement au niveau de la coupe du "Chemin de fer" (alt.2175m) en ce qui concerne les skarns dérivant des dolomies, et dans la galerie située à l'altitude 2033m pour les skarns dérivant de calcaires (figure I-1).

A ce groupe de skarns se joignent les analyses de minéraux extraits d'échantillons provenant d'un skarn particulier : il s'agit de grenats, pyroxènes, idocrases, wollastonite d'un skarn à wollastonite, qui affleure au "Chemin de Fer", et qui dérive d'un marbre purement calcaire.

Toujours dans le cadre de la transformation métasomatique de marbres, nous avons effectué quelques analyses de marbres à brucite; les marbres à brucite de Costabonne sont étudiés par M. Dubru, dans le cadre du programme de recherche financé par la C.E.E. (thèse en cours, Université de Louvain la Neuve et E.M.S.E.).

Une étude de géochimie isotopique des marbres encaissant les skarns s'est avérée nécessaire avant d'aborder la géochimie des skarns et d'établir un bilan géochimique de la skarnification.

En effet, le passage du fluide est marqué dans une zone de marbre bordant le skarn par des rapports isotopiques δC et δO inférieurs aux rapports initiaux de marbres non modifiés.

Aussi nous avons tenté de mettre en évidence d'éventuels apports d'éléments par le fluide au-delà du front où il induit des transformations minéralogiques.

Les résultats d'analyses isotopiques (C et O), réalisées au BRGM, ont été comparées à des analyses d'éléments en traces, dont les Terres Rares, sur des marbres prélevés à différentes distances du skarn (du contact immédiat à plusieurs centaines de mètres).

La première partie de notre thèse est consacrée à cette étude, réalisée avec le concours de B. Guy.

2.2.2. influence de la nature des supports sur le chimisme des skarns

Pour étudier ce deuxième point, nous avons comparé le contenu en éléments-traces de skarns dérivant de roches de nature différente : nous avons tenté ainsi de distinguer dans les skarns la part des apports d'éléments par les fluides de la part de l'héritage d'éléments depuis l'encaissant, quand la composition minéralogique de celui-ci est complexe.

C'est dans ce but que les caractères géochimiques des skarns dérivant de marbres ont été comparés à ceux de skarns développés sur des roches alumino-silicatées.

Il s'agit de skarnoïdes issus de la transformation métasomatique de micaschistes ou de cornéennes de la série de Canaveilles.

Quelques analyses de micaschistes sont présentées ici, afin d'être comparées aux analyses de skarnoïdes. Cependant, l'étude des skarnoïdes est peu développée dans cet exposé : on se reportera aux travaux de G. Van Marcke de Lummen (thèse 1983) , Université de Louvain la-Neuve et E.M.S.E., programme C.E.E.) pour plus de détails sur la pétrologie et les conditions de formation des skarnoïdes.

La skarnification de roches alumino-silicatées concerne également les granites. Les endoskarns sont le produit de la transformation métasomatique de roches appartenant au cortège granitique. Ils sont dénommés ainsi par opposition aux exoskarns, développés aux dépens des formations encaissant l'intrusion granitique.

L'étude pétrographique des endoskarns a été abordée par Guitard et Laffitte (1958). Nous ne donnons dans notre thèse qu'une description sommaire des granites transformés, en introduction à la présentation des résultats analytiques.

Selon la démarche que nous avons adoptée, l'étude des endoskarns nous a conduits à travailler sur les roches granitiques dont ils dérivent. Le granite du massif de Costabonne, décrit par Guitard et Laffitte (1958) et Autran, Fontailles et Guitard (1970), et les filons qui lui sont associés, ont par conséquent été analysés.

Nous ne présentons ici, dans le troisième chapitre de notre thèse, que les résultats géochimiques préliminaires sur les granites et les endoskarns de Costabonne. Ce sujet sera repris dans une étude ultérieure.

2.3. Méthodes d'analyses et de traitement des données

La majeure partie des analyses portent sur des échantillons de roches totales. Quelques analyses de minéraux de skarns, dont des scheelites, viennent compléter les données acquises sur roches totales. Pour ces minéraux, les éléments

majeurs ont été dosés à la microsonde électronique (Louvain la Neuve); et les éléments-traces par activation neutronique (voir plus bas) sur des poudres de minéraux extraits à la fraise de dentiste.

Les éléments en traces ont été analysés par activation neutronique au Laboratoire Pierre Süe, à Saclay.

Le principe de l'activation neutronique est exposé en annexe (I). Vingt-trois éléments sont dosés en routine : ce sont, par ordre de numéro atomique croissant : Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Eu, Tb, Hf, Ta, W, Th, U.

Une manipulation particulière permet en outre d'obtenir les analyses d'un certain nombre de Terres Rares supplémentaires : Sm, Gd, Yb, Lu.

La comparaison des skarns avec leurs supports, et la comparaison des différents types de skarns entre eux sont basées sur un nombre relativement importants d'analyses : en définitive, 130 échantillons de roches totales et 25 poudres de minéraux ont été analysés, et les analyses ont porté sur une trentaine d'éléments (majeurs et en traces). Aussi avons-nous eu recours à des méthodes informatiques de traitement des données.

Des représentations graphiques synthétiques des tableaux de données ont été obtenues par analyse factorielle. Le principe de l'analyse factorielle est exposé en annexe III. Cette méthode de traitement des données consiste à ramener un nombre élevé de variables (les éléments) sur un ensemble important d'échantillons à un nombre réduit de "super-variables" : les axes factoriels. La représentation graphique de l'analyse factorielle est obtenue en projetant sur les plans des axes factoriels principaux les nuages des points échantillons et des points éléments. Les regroupements d'échantillons, les relations entre les groupes d'échantillons, les relations des éléments chimiques entre eux ou avec les échantillons sont interprétés à la lumière des données de terrain et des analyses micrographiques.

Des diagrammes plus classiques du type diagrammes binaires élément₁/élément₂, ou des diagrammes triangulaires (élément₁-élément₂-élément₃) viennent compléter et expliciter les résultats des analyses factorielles. Ils donnent en outre l'échelle des teneurs en éléments majeurs et en éléments-traces, échelle qui n'apparaît pas dans les représentations de l'analyse factorielle.

Les caractères des éléments de la famille des Terres Rares et les propriétés géochimiques qui en découlent sont exposés en annexe III.

La représentation graphique des résultats de dosages de Terres Rares consiste classiquement à reporter sur des diagrammes rectangulaires le log des teneurs en Terres Rares (normalisées par rapport aux chondrites) en fonction du numéro atomique des éléments.

D'éventuelles anomalies de comportement des Terres Rares les unes par rapport aux autres apparaissent ainsi; le fractionnement d'un élément (europium, cérium) ou de tout un groupe d'éléments (terres rares légères ou lourdes...) est significatif de l'histoire géologique du matériau analysé.

Les hauteurs relatives des spectres représentent les variations de teneurs en Terres Rares d'un échantillon à l'autre.

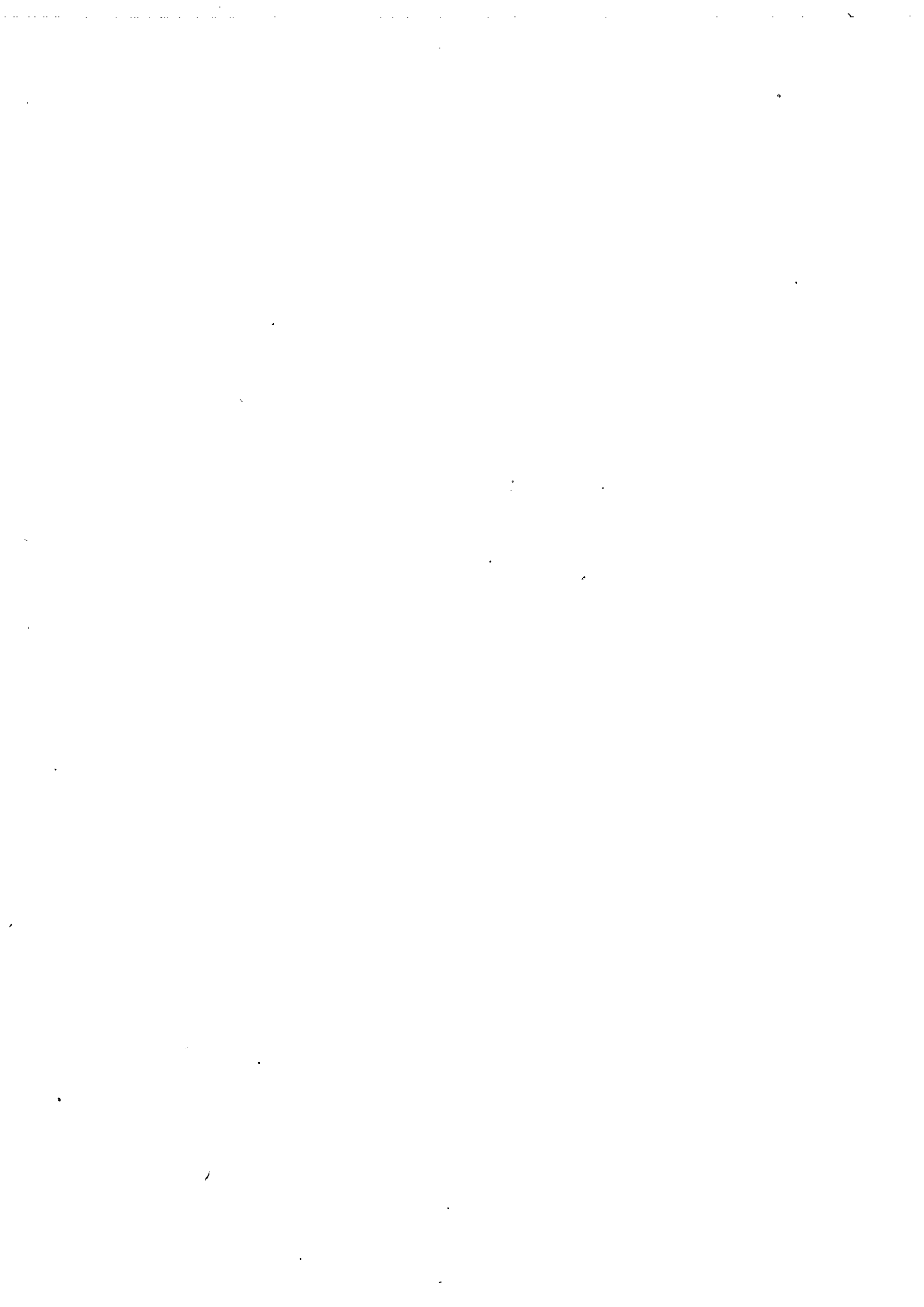
Plus de 60 poudres de minéraux et de roches totales ont été analysées sur des échantillons de micaschistes, de marbres et de granites d'une part, et de skarns d'autre part : skarnoïdes, exoskarns, endoskarns.

Seules les analyses de La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, ont été retenues.

Comme pour les autres traces, la distribution des Terres Rares a été comparée dans les échantillons des différents skarns et dans les roches sur lesquelles ils se sont développés.

CHAPITRE I

GÉOCHIMIE DES MARBRES ENCAISSANT
LES SKARNS DE COSTABONNE



1 - INTRODUCTION

Les travaux de Guitard et Laffitte (1958), et plus récemment de Guy (1979), ont permis d'établir à partir des observations pétrographiques sur les skarns, le bilan quantitatif des transferts d'éléments majeurs entre marbres et solutions.

En ce qui concerne les éléments-traces, nous avons cru utile, (avant d'approfondir l'étude géochimique des skarns), d'effectuer une étude géochimique des marbres, afin de distinguer dans les skarns les caractères géochimiques hérités des marbres de ceux hérités des fluides.

Pour définir la composition des marbres aux dépens desquels se développent les skarns, il s'est avéré nécessaire d'utiliser parallèlement aux analyses chimiques des analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène.

En effet, Guy (1979) montre qu'au sortir des skarns les solutions affluentes ne sont pas encore en équilibre isotopique avec l'encaissant; l'équilibre est réalisé progressivement dans le marbre à proximité du skarn par des échanges d'oxygène et de carbone entre fluide et encaissant.

Dans la mesure où les fluides qui sortent du skarn ne sont pas vraiment en équilibre avec l'encaissant, des modifications du contenu en éléments-traces des marbres sont vraisemblables.

L'importance de ces modifications éventuelles dépend des modalités d'échanges d'éléments entre fluides et encaissant.

En l'absence de transformations minéralogiques, les échanges d'éléments (carbone et oxygène aussi bien que les éléments-traces) peuvent avoir lieu par diffusion dans le réseau des carbonates.

Les échanges sont alors relativement limités.

L'observation des lames minces de marbres montre cependant que la texture métamorphique initiale des marbres paraît parfois modifiée. L'aspect arrondi des grains de calcite et de dolomite témoigne de leur dissolution partielle, tandis que des micro-calcites cristallisent entre les grains centimétriques initiaux de calcite et de dolomite.

Il est probable que la dissolution partielle des marbres est d'origine mécanique. La perméabilité des marbres s'en est trouvée accrue, facilitant la circulation des fluides dans la masse de l'encaissant des skarns.

La cristallisation de calcite interstitielle doit faciliter les échanges entre solutions et encaissant, tant pour les isotopes du calcite et de l'oxygène que pour les éléments-traces.

Partant de cette observation, nous supposerons que des relations entre les modifications isotopiques des marbres et des modifications de leur contenu en éléments-traces sont possibles.

D'un point de vue méthodologique, nous admettons que les modifications du contenu en éléments-traces dans les marbres ne dépassent pas le front des modifications isotopiques.

Les analyses isotopiques, utilisées parallèlement aux analyses chimiques, vont alors nous permettre dans un premier temps de définir la composition chimique de marbres non affectés par la circulation des fluides; et, dans un deuxième temps, elles vont nous aider à mettre en évidence d'éventuelles transformations de la composition chimique des marbres modifiés en bordure des skarns.

L'exposé de nos résultats est organisé de la manière suivante; après une brève introduction concernant l'échantillonnage seront exposés en premier lieu les résultats des analyses isotopiques que nous replacerons dans le modèle proposé par Guy (1979). Puis nous aborderons la géochimie des marbres, géochimie des éléments majeurs d'abord, puis géochimie des éléments-traces.

Remarque Pour simplifier la lecture de notre texte, nous désignons les marbres selon les cas comme dolomies ou calcaires

1.1. Echantillonnage

Une trentaine d'échantillons de roches carbonatées ont été étudiés. Il s'agit essentiellement de marbres dolomitiques et de marbres purement calcaires, accessoirement de marbres lités à minéraux. Ils représentent les encaissants des skarns.

Comme le fait remarquer Guy (1979) : "La distance où se fait sentir l'influence des fluides hydrothermaux n'est pas une simple distance aux skarns, mais est reliée plutôt aux chenaux de circulation". Aussi nos échantillons ont été prélevés sur le Pic de Costabonne, dans des formations situées en bordure des skarns, et veinées avec plus ou moins d'intensité, ou à plus grande distance du front du skarn et non veinées.

Les veines observées dans les dolomies forment un réseau suivant l'orientation des diaclases, elles sont constituées initialement de l'association calcite et forstérite; la forstérite peut être remplacée par du spinelle ou des minéraux du groupe de la humite, tels le chondrodite et la clinohumite.

Du diopside peut apparaître au centre des veines les plus épaisses (centimétriques).

Ces veines sont interprétées comme les premières zones des skarns, dont la géométrie suit l'orientation des chenaux de circulation des fluides dans les marbres.

L'échantillonnage comprend également des marbres provenant de la Preste les Bains, au pied et à l'Est du Pic de Costabonne (fig.1); ils sont supposés représenter des marbres non affectés par les fluides, étant donné leur éloignement du gisement.

Remarquons que Guitard et Demange (1977) dénombrent 6 groupes importants de formations carbonatés dans la série de Canaveillés, intercalés avec des micaschistes, des cornéennes, des amphibolites etc..., ils comportent des marbres purement calcaires et des marbres dolomitiques.

En l'absence d'étude lithostratigraphique de l'encaissant du gisement de Costabonne, nous ne pouvons préciser sur quels niveaux carbonatés de la série de Canaveilles se sont développés les skarns.

Nous avons arbitrairement comparé les marbres prélevés à Costabonne aux marbres de la Preste les Bains; ceux-ci correspondent à la base de la série de Canaveilles; il s'agit là de marbres calcaires essentiellement.

Dans cette étude des encaissants carbonatés des skarns, nous utilisons également des échantillons de calcites prélevées soit dans la zone externe d'un skarn (C 10-2, DV 2), soit dans un skarn à wollastonite (CF 28-1 : le skarn à wollastonite est localisé dans la figure I-2). Il en sera de nouveau question dans le chapitre II, consacré aux skarns; ils sont mentionnés ici pour être comparés aux marbres.

Quelques échantillons m'ont été prêtés par B. Guy. (séries DV, C, CB et R.J.).

Le reste provient de mon propre échantillonnage. La localisation de mes prélèvements est précisée dans le tableau I-1 , où sont également résumées les analyses micrographiques.

1.2. Présentation des résultats d'analyses

Les résultats des analyses isotopiques sont présentés dans le tableau I-2. Les analyses isotopiques ont été réalisées au B.R.G.M., sous la direction de M. Bosch.

La composition chimique des échantillons est présentée dans le tableau I-3, ainsi que les analyses d'éléments-traces. Les éléments majeurs ont été dosés par fluorescence X à l'EMSE par JJ. Gruffat et Y. Baud; j'ai moi-même dosé les éléments-traces, par activation neutronique, au Laboratoire P. Süe, Saclay.

1.3. Préparation des échantillons

Les échantillons en roche totale ont été broyés dans un broyeur à anneaux d'agate, pour éviter la pollution des poudres par les aciers.

Les minéraux prélevés à la fraise de dentiste n'ont pas pu être analysés en fluorescence X, la quantité de poudre extraite n'étant pas suffisante pour la fabrication des perles. Le fer, analysé par A.N.*, est par conséquent le seul "élément majeur" (si le fer peut être considéré comme un élément majeur dans les calcaires et les dolomies) sur lequel nous possédons des résultats dans ces échantillons. Les teneurs en sodium sont trop faibles pour être retenues, étant donné la précision sur le dosage du sodium en activation neutronique.

2 - ANALYSES ISOTOPIQUES DU CARBONE ET DE L'OXYGENE

Avant de présenter nos résultats, nous allons exposer brièvement quelques données analytiques et théoriques sur les marbres de la série de Canaveilles.

2.1. Résumé de quelques données sur les marbres de la série de Canaveilles

2.1.1. origines des dolomies

Les travaux de Guitard (1967), de Fonteilles et al. (1973), de Halfon et Marcé (1975) ont été menés dans le cadre de recherches portant sur les gisements magnésiens dans les Pyrénées Orientales. L'observation sur le terrain des rapports entre marbres calcaires et dolomies, les études cristallographiques, les résultats isotopiques montrent qu'il existe deux grands types génétiques de dolomies dans la série de Canaveilles.

* A.N.(activation neutronique)

- des dolomies d'origine métamorphique. (le métamorphisme isochimique s'appliquant à des dolomies d'origine probablement diagénétique).
- des dolomies d'origine hydrothermale, de répartition régionale, qui se développent en remplaçant des marbres calcaires percolés par des solutions chargées de magnésium.

Halfon et Marcé (1975) montrent que ces dolomies ont un $\delta^{13}\text{C}$ "sédimentaire" (qui est approximativement nul), mais un $\delta^{18}\text{O}$ beaucoup plus faible ($12 < \delta^{18}\text{O} < 15$) que celui des dolomies métamorphiques ($15 < \delta^{18}\text{O} < 25$).

Fonteilles et al. (1973) les reconnaissent en lame mince à leur aspect ondoyant et/ou "pseudo-mâclé" (conservation dans les dolomies d'orientations cristallographiques caractéristiques de la calcite, au cours du remplacement hydrothermal de la calcite par la dolomite).

Les relations de terrain entre marbres calcaires et dolomitiques montrent que les deux types de dolomies se rencontrent à Costabonne (Guy, 1979, Dubru, comm. pers.).

Mais nous verrons que cela ne complique pas outre mesure l'interprétation de nos résultats d'analyses.

2.1.2. modèle de rééquilibrage isotopique proposé par Guy (1979)

Dans son modèle, Guy (1979) présente comme synchrones les différentes calcites sur lesquelles il pratique des analyses isotopiques; il choisit une température d'équilibrage fluide-encaissant de 350°C pour remonter aux rapports isotopiques des fluides à la source .

Pour notre part nous présentons nos résultats isotopiques d'une autre manière : en relation avec des observations pétrographiques simples, nos résultats isotopiques s'inscrivent mieux dans un modèle de rééquilibrage des isotopes correspondant à plusieurs étapes de l'évolution thermique du skarn.

2.2. Discussion et commentaires des résultats

Les échantillons sur lesquels ont été pratiquées des analyses isotopiques sont repérés par une croix dans le tableau .

Les résultats des analyses ont été reportés dans un plan $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ (fig.I-3).

Les échantillons se distribuent en 2 grands groupes; l'un évoluant en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ à $\delta^{13}\text{C}$ constant, l'autre évoluant en fonction de $\delta^{13}\text{C}$:

- groupe 1 : $- 1 < \delta^{13}\text{C} < + 1$, $+ 10 < \delta^{18}\text{O} < + 23$
- groupe 2 : $- 7 < \delta^{13}\text{C} < - 1$, $+ 10 < \delta^{18}\text{O} < + 14$

2.2.1. groupe 1

Ce groupe comporte des marbres calcaires (RJ2 A, CF 26, GB'1, GB'2C, C 5, C 53, SK'2), des marbres dolomitiques (SCF 32, SCF 33, R 10), des marbres à minéraux (C 59 A et C 59 B).

Les $\delta^{13}\text{C}$ fluctuent autour de 0, valeur indiquée par Ohmoto et Rye (1979) pour l'eau de mer et les roches sédimentaires. La marmorisation des roches sédimentaires n'affecte pas les rapports isotopiques du carbone (Hoefs, 1973).

Les roches constituant ce groupe sont caractérisées par l'absence de modification de leur $\delta^{13}\text{C}$ depuis leur origine.

Les rapports isotopiques de l'oxygène sont par contre sujets à de grandes variations. Nous distinguons 2 sous-groupes, en fonction des valeurs des $\delta^{18}\text{O}$.

- , sous-groupe 1-a : $+ 13 < \delta^{18}\text{O} < 25$
=====

Ces valeurs sont les valeurs-limites données par Taylor (1979) pour les roches sédimentaires carbonatées. Elles définissent donc l'intervalle de δO dans lequel les roches peuvent être considérées comme n'ayant pas été affectées par la circulation de solution d'origine magmatique. Ce sous-groupe correspond au domaine I, défini par Guy (1979) comme l'ensemble des marbres encaissant les skarns. Toulhoat (1982) retrouve les mêmes rapports isotopiques dans les marbres encaissant les skarns liés au granite de Quérigut.

Ce groupe comprend les dolomies SCF 32, SCF 33 et R10 d'une part, et, d'autre part, des marbres calcaires purs (C5, SK'2, C 53) ou des marbres calcaires à minéraux (C 59 A et B).

Le fractionnement à l'équilibre de l'oxygène entre dolomie et calcite est relativement important à basse température. Pour un même milieu de sédimentation milieu marin, par exemple), les calcaires ont un $\delta^{18}\text{O}$ inférieur à celui des dolomies : à 25°C, $\delta^{18}\text{O}$ dolomie - $\delta^{18}\text{O}$ calcite égale environ + 5 (Friedman et O'Neil, 1977). Ceci explique le décalage observé entre marbres dolomitiques et marbres calcaires (purs ou à minéraux silicatés).

Cependant le partage de l'oxygène entre dolomie et calcite ne suffit pas à expliquer l'écart entre SK'3 et les dolomies SCF 32 et 33. Un apport d'oxygène léger par les eaux météoriques peut être invoqué pour expliquer la diminution de $\delta^{18}\text{O}$ dans cet échantillon, qui provient de la même formation que SK'2, à savoir des marbres de la Preste les Bains.

Etant donné la position sommitale de SK'3 dans la formation des calcaires de la Preste les Bains, on peut également imaginer une contamination en oxygène depuis le gneiss à silicates calciques qui suit la formation carbonatée dans la série de Canaveilles. Le transfert d'oxygène a pu se faire à la faveur du métamorphisme régional. Mais une homogénéisation isotopique paraît douteuse au degré de métamorphisme qui affecte la série de Canaveilles. SK'3 serait peut-être plutôt à rattacher au sous-groupe 1-b.

· sous-groupe 1-b : $\delta^{18}\text{O} < + 13$
=====

Il comprend 4 échantillons de marbres calcaires : les échantillons CF 26, GB'1, GB'2C provenant de Costabonne (avec éventuellement SK'3 ?) et RJ2 A, provenant de Roc Jalère (skarn à hédénbergite développé également dans la série de Canaveilles).

Etant donné la situation des échantillons par rapport au skarn, il nous est permis de penser que nos marbres ont été percolés par les fluides minéralisateurs. L'échantillon GB'2C a été prélevé au contact immédiat du skarn, et l'échantillon GB'1 à quelques centimètres du contact. L'échantillon RJ2 A a été prélevé à 3 m du contact avec le skarn. Or, en ce qui concerne le carbone aucun de ces échantillons n'est modifié : contrairement à ce qu'observe B. Guy (1979) dans les dolomies situées en bordure des skarns, le passage du fluide n'affecte ici que les rapports isotopiques de l'oxygène.

Pour interpréter ces observations, référons-nous aux données de la littérature.

Les dolomies d'origine hydrothermale analysées par Halfon et Marcé (1975) ont un $\delta^{18}\text{O}$ réduit, qui résulte d'un échange entre les solutions hydrothermales et les marbres calcaires initiaux.

Nous avons reporté sur la figure I-3 la population des dolomies étudiées par Halfon et Marcé (1975). Aux températures dites "hydrothermales", soit vers 300°C, on a Δ (dolomie-calcite) = - 1‰ environ, tandis que l'écart en $\delta^{13}\text{C}$ est négligeable. Une translation de + 1 en $\delta^{18}\text{O}$ ramènerait nos marbres calcaires dans la position des dolomies hydrothermales (en supposant que dolomies et calcaires sont en équilibre avec un même fluide).

De son côté, P. Toulhoat (1982) constate la diminution des $\delta^{18}\text{O}$ de certains marbres dolomitiques et de calcites prélevées à Paillères et Bordes, dans l'encaissant du granite de Quérigut.

Il attribue cette diminution des $\delta^{18}\text{O}$ à un apport d'oxygène léger par des fluides hydrothermaux (plutôt que météoriques).

Notons enfin que Guitard et Laffitte (1958) ont décrit à Costabonne des calcitites d'origine hydrothermales, liées aux dernières phases de développement des skarns. Cependant ils précisent qu'il s'agit de calcites extrêmement pures : or, nous le verrons plus loin, les marbres du groupe 1-b sont assez riches en magnésium.

Il nous semble donc probable que des échanges isotopiques entre fluides sortant des skarns et encaissant calcaire ont eu lieu, mais à des températures peu élevées; ils restent ainsi limités à l'oxygène, plus mobile que le carbone.

Nous essaierons de discuter ces résultats après avoir présenté le groupe 2 de marbres.

2.2.2. groupe_2

Nous rassemblons dans ce groupe les échantillons de marbres et de calcites dont les $\delta^{13}\text{C}$ sont au moins inférieurs à -1. Les $\delta^{18}\text{O}$ sont généralement bas.

Ce groupe correspond au domaine II défini par B. Guy (1979) comme celui des "marbres en bordure de skarn".

Il s'agit de marbres dolomitiques (CF 23, CF 24, CF 25, CF 27, 1200a, DV 5, C10-1, SCF 31), d'un marbre calcaire à minéraux silicatés (C 52), de calcites intraskarn (DV 2, SCF 28-1).

Comme nous le remarquons en introduction, il n'y a pas de relation directe entre la diminution des rapports isotopiques du carbone et la distance réelle au skarn. Ainsi le $\delta^{13}\text{C}$ de la dolomie relique CF 23, située en pleine masse du skarn, est plus élevé que celui de la dolomie CF 25, située à plusieurs mètres du front du skarn, mais intensément veinée.

Pour expliquer la diminution des $\delta^{13}\text{C}$ dans les dolomies bordant le skarn, nous retenons l'hypothèse de B. Guy (1979), à savoir, un mélange de carbone apporté par le fluide, d'origine supposée magmatique, avec le carbone hérité du marbre, plus riche en carbone lourd.

Dans l'intention de confronter ce modèle à nos analyses chimiques, il nous semble important d'apporter quelques précisions sur les modalités des échanges isotopiques entre fluides et encaissants.

2.2.3. Discussion

Nous allons montrer dans le paragraphe 3.1. que le $\delta^{13}\text{C}$ des dolomies diminue quand leur teneur en calcium augmente, en rapport avec la présence de micro calcite interstitielle (signalée par B. Guy, 1979). Cette calcite d'origine secondaire par rapport au marbre remplace la dolomie initiale partiellement dissoute, probablement par effet mécanique.

Les lames minces teintées à l'alizarine montrent que l'abondance de la calcite dans la dolomie dépend de l'intensité du réseau de veines, et décroît avec la distance aux épontes des veines, (lames SCF 33, SCF 32, SCF 31). Ceci est suggéré par les teneurs en calcium des dolomies.

Aussi pensons nous que le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré dans les dolomies en bordure de skarn est le $\delta^{13}\text{C}$ résultant de l'association de 2 phases minérales : la dolomie initiale, à $\delta^{13}\text{C}$ typiquement "sédimentaire", associée aux micro calcites secondaires. Dans celles-ci le $\delta^{13}\text{C}$ augmente effectivement quand la distance au front du skarn croît, par des rééquilibrages progressifs entre carbone d'origine magmatique et carbone sédimentaire; ces rééquilibrages s'opèrent pour l'essentiel à la faveur du remplacement partiel de la dolomie initiale, et plus accessoirement grâce à des échanges par diffusion dans les carbonates.

Nous admettons que la micro calcite est de la même génération que la calcite précipitée dans la zone externe du skarn, telle DV 2, et que celle-ci n'a pas été remaniée au cours des phases tardives de formation du skarn, quand le silicate associé à la calcite est hydroxylé.

Le $\delta^{13}\text{C}$ de DV 2 est très bas; du fait de sa situation plus interne (vis à vis des solutions affluentes), la proportion de carbone magmatique domine dans le mélange entre carbone apporté par le fluide et carbone hérité de l'encaissant.

Or la calcite dans la zone externe du skarn apparaît dès les phases primaires de développement du skarn, à haute température (550°C et plus, B. Guy (1979)), dans la paragenèse calcite + forstérite (ou un autre silicate magnésien).

Les échanges de carbone entre fluide et encaissant ont donc probablement lieu à haute température, au cours des phases précoces de développement du skarn; ils sont favorisés par la cristallisation de micro calcite dans les marbres en bordure du skarn.

Dans les calcaires, à l'inverse des dolomies, il n'existe pas de relation systématique entre la richesse en magnésium et les variations des rapports isotopiques. Cela semblerait pourtant raisonnable: la dissolution partielle de marbre calcaire initialement magnésien, suivie de la micro-cristallisation de calcite devrait entraîner un appauvrissement en magnésium, comme cela a lieu dans les dolomies.

L'influence chimique des fluides au cours de la recristallisation de la calcite dans les calcaires est donc quasiment nulle.

Or, nous avons vu que les échanges isotopiques dans les calcaires du groupe 1-b concernent uniquement l'oxygène; pour nous, il s'agit de processus de "basse température", par opposition aux échanges concernant l'oxygène et le carbone.

Il semble donc probable que les modifications isotopiques des marbres en bordure des skarns par les fluides minéralisateurs ont lieu à différents stades de développement du skarn: les échanges isotopiques précoces, à "haute température", concernent oxygène et carbone, tandis que plus tardivement seul l'oxygène peut-être échangé entre fluides et encaissant.

2.2.4. Echantillons particuliers

Nous commentons ici les analyses d'échantillons qui se distinguent dans le plan $\delta^{13}\text{C}$ - $\delta^{18}\text{O}$ des groupes que nous avons définis ci-dessus.

SCF 31: le marbre dolomitique SCF 31 peut-être rattaché au groupe des dolomies modifiées, desquelles il se rapproche par son $\delta^{13}\text{C}$. B. Guy (comm. pers.) estime que les variations de $\delta^{18}\text{O}$ à ce niveau de $\delta^{13}\text{C}$ sont provoqués

par des phénomènes postérieurs aux échanges de carbone.

Cet échantillon a été prélevé près des marbres à brucite. Il se peut que son $\delta^{18}\text{O}$ soit en relation avec la proximité des marbres à brucite (voir la situation des marbres à brucite dans le plan $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$).

, SCF 28-1 : le skarn à wollastonite dont est extraite cette calcite se développe sur le marbre C5; un apport de carbone et d'oxygène magmatiques est encore nécessaire pour expliquer la chute de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ de C 5 à SCF 28-1. Cependant SCF 28-1 est située moins bas dans le plan $\delta^{13}\text{C}-\delta^{18}\text{O}$ que la calcite DV 2; sa situation est probablement en relation avec le mode de formation du skarn à wollastonite qui présente des caractères très particuliers par rapport aux skarns zonés classiques. Nous présenterons le skarn à wollastonite dans le chapitre suivant.

, CB 70, C 52 : les résultats isotopiques sur ces échantillons sont commentés par B. Guy (1979).

- . CB 70 : cet échantillon représente une dolomie modifiée ($\delta^{13}\text{C}$) puis altérée ($\delta^{18}\text{O}$).
- . C 52 : marbre lité à minéraux modifié par les fluides minéralisateurs : les silicates d'origine métamorphique sont hydroxylés.

2.3. Résumé et conclusions

Nous avons défini 3 groupes d'échantillons :

- des marbres calcaires et dolomitiques purement métamorphiques, ayant conservé un $\delta^{13}\text{C}$ et un $\delta^{18}\text{O}$ "sédimentaire". Ce sont les dolomies SCF 32, SCF 33, R 10, les calcaires C 5, SK'2, C 53, les marbres à minéraux C 59_A et C 59_B.
- des marbres dont les $\delta^{18}\text{O}$ ont évolué à $\delta^{13}\text{C}$ nul et constant. Il s'agit des calcaires CF 26, GB'1, GB'2, RJ2 A et probablement SK'3.
- des marbres à $\delta^{18}\text{O}$ faible, à $\delta^{13}\text{C}$ évoluant vers des valeurs de plus en plus faibles. Ce sont les échantillons CF 23, CF 24, CF 25, CF 27, 1200a, DV 5, C 10-1, (SCF 31), et le calcaire à silicates C 52.

En accord avec Halfon et Marcé (1975), B. Guy (1979), et Toulhoat (1982), nous supposons que les modifications des rapports isotopiques dans les marbres à proximité des skarns a lieu par des échanges de carbone et d'oxygène entre l'encaissant et les fluides issus des skarns.

La dissolution des marbres, suivie de la recristallisation de calcite interstitielle favorise les échanges d'oxygène et de carbone entre fluides et encaissant.

Il semble qu'aux températures "hydrothermales" seul l'oxygène est concerné par ces échanges, tandis que les échanges de carbone (et d'oxygène) se produiraient à un stade plus précoce de développement du skarn.

Dans notre échantillonnage, seuls 3 marbres dolomitiques paraissent ne pas avoir été modifiés par les fluides du point de vue isotopiques; il s'agit des échantillons SCF 32, SCF 33, R 10.

Ces marbres vont donc pouvoir nous servir à établir des comparaisons géochimiques avec les marbres dolomitiques modifiés, du point de vue des isotopes; et donc à mettre en évidence d'éventuelles modifications du contenu en éléments-traces dans les dolomies en bordure de skarn.

Ils vont également nous servir de base pour établir le bilan géochimique marbres-skarns.

De même, les marbres calcaires C 5, C 53, SK'2, (C 59_A et C 59_B) n'ont pas été affectés par la circulation de fluides. Leur composition chimique peut-être comparée à celle des marbres à $\delta^{18}O$ plus faible, ou aux calcites extraites des skarns, pour déceler les apports d'éléments et les mises en solution par les fluides.

Des analyses complémentaires devraient être effectuées sur des marbres dolomitiques "hydrothermaux" et des marbres calcaires modifiés du point de vue du carbone (et de l'oxygène), dont nous supposons l'existence, pour confirmer nos hypothèses.

3. COMPOSITION CHIMIQUE DES MARBRES

3.1. Introduction

L'étude de la géochimie des marbres porte sur un plus grand nombre d'échantillons que l'étude isotopique. Rappelons que les échantillons sont présentés en introduction de ce chapitre, aux paragraphes 1.1, 1.2 et 1.3.

Pour simplifier l'exposé de nos résultats, nous avons préféré traiter les marbres à minéraux et la dolomie altérée CB 70 dans un paragraphe particulier.

Pour les éléments majeurs comme pour les éléments-traces, deux aspects de la géochimie des marbres seront discutés :

- répartition des éléments en fonction de la nature des marbres, et comparaison avec les données de la littérature.
- composition chimique des marbres en fonction de $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, en admettant toujours que les rapports isotopiques sont significatifs de la distance au skarn et que les modifications isotopiques sont au moins aussi étendues que les modifications chimiques dans les marbres.

Avant d'aborder l'étude de nos résultats, nous présentons quelques remarques d'ordre général ou concernant les méthodes analytiques.

3.2. Remarque

Dans les marbres en bordure des skarns, les "transformations minéralogiques" qui accompagnent les modifications isotopiques ne se manifestent, rappelons-le, qu'à l'échelle microscopique, par des recristallisations de calcite. Des variations de teneurs des éléments constitutifs des carbonates sont donc prévisibles : il s'agit du calcium, du magnésium et du carbone.

Pour les autres éléments, les variations, si elles existent, sont extrêmement réduites et donc difficiles à suivre étant donné la précision des mesures en fluorescence X; en effet, des apports ou des mises en solution de quantités importantes d'un ou plusieurs éléments entraîneraient des transformations minéralogiques- phénomènes conduisant au développement des skarns, ou de formations apparentées.

Pour suivre l'effet du passage du fluide dans les marbres à proximité des skarns, la géochimie des éléments-traces se révèle particulièrement utile. Elle accroît le nombre des données sur lesquelles bâtir un raisonnement; d'autre part, la qualité des dosages réalisés par activation neutronique permet généralement de reconnaître des variations de teneurs en éléments-traces entre marbres modifiés et marbres intacts, même quand elles sont de faible importance.

3.1.2. pureté des marbres

L'abondance des minéraux non carbonatés dans les marbres de la série de Canaveilles qui encaissent les skarns à Costabonne est extrêmement variable.

Dans les "marbres lités à minéraux", il s'agit de diopside, forstérite, trémolite... résultant de la transformation métamorphique de lits siliceux dans les calcaires sédimentaires impurs.

La présence de tels minéraux n'a pas de conséquence sur les mesures des rapports isotopiques du carbone et de l'oxygène dans les marbres, comme en témoigne la position des marbres à minéraux C 59 dans le plan $\delta^{18}\text{O}, \delta^{13}\text{C}$, par exemple.

Par contre, ces minéraux interviennent dans la composition chimique des marbres, tant pour les éléments majeurs que pour les éléments-traces.

De nombreux auteurs (Barber (1974), Parekh et al. (1977), Tlig (1978), Wolf (1967), et Kelepertsio.(1981)) s'accordent à penser que la plupart des éléments-traces étudiés couramment (thorium, éléments de transition, alcalins rares...) sont liés à la fraction insoluble des roches carbonatées; seuls le strontium et à la rigueur l'uranium et les Terres Rares peuvent se répartir entre carbonates et silicates.

Aussi avons nous tenté de définir la proportion de matière non carbonatée dans les marbres utilisés pour les analyses isotopiques (exceptés les échantillons de B. Guy).

Après une première pesée, les marbres dolomitiques et calcaires ont été dissous dans de l'acide chlorhydrique à chaud, puis la solution a été ramenée à sec. Une pesée du résidu insoluble donne, par différence avec la première pesée, la proportion de minéraux non carbonatés. Sur nos échantillons, le poids du résidu insoluble s'est révélé inférieur à la précision sur les mesures de poids.

Ce résultat confirme les observations micrographiques : les marbres analysés sont très purs, et, quand ils sont veinés, une part négligeable du contenu non carbonaté des veines a été entraînée dans les poudres.

Par contre les résultats des analyses d'éléments majeurs et en traces peuvent être plus difficiles à interpréter dans le cas des calcites prélevées à la fraise dans le skarn à wollastonite ou dans les veines de skarn; étant donné leur situation, il est difficile d'éviter une pollution des poudres par les minéraux auxquels ces calcites sont associées.

Nous verrons tout au long de notre étude des marbres quelle part accorder à la fraction non carbonatée des marbres et calcites, en comparant les teneurs de la silice aux teneurs des différents éléments dosés susceptibles de rentrer dans les silicates cités plus haut.

3.1.3. métamorphismes isochimiques

Nous commentons nos résultats d'analyses en référant le plus souvent à des travaux qui concernent la géochimie des roches carbonatées sédimentaires. Par là même, nous admettons implicitement que le métamorphisme régional qui affecte la série de Canaveilles n'a pas entraîné de modifications chimiques des formations carbonatées

Toutefois Guitard et Laffitte (1958) précisent qu'il a pu exister des mobilisations locales au cours du métamorphisme de contact, qui se superpose au métamorphisme régional : il s'agit d'un léger apport de silice dans les dolomies. Mais ils ne constatent pas de migrations chimiques à longue distance.

3.2. Géochimie des éléments majeurs

Pour visualiser la répartition des éléments entre marbres dolomitiques et marbres purement calcaires, les teneurs de chaque oxyde sont reportées dans un diagramme rectangulaire en fonction des teneurs en magnésium.

Le dosage du magnésium par fluorescence X à des faibles teneurs est réputé imprécis. Cependant nous allons voir que l'anti-corrélation CaO-MgO paraît presque parfaite, et ce, même dans les calcaires où MgO est inférieur à 3%.

3.2.1. le calcium et le magnésium (cf.fig. I-4)

Les compositions de la calcite et de la dolomie stoechiométriques sont reportées dans la figure I-4, pour être comparées à nos échantillons de marbres.

Les teneurs en CaO des dolomies sont en moyenne plus élevées que dans une dolomie idéale : pour $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$: CaO = 30,4%, MgO = 21,9%, CO_2 = 47,7%, (Pettijohn, 1975). Corrélativement, les teneurs en MgO diminuent.

Les variations des teneurs en CaO dans les dolomies sont à mettre en relation avec l'abondance de la micro-calcite, dont nous avons mentionné l'existence dans le paragraphe précédent. La micro-calcite paraît toujours en situation interstitielle; on n'observe pas de figure d'exsolution dans les grains de dolomie.

Le diagramme $\delta^{13}\text{O-MgO}$ (fig.I-5) montre que l'abondance de la micro-cal-cite augmente avec la "proximité" au skarn, c'est-à-dire la diminution de $\delta^{13}\text{C}$. La corrélation n'est pas parfaite; les écarts peuvent s'expliquer par des diffusions d'isotopes dans les réseaux des carbonates.

Dans les calcaires, d'un autre côté, les proportions de MgO varient entre 5% et 3% (jusqu'à 5% dans C 53). Les teneurs en MgO sont anti-corrélées à celles de CaO.

On ne voit pas de dolomie dans les lames minces colorées. Il s'agit donc de calcaires magnésiens (Pettijohn, 1975), mais nous n'obtenons jamais de teneurs en MgO aussi élevées que dans les calcaires présentés par Guitard et Laffitte (1958).

Toujours avec la figure I-5, on voit que la composition en magnésium et en calcium n'a pas de rapport avec la composition isotopiques des calcaires.

Nous ne reviendrons pas sur la discussion présentée en 2.2.3. à ce propos.

3.2.2. la silice

La teneur en silice des marbres n'atteint jamais le pourcent.

Les marbres dolomitiques et les calcaires magnésiens analysés par Guitard et Laffitte (1958) sont plus riches que nos échantillons : ils contiennent de 1.5 à 2.1% de SiO_2 , ainsi que les marbres dolomitiques présentés par Pettijohn (1975). Par contre cet auteur donne des teneurs en silice de .7% pour des calcaires.

Les très faibles teneurs en silice de nos échantillons corroborent les observations en lame mince : les marbres que nous avons analysés sont extrêmement purs. La silice est liée aux très rares silicates que nous avons rencontrés en lames minces (phlogopite dans marbre dolomitique, par exemple).

L'abondance de la silice dans nos échantillons est indépendante de la nature dolomitique ou purement calcaire des marbres, ce qui plaiderait en faveur d'une origine diagénétique de la dolomie.

Les calcaires de la Preste les Bains (SK'1,2,3) semblent plus purs que les calcaires (purement métamorphiques) prélevés à Costabonne (C5, C53). Ce résultat est en accord avec l'origine biothermale des calcaires de la Preste les Bains (absence d'apports terrigènes en milieu récifal).

Nous ne retrouvons pas l'enrichissement en silice dans les marbres dolomitiques, signalé par Guitard et Laffitte (1958), et attribué au métamorphisme de contact.

L'abondance de la silice n'est pas non plus liée à la "distance" au skarn. Comparons par exemple dolomies et calcaires initiaux aux dolomies modifiées et aux calcaires "hydrothermaux":

	SiO ₂ %
Dolomie SCF 33	. 25
Dolomie modifiée CF 27	. 27
Calcaire hydrothermal GB'2C	. 55
Calcaire C 5	. 55

Les modifications isotopiques ne s'accompagnent par conséquent d'aucun apport en silice dans les marbres. Les teneurs observées dans les marbres sont héritées des stades antérieurs au développement du skarn.

3.2.3. le fer et le manganèse (voir figures I-6 et I-7) avec la figure I-4

L'abondance du fer et du manganèse dépend de la nature des marbres : la comparaison de dolomies (SCF 32 et 33) et de calcaires (C 5) non modifiés montre que les dolomies sont initialement plus riches que les calcaires. Dans les dolomies, ces deux éléments se substituent plus facilement au magnésium qu'au calcium (Deer et al. 1962). Notons que le calcaire magnésien C 53 est effectivement plus riche que les calcaires plus purs : Deer et al. (1962) signalent des calcites ferrifères où MgO atteint 7%.

Weber (1964) indique une moyenne de 0.3% pour le fer et de 0.05% pour le manganèse dans des dolomies sédimentaires. Ce sont approximativement les teneurs des dolomies non modifiées.

Les teneurs en fer croissent dans les dolomies avec la "proximité" au front du skarn : les plus élevées sont celles des dolomies dont le $\delta^{13}\text{C}$ est le plus faible. Par conséquent, un apport en fer à l'extérieur du skarn a eu lieu, contemporain d'une phase d'échange de carbone entre solution et encaissant.

Le fer a du être incorporé aux calcites interstitielles au cours de leur cristallisation, puisque d'après nos observations au microscope, aucun minéral susceptible de concentrer le fer ne se rencontre particulièrement dans les dolomies modifiées (il ne peut s'agir de silicates, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent; il pourrait s'agir de sulfures ou d'oxydes...).

Dans les calcaires, les teneurs des marbres non modifiés sont de l'ordre de grandeur (0.1%) des calcaires purs cités par Pettijohn (1975). Les calcaires "hydrothermaux" (GB'1, GB'2C, CF 26, RJ 2A) sont très légèrement plus riches en fer que les calcaires initiaux.

L'enrichissement en fer est surtout évident dans les calcites de skarn (DV2, C 10-B). Ici encore, cet enrichissement correspond à la diminution des $\delta^{13}\text{C}$, mais la calcite SCF 28-1 n'est pas enrichie.

Le manganèse a un comportement voisin de celui du fer. Il est enrichi dans les dolomies modifiées, mais il n'est pas directement lié à $\delta^{13}\text{C}$.

Il est également apporté dans les marbres calcaires de bordure du skarn : notons que la plus forte teneur en MnO est celle du marbre GB'2C, sur lequel se développe un skarn particulièrement riche en Mn. Les mouvements du manganèse (voir chapitre 2) sont plutôt liés aux phases de "basse température", c'est-à-dire quand seuls sont possibles des échanges isotopiques d'oxygène. Le Mn est susceptible de rentrer dans le réseau de la calcite, aux teneurs où il est dosé ici (Deer et al. 1962).

3.2.4. le titane, l'alumine, le sodium, le potassium et le phosphore

Ces 5 éléments ont des teneurs nulles ou de l'ordre de la limite de détection pour les analyses par fluorescence X. (J.J. Gruffat, comm.pers.).

3.2.5. Echantillons particuliers

. marbres lités à minéraux : =====

En l'absence du dosage des éléments majeurs par fluorescence X, on ne peut observer les différences avec les marbres purs, qui doivent concerner en premier lieu la teneur en silice de ces marbres.

Les marbres à minéraux ne sont pas plus riches en fer (dosé par A.N.) que les marbres dolomitiques, voire calcaires. Ceci traduit la nature purement magnésienne des silicates formant les lits détritiques. (Diopside, forstérite...).

. la dolomie CB 70 : =====

Les teneurs comparées en CaO, MgO et CO₂ montrent que la dolomie CB 70 est fortement calcitisée, ou qu'il s'agit d'un calcaire dolomitique.

Les teneurs en silice et en alumine sont complètement anormales par rapport aux autres échantillons de marbres, en rapport probablement avec la paragenèse des veines (chlorites, calcite, hématite, hydroxydes), observées par B. Guy (1979).

La présence d'hydroxydes (et autres minéraux de la phase d'altération) se traduit par un enrichissement en fer et en manganèse plus important que dans les autres dolomies modifiées par la percolation de fluides.

3.2.6. Résumé et conclusions

En accord avec les analyses micrographiques, la composition en éléments majeurs des marbres encaissant les skarns démontre la grande pureté des marbres dolomitiques et calcaires que nous avons échantillonnés à Costabonne (et à Roc Jalère).

Dans les marbres dolomitiques, les variations de teneurs du calcium, du magnésium et du carbone rendent compte du remplacement de la dolomie par de la microcalcite interstitielle.

Les marbres calcaires sont riches en magnésium; mais il n'y a pas de départ du magnésium au cours de la recristallisation de microcalcite.

La comparaison des données sur les éléments majeurs avec les résultats isotopiques est également en accord avec les observations pétrographiques : la percolation du fluide dans les marbres n'entraîne pas la silice au delà du front du skarn, tandis que le fer et le manganèse sont apportés dans les marbres en bordure du skarn.

Les apports concernent des quantités suffisamment faibles de fer et de manganèse pour que ces éléments rentrent dans la structure de la microcalcite secondaire, hypothèse plus vraisemblable qu'une incorporation au réseau de la dolomie (et de la calcite) initiale par diffusion.

En conclusion, et dans l'optique d'établir un bilan géochimique avec le skarn, les apports d'éléments majeurs (fer et manganèse et calcium dans le cas des dolomies) et les départs d'éléments majeurs (carbone et magnésium dans le cas des dolomies) à l'extérieur du skarn sont négligeables en regard des quantités d'éléments majeurs entraînées dans le skarn.

3.3. Géochimie des éléments-traces

3.3.1. Introduction

Comme nous l'avons fait pour les éléments majeurs, nous allons examiner la distribution des éléments-traces en reportant dans un diagramme rectangulaire les teneurs en chaque élément en fonction des teneurs en magnésium.

Le zirconium, le hafnium, le tantale, le tungstène, n'ont pu être détectés dans les marbres.

Les seuls dosages à retenir pour ces éléments sont ceux des échantillons de marbres lités à minéraux (C 52) et de la dolomie CB 70, que nous étudierons dans un paragraphe particulier.

3.3.2. L'Uranium (figure I-8)

Dans nos échantillons, et quand les teneurs en uranium dépassent la limite de détection calculée pour les matrices carbonatées (0.1 ppm, avec une précision de 12% en 2σ), il semble que les calcaires sont plus riches que les dolomies. La teneur en U du calcaire magnésien C 53 est particulièrement élevée (1,1 ppm).

Toutefois Deininger (1964) montre qu'il n'y a pas de fractionnement de l'uranium entre carbonates de différentes natures.

La moyenne des analyses de roches carbonatées dans lesquelles l'uranium n'est pas uniquement dépendant de la fraction insoluble, est d'environ 2 ppm. (Rogers et Adams, 1969). Mais l'écart-type n'est pas précisé par ces auteurs.

Sackett et Potratz (1962) montrent que l'uranium participe au cycle géochimique organique. Dans l'Atoll de Eniwetok, l'aragonite contient 2.3 ppm d'uranium. La teneur décroît d'un coefficient 10 au cours de la transition diagénétique aragonite - calcite (0.35 ppm dans les calcites). Sakanoue (1967) cité par Parekh et al. (1977) explique que la structure de l'aragonite est plus favorable à la substitution du calcium par l'uranium.

Les calcaires les plus purs de Parekh et al. (1977) ont une teneur en uranium fluctuant autour de 0.5 ppm. Comparés à toutes ces données, nos marbres sont assez pauvres en uranium.

Les marbres dolomitiques modifiés semblent appauvris en uranium, mais les teneurs des marbres intacts ne sont pas systématiquement plus élevées (cf. les échantillons SCF 32 et SCF 33).

La même observation s'applique aux calcaires purement métamorphiques et hydrothermaux : la percolation des fluides à l'extérieur du skarn n'a pas eu de conséquence sur la distribution de l'uranium dans les marbres.

Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer l'éparpillement des teneurs en uranium, qui fluctuent autour de 0.1 ppm pour les calcaires et de 0.05 ppm pour les dolomies.

Cette distribution peut traduire le caractère mobile de l'uranium : cet élément passe facilement en solution sous forme d'ion uranyl (UO_2^{2+}). Les deux épisodes métamorphiques (métamorphisme régional et métamorphisme de contact) subis par les marbres ont pu entraîner une mobilisation de l'uranium au cours de la recristallisation des carbonates.

Ou bien, deuxième hypothèse, la dispersion des teneurs est due à la présence d'une autre phase minérale qui incorpore l'uranium; les calcites prélevées dans le skarn, pour lesquelles des pollutions peuvent intervenir, ont des teneurs 10 fois supérieures à celles des marbres. Mais dans les marbres, il n'existe pas de relation systématique entre la teneur en silice et la teneur en uranium (cf. la situation dans le plan U/MgO des échantillons de calcaire SCF 30 et CF 26, et de dolomies CF 27 et SCF 33, où la silice est donnée à environ 0.25% : l'uranium n'est donc pas lié aux silicates).

3.3.3. le Thorium

Les teneurs en thorium sont les mêmes dans les dolomies et les calcaires, quelle que soit la proximité du skarn.

Elles sont extrêmement basses (toujours inférieures à 0.1 ppm). Deer et al. (1962) ainsi que Wolf et al. (1967) citent les travaux soviétiques concernant la composition chimique des sédiments carbonatés de la plate-forme russe. La moyenne des teneurs en thorium établie sur 128 échantillons de calcaires est de 2.5 ppm : (valeur donnée sans écart-type) : le thorium est lié à la fraction insoluble des calcaires.

Les calcaires de l'atoll de Eniwetok ont une teneur moyenne (établie sur 28 échantillons) de 0.05 ppm. (Sackett et Potratz, 1962). Brätter et al. (1971) obtiennent des teneurs similaires pour des calcaires et des dolomies. Les valeurs mentionnées par ces auteurs se rapprochent de celles qui ont été obtenues sur les marbres de Costabonne et de la Preste les Bains.

Les marbres dolomitiques analysés par Möller et al. (1974) sont par contre 10 fois plus riches en thorium que nos échantillons.

3.3.4. le Strontium

Les teneurs en strontium de nos marbres sont celles que l'on trouve dans la littérature pour des roches sédimentaires carbonatées (80-200 ppm). (Weber 1964, Parekh et al. 1977).

Les marbres calcaires sont en général plus riches que les marbres dolomitiques. La plus grande richesse en strontium de la calcite n'est pas toujours reconnue (Blätter et al. 1971).

Le strontium peut entrer en substitution du calcium dans les cristaux d'aragonite des sédiments carbonatés jeunes; puis il est expulsé au cours de la transformation de l'aragonite en calcite (Deer et al. 1962).

Il n'y a pas de relation entre les teneurs en strontium des calcaires et $\delta^{18}\text{O}$ (cf. C 5, calcaire typiquement métamorphique, et GB' 2C, GB'1 et CF 26, calcaires "hydrothermaux"). Il n'y a pas de départ du strontium au cours de la transformation hydrothermale de la calcite, au cours de laquelle le stock initial de strontium du marbre calcaire est réintégré aux micro-calcites secondaires.

Le marbre SK'3, que nous supposons altéré par les eaux météoriques, est légèrement appauvri en Sr par rapport aux autres échantillons de marbre de la Presse les Bains.

Par contre, il existe une relation entre les teneurs en strontium et $\delta^{13}\text{C}$ (cf. fig. I-10): elle est particulièrement nette dans les dolomies modifiées.

L'augmentation des teneurs en Sr, parallèlement à la décroissance de MgO (ou à l'augmentation des teneurs en CaO) (voir fig.) laisse supposer que le Sr entre dans les calcites interstitielles, dans les marbres modifiés.

Les calcites prélevées dans les skarns ont également des teneurs plus élevées que celles des marbres calcaires initiaux.

Pour expliquer la concentration du strontium dans les calcites des zones externes du skarn, nous avons dû examiner les analyses d'échantillons de skarns (qui seront étudiés dans le deuxième chapitre).

L'hydroxylation tardive des pyroxénites s'accompagne de la cristallisation massive de calcite : les analyses de roches composées d'amphiboles et de calcite (où CaO atteint 35% et la perte au feu 18%), donnent des teneurs en Sr inférieures à une dizaine de ppm : il semble donc qu'il n'y a pas d'apport en Sr par le fluide à ce stade d'hydroxylation.

Mais les teneurs en strontium dans les calcites de skarn montrent que les fluides en équilibre avec les zones où elles ont été prélevées étaient riches en strontium : ce Sr pourrait correspondre à la concentration du stock de Sr hérité de l'encaissant.

3.3.5. le césium et le rubidium (figure I-2)

D'après la répartition des échantillons dans le plan Cs-MgO, il n'apparaît aucun apport ni aucun lessivage du césium par les fluides qui ont provoqué des modifications isotopiques dans les marbres.

Les teneurs en césium ne dépendent pas non plus de la nature dolomitique ou purement calcaire des marbres.

Elles sont extrêmement basses, de l'ordre des teneurs données par Parekh et al. (1977) et Blätter et al. (1971) : elles sont toujours inférieures à 0.1 ppm.

Seul un échantillon (calcite de veine de skarn, DV 2) est riche en césium. La teneur en rubidium de DV 2 est également élevée; tandis que cet élément n'a pas pu être dosé dans le reste de l'échantillonnage. Etant donné la situation de la calcite DV 2 (veine de skarn dans la dolomie DV 5), il est possible que les minéraux auxquels elle est associée aient été entraînés dans la poudre au cours du fraisage. Les minéraux observés par B. Guy (1979) dans la veine sont le talc et la serpentine. Ils résultent de l'hydroxylation tardive des silicates primaires de skarn (forstérite, clino-humite). Ces 2 minéraux ne sont pas potassiques. Or, césium et rubidium sont réputés se substituer au potassium dans les silicates. Le potassium n'a pas été dosé dans la calcite DV 2. Mais la phlogopite accompagne sporadiquement les minéraux d'altération des silicates dans les zones externes du skarn.

Notons que les valeurs élevées en alcalins, majeur ou rare, sont extrêmement rares dans le skarn. Le potassium peut apparaître dans les pyroxénites où l'amphibolisation est très poussée. Ceci suggère que les éléments alcalins sont effectivement liés aux phases tardives de développement du skarn, au cours desquelles ils entreraient dans le phlogopite.

Le phlogopite d'origine métamorphique se rencontre parfois dans les marbres.

Mais dans les échantillons de marbre, les variations de teneur du césium ne sont pas corrélées à celles du potassium, quand celui-ci a pu être déterminé. Le césium peut se trouver absorbé à la surface des minéraux, indépendamment de leur composition en potassium.

3.3.6. les éléments de transition

Nous regroupons ici les éléments dont le comportement géochimique est généralement lié à celui du fer (et du manganèse) auquel ils peuvent se substituer dans les réseaux cristallins.

- le scandium (figure I-12)

Les teneurs en scandium dans nos marbres sont extrêmement basses. Turekian et Wedepohl (1961) donnent une moyenne de 1 ppm dans les roches carbonatées. Les calcites et dolomies analysées par Blätter et al. (1971) ont des teneurs d'environ 0.5 ppm. Parekh et al. (1977) montrent que le scandium est lié à la fraction insoluble des calcaires. Le scandium est absorbé sur les phyllosilicates et les oxydes ferro-alumineux. Dans nos marbres, les teneurs en scandium ne peuvent être corrélées à celles de la silice. Elles sont également indépendantes de la nature dolomitique ou purement calcaire des marbres.

Il n'y a aucune relation entre le scandium et la "proximité" du skarn (cf. DV 5, CF 23, SCF 23).

Les calcites de skarn ne sont pas non plus enrichies en scandium.

Le comportement du scandium diffère donc de celui du fer.

- le nickel

La répartition du nickel dans les marbres dépend de leur nature calcaire ou dolomitique.

La limite de détection du nickel est d'environ 2 ppm ($2\sigma = 10\%$). Il est rare de réussir à doser le nickel dans les marbres calcaires; dans les dolomies, les valeurs fluctuent autour de 1,5 ppm.

Weber (1964) indique une teneur moyenne de 40 ppm. pour des dolomies sédimentaires, où le nickel semble essentiellement lié à la fraction insoluble.

La part de nickel liée aux rares minéraux silicatés observés dans les marbres n'est pas négligeable, aux teneurs déterminées ici, puisque les teneurs en nickel augmentent avec la silice dans les dolomies SCF 32 et SCF 33.

Les dolomies modifiées ne semblent pas enrichies en nickel par rapport aux dolomies purement métamorphiques.

Les calcites prélevées dans les skarns ont des teneurs avoisinant celles des dolomies; donc le fluide apportait vraisemblablement du nickel; remarquons que ces échantillons de calcite ont pu être pollués par les silicates auxquelles elles sont associées (forstérite, clino-humite, etc..., ou leur produit d'altération). Ainsi à l'extérieur du skarn le comportement du nickel ne suit pas celui du fer.

- le cobalt (figure I-13)

L'abondance du cobalt dépend nettement de la nature calcaire ou dolomitique des marbres, observation en accord avec les résultats de Blätter et al. (1971).

Le calcaire magnésien C 53 tend à se rapprocher des teneurs des dolomies (0.3 ppm). Les teneurs déterminées dans les marbres dolomitiques égalent celles des marbres dolomitiques analysés par Möller et al. (1974) (de 0,5 à 1 ppm).

Les teneurs en cobalt des dolomies ne sont pas liées aux variations des rapports isotopiques; la position de la dolomie SCF 33 (comparée à SCF 32) suggère que le Co est lié en partie au moins à la fraction silicatée des marbres.

L'enrichissement en cobalt des calcites prélevées dans le skarn n'est pas systématique. Des silicates associés à la calcite DV 2 ont pu être entraînés avec la calcite au moment où elle a été fraisée.

Comme le nickel, le cobalt ne semble donc pas suivre le fer à l'extérieur du skarn.

- le chrome (figure I-14)

Dans les calcaires, la teneur en Cr est d'environ 1 ppm, dans les rares échantillons où cet élément a pu être dosé.

Dans les dolomies, le chrome varie comme le fer, c'est-à-dire qu'il augmente dans les dolomies modifiées, quand $\delta^{13}\text{C}$ décroît.

Toutefois une partie du chrome que l'on dose est le produit radiogénique du fer (cf. annexe I). Il est difficile de ce fait de faire la part du chrome apporté éventuellement par les solutions affluentes.

- le zinc (figure I-15)

Dans le plan Zn-MgO, les échantillons se répartissent de 2 manières :

- certains sont très dispersés en fonction des teneur en Zn (C10A, C10B, RJ2A, C59A, C59B, C52, DV2, DV5, MIA, GB'2C, SCF28-1, CF27, 223C),
- et d'autres se regroupent autour de valeurs caractéristiques de leur nature calcaire (GB'1, SK'1, SK'2, SK'3, R5, CF26, SCF30, SP7, SP7' et P10) ou dolomitique (CF23, CF24, CF25, SCF31, SCF32, SCF33, 1200A, et C6?).

Dans le groupe des marbres purement calcaires, les teneurs en zinc sont normalement comprises entre 2 et 4 ppm. Dans les dolomies, elles atteignent une dizaine de ppm. Le calcaire magnésien C53 se rapproche des dolomies. Deer et al. (1962) précisent que le zinc peut remplacer le calcium éventuellement mais surtout le magnésium dans les calcites et les dolomies. Les valeurs déterminées ici sont celles que l'on trouve dans la littérature (Möller et al. 1974).

Aussi nous admettons que le zinc dosé dans ces marbres calcaires et dolomitiques du deuxième groupe d'échantillons entre dans la structure des carbonates.

Les deux groupes d'échantillons que nous distinguons plus haut comprennent des marbres purement métamorphiques comme des marbres modifiés (dolomies, ou calcaires hydrothermaux). Les variations des teneurs en zinc ne peuvent donc pas être directement liées aux variations des rapports isotopiques de l'oxygène ou du carbone.

Toutefois les échantillons dans lesquels les teneurs sont anormalement élevées sont systématiquement des marbres modifiés (en $\delta^{13}\text{C}$ ou/et $\delta^{18}\text{O}$), ou des calcites prélevées dans les skarns.

La répartition "aléatoire" du zinc suggère que cet élément est lié à une phase minérale mineure, autre que la calcite et la dolomie. Etant donné l'amplitude des variations de teneurs par rapport aux groupes des marbres initiaux, il doit s'agir de minéraux peu abondants et de petite taille (à l'échelle microscopique), ce qui explique également le fait qu'ils n'aient pas été vus au microscope.

La présence de ces minéraux résulte de la percolation des fluides; il ne s'agit pas de minéraux hérités de l'encaissant (sauf dans le cas des "marbres à minéraux", C59A et B, où il ne peut s'agir que d'un héritage puisque les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de ces échantillons sont sédimentaires. Pour C52, on ne peut trancher).

Des "calcites hydrothermales", telles GB'2C ou RJ2A, sont enrichies en zinc; là, l'apport de zinc à l'extérieur du skarn peut correspondre aux phases hydrothermales au cours desquelles cristallisent massivement les sulfures dans les skarns.

La distribution du zinc est indépendante des éléments majeurs et en traces que nous avons passés en revue jusqu'ici, et plus particulièrement des éléments de transition (Co, Ni, Fe, par exemple); ces éléments n'entrent par conséquent pas dans la composition des minéraux zincifères.

Remarque: La limite de détection du zinc n'a pas été calculée : Möller et al.(1974) dosent le zinc par activation neutronique en utilisant le même photopic que celui sur lequel nous avons déterminé les teneurs en Zn. Ils estiment la précision sur les mesures du zinc à 1 ppm, quand leurs marbres dolomitiques ont les mêmes teneurs en zinc que les nôtres.

3.3.7. cas particuliers

. la dolomie CB 70 : =====

Par rapport aux autres marbres, CB 70 paraît enrichi en uranium et en baryum, alors que CaO a augmenté. Parmi les éléments de transition, seul le nickel paraît suivre le comportement du fer, (auquel il peut se substituer dans les minéraux d'altération).

. les marbres à minéraux : =====

En l'absence du dosage des éléments majeurs nous ne donnons que quelques éléments d'interprétation qui seront discutés quand les éléments majeurs auront été analysés.

. C 52 : l'abondance des éléments-traces est à mettre en rapport avec la fraction minérale non carbonatée. La teneur en baryum est suffisamment élevée pour être retenue, même en l'absence des calculs de limite de détection. Le strontium est également abondant. Ces éléments peuvent être liés à des feldspaths. Les alcalins rares sont par contre peu abondants.

La teneur élevée en zirconium suggère la présence de zircon dans les lits détritiques : Hafnium et Thorium, peuvent entrer en substitution du Zr dans ce minéral.

Les teneurs en éléments-traces de la série de transition sont élevées, indépendamment du fer (0.3%), mais en relation probablement avec les silicates magnésiens (pyroxènes) signalés par B. Guy (1979) et /ou leurs produits d'altération (serpentine).

C 59 A et B : ces 2 marbres à minéraux sont beaucoup moins riches en minéraux non carbonatés que le précédent. Le zinc est lié aux pyroxènes. Les teneurs en uranium (C59A) et en césium-rubidium (C59B) sont également héritées de la fraction insoluble des marbres puisque ceux-ci n'ont pas subi de modifications isotopiques.

3.4. Géochimie des Terres Rares

3.4.1. introduction

Pour la plupart des échantillons, les teneurs en Terres Rares que nous présentons dans ce paragraphe sont celles qui ont été déterminées par les analyses de routine. Elles sont reportées dans le tableau I-3.

Le Sm a pu être dosé en comptage de routine dans certains marbres purs, le bruit de fond étant alors particulièrement peu élevé.

Seulement cinq échantillons de marbres possèdent un spectre "complet" de Terres Rares : les teneurs en Sm et en Terres Rares Lourdes (Yb et Lu) ont pu être déterminées grâce à la séparation chimique des éléments gênant le dosage des Terres Rares (voir annexe II). Ces valeurs sont reportées dans le tableau I-4.

Sur ces échantillons, la comparaison des teneurs obtenues après séparation chimique aux teneurs de routine montre que la précision sur les mesures de routine est satisfaisante, bien que les calculs d'erreurs donnent des pourcentages importants en 2σ .

Pour analyser les résultats des dosages des Terres Rares, nous avons d'abord utilisé un type classique de normalisation, à savoir par rapport aux chondrites, afin de comparer nos données à celles fournies par la littérature. Puis nous avons normalisé les spectres par rapport à une dolomie non modifiée (du point de vue isotopique), afin de comparer nos échantillons entre eux. Les échantillons de marbres à minéraux et la dolomie altérée CB 70 sont étudiés à part.

3.4.2. normalisation par rapport aux chondrites (voir figures I-17)

Les teneurs en Terres Rares de nos marbres sont en général basses (le marbre calcaire magnésien C 53 sera vu dans le paragraphe 3.4.4.). Pour certains échantillons les teneurs sont très inférieures aux limites de détection que nous avons calculées; elles sont donc sujettes à caution.

Dans les marbres purement métamorphiques, les teneurs en Terres Rares avoisinent les données fournies par Hermann (1970) pour les roches carbonatées pures.

Un diagramme La-MgO (figure I-16) montre que les marbres calcaires sont légèrement plus riches en lanthane que les marbres dolomitiques, quand ceux-ci ne sont pas modifiés (du point de vue isotopique).

Möller et al. (1974) expliquent que la quantité de Terres Rares entrant dans la calcite peut être plus importante que dans la dolomie du fait du plus grand nombre de sites disponibles dans la calcite pour la substitution isomorphe :
Terres Rares \rightleftharpoons Ca.

Les formes des spectres sont relativement homogènes : il n'y a pas de différence entre calcaires et dolomies. Les Terres Rares légères (T.R.1) sont fractionnées, contrairement aux T.R.L. (Terres Rares Lourdes) (voir les spectres complets).

Cette forme de spectre est banale dans les sédiments carbonatés (Tlig, 1978, Marchand, 1976). On la retrouve dans les marbres dolomitiques analysés par Möller et al. (1974).

Une légère anomalie négative en europium apparaît de façon non systématique.

Certaines dolomies ont des teneurs relatives en césium anormalement élevées, probablement en raison de la perturbation causée par le fer dans le dosage de cet élément (voir annexe II).

La répartition verticale des spectres correspond aux variations des rapports isotopiques du carbone dans les marbres dolomitiques : le diagramme $\delta^{13}\text{C}$. La (figure I-18) met en évidence la relation qui existe entre ces 2 paramètres : les modifications isotopiques s'accompagnent d'un enrichissement en Terres Rares.

Dans les dolomies modifiées, le fractionnement des T.R.1, paraît légèrement moins important que dans les marbres intacts. Le comportement de l'europium suit celui des autres Terres Rares.

Les calcaires "hydrothermaux" ne paraissent pas systématiquement enrichis en T.R. par rapport aux calcaires purement métamorphiques. La forme des spectres reste inchangée au cours des modifications de $\delta^{18}\text{O}$ des calcaires.

Les calcites prélevées dans les skarns ont également des teneurs plus élevées en T.R. que dans les calcaires et dolomies métamorphiques. L'euprotium présente une anomalie positive très nette pour 2 échantillons au moins.

Il ressort des quelques observations précédentes que la percolation des fluides a provoqué des modifications du contenu en T.R. dans les dolomies en bordure du skarn.

Nous allons les examiner plus en détail en normalisant les teneurs en T.R. par rapport à un marbre dolomitique non affectée par la circulation de fluides. Nous avons choisi l'échantillon SCF 32, pour lequel nous avons des dosages relativement précis, pratiqués après séparation chimique des éléments gênant la détermination des T.R. Le lutétium n'a malheureusement pas pu être déterminé, les teneurs en cet élément étant trop faibles.

3.4.3. normalisation par rapport à SCF 32 (figures I-19)

Ce mode de normalisation confirme l'enrichissement en T.R. des dolomies modifiées (figure I-19-1)

Les spectres se classent verticalement en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ des échantillons (excepté CF 23). Ainsi la dolomie SCF 33, de mêmes $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$ que SCF 32, a des teneurs normalisées avoisinant l'unité (c'est-à-dire le même contenu en T.R. que SCF 32), tandis que les dolomies modifiées CF 27 et DV 5, dont les $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont les plus bas, ont les spectres les plus élevés.

L'identité des spectres de SCF 32 et SCF 33, quand ces 2 dolomies ont des teneurs en silice très différente, prouve qu'il n'y a pas de relation entre la richesse en T.R. des marbres et leur teneur en silice. Ce ne sont pas les rares silicates (du type phlogopite ou forstérite) que contiennent les marbres qui concentrent les T.R.

La normalisation par rapport à SCF 32 nous permet en outre de préciser quelques points.

L'enrichissement en terres intermédiaires est particulièrement important. Ceci confirme ce que nous avons dit plus haut à propos du fractionnement des T.R.L. dans les dolomies modifiées; le rapport Sm/La augmente dans les dolomies modifiées :

	SCF 23	SCF 24	SCF 25	SCF 26	SCF 27	SCF 32	SCF 33	CB 70
Sm/La	0,16	0,52	0,28	0,14	0,53	0,13	0,2	0,6
$\delta^{13}\text{C}$	-2,2	-3,4	-4,3	-0,3	-4	+ 0,6	+ 0,1	-5,7

L'euporium peut présenter une anomalie négative d'amplitude légère. Cette anomalie peut s'expliquer de 2 façons:

- elle peut être héritée du fluide qui transforme les marbres en bordure du skarn. Mais cette hypothèse entre en contradiction avec les observations effectuées sur les marbres calcaires, et, on le verra plus loin, sur les skarns; le fluide paraît en effet caractérisé par une anomalie positive en europium.

- indépendamment du contenu en Eu du fluide, l'euporium peut se comporter de manière anormale par rapport aux autres T.R. s'il se trouve sous forme divalente (voir annexe II). Le système représenté par l'encaissant carbonaté et le fluide en bordure du skarn peut représenter un milieu suffisamment réducteur pour provoquer la réduction d'une partie de l'Eu, qui n'a donc plus les mêmes propriétés cristallographiques que les autres Terres Rares intermédiaires.

La présence de carbone organique dans les roches carbonatées pourrait expliquer le caractère réducteur du système fluide-encaissant, B. Guy (1979) mentionne l'existence de marbres graphiteux dans l'encaissant des skarns de Costabonne. Pour notre part nous n'avons pas reconnu de graphite dans nos échantillons.

Les T.R.L. sont également enrichies par rapport aux dolomies initiales, mais sans fractionnement. Le comportement des T.R.L. peut-être discuté sur les dosages de l'Yb seul; en effet, l'erreur sur les dosages de l'Yb (toujours légèrement sur-dosé par rapport au Lu) s'annule puisque l'on normalise par rapport à des teneurs que nous avons déterminées nous-mêmes.

Le cérium peut présenter des anomalies positives : il s'agit encore probablement de sur-dosages dans les échantillons où le fer n'a pas été séparé chimiquement, comme cela a été pratiqué sur SCF 32.

Nous ne possédons pas de spectre complet de marbre calcaire purement métamorphique. Aussi avons nous normalisé les teneurs en T.R. des calcaires par rapport à la dolomie SCF 32 (figure I-19-2).

La disposition des spectres normalisés rend d'abord compte du partage des T.R. entre calcaires et dolomie. Dans les calcaires purement métamorphiques les plus pauvres en T.R., (C5, SK'2, SK'3) les teneurs sont toujours plus fortes que dans SCF 32. Mais il n'y a aucun fractionnement des T.R. entre calcaires et dolomies puisque les spectres normalisés sont approximativement plats (sauf DV 2, voir plus bas).

Il n'y a pas de classification verticale systématique des spectres en fonctions de $\delta^{18}O$: les "calcaires hydrothermaux" CF26, GB'2C et GB'1 ne sont pas plus riches que les calcaires de la Preste les Bains (série d'échantillons SK'). La modification isotopique des calcaires se passe sans transformation du contenu en T.R.

On retrouve par ce mode de normalisation la richesse en T.R. des calcites prélevées dans les skarns; l'enrichissement relatif en Eu est très important, et les T.R.L. tendent à se fractionner.

Seul DV 2 présente un enrichissement notoire en terres intermédiaires : cet enrichissement est comparable à celui qui est observé dans les dolomies modifiées.

3.4.4. cas particuliers

. les marbres lités à minéraux : =====

Les échantillons C52, C59A et B ont des spectres sensiblement parallèles, plus élevés que ceux des marbres purs.

La richesse en T.R. des marbres lités à minéraux est à mettre en relation avec la présence des minéraux métamorphiques silicatés. Dans le marbre C52, les analyses d'éléments-traces révèlent la présence de minéraux susceptibles de contenir des T.R., tels le zircon. S'ils existent, les apports de T.R. dans C52 (modifié du point de vue des isotopes) doivent concerner des quantités de T.R. inférieures au contenu initial du marbre (voir figure I-19) l'enrichissement maximum des marbres modifiés, et figure I-18 la tendance des marbres lités à sortir du "trend" défini par les calcites SCF 28-1 et DV 2).

Les marbres C59A et B ont des teneurs bien moins élevées que celles de C 52 : ils ne contiennent pas de zircon.

Le marbre magnésien C 53, dont on a vu dans le paragraphe précédent qu'il a un contenu en éléments-traces anormalement élevé par rapport aux autres calcaires, se rapproche de C59A et B. Il est probable que ce marbre n'est pas parfaitement pur. L'examen d'une seule lame mince ne suffit sans doute pas à caractériser sa composition minéralogique.

Le spectre des marbres lités à minéraux diffère également de celui des marbres purs par la plus grande importance du fractionnement des T.R.l. L'anomalie en césium (C 52) est probablement due à l'effet du bruit de fond (sur-dosage de césium).

L'anomalie en europium, si elle existe, est de faible amplitude (et négative).

La dolomie CB 70 (figure I-17)

La dolomie CB 70 est enrichie en T.R. par rapport aux dolomies non modifiées.

Le spectre CB 70 présente une anomalie positive en europium, qui a pu être héritée du fluide responsable de la formation du skarn. On le verra dans le chapitre II, le fluide est effectivement porteur d'une anomalie positive en europium.

3.3.4. Résumé des données sur les éléments-traces

Le contenu en éléments-traces des marbres dolomitiques et calcaires est en accord avec les observations pétrographiques et la géochimie des éléments majeurs : il dépend de la pureté des marbres. Seuls le strontium et les Terres Rares sont nettement liés à la fraction carbonatée, excepté dans un marbre à silicates (C 52) dont on suppose qu'il contient du zircon.

A l'exception du zinc et des Terres Rares, il n'y a pas d'apport notable d'éléments-traces à l'extérieur du skarn.

Il semble que l'enrichissement en Terres Rares soit lié, comme pour le fer, aux recristallisations de calcite. Par contre, la distribution du zinc paraît indiquer que cet élément entre dans la composition d'autres minéraux que les carbonates.

L'apport de T.R. à l'extérieur du skarn ne concerne que les marbres dolomitiques. Les calcaires "hydrothermaux" ne sont pas enrichis par rapport aux calcaires purement métamorphiques.

La diminution du fractionnement des terres légères paraît le caractère le plus marquant au cours de l'enrichissement en T.R. des dolomies modifiées.

Dans les marbres dolomitiques modifiés, le strontium est concentré dans les micro-calcites interstitielles; dans le skarn, il est concentré dans les calcites des zones externes. Il pourrait s'agir du stock de strontium hérité de l'encaissant.

Nous n'avons pas assez de données pour définir les caractères géochimiques des calcites de skarn.

Seuls apparaissent systématiquement des enrichissements en fer et en nickel, zinc, strontium, et enfin en T.R. Mais en ce qui concerne les éléments de transition, des pollutions par les silicates associés aux calcites dans les skarns ne sont pas à écarter.

4. CONCLUSIONS DE L'ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES MARBRES ENCAISSANT LES SKARNS

Notre méthode d'étude, qui consiste à comparer des analyses isotopiques à des analyses géochimiques s'avère limitée par l'hypothèse de départ : "le front des modifications géochimiques ne dépasse pas le front des modifications isotopiques".

Cette hypothèse devrait être vérifiée en élargissant notre échantillonnage à des formations dont on est sûr qu'elles n'ont pas été percolées par les fluides skarnisants (en se basant par exemple sur des critères de terrain).

Toutefois, en admettant cette hypothèse, nous avons atteint les objectifs que nous nous étions fixés au début de cette étude.

D'une part nous avons défini la composition géochimique des encaissants calcaires et dolomitiques des skarns à Costabonne : les dolomies SCF 32 et SCF 33 et les calcaires C5, SK'2 peuvent servir à établir le bilan géochimique skarn-encaissant.

Cette comparaison sera d'autant plus aisée que les marbres sont extrêmement purs.

Les analyses micrographiques révèlent dans les marbres des dissolutions partielles des carbonates d'origine métamorphique, suivies de la recristallisation de calcite.

Il est possible de lier les variations de $\delta^{13}\text{C}$ au moins dans les marbres dolomitiques aux variations de teneurs du magnésium et du calcium (et de CO_2); il existe également dans les marbres en bordure des skarns des corrélations entre les variations de $\delta^{13}\text{C}$ et des teneurs en un certain nombre d'éléments.

Les modifications isotopiques concernent des marbres dolomitiques où fer, manganèse, strontium, zinc et Terres Rares sont plus abondant que dans les dolomies à $\delta^{13}\text{C}$ "sédimentaire". La percolation des fluides dans les marbres dolomitiques, au sortir des skarns, a donc provoqué outre des modifications isotopiques - des modifications géochimiques qu'il est possible de lier à la recristallisation de calcite interstitielle.

Accessoirement des phénomènes de diffusion d'éléments (isotopes du carbone et surtout de l'oxygène, et/ou éléments-traces) dans les réseaux des minéraux carbonatés ne sont pas impossibles (ils pourraient expliquer la dispersion de certains points dans les diagrammes où intervient $\delta^{18}\text{O}$, entre autres).

Les données isotopiques et géochimiques sur les calcaires tendent à montrer que des modifications géochimiques apparaissent également quant les échanges isotopiques entre fluides et encaissant ne concernent que l'oxygène (phénomène que nous supposons de plus basse température que les échanges de carbone et d'oxygène).

Les calcaires modifiés du point de vue de $\delta^{18}\text{O}$ ("calcaires hydrothermaux") ne sont pas enrichis en Terres Rares contrairement aux dolomies modifiées.

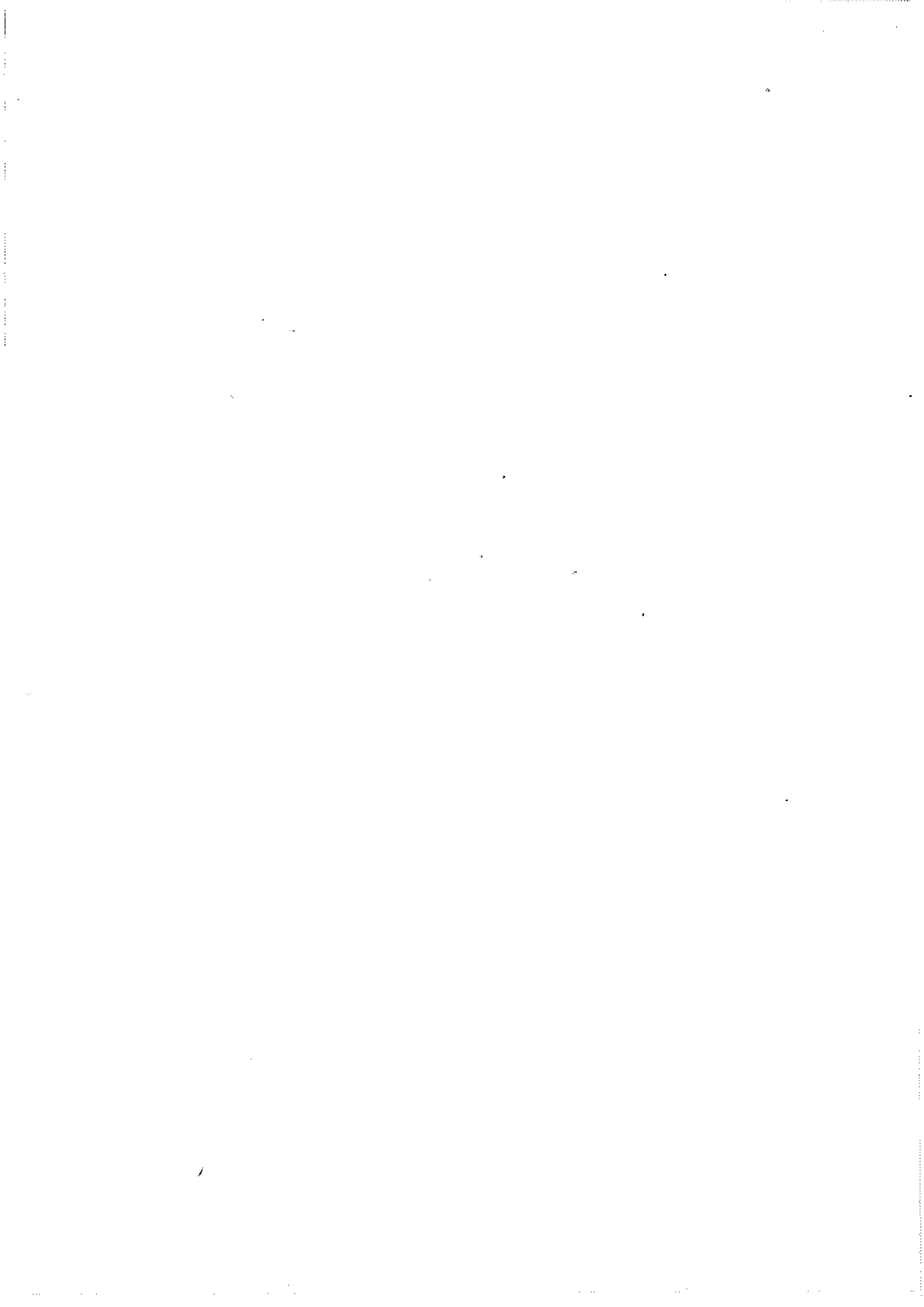
Enfin, au stade de cette étude, notre échantillonnage est trop limité pour nous permettre de définir parfaitement les caractères géochimiques des calcites prélevées dans les skarns.



CHAPITRE II

GÉOCHIMIE DES EXOSKARNS

DE COSTABONNE



Nous rassemblons dans ce chapitre les données géochimiques concernant les skarns développés aux dépens des formations encaissant le granite de Costabonne (exoskarns).

Nous avons étudié en premier lieu la géochimie des skarns zonés dérivant de marbres purement calcaires ou dolomitiques étudiés par B. Guy (1979) dans sa thèse.

Puis nous présentons les données pétrologiques et géochimiques préliminaires sur un skarn dérivant de calcaire, mais qui se distingue des précédents par l'apparition de la wollastonite.

Nous présentons également des données sur un type de roches transformées affiliées aux skarns quant à leur mode de formation (transformation métasomatique de marbres par percolation) : il s'agit des marbres à brucite.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison du contenu en éléments-traces de skarns dérivant de formations alumino-silicatées qui encaissent le granite (skarnoïdes et micaschistes respectivement), avec les skarns dérivant de marbres.

Enfin nous commentons rapidement en troisième partie les analyses de quelques échantillons provenant de deux autres gisements de skarns : Roc Jalère et Lacourt.

A , GÉOCHIMIE DES SKARNS DÉVELOPPÉS AUX DÉPENS DE MARBRES

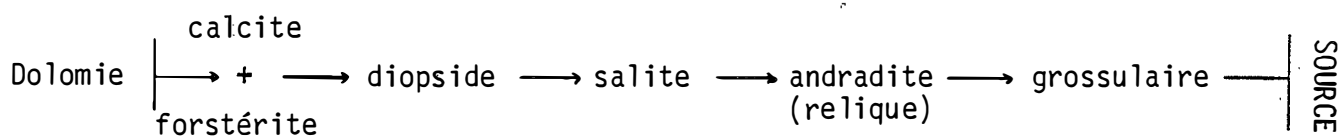
1. INTRODUCTION

1.1. Echantillonnage

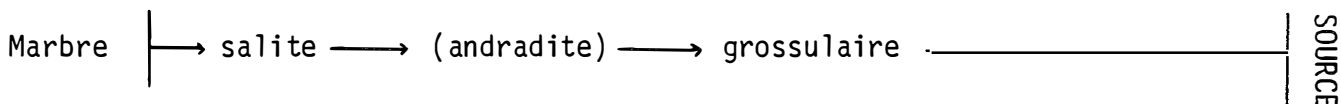
1.1.1. présentation des échantillons

L'étude géochimique des skarns développés aux dépens de marbres a été menée sur un ensemble d'échantillons provenant du "skarn sud" (figure 3-B). On rencontre deux types de skarns dans cette partie du gisement.

- des skarns développés sur des marbres dolomitiques : la zonation métasomatique primaire est schématiquement la suivante : (cf. introduction).



- des skarns développés sur des marbres purement calcaires. Dans ce cas, la zonation primaire qui a été observée dans la galerie de mine à la côte 2033m (points B' et D' de la branche N.W.) est la suivante :



Par rapport aux skarns dérivés de dolomies, on note :

- l'absence en bordure du skarn des premières zones calcite + forstérite et diopside.
- la similitude des situations texturales des grenats par rapport au pyroxène : on retrouve en effet les mêmes types de mélanges pyroxénites à grenats et grenato-pyroxénites.

Les échantillons de skarns dérivant de marbres purement calcaires sont ceux de la galerie 2033m (séries GB' et GD').

Les autres échantillons utilisés ici ont été prélevés dans des skarns dérivant de dolomie.

Quelques marbres sont joints aux roches transformées pour établir le bilan géochimique de la skarnification : il s'agit des dolomies CF 23, CF 24, CF 25, CF 27, SCF 31, SCF 32, 1200a des calcaires CF 26, GB'1 et GB'2C. On se reportera au chapitre I pour trouver des détails sur la géochimie des marbres.

- la situation des échantillons de marbres et de skarn dérivant de marbre est précisée dans le tableau II-1, dans lequel est également résumée leur composition minéralogique. Ces échantillons sont repérés par la mention AF 1 (analyse factorielle n°1).
- les analyses chimiques sont données dans le tableau II.2

1.1.2. problèmes posés par l'échantillonnage

1. Tout au long de cette étude, nous nous heurtons au problème posé par l'évolution "polyphasée" du skarn à propos de la répartition des éléments-traces dans les roches transformées.

Nous avons indiqué en introduction que sur la zonation primaire se développent des phases minérales tardives, qui respectent généralement le cadre géométrique défini par la zonation primaire. Les minéraux secondaires conservent grossièrement dans chaque zone la composition initiale en rétrotransformant les minéraux primaires (exemple : teneurs en Si, Fe, Mg, Ca conservées lors de la transformation clinopyroxène → amphibole + calcite).

Cependant il arrive que la composition en éléments "mineurs" (dans le skarn) varie avec l'apparition de minéraux tardifs; un exemple typique est celui du K lié au phlogopite (zone à diopside, B. Guy 1979).

L'interprétation de la distribution des éléments-traces se trouve ainsi compliquée puisque les minéraux secondaires n'ont pas forcément les mêmes propriétés cristallographiques que les phases qu'ils remplacent (voir par exemple Mn et Co).

De plus, des minéraux peuvent apparaître au cours des phases tardives indépendamment de la zonation initiale : c'est le cas des sulfures qui sont associées pour l'essentiel aux minéraux hydroxylés.

Notons aussi que, sans faire intervenir de transformation minéralogique, la circulation des fluides dans les phases tardives a pu provoquer des ré-équilibres en éléments-traces dans les minéraux primaires par diffusion au sein des cristaux. Ce problème est posé par exemple à propos du contenu en TR. de la calcite dans la zone externe du skarn.

Ces remarques entraînent une autre : certaines observations tendent à prouver que les fluides percolateurs ont pu changer de composition (à la source) au cours de l'évolution polyphasée du skarn.

Il existe par exemple deux types successifs de scheelite dans le skarn, que l'on distingue par leur teneur en molybdène : l'évolution des teneurs en Mo est-elle significative des variations des conditions de précipitation de la scheelite, ou ce minéral s'est-il développé à partir des fluides de composition différente ?

2. Enfin notre méthode d'échantillonnage elle-même est à la source de problèmes d'interprétation des données analytiques.

En effet nous avons basé l'essentiel de notre travail sur des échantillons en roches totales, et quelques phases minérales extraites à la fraise de dentiste. Or les observations micrographiques montrent que les minéraux primaires (surtout les grenats) contiennent de nombreuses inclusions minérales (au moins).

De même, le fraisage des minéraux n'exclue pas les inclusions : les analyses du fer par activation neutronique ne correspondent presque jamais aux compositions des minéraux analysés à la microsonde ionique, même quand ils ne sont pas zonés.

Le schéma de répartition des éléments-traces est ainsi faussé. Cependant, nous pensons que les analyses en roches totales sont suffisamment nombreuses pour nous permettre de donner des éléments d'interprétation des analyses d'éléments-traces.

1.2. Rappels sur la géochimie des éléments-majeurs

Les analyses d'éléments majeurs ont été traitées par analyse factorielle en composantes principales (voir annexe III). On obtient ainsi une représentation graphique de la zonation des skarns, que l'on va commenter en rappelant les réactions chimiques qui sont intervenues dans leur développement. Les réactions chimiques utilisées dans ce paragraphe sont extraites de la thèse de B. Guy (1979).

1.2.1. caractéristiques de l'analyse factorielle. Observations générales

La représentation graphique de cette première analyse factorielle est schématisée dans la figure 1.

Les deux principaux facteurs sont l'axe [1], dont la valeur propre (λ) s'élève à 70%, défini par SiO_2 et le couple d'éléments CaO-MgO , et l'axe [2] ($\lambda=20\%$) défini par $(\text{SiO}_2\text{-MgO})$ et pour une moindre part $(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3)$.

Na_2O et K_2O n'ont pas été pris en considération puisque leurs teneurs dans les skarns dérivant de marbres sont pratiquement toujours nulles.

Les échantillons représentent des mélanges entre différents constituants représentés par les éléments majeurs : leur position correspond aux proportions des mélanges dans chaque zone.

La représentation de l'analyse revient à une classification chimique des échantillons selon leur situation relative dans la colonne métasomatique; elle donne une image des réactions chimiques - entre solides et fluide - par lesquelles s'élabore la zonation du skarn.

1.3.2. disposition des échantillons

Sur la ligne MgO-CaO se situent les marbres dolomitiques (groupe d'échantillons 1) et les marbres purement calciques (groupe 2).

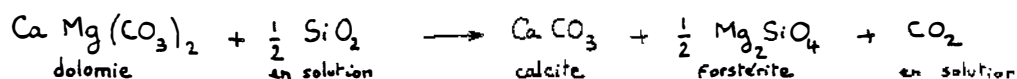
A partir de ces 2 groupes de marbres, et en fonction de leur nature, on observe deux types d'évolution.

1.3.2.1. Evolution de la colonne métasomatique à partir des dolomies

Sur une ligne $(\text{MgO-CaO})\text{-SiO}_2$ se situent les zones les plus externes du skarn.

Les échantillons de la première zone, à calcite et forstérite, sont éparpillés en fonction des proportions des deux constituants minéraux, soit en fonction des trois constituants chimiques : CaO-MgO-SiO_2^* . Ils sont représentés par le groupe d'échantillons 3.

Cette première étape de transformation du marbre dolomitique correspond, au front du skarn, à la réaction :

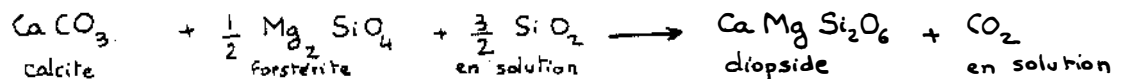


*REMARQUE : il n'est pas tenu compte du CO_2 (non distingué de H_2O dans la perte au feu à 1100°C). Cela implique que MgO et CaO semblent être appauvris aux dolomies dans la première zone du skarn, alors que cet effet dans l'analyse factorielle est produit par l'apport de la silice : la réaction au front du skarn montre que Ca et Mg restent constants (voir réaction ci-dessous).

Puis, toujours sur la ligne (MgO-CaO)-SiO₂, et plus éloigné des marbres, se situe le groupe des diopsidites. (groupe 4). La quantité de silice apportée par le fluide est plus importante (et CO₂ disparaît, voir remarque ci-avant).

La position du groupe des diopsidites est en accord avec les proportions molaires de Mg-Ca-Si dans le diopside.

Le passage du groupe 3 au groupe 4 correspond à la réaction :



L'alignement des groupes 1, 2 et 3 est conforme aux constituants intervenant dans cette réaction. Jusqu'à présent, les trois constituants mis en jeu sont MgO, CaO et SiO₂. L'évolution du skarn a lieu selon une direction oblique par rapport aux axes factoriels [1] et [2] définis, rappelons le, par (MgO-CaO) et SiO₂.

Nous définirons ainsi les zones externes du skarn par l'ensemble des zones où n'interviennent que ces trois constituants majeurs, par opposition aux zones internes, que nous allons décrire maintenant, dans lesquelles les transformations font intervenir d'autres constituants.

La transformation des diopsidites en salitites correspond à la réaction suivante :



$$[\text{avec } x + y + z = 1]$$

Sur le diagramme, le passage du groupe des pyroxénites purement magnésiennes au groupe des pyroxénites ferreuses (groupe 5) a lieu selon une nouvelle direction oblique par rapport à l'axe factoriel [2], dans lequel interviennent le fer et l'alumine, en plus du Mg, c'est-à-dire les constituants mis en jeu dans la réaction notée ci-dessus.

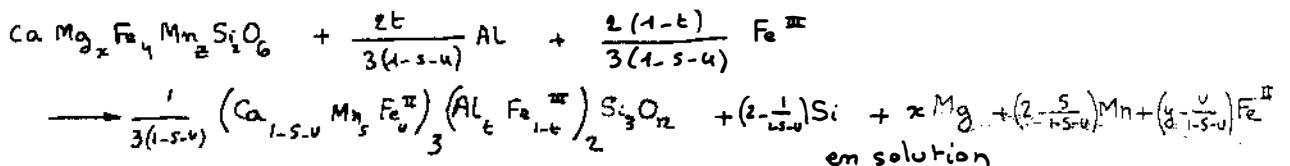
Le groupe des grenatites, qui font suite aux salitites dans la colonne métasomatique, est situé également sur la ligne diopside-fer-aluminium.

L'ensemble des zones situées sur cette ligne correspond aux zones internes du skarn. Elles sont limitées vers l'extérieur du skarn par le front du fer; ce front est représenté dans l'analyse factorielle par le changement de direction qui se trouve entre les diopsidites et la première zone où le fer est dosé en quantité appréciable : les salitites.

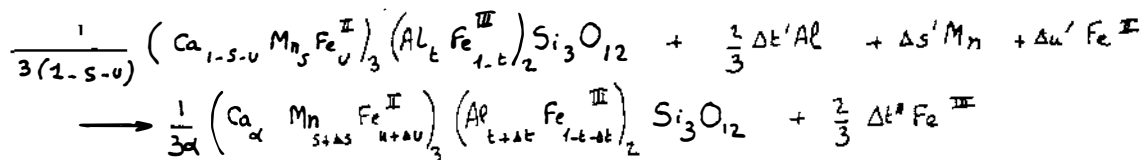
L'analyse factorielle semble confirmer l'absence de compositions intermédiaires entre diopside et salite. En effet, les analyses SCF 233 a-b-c proviennent d'un seul échantillon de pyroxénite, prélevé au contact supposé entre les deux types de pyroxénites; les poudres obtenues à partir de cet échantillon sont de nature franchement diopsidique ou salitique.

Il reste à savoir si notre échantillonnage est assez "fin" pour être représentatif des changements de composition des pyroxènes. C'est assez improbable puisque les analyses de pyroxènes à la microsonde ionique (B. Guy, 1979; cette étude : § 3-3-2) montre que le pas minimum pratiqué à la microsonde ne permet pas de déceler des variations progressives de la teneur en fer : le passage des compositions magnésiennes centrales aux compositions plus ferriques externes paraît toujours très brutal.

La réaction de transformation de la salite en grenat ferrique peut être écrite ainsi :



Elle est suivie dans la colonne métasomatique par la transformation de l'andradite en grossulaire :



$$\alpha = 1-s-u-\Delta s-\Delta u$$

$$\Delta t' = \frac{2}{3} \left[\frac{t+\Delta t}{\alpha} - \frac{t}{1-s-u} \right]$$

$$\Delta t'' = \frac{2}{3} \left[\frac{1-t}{1-s-u} - \frac{1-t-\Delta t}{\alpha} \right]$$

$$\Delta s' = \frac{s+\Delta s}{\alpha} - \frac{s}{1-s-u}$$

$$\Delta u' \text{ en échangeant } u \text{ et } s$$

Cette évolution chimique est suivie sur la représentation graphique de l'analyse factorielle. Au groupe 5 des salitites succède sur la ligne diopside-fer le groupe 6 des pyroxénites à grenats et des grenato-pyroxénites, suivies des grenatites (groupe 7), toujours dans la même direction, vers l'alumine.

Cependant, la présence au coeur des grenats alumineux de grenats andraditiques résiduels ne permet pas de distinguer plusieurs groupes de grenatites.

De même, l'existence de termes mixtes à pyroxènes et grenats (où la fraction grenatique est de nature alumineuse) implique que les groupes représentant les zones internes ne sont pas parfaitement délimités. Le fait que la plupart des grenats contiennent des inclusions de pyroxènes résiduels joue dans le même sens.

Notons que si le fer avait été dosé dans ses deux valences, la distinction entre pyroxènes (Fe^{2+}) et grenats (Fe^{3+} et/ou Fe^{2+}) aurait été facilitée, en introduisant deux constituants-fer, au lieu d'un, dans l'analyse factorielle.

1.2.2.2. évolution de la colonne métasomatique à partir de marbres purement calcaires.

La transformation des marbres calcaires est beaucoup plus brutale que celle des marbres dolomitiques.

Il apparaît en effet que les zones les plus externes de ce skarn sont représentées par des échantillons situés dans le groupe 5 des salitites. Aucune diopside n'a été trouvée aux sites B' et D' de la galerie 2033.

La transformation du marbre conjugue un départ de CaO et un apport de MgO , SiO_2 et fer, dans des proportions telles que la composition du pyroxène est celle d'une salite.

Notons que le groupe 5 des salitites se trouve décalé par rapport à l'intersection des lignes $CaO-SiO_2$ et $MgO-Fe_2O_3$, en relation probablement avec les proportions molaires de ces constituants dans les salites.

A partir des salitites, et bien que l'on n'ait pas observé l'andradite dans nos échantillons, les deux types de skarns évoluent de façon similaire dans les zones internes.

1.2.3. manganèse, titane et phosphore

Le manganèse, qui n'intervient pas comme un constituant principal au cours des transformations paraît lié au fer divalent : il caractérise le groupe 5 des salitites.

Le diagramme binaire MnO/Fe_2O_3 montre : (figure II-2).

- que les teneurs en manganèse sont effectivement maximum dans les pyroxénites ferreuses. L'enrichissement en manganèse au passage des diopsidites aux salitites est très important et très brutal.
- que le manganèse "dépassé" le front du fer : ses teneurs augmentent dans le skarn dès le diopside.

Des analyses à la microsonde de grenats et de salites indiquent que ces minéraux sont enrichis en manganèse dans les zones périphériques des cristaux (B. Guy, 1979; cette étude, § II.).

D'autre part, dans les pyroxénites dérivant de marbre purement calcaire, l'apparition de johannsenite, développée en épitaxie sur les pyroxènes rétro-morphosés a été signalée par Fabre (1980).

Ces résultats laissent supposer que le manganèse est apporté plus tardivement que le fer dans la colonne métasomatique.

Titane et phosphore occupent une position centrale sur le plan [1,2]; cette position est significative des teneurs constamment très basses en TiO_2 et P_2O_5 dans les skarns et dans les marbres. Ces deux éléments pourraient être éliminés de l'analyse, tout comme Na_2O et K_2O .

1.3. Choix d'un paramètre chimique pour classer les échantillons

Dans ce qui suit pour étudier la distribution des éléments-traces dans la colonne métasomatique et compléter les commentaires du traitement des données par analyse factorielle, il faut établir l'ordre dans lequel se classent les échantillons par rapport à la zonation, c'est-à-dire leur distance à la source.

Il est impossible d'utiliser la répartition spatiale des échantillons tels qu'ils ont été prélevés sur le terrain.

En effet, sur le front d'une même coupe (voir par exemple la figure I-2) les différentes zones sont sujettes à de grandes variations de forme et d'épaisseur.

De plus le mode particulier d'occurrence du grossulaire empêche de définir en pratique- le front de la zone à grenats (voir introduction).

L'emploi d'un paramètre chimique semble donc mieux indiqué.

Les teneurs en éléments majeurs, en variant en fonction de la minéralogie, définissent la situation des échantillons les uns par rapport aux autres. Le classement obtenu par les variations corrélées des éléments majeurs est le résultat

de l'analyse factorielle décrite plus haut; il reflète la zonation de la colonne métasomatique.

La figure II - 3 montre que les variations corrélées de Al_2O_3 , MgO et Fe_2O_3 permettent d'obtenir grossièrement le même classement.

Le choix de ces éléments s'explique en considérant les points suivants :

- SiO_2 varie dans la colonne métasomatique de façon non linéaire : ses teneurs augmentent et diminuent en fonction de la composition minéralogique de chaque zone.
- le calcium ne varie qu'au cours de la transformation en salite des marbres purement calcaires. Il est assimilé à un élément constant dans les réactions écrites par B. Guy (1979).
- le manganèse est un constituant mineur.

Le nombre de paramètres pour ordonner les échantillons peut être encore diminué : les échantillons se répartissent grossièrement dans l'ordre donné par l'analyse factorielle s'ils sont classés en fonction de leur teneur en fer uniquement.

Le fer est enrichi dans le skarn par rapport au marbre dans la zone externe (à calcite et forstérite). Il croît à travers la colonne métasomatique des zones externes aux zones les plus internes, mais de manière monotone.

Trois intervalles de teneurs ne sont pas représentés par l'échantillonnage rassemblé ici.

Le premier est le plus important : $8\% < Fe_2O_3 < 10\%$. Il correspond au "front du fer", c'est-à-dire à la transformation des diopsides en salites.

Le deuxième saut est beaucoup moins net; il est situé aux alentours de 12-15%; le troisième saut se situe à environ $Fe_2O_3 = 20\%$.

Les variations des teneurs en fer dans les zones internes s'expliquent en considérant l'évolution de l'alumine, significative de l'abondance du grossulaire dans les pyroxénites à grenats (teneur maximum en Al_2O_3 aux alentours de 3%), les grenats pyroxénites (16-19%). Ce palier correspond en quelque sorte à l'apparition du fer trivalent (fraction andradite des grenats) dans la zonation.

Au delà, la teneur en Al_2O_3 reste constante quand Fe_2O_3 croît : la part des andratites est prépondérante dans les grenatites s-s.

Remarque : ainsi s'explique la situation "anormale" par rapport à la distance à la source de la grossularite GD'10A, située dans le groupe des salites : à teneur en fer égales, avec les salites GD'10A a la plus forte teneur en aluminium de tout l'échantillonnage.

2. GÉOCHIMIE DES ÉLÉMENTS-TRACES DANS LES SKARNS

2.1. Analyse factorielle sur l'ensemble des éléments analysés (fig.II).

Dans cette deuxième analyse factorielle ont été introduites les analyses d'éléments-traces sous forme de ppm. Rappelons que selon la méthode de l'analyse factorielle, la contribution de chaque élément-trace à la construction de l'analyse peut avoir le même poids que celle des éléments majeurs (voir annexe III).

2.1.1. caractères de l'analyse factorielle (tableau II)

La minéralisation de certains échantillons en sulfures et en scheelite risquant de déséquilibrer l'analyse, les teneurs en Zn et en W ont été diminuées.

Les caractères de l'analyse factorielle ont légèrement varié, par rapport à la première analyse : MgO et CaO définissent à 70% l'axe 1, qui ne représente plus que 47% de l'analyse; SiO₂ définit à 16% l'axe 2 ($\lambda = 20\%$); toujours sur l'axe 2, MgO et CaO ont une contribution de 16%.

Le fer est pour ainsi dire "remplacé" par les éléments de transition en traces : le Cr représente 17% de l'axe 1, et 14% de l'axe 2; Ni et Co représentent 36% du même axe.

2.1.2. observations

La disposition des éléments majeurs est la même que dans l'analyse précédente; les échantillons de marbres et de roches transformées sont disposés selon l'ordre de la colonne métasomatique.

Les skarns évoluent à partir des marbres selon deux directions obliques par rapport aux axes factoriels.

Le changement de direction d'évolution correspond au front du fer, qui sépare les zones externes des zones internes : il est situé entre les diopsidites et les salitites.

On remarque que la disposition des marbres dolomitiques dépend de leur état de modification par le fluide(voir chap.I);les échantillons de dolomies modifiées (CF 23, 24, 25, 27) "tendent" vers les TR. (apportées par les fluides en bordure du skarn) et vers le Ca (recristallisations de calcite en bordure du skarn).

On voit que l'intervention des éléments-traces dans la construction de l'analyse factorielle ne fait guère évoluer le schéma géochimique de base, imposé par les éléments majeurs, et qui représente la zonation de la colonne métasomatique. Les éléments-traces sont subordonnés aux éléments majeurs, mais leur comportement, comme nous le verrons plus loin, n'en dépend pas directement.

La représentation graphique de l'analyse en composantes principales rend compte du comportement des éléments-traces au cours des phénomènes métasomatiques.

En suivant les lignes d'évolution du skarn depuis les marbres jusqu'aux zones les plus proches de la source, on obtient une représentation de leur répartition spatiale : le bilan qualitatif des départs et des apports d'éléments peut être dressé succinctement.

Le Sr est le seul élément-trace lié aux marbres. Il est emporté par le fluide au cours de la transformation des marbres.

Les autres éléments sont situés dans le skarn, et plus particulièrement dans les zones internes du skarn. Ce sont les éléments apportés par le fluide. Ils sont concentrés dans les zones les plus proches de la source. Il s'agit de : Sb, des éléments de transition Co, Zn, Ni, de Th, Sc et Ta, de W, du Cs, de U et enfin de la Terre Rare Eu, dans l'ordre où ils apparaissent sur les lignes représentant l'évolution du skarn.

L'Eu occupe une situation particulière vis à vis des autres Terres Rares. La situation de La, Ce et Tb semble indiquer que les TR ne sont pas impliquées dans les phénomènes métasomatiques tout comme le C.

Les teneurs en Hf, Zr, Rb et Ba des échantillons de skarn ne dépassent jamais les limites de détection calculées pour ces éléments dans les roches silicatées.

En conséquence, et comme pour les éléments alcalins majeurs Na et K, la position de ces éléments dans l'analyse factorielle n'est pas à prendre en considération.

2.2. Comportement des éléments-traces au cours des transformations métasomatiques

2.2.1. introduction

Nous allons maintenant examiner en détail l'évolution de chaque élément à travers la colonne métasomatique; deux points vont être discutés : les variations des teneurs en éléments-traces en fonction du fer (voir chapitre 1-3 du même §), et la situation des éléments-traces dans les roches.

Notre exposé est organisé en fonction des résultats de l'analyse factorielle : nous allons d'abord traiter le strontium, seul élément-trace emporté, puis les éléments apportés par les fluides, et enfin les TR, qui font l'objet d'un § particulier.

Pour compléter les observations sur les échantillons en roches totales, des minéraux ont été fraisés dans les zones internes du skarn.

Il s'agit des échantillons répertoriés dans le tableau II dans lequel figurent les analyses par activation neutronique.

Rappelons que le fraisage des minéraux ne représente pas une méthode de séparation, puisque les inclusions sont entraînées dans la poudre au cours du fraisage (§ 1.1.2). Les résultats des dosages fournissent tout au plus quelques indications sur la répartition des éléments-traces dans les roches.

Les analyses de minéraux fraisés ne peuvent être utilisés dans les analyses factorielles puisque seul le fer parmi les éléments majeurs a été dosé par activation neutronique sur ces échantillons.

2.2.2. le strontium

Le strontium est le seul élément-trace expressément lié aux marbres-suppports. Les propriétés cristallographiques du Sr le rapprochent du Ca; mais, dans les silicates ferro-magnésiens la diadochie entre Ca et Sr est peu importante (Handbook of Geochemistry). Ainsi, bien que formées de minéraux calciques, les roches transformées sont moins riches en Sr que les marbres.

Le Sr est essentiellement lié à la calcite. Les teneurs en Sr de la première zone du skarn, à calcite et forstérite, dépendent donc des proportions de ces deux constituants. Puis les teneurs en Sr diminuent dans la colonne métasomatique, avec la disparition de la calcite dans la composition des zones primaires.

2.2.3. les éléments apportés

2.2.3.1. l'antimoine

Dans le skarn, les teneurs en Sb sont généralement basses et varient dans un intervalle restreint à travers la colonne métasomatique (de 0.01 ppm à 0.05ppm, la limite de détection étant à 0.05ppm). En moyenne, c'est dans les pyroxénites que les teneurs en Sb sont les plus élevées; d'où la situation de Sb dans l'analyse factorielle, à proximité des pyroxénites. Il n'est toutefois pas possible de corréler Sb au fer ou au manganèse.

Ion amphotère, le Sb peut entrer en substitution du soufre ou de l'arsenic dans les sulfures, (Handbook of Geochemistry); ceux-ci sont parfois abondants dans les pyroxénites (diopsidites ou salitites). Mais il n'existe pas non plus de corrélation entre Sb et Zn.

2.2.3.2. les éléments de transition

Sur le plan [1,2] de l'analyse factorielle, Zn, Co et Ni sont associés au groupe des pyroxénites ferreuses, avec MnO. Le Cr est situé dans un position plus interne.

La comparaison des rayons ioniques et la théorie du champ cristallin (voir par exemple Steinberg et al., 1979) expliquent que Zn, Co et Ni, se substituent aisément sous forme d'ions divalents aux ions Fe^{2+} , Mg^{2+} et Mn^{2+} dans le site octaédrique des cpx, tandis que le chrome peut rentrer comme élément constitutif des grenats sous forme trivalente (pôle ouvarovite).

	Zn^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	Al^{3+}	Ti^{4+}
R_i (Å)	0.83	0.65	0.78	0.82	0.76	0.91	0.69	0.64	0.68	0.68

Cependant la distribution de certains de ces éléments dans la colonne métasomatique ne dépend pas uniquement des minéraux primaires.

1. le zinc

Dans la plupart des marbres modifiés et dans la zone à calcite et forstérite, les teneurs en Zn mesurées sont proches des limites de détection.

Par contre, dans le reste du skarn et dès le diopside, le zinc peut atteindre des teneurs très élevées; mais les teneurs en Zn ne sont pas corrélées au fer ni au manganèse. En effet dans les diopsidites, à faible teneur en fer et en manganèse, il arrive que le zinc atteigne 2000ppm soit environ 0.2% en poids d'oxyde (CF 22' par exemple). Inversement, des salitites où culminent le fer et le manganèse présentent des teneurs bien plus basses : 280 ppm.

La distribution du Zn ne dépend donc pas seulement des cpx, bien que ces minéraux puissent concentrer le zinc à des teneurs importantes : Deer et al. (1978) signalent même l'existence de salites zincifères.

A notre sens, la distribution du zinc dépend pour l'essentiel de minéraux d'origine secondaire : l'amphibole d'une part peut concentrer le zinc (de 120 à 2000ppm, Handbook of Geochemistry); d'autre part des sulfures, dont la galène

sont fréquemment rencontrés dans les pyroxénites rétro-morphosées. Ils abondent particulièrement dans les échantillons de la série GB' où l'hydroxylation est très poussée. (association amphibole, calcite, sulfures, scheelite).

Le zinc a pu entrer également à l'état d'élément-trace dans les grenats primaires : on relève des teneurs comprises entre 75 et 5000 ppm dans les almandins métamorphiques (Handbook of Geochemistry).

2. le nickel (figure II-5).

Dans les zones externes le nickel n'est probablement pas enrichi par rapport au marbre : sa teneur élevée dans la zone à calcite et forstérite, quand la forstérite domine, semble due à la reconcentration du nickel initialement contenu dans le marbre dolomitique, (parallèlement à la concentration du magnésium dans l'"olivine"), puisque les rapports MgO/Ni ne varient guère des marbres à la zone à calcite et forstérite.

L'apport en Ni est quasiment limité en deçà du front de fer.

Les analyses sur roches totales semblent prouver que le nickel est très étroitement lié au fer divalent. Dans les pyroxénites ses teneurs augmentent brutalement quand $Fe_2O_3 > 10\%$.

Puis la quantité de Ni diminue dès qu'apparaissent des grenats, c'est-à-dire quand Al_2O_3 augmente dans les salitites. Le nickel continue de diminuer quand le fer continue d'augmenter; le fer est alors sous forme trivalente dans les grenats. Ceux-ci n'incorporent pas des quantités importantes de nickel dans leur structure. La majeure partie de l'élément doit se trouver dans les pyroxènes résiduels (cf. MgO) dans la grenatite.

De même, le nickel peut entrer dans les sulfures en substitution du fer et/ou du zinc : la teneur en Ni de la diopsidite CF 22', très riche en Zn, est légèrement plus importante que celle des autres diopsidites.

Les données sur minéraux fraisés contredisent ces observations : les teneurs en Ni sont systématiquement plus élevées dans les minéraux fraisés : la dilution des teneurs par les minéraux non ferro-magnésiens est fortement diminuée.

La comparaison des 2 couples de salites et de grenats bruns (R 19a - R 19b et TP 3a - TP 3b respectivement) montre que le Ni ne se distribue pas de façon systématique entre les 2 phases minérales. Parmi les grenats, l'andradite (FJ1 et R 18a) semble mieux concentrer le nickel que le grossulaire.

3. le cobalt (figure II-6)

Le comportement du cobalt se calque sur celui du manganèse. Comme ce dernier il n'est pas enrichi dans la première zone du skarn, malgré l'aptitude de l'olivine à le concentrer (Handbook of Geochemistry). Les faibles variations de teneurs observées entre marbres et zone à calcite et forstérite sont dûes à la reconcentration du Co de la dolomie dans le silicate magnésien, comme cela a déjà été dit pour le nickel. Mais contrairement au Ni, le Co dépasse le front du fer : les teneurs en Co augmentent dès la diopsidite. A partir des salitites, vers les zones internes, Co, Ni et Mn ont des comportements similaires, au vu des analyses en roche totale.

Les données sur les minéraux fraisés montrent que le Co est lié effectivement aux pyroxènes plutôt qu'aux grenats. Dans ces derniers, l'andradite concentre mieux le Co.

Notons que l'abondance du Co dans les diopsidites est indépendante

Elément : ppm	Zn	Co
SCF 21	532	2,6
SCF 232	280	5,3
SCF 23-3c	425	8,6
CF 22'	1900	9,7

de celle du Zn, bien que à la plus forte teneur en Zn corresponde la plus forte teneur en Co. Ce dernier n'est donc pas incorporé aux sulfures en quantités importantes, bien qu'il en ait la faculté (Fleischer, 1955).

Dans les pyroxénites de la série GB', (fortement rétro-morphosées), le comportement du Co ne suit pas celui du manganèse. Deux explications peuvent être proposées pour expliquer l'enrichissement préférentiel en Mn des pyroxénites amphibolitisées :

- soit le manganèse initialement contenu dans les cpx est mieux reconcentré dans les actinotes secondaires que le Co.
- soit le rapport des deux éléments a changé dans le fluide.

La deuxième solution paraît plus satisfaisante quand on sait que de la johannsenite tardive apparaît dans les pyroxénites dérivant de marbre purement calcaire (voir § 1-2-3).

4. le chrome

Le chrome, à l'inverse des précédents éléments de transition est légèrement enrichi dans la zone à calcite et forstérite, même en tenant compte des phénomènes de concentration du stock initial dans l'olivine. En cela le chrome suit le comportement du fer, qui est apporté dans le skarn jusque dans la zone à calcite et forstérite.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, la situation du chrome dans l'analyse factorielle s'explique par le fait qu'il remplace sous forme de Cr^{3+} à l'aluminium et le fer trivalents préférentiellement à Fe^{2+} , Mg^{2+} dans les sites octaédriques des minéraux silicatés, et dans les oxydes de fer; il se trouve donc piégé dans les zones les plus internes du skarn, caractérisées par l'alumine et le fer trivalent relatifs aux grenats.

Les analyses à la microsonde électronique permettent parfois de doser le chrome dans des grenats : (0.01% de Cr_2O_3 dans des grossulaires, par exemple), tandis que cet élément n'apparaît pas dans les analyses de pyroxènes (B. Guy, 1979).

Les analyses du chrome par activation neutronique dans les minéraux fraisés montrent que cet élément est effectivement plus abondant dans les grenats que dans la salite*.

Les andradites paraissent plus riches que les grossulaires qui leur sont associés.

Notons cependant que les mesures sur le chrome par activation neutronique sont sujettes à caution dans les échantillons riches en fer (voir annexe I).

2.2.3.4. tantale, thorium, scandium

Ces trois éléments paraissent liés aux zones internes dans l'analyse en composantes principales. Toutefois il est difficile de les étudier en raison des très faibles teneurs auxquelles ils apparaissent dans les skarns.

Seuls deux échantillons présentent des teneurs "importantes" en ces trois éléments; il s'agit des grenato-pyroxénites CF 19A₁ et CF 20, prélevées en

*Remarque : 100ppm Cr correspondent à environ 0.01% de Cr_2O_3 .

bordure du "filon" de grenatite sécant sur la zonation du skarn, au niveau de la coupe du Chemin de Fer. Ces deux échantillons seront discutés dans le paragraphe consacré au dit "filon".

La position de Ta, Th et Sc dans l'analyse est sans doute en rapport avec les teneurs dans ces deux échantillons, par ailleurs classés normalement dans le schéma de la colonne métasomatique.

Quelques observations restent à faire quant à leur abondance dans le skarn, par opposition aux marbres.

1. le tantale

Dans les zones externes du skarn, les teneurs en Ta, ne dépassent pas la limite de détection, pourtant fort basse (0.05ppm). Le Ta apparaît dans des roches à grenats et dans un grenat fraisé (grenat brun TP4); là, sa teneur n'excède pas 0.6ppm.

La distribution du Ta est trop irrégulière pour mettre en évidence une corrélation entre Ta et Fe_2O_3 (ou entre Ta et Al_2O_3) dans les grenatites. Les données bibliographiques (Handbook of Geochemistry) indiquent que le Ta peut se substituer au fer (et au titane, mais celui-ci n'apparaît pas dans les skarns) dans les minéraux silicatés et dans les oxydes des roches magmatiques.

2. le thorium

Les seules valeurs qui peuvent être retenues pour le thorium sont celles des échantillons de grenatites. Les teneurs en Th s'élèvent au maximum à 0.3ppm. Dans les pyroxénites et les zones plus externes, le Th mesuré ne dépasse pas la limite de détection qui est de 0.1ppm (pour une précision de 5%).

Le dosage du Th dans les minéraux fraisés illustre également la pauvreté du skarn en cet élément.

Il est probable que le thorium occupe le même type de situation que l'uranium dans les grenatites (voir discussion sur l'uranium, paragraphe 2-2-3-6) Les propriétés cristallographiques du Th sont en effet assez voisines de celles de l'uranium.

3. le scandium

Comme pour le tantale et le thorium, les teneurs en scandium ne dépassent la limite de détection (0.1 ppm) que dans les roches à grenats et dans les pyroxénites CF 22' et CF 22 D; la teneur maximum est 0.8ppm. Cependant il est impossible de mettre en évidence une corrélation entre le Sc et le fer, ou entre le Sc et l'alumine.

Les données bibliographiques indiquent que l'ion Sc^{3+} peut rentrer en substitution de Fe^{3+} , Al^{3+} et Cr^{3+} dans le réseau des pyroxènes, des grenats (jusqu'à 1000ppm de Sc dans les grenats magmatiques, Handbook of Geochemistry), et aussi des amphiboles (100ppm, op.cit.).

2.2.3.5. le tungstène (figure II-7)

La distribution du W dans le skarn est liée à la répartition de la scheelite. L'abondance de celle-ci peut être facilement appréciée dans les échantillons par fluorescence U.V.

La situation de la scheelite dans le skarn a été étudiée par Guitard et Laffitte (1959) et B. Guy (1979).

On distingue une scheelite primaire associée au grossulaire, et une scheelite associée à la paragenèse secondaire : quartz-sulfures-amphiboles-calcite (donc en situation plus externe).

La scheelite n'apparaît pas dans la zone externe des skarns dérivant de dolomie. On note cependant que les teneurs en W augmentent légèrement au front du skarn. Dans la zone à calcite et forstérite, l'abondance du W est fonction de la proportion de forstérite dans le mélange : le W est apporté avec le fer dans la fraction silicatée de la zone la plus externe du skarn.

Dans des échantillons provenant de zones plus internes (CF 19A₁, CF 20, CF 22, GD'7, GD'10B) où aucun grain de scheelite n'a été repéré à la lampe U.V. ni au microscope, le W sous forme W^{6+} , peut se substituer au fer dans les silicates, mais seulement en très petite quantité. Dans ces échantillons, les teneurs en W ne dépassent pas la dizaine de ppm : le tungstène peut également occuper une position interstitielle dans les minéraux majeurs, sous forme de microcristaux de scheelite ou d'ions complexes, (Handbook of Geochemistry).

La position du W dans l'analyse factorielle, situé à proximité du groupe des grenato-pyroxénites, s'explique par l'irrégularité de la répartition de la scheelite dans les pyroxénites, les grenato-pyroxénites et les grenatites : les teneurs en W sont en général plus élevées dans les grenatites (grains de scheelite petits mais uniformément répartis); mais les pyroxénites présentent parfois des teneurs de plusieurs centaines de ppm, (grains de scheelite parfois centimétriques, mais dispersés).

2.2.3.6. l'uranium (figure II-8)

L'uranium dans l'analyse factorielle est situé au-delà du groupe des grenatites.

L'uranium est enrichi dès la première zone du skarn par rapport aux marbres

où ses teneurs, quelle que soit la composition du marbre, ne dépassent pas 0.2ppm (voir chapitre I).

En comparant l'échantillon 1200B où domine la forstérite, à l'échantillon 1200C, on voit que les teneurs en U augmentent dans cette zone comme l'abondance du silicate.

On pourrait donc imaginer que le comportement de l'uranium dépende du fer. Mais des zones externes aux salites la teneur en U fluctue autour de 2ppm, alors que le fer s'élève de 0,5% à 12%. Dans ces zones le fer est sous forme divalente, et l'uranium est indépendant.

Dans les forstérites comme dans les pyroxènes, U ne semble pouvoir s'incorporer aux réseaux cristallins. Dans les zones constituées par ces minéraux, il peut être concentré dans les défauts des réseaux cristallins, ou être adsorbé à la surface des grains, (Handbook of Geochemistry, Steinberg et al. 1979).

L'uranium est parfaitement corrélé au fer, mais uniquement quand celui-ci se trouve sous forme trivalente, c'est-à-dire dans les roches à grenats. La comparaison des diagrammes U/Fe_2O_3 et U/Al_2O_3 montre que U est lié aux grenats de composition andradique. Les teneurs en U augmentent comme l'alumine dans les pyroxénites à grenats et les grenato-pyroxénites; dans ces roches le grenat est alumineux, par opposition au grenat plus précoce, andradique à plus de 90%. Cependant la part d'andradite dans le grossulaire est loin d'être négligeable, entre 25 et 65%. Dans les roches mixtes, l'évolution des teneurs en U est bien significative de l'augmentation des teneurs en fer trivalent dans les grenats : dans ces roches la droite de régression U/Fe_2O_3 est moyennement pentée. Par contre, dès que les teneurs en alumine cessent d'augmenter dans les grenatites, la droite de régression U/Fe_2O_3 se redresse : l'uranium est plus abondant dans les grenatites les plus riches en andradite.

L'uranium se substitue plus facilement au fer trivalent qu'à l'aluminium,

	Al^{3+}	Fe^{3+}	U^{4+}
$\frac{R_i}{A}$	0.51	0.64	1.05

même quand ces deux éléments occupent des sites identiques.

Dans des grenats d'origine magmatique, U a été dosé à des teneurs variant de 5 à 30ppm; de même, dans les minéraux opaques (magnétite), U varie de 1 à 30ppm (Handbook et Geochemistry). L'uranium peut donc être incorporé à l'andradite, et secondairement à la magnétite (qui se développe aux dépens du grenat ferrifère), ces deux minéraux étant typiquement riches en Fe^{3+} .

Enfin notons que l'uranium peut être concentré à la surface des grains, en situation d'adsorption : ainsi s'expliquerait l'irrégularité de sa répartition; en effet cet élément se caractérise par sa grande mobilité (ion uranyl) au cours des phénomènes d'altération.

2.2.3.6. le césium

Le césium est, avec l'uranium, l'élément le plus proche du pôle source dans l'analyse factorielle. Marbres et zones externes présentent des teneurs similaires, très basses.

L'ion Cs^+ a un rayon ionique de $1,63 \text{ \AA}$. Le seul élément auquel il peut se substituer dans les minéraux est le potassium ($R_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$).

Les échantillons où apparaissent les plus fortes teneurs en Cs sont effectivement ceux où K_2O a pu être dosé. Parmi ceux-ci figurent les échantillons de la série GB' et GD', dans lesquels les pyroxènes sont très altérés : la teneur en K_2O de l'actinote dosée à la microsonde s'élève presque à 0.1% (B.Guy, 1979). D'autre part du phlogopite se rencontre également dans les échantillons rétro-morphosés.

Notons enfin qu'en l'absence de ces minéraux, le césium peut se trouver adsorbé à la surface des minéraux majeurs du skarn (Steinberg et al., 1979).

2.2.4. Conclusions

En accord avec le modèle de formation du skarn par métasonatose de percolation, le fluide s'appauvrit en les éléments qu'il apporte en traversant les zones successives du skarn.

Les zones internes, et plus particulièrement les grenatites, jouent le rôle de filtre vis à vis du reste du skarn en ce qui concerne :

- les éléments rentrant dans les minéraux du skarn (les éléments de transition, Th, U, Ta, Sc),
- les éléments non incorporés aux minéraux comme Th U encore, et Cs.

Ainsi, la zone la plus externe du skarn, malgré la présence du silicate magnésien susceptible de concentrer les éléments de transition, est très pauvre en Ni, Co par exemple par rapport aux zones internes, alors qu'un enrichissement léger en fer (par rapport aux marbres) marque le passage du fluide dans la zone à calcite et forstérite.

L'uranium permet de suivre le passage du fluide jusqu'au front du skarn, comme le tungstène et Cr.

Cependant la distribution des éléments-traces est compliquée par les propriétés cristallogéniques des minéraux :

- les éléments de transition divalents (Ni, Co, Zn) semblent mieux rentrer dans les pyroxènes que dans les grenats, et dans les andradites que dans les grossulaires.
- le césium peut précipiter dans les zones externes en entrant dans le phlogopite (et l'amphibole) tandis que la structure des minéraux constituant les zones internes ne leur permet pas d'incorporer cet élément qui doit se trouver en situation d'adsorption.

Les phases successives de développement du skarn peuvent entraîner :

- une redistribution des éléments piégés dans le skarn en situation d'adsorption au cours de l'évolution du skarn.
- la précipitation massive d'espèces minérales instables à plus haute température (cas du Zn dans les sulfures).

2.2.5. les terres rares (cf. annexe II).

Les Terres Rares sont excentrées par rapport aux directions d'évolution du skarn dans l'analyse factorielle (figure II -4). Elles sont disposées dans l'ordre des numéros atomiques croissants, à l'exception de l'euporium, visiblement déporté vers les zones les plus internes du skarn.

2.2.5.1. diagrammes binaires (comptages en routine).

La répartition du lanthane dans l'ensemble des échantillons et l'imprécision sur les dosages de T.R. en routine expliquent la situation des T.R. dans l'analyse factorielle.

Comme pour les autres éléments-traces, nous avons comparé les teneurs en La et en Eu aux teneurs en fer des échantillons de quelques marbres et des skarns (fig.II-10 et 11). Les roches transformées sont enrichies en T.R. par rapport aux marbres initiaux.

Mais les teneurs en La sont basses : elles ne dépassent pas 3ppm; les teneurs, les plus élevées sont celles des zones externes et des zones les plus internes du skarn. Ces dernières sont généralement plus riches que la zone à Cc + Fo.

Les teneurs dans le skarn sont du même ordre de grandeur que celles des marbres modifiés du point de vue isotopique (cf. chap.I, les échantillons CF 25, 26 et 27).

Les pyroxénites sont extrêmement pauvres en La : la limite de détection calculée à 1,5ppm (précision de $2\sigma = 10\%$ en comptage de routine) n'est jamais atteinte et les valeurs reportées dans les diagrammes sont données à titre indicatif.

L'examen comparé des fluctuations du La et de Eu en fonction de Fe_2O_3 et de Al_2O_3 (fig.II-12 et II-13) montre que dans les zones internes l'enrichissement en La est situé au front $Fe_2O_3 > 20\%$, c'est-à-dire dans les grenatites massives où subsiste l'andradite; par contre, les teneurs en Eu augmentent dès les pyroxénites à grenats, au passage du front $Fe_2O_3 > 12\%$; cette teneur en fer correspond à l'apparition du grossulaire dans les pyroxénites, c'est-à-dire au front de l'alumine et du fer trivalent.



L'enrichissement très marqué de l'euporium dans les zones les plus internes de la colonne métasomatique explique la situation de cet élément dans la représentation de l'analyse factorielle.

On note la position de GB'4 et GB'5 (pyroxénites amphibolisées de la galerie 2033) dans les diagrammes $\text{La/Fe}_2\text{O}_3$ et $\text{La/Al}_2\text{O}_3$. Ces deux échantillons paraissent particulièrement riches en TR1 par rapport aux autres salitites. L'euporium, par contre, n'est pas enrichi.

2.2.5.2. spectres des terres rares

Les spectres de Terres Rares confirment et complètent les observations précédentes.

Les analyses de TR ont été effectuées après des séparations chimiques qui permettent d'éliminer les éléments gênant le dosage des TR; ainsi on a pu doser le Sm et deux TRL (Yb et Lu); d'autre part la précision sur les mesures du La, Ce, Eu, Tb est augmentée.

Les résultats d'analyses sont donnés dans le tableau II ,où figurent également les valeurs de normalisation.

1. Les spectres normés aux chondrites (figures II-14)

Trois aspects sont à examiner et commenter :

- la richesse des différentes zones et des minéraux qui en ont été extraits
- le fractionnement des TR
- la présence d'anomalies en Eu et en Ce.

Le spectre des échantillons représentant la zone externe des skarns dérivant de dolomies* est comparé dans la fig.II-14, au spectre d'une dolomie non modifiée (SCF 32), et d'une dolomie et d'un calcaire modifiés prélevés en bordure de skarn (1200a et CF 26, cf.chap. I).

La première zone du skarn paraît effectivement enrichie en TR par rapport à la dolomie non modifiée 1200a; mais le passage de la dolomie prélevée en bordure du skarn externe du skarn n'est pas marqué par un enrichissement global en TR. Le fractionnement des TR est régulier, une anomalie en Eu apparaît.

* Les marbres purement calcaires se transforment directement en salitites.

Dans la zone à "calcite et forstérite", le partage des TR entre silicate et calcite se fait en faveur de la fraction calcique du mélange, comme le montre l'évolution des teneurs en TR quand le fer augmente dans les échantillons CF 2, 1200 B et 1200 C. Notons que en milieu magmatique; les coefficients de partage olivine/liquide des TR. sont toujours extrêmement faibles (Schnetzler et Philippot) 1970; Irving 1978, Villemant et al., 1978).

On a vu dans le chapitre I que des calcites prélevées dans le skarn ont des teneurs en TR. élevées; mais ici, en roche totale, la présence du silicate magnésien associé à la calcite a pour effet de "diluer" les teneurs en TR. de la calcite de la zone externe du skarn.

Les spectres des zones intermédiaires à pyroxènes-diopside et salite sont dans l'ensemble très bas. Ici encore, malgré la séparation chimique des éléments gênant le dosage des TR., les teneurs en TR. des pyroxénites sont sujettes à caution car parfois inférieures aux limites de détection.

Les pyroxénites sont appauvries en TR par rapport à la zone externe du skarn. Les spectres de pyroxénite se rapprochent de celui de la dolomie intacte SCF 32.

Le fractionnement des TR. est moins régulier que dans la zone externe et les marbres modifiés : les TR1 peuvent être fractionnées (SCF 233 b et c) ou non (R 19 a). De même l'euporium peut présenter une anomalie positive (R 19 a) ou négative (SCF 232, SCF 233 b et c).

Bien que calciques, les pyroxènes n'admettent pas facilement les TR dans leur réseau. Les coefficients de partage cpx/liquide pour les TR relevés dans la littérature par Irving (1978), ou calculés par Villemant et al. (1978) sont toujours inférieurs à 1.

La diopsidite 1200 d a un spectre particulièrement élevé : la présence de calcite associée au pyroxène dans cet échantillon (cf. CaO et la perte au feu) permet d'expliquer ces teneurs élevées en TR.

Les spectres de TR remontent dès qu'apparaissent les grenats dans les zones internes : ainsi la pyroxénite SCF 233a a été prélevée vers le pôle source à quelques cm, des pyroxénites SCF 233b et c; son spectre est nettement plus élevé et sa teneur en alumine, supérieure à celle de ces 2 échantillons, marque la présence de grossulaire dans SCF 233a.

En admettant que pyroxène et grenat dans les termes mixtes sont à l'équilibre entre eux et avec un même fluide un exemple, de partage des TR entre les deux phases minérales dans une pyroxénite à grenats (R 19) est illustré par les spectres des échantillons R 19 b (grenat) et R 19 a (pyroxènes).

Comme nous l'avons vu plus haut les teneurs globales sont légèrement plus élevées dans les termes à grenats que dans la zone externe et les marbres modifiés en bordure du skarn.

La richesse en TR semble indépendante des proportions d'andradite et de grossulaire dans les échantillons de grenats.

L'anomalie positive en europium est souvent très marquée.

Une anomalie en Ce apparaît de façon non systématique.

Dans les grenatites le fractionnement TR₁/TR_L d'une part paraît fort brutal, et d'autre part le fractionnement des TR₁ est moins important que dans les zones plus externes et les marbres modifiés, et à fortiori dans les marbres initiaux.

Ces 2 caractères sont d'ailleurs liés en ce sens qu'un appauvrissement relatif en La par rapport au Sm fait paraître le fragment TR₁ du spectre plus plat. Ceci ressort bien dans les échantillons FJ1 et FJ2 où aucune anomalie en Ce n'apparaît.

On note que dans le grenat R 19 b la pente du fragment de spectre La-Sm est même inversée par rapport aux échantillons de la zone à calcite et forstérite.

Les données fournies par (Schnetzler et Philippotts 1970), Irving (1978) sur les grenats magmatiques indiquent que le coefficient de partage Gr/liquide TR, varie très fortement dans la série des TR : il augmente d'un facteur 100 des TR₁ aux TR_L.

En admettant que le partage des TR entre grenat et fluide suive les mêmes lois que dans les milieux magmatiques on peut imaginer que la diminution du rapport La/Sm dans les roches à grenats est liée aux propriétés cristallo-chimiques de ces derniers, qui tendent à mieux piéger les TR quand leur numéro atomique croît.

2. La normalisation par rapport au marbre dont dérivent les skarns met bien en évidence les variations de fractionnement des TR au cours des transformations métasomatiques.

Comme nous l'avons fait pour les marbres en bordure de skarn, modifiés du point de vue isotopique (voir chap.I), nous avons normalisé les teneurs en TR des échantillons de skarns par rapport à la dolomie SCF 32 (non modifiée), sans tenir compte de la nature dolomitique ou non du marbre dont ils sont issus.

Ce que nous avons décrits plus haut apparaît nettement avec ce mode de normalisation (figures II-15).

- les skarns sont enrichis par rapport à la dolomie initiale
- l'enrichissement apparaît dans les zones internes à grenats : les pyroxénites s.s. ne sont pas enrichies en TR.

Les spectres normalisés par rapport à SCF 32 ont un aspect "bombé" : l'enrichissement en TR1 (La et Ce) et en TRL (Yb au moins) est relativement plus faible que l'apport de Terres intermédiaires. Parmi celles-ci l'Eu est anormalement enrichi. Une anomalie positive en Ce apparaît sporadiquement.

La comparaison des figures 15-3 (roches à grenats) et 15-1 (zones externes) illustre bien la diminution du rapport La/Sm quand on passe de la zone externe aux zones les plus internes de la colonne métasomatique.

Remarquons que le fractionnement des TR1 par rapport aux TRL paraît moins important dans l'andradite FJ 1 que dans le grenat rouge FJ 2 (chevauchement des courbes) qui lui succède dans le temps : FJ 1 et FJ 2 sont associés dans une même grenatite massive.

2.2.5.3. remarques sur la situation des TR dans les skarns (dérivant de marbres) :

Dans tout ce qui précède, nous admettons que les TR sont piégées dans les minéraux majeurs et primaires du skarn.

Toutefois, nous l'avons déjà remarqué dans ce texte, les échantillons de roche totale ne représentent pas exactement la zonation primaire en raison de l'évolution polyphasée du skarn. D'un autre côté, dans le cas des minéraux fraisés, les phases minérales incluses dans la phase majeure ne sont pas séparées.

1. Dans les zones internes, les minéraux associés aux grenats sont le Cpx (et amphibole), la calcite, le quartz et la scheelite. La présence des pyroxènes résiduels dans les poudres de grenats ne peut pas provoquer d'erreurs sur le contenu en TR des grenats, connaissant la pauvreté en TR des pyroxènes. (Ils pourraient provoquer tout au plus une "dilution" des teneurs, s'ils étaient abondants).

Le contenu en TR du quartz est négligeable. La calcite est très peu abondante dans nos échantillons de grenatite. (cf. la perte au feu). Seule la scheelite reste susceptible de fausser le schéma de répartition des TR dans les zones les plus internes. Les travaux de Kim et Stärk (1971) et plus récemment de Cottrant (1981) montrent que la scheelite a la faculté de concentrer les TR. jusqu'à plusieurs centaines de ppm de La. Cependant quelques observations permettent de conclure que dans les zones internes les TR se trouvent effectivement piégées dans le réseau des grenats:

- d'une part les corrélations La/Fe_2O_3 et Eu/Al_2O_3 montrent bien que l'enrichissement en TR est lié à la présence des grenats.
- d'autre part les pyroxénites minéralisées (comparer par exemple les échantillons GB'3, GB'4, GB'5) ne sont pas enrichies en TR; de même dans les grenats, il n'y a pas de relation systématique entre La et W : au contraire, dans la grenatite GD'10A (grossulaire dominant), où $W = 1740$ ppm., le La est inférieur au La de la grenatite CF 15 A (andradite dominante), où $W = 9$ ppm.
- enfin l'analyse d'une scheelite prélevée dans l'exoskarn (se reporter au paragraphe III) montre que la scheelite n'est pas particulièrement riche en lanthanides ($La = 3$ ppm).

2. Dans les pyroxénites fortement amphibolitisées GB'4 et GB'5, les fortes teneurs en La ne sont pas liées à la scheelite, ni au grenat, cf. Al_2O_3 et W ci-contre.

	GB'4	GB'5
Al_2O_3	0.00	0.00
La	1.60	1.35
W	1700	50

Seules les TR1 sont enrichies dans ces échantillons, et il n'y a pas d'enrichissement particulier en Eu. Ce phénomène n'est pas lié à la phase tardive de formation du skarn, puisque d'autres échantillons provenant de la galerie 2033, dans lesquels la perte au feu (CO_2 , en l'occurrence) est aussi importante que dans GB'4 et GB'5, ne présentent pas cet enrichissement : les TR ne sont donc pas concentrées dans la calcite d'origine secondaire, ni dans les amphiboles.

2.2.5.4. interprétation des analyses de TR et conclusions

4.1-le fluide apporte des TR dans le skarn, comme le prouvent les 3 points suivants :

- les skarns sont enrichis en TR par rapport aux marbres non modifiés.
- l'enrichissement est plus important à proximité de la source (roches à grenat).
- le fractionnement des TR. est modifié dans le skarn par rapport aux marbres initiaux.

4.2. en première analyse, on peut admettre que la répartition des TR dans la colonne métasomatique dépend de l'interaction de plusieurs phénomènes.

1. Les facteurs cristallochimiques expliquent le fractionnement des TR1 dans les grenats et la pauvreté des pyroxénites, qui ne peuvent concentrer les TR; ces éléments restent donc dans le fluide dans la zone externe.

2. La composition des fluides en équilibre avec chaque zone : les grenats dans les zones internes piègent les TR à la source des solutions skarnifiantes, qui se trouvent donc globalement appauvries en TR quand elles arrivent dans les zones suivantes.

Dans la zone externe, le rapport La/Sm augmente par rapport aux grenatites, puisque les grenats n'ont que peu piégé les TR1 qui se trouvent donc relativement enrichies dans le fluide.

4.3. en discutant le contenu en TR des skarns, on peut tenter de définir quelques aspects de la distribution des TR dans les fluides percolateurs

1. les échantillons du skarn grenatites et calcites sont pauvres en TR., en teneurs absolues. La scheelite fraisée dans l'exoskarn est également pauvre en TR, bien que ce minéral ait la faculté de concentrer les TR en très forte quantité; il semble donc que le premier caractère du fluide skarnifiant est sa pauvreté en TR.

2. les spectres nommés à SCF 32 illustrent parfaitement le comportement particulier de l'euprimum mis en évidence dans l'analyse factorielle : l'anomalie en europium s'inverse au cours de la transformation des marbres; négative ou inexistante dans les marbres (voir chap.I), elle est effacée systématiquement dès la première zone du skarn où elle semble franchement positive; elle devient extrêmement importante dans les roches à grenats, d'où la corrélation positive Al_2O_3 -Eu.

L'héritage de l'anomalie à partir du marbre est à écarter puisque celui-ci présente une anomalie négative quand il n'est pas modifié (cf. échantillons SCF 32 et 33).

En conséquence 2 hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la présence de l'anomalie en europium dans le skarn :

- des conditions de formation du skarn fortement réductrices, entraînant la réduction de Eu^{3+} en Eu^{2+} , et ce, surtout dans les zones internes où l'amplitude de l'anomalie positive est maximum. Or B. Guy (1979) a montré que la fugacité

de l'oxygène dans le système est maximum dans les zones internes.

- reste l'hypothèse de l'héritage de l'anomalie positive en europium à partir du fluide, dans lequel l'Eu se trouverait sous forme trivalente, (hormis dans les zones où se forment les pyroxènes.

Une légère anomalie négative apparaît dans les pyroxénites pures SCF 233 b et c ($Al_2O_3 < .2\%$). L'interprétation de cette observation est délicate. A notre sens, elle peut dépendre des conditions physiques locales; dans les zones où cristallisent les pyroxènes, l'Eu doit pouvoir partiellement se trouver sous forme divalente; sur rayon ionique diffère alors suffisamment de celui des autres TR et du Ca pour empêcher les cpx de le piéger comme les autres TR, et ce malgré la richesse relative du fluide.

Le pyroxène R 19 a présente quant à lui une anomalie positive en Europium comme dans tout le reste du skarn.

Contrairement aux autres TR., le fluide se trouve donc très riche en europium par rapport aux marbres initiaux. En percolant à travers la colonne métasomatique, le fluide "dépose" l'europium dans les zones internes, puis dans les zones externes, mais en moindre quantité, (cf. Eu/Fe_2O_3 et Eu/Al_2O_3). Mais le contraste entre le contenu en europium du fluide et celui du marbre doit être encore suffisamment important pour inverser l'anomalie originellement souvent négative dans l'encaissant.

Par son comportement, l'europium se rapproche de l'uranium (et de la silice), en ce sens qu'il marque le passage du fluide jusqu'à la limite la plus externe de la colonne métasomatique.

3. Une anomalie en Ce apparaît de façon non systématique, et dans les grenatites surtout. En l'absence de mesure sur le praséodyme, son importance est difficile à concevoir.

Elle ne peut être mise au compte d'un sur-dosage du césium puisque le fer a été séparé avant les comptages (cf. annexe I), et que l'anomalie apparaît indépendamment de la teneur en fer des échantillons : ainsi elle est absente de l'andradite FJ 1, par exemple.

Comme pour l'europium, la présence de l'anomalie en Ce devrait s'expliquer soit par un héritage depuis l'encaissant ou le fluide, soit par les conditions physico-chimiques de transformation des roches.

Deux observations interdisent d'imputer l'anomalie en Ce à un phénomène d'héritage :

- l'anomalie apparaît de façon non systématique et plus particulièrement dans les zones à grenats; il ne peut donc s'agir d'un caractère hérité du fluide.
- les marbres ne présentent pas d'anomalie en Ce : elle ne peut donc pas également être héritée du support des marbres.

D'un autre côté, on sait que la fO_2 du système fluide-encaissant est élevée dans les zones internes; cependant les valeurs estimées à la source (10^{-15} à 10^{-20}) par B. Guy (1979) ne suffisent pas pour induire l'oxydation du Ce. En effet l'état tétravalent du Ce (voir annexe II) est typique de milieux supergènes alcalins.

Nous ne pouvons donc pas dans l'état actuel de nos connaissances interpréter l'existence de cette anomalie en cérium.

4. A priori, la pauvreté relative en TRL des grenats permet de supposer que le fluide en équilibre avec les grenats était très appauvri en TRL par rapport aux TR1, sinon les grenats auraient eu la possibilité de piéger les TRL en forte quantité, en raison des variations énormes des coefficients de partage des TR dans les minéraux.

Les zones plus externes (au moins certaines pyroxénites et la zone à calcite et forstérite) présentent également un appauvrissement en TRL.

Mais le fractionnement des TR observée dans les différentes zones analysées pourrait également s'expliquer par une différence de stabilité des complexes de TR dans les fluides, au lieu (ou en plus d'un fractionnement préexistant dans le fluide).

En effet, de nombreux auteurs (Kosterin, 1959; Mineyev, 1963; Kraynov, 1971; Flynn et Burnham, 1978) ont montré que les TR sont transportées dans les fluides acides sous forme de complexes de type fluorures, chlorures, et que la stabilité de ces complexes varie du La au Lu selon la richesse des solutions en anions complexants.

Compte tenu des propriétés cristallographiques des grenats, qui les conduisent à ne pas concentrer les TR1, on ne peut discuter de l'aspect bombé des spectres normés à la dolomie SCF 32, présenté par les zones à calcite (et forstérite) et les marbres dolomitiques modifiés (voir chapitre I). Rappelons que les marbres purement calcaires modifiés (calcaires "hydrothermaux") ne présentent pas ce caractère, ainsi que les pyroxénites.

S'agit-il donc d'un caractère hérité du fluide (apport préférentiel de Terres Rares intermédiaires) ou d'un caractère inhérent à la cristallogénèse des TR. dans les carbonates?

D'autre part, quand la scheelite a précipité, le comportement des TR. s'est inversé par rapport aux grenatites ($TRL > TR1$)*.

Compte tenu des coefficients de partage scheelite-fluide donnés par Cottrant (1981), le fluide en équilibre avec la scheelite serait au contraire appauvri en TR1 par rapport aux TRL.

Pour expliquer ces différences, trop importantes pour être dûes uniquement aux variations de la composition des fluides en équilibre avec chaque zone du skarn, il faudrait imaginer que les TRL ne sont pas appauvries ou enrichies dans le fluide, mais que seules des variations de stabilité des complexes de TR au cours du développement du skarn sont intervenues.

De telles variations pourraient aussi expliquer : l'évolution du fractionnement des TR. entre andradite et grossulaire, entre pyroxène et grossulaire, entre zone externe et pyroxénite que nous avons notée en examinant les spectres.

A propos de l'évolution du fractionnement entre grenat jaune et grenat rouge, et grenats et cpx, il convient de rappeler l'intervention éventuelle d'un autre paramètre : nous ne connaissons les coefficients de partage de TR que par les données bibliographiques qui traitent de milieu magmatique. Rien n'interdit de supposer que la répartition des TR. entre fluide et minéraux de skarns obéisse à des lois différentes de celles qui régissent le partage minéral/liquide magmatique. Notons à ce propos que les grenats de skarn sont de nature très différente des grenats magmatiques; or il n'est pas impossible que la composition des grenats joue un rôle dans le piégeage des TR.

5. Enfin un autre paramètre a pu intervenir sur la répartition des TR. dans le skarn; il renvoie aux mécanismes mêmes de développement du skarn.

Nous tentons ci-dessus d'expliquer l'évolution du fractionnement des TR à travers la colonne métasomatique dans le cadre de l'hypothèse simple où toutes les zones que nous analysons se développent de façon quasi-synchrone

* Remarque : il s'agit là d'une scheelite molybdique "précoce"; nous n'avons pas analysé la scheelite plus tardive, non molybdique, dans le contexte de l'exoskarn.

sous l'effet de la percolation d'un fluide de composition constante à la source, mais qui évolue dans l'espace à travers le skarn par précipitation fractionnée d'une partie des TR.

A l'inverse, on peut imaginer un modèle où la croissance de la scheelite et des grenats correspondrait à des étapes différentes de développement du skarn, en rapport avec l'évolution de la composition des fluides skarnifiants (et non pas l'évolution des conditions de développement du skarn).

L'inversion du fractionnement des TR entre scheelite et grenats refléterait alors les variations dans le temps de la composition des fluides à la source.

Le contenu initial des minéraux précoces pourrait être remanié par les fluides successifs, les ré-équilibrages intervenant par diffusion dans les réseaux cristallins.

Mais, dans cette hypothèse, deux caractères du fluide restent conservés : l'anomalie positive en europium, et la pauvreté globale en TR du fluide.

3. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DES SKARNS À WOLLASTONITE DE COSTABONNE

3.1. Introduction

Nous présentons ici les résultats d'observations et d'analyses préliminaires, effectuées sur un skarn dérivant de marbre purement calcaire, caractérisé par la présence de wollastonite. Nos observations portent essentiellement sur le skarn à wollastonite qui affleure dans la coupe du "Chemin de Fer".

Les skarns à wollastonite sont encore mal connus, à Costabonne. A notre connaissance, seule une étude microthermométrique sur les inclusions fluides dans les grenats de skarn à wollastonite a été publiée à ce jour (Le Loc'h, 1982).

Une interprétation pétrologique de nos résultats serait prématurée au stade de cette étude. Les conditions de formation du skarn à wollastonite seront étudiées ultérieurement, en association avec M. Dubru (Université Catholique de Louvain la Neuve). Les indications interprétatives données ici ne le sont que dans le but d'aider à la compréhension de la description du skarn à wollastonite.

3.2. Présentation et description des skarns à wollastonite de Costabonne

3.2.1. situation et description

Le skarn à wollastonite apparaît dans la partie Sud de la coupe du "Chemin de Fer", altitude 2175m (fig.2).

Sur le pic de Costabonne, d'autres occurrences de skarns à wollastonite sont connues, aux abords du refuge de Fra Joan (altitude 2100m environ, voir carte du gisement figure 2).

Au "Chemin de Fer", le skarn à wollastonite se présente comme un petit affleurement de dimension métrique, encaissé dans un marbre purement calcaire, et, probablement en contact avec de la diopsidite d'origine métasomatique (voir coupe figure I-2-).

Là, le skarn à wollastonite consiste simplement en une masse de wollastonite sans géométrie particulière; la wollastonite blanche à beige-nacré est disposée en boules fibro-radiées, de diamètre décimétrique. Dans la wollastonite massive apparaissent des grains isolés de minéraux disposés de manière quelconque.

Il s'agit de pyroxène vert-clair (non amphibolisé), de grenat (grenat jaune et grenat brun à brun-clair; grenats jaune et brun peuvent être associés), et d'idocrase vert très sombre. La galène est présente en grains centimétriques à la base de l'affleurement.

Les grains d'idocrase et de grenats sont également de dimension centimétrique, tandis que les pyroxènes sont beaucoup plus petits.

Les minéraux ont été identifiés en lame mince et par des diagrammes de poudres aux rayons X.

Les relations entre les divers minéraux rencontrés dans le skarn ont été observées sur l'affleurement, sur les échantillons et en lame mince.

La wollastonite se développe aux dépens de la calcite.

Du diopside a été vu dans la wollastonite, mais il existe des grains de diopside non altérés au contact avec la wollastonite; la croissance de ces 2 minéraux peut être supposée synchrone.

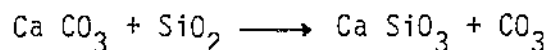
Le grenat se développe aux dépens des pyroxènes et de la wollastonite.

L'idocrase présente les mêmes relations texturales que le grenat; des reliques de fibres de wollastonite et de grains de diopside se trouvent dans l'idocrase.

Les relations entre grenats et idocrase n'ont pas pu être observées.

3.2.2. origine du skarn à wollastonite (de la coupe du "Chemin de Fer")

La croissance de Wo aux dépens de marbre a lieu par la réaction ;



La silice qui intervient dans cette réaction peut avoir plusieurs origines :

1. Le métamorphisme thermique de marbre impur peut entraîner l'apparition de Wo en provoquant la réaction entre silice et carbonate de chaux (Deer et al.1978). L'analyse du marbre encaissant la wollastonite montre que celui-ci est très pur (voir l'analyse de l'échantillon C5 donnée dans le chapitre I). Etant donné son aspect très localisé, la Wo a pu dériver d'un niveau gréseux dans le marbre calcaire. Mais le contact dans l'ensemble très irrégulier entre Wo et marbre interdit de retenir cette hypothèse.

2. la silice nécessaire à la croissance de la Wo est donc fort probablement d'origine extérieure au marbre. La métasomatose de diffusion a été retenue par Le Duigou (1981) et P. Toulhoat (1982) pour expliquer l'occurrence de skarns à Wo au Pic de la Sargette (Pyrénées Atlantiques). Néanmoins, compte tenu de la nature carbonatée des formations encaissant le skarn, il est impossible d'invoquer une contamination du marbre par diffusion de silice à partir d'une roche silicatée.

3. Il reste donc possible d'interpréter la formation de Wo comme résultant de l'interaction chimique d'un fluide percolant les marbres essentiellement, riche en silice, et d'un calcaire très pur.

La proximité de diopsidite métasomatique et de dolomie veinée abonde dans ce sens : les fluides responsables de la formation de Wo ont pu emprunter les mêmes voies d'accès que ceux qui ont transformé la dolomie avoisinant le marbre purement calcaire.

La wollastonite observée au "Chemin de Fer" peut être assimilée à un skarn. Notons que la présence de Wo dans les gisements de type skarn est courante (Burt, 1977, Kwack, 1981).

Pareillement deux hypothèses sont possibles pour expliquer la présence des grains de pyroxènes, grenats (et idocrase) dispersés dans la masse de wollastonite.

Ces minéraux peuvent résulter de la reconcentration d'impuretés initialement disséminées dans le calcaire. Mais pour les raisons déjà invoquées plus haut, il semble plus probable que les constituants des pyroxènes et grenats ont été apportés par un fluide.

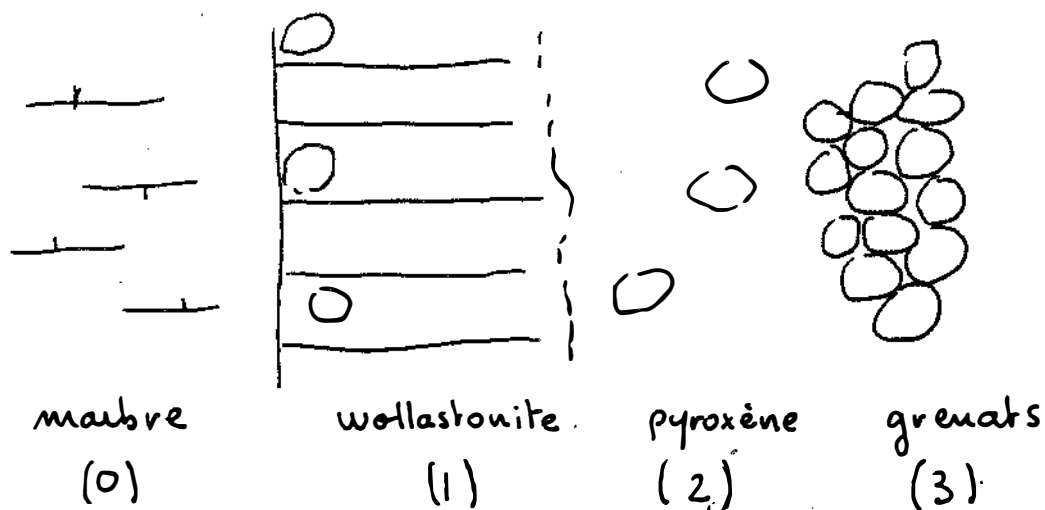
L'hypothèse d'une origine métasomatique des pyroxènes, grenats et idocrase est étayée par l'observation d'un skarn à wollastonite zoné, qui rappelle par de nombreux caractères les skarns décrits par B. Guy (1979) à Costabonne.

3.2.3. zonation dans les skarns à wollastonite de Fra Joan

La zonation d'un skarn à Wo a été observée sur le terrain, à Fra Joan, par G. VAN MARCKE DE LUMMEN et M. DUBRU (com.pers.), et par Le Loc'h (1982).

A partir d'un calcaire (0) se trouvent une zone constituée de Wo (1) : les fibres de Wo sont perpendiculaires aux fronts de la zone; suit une zone à clinopyroxènes (2) puis une grenatite (3) comme dans les skarns dérivant de dolomie, les grenats poussent en grains isolés pluricentimétriques dans la pyroxénite;

il n'est pas rare de trouver du grenat au contact entre skarn et marbre, dans la zone à wollastonite.



Les grenats sont zonés; du grenat jaune englobe du grenat brun.

Du quartz tardif (en veine ou en plages) envahit la grenatite, et altère les zones centrales des grenats. L'idocrase n'a pas été observé.

Le Loc'h (1982) a observé de l'épidote dans la zone à grenats, et de la pyrite disséminée dans toute la colonne métasomatique d'un skarn à wollastonite développé au contact entre un marbre et un gneiss.

Le skarn à Wo peut se développer sur une dolomie : une zone à calcite borde alors la colonne métasomatique.

Aucun des skarns à wollastonite observée à Costabonne jusqu'à présent n'est minéralisé en scheelite.

On retrouve donc des grains isolés de grenats dans la zone à Wo, soit dans une situation analogue à celle observée au "Chemin de Fer"

3.2.4. remarques concernant les conditions de formation des skarns à wollastonite.

Les skarns dérivant de calcaires sont courants à Costabonne (voir B.Guy, 1979 et cette thèse) : la zonation observée est la suivante : calcaire \rightarrow salite-pyroxénite à grenat, grenato-pyroxénite - grenatite. On note l'absence de zones externes : le front du skarn est celui de la silice et du fer, et non pas le front de la silice uniquement.

L'apparition de wollastonite et de diopside dans les skarns à wollastonite du "Chemin de Fer" et de Fra Joan correspond à des conditions physico-chimiques particulières de formation du skarn. Les paramètres dont dépend la stabilité des minéraux concernés (Cc, Wo et px) sont surtout la température et la X_{CO_2} du système fluide-encaissant, et également la composition du fluide - en particulier, l'activité de la silice dans le fluide par rapport à l'activité des autres constituants entrant dans la composition des minéraux des zones externes.

De même, le développement de skarn à Wo sur de la dolomie, tel qu'il a pu être observé à Fra Joan, implique des conditions de transformation de la dolomie par des fluides de composition particulière (silice, magnésium, calcium), ou/et dans des conditions (T, X_{CO_2}) particulières, qu'il conviendra de comparer aux conditions de formation de la colonne métasomatique plus "classique" : dolomie \rightarrow (Cc + Fo) - Di - salite - grenato pyroxénite - grenatite.

Donnons quelques indications sur la stabilité des minéraux rencontrés dans le skarn à wollastonite :

1. L'association de la Wo avec du cpx, du grenat et de l'idocrase est décrite au moins par Kwack (1981). Ce dernier mentionne également la présence de fluorine dans cette paragenèse : nous n'avons pas analysé le F dans l'idocrase et nous n'avons pas trouvé de fluorine dans la wollastonite du "Chemin de Fer",

2. Comme le montre Burt (1977) en étudiant la stabilité des minéraux de skarns, la présence de Wo est significative d'une faible X_{CO_2} dans le fluide ou d'une haute température dans le système fluide-encaissant où elle apparaît.

3. De même, Hochella et al. (1982) montrent que l'idocrase magnésien est stable dans des conditions de X_{H_2O} très élevées, ou à très haute température. Ces auteurs expliquent la présence d'idocrase Mg par la réaction:



Mais le quartz n'a pas été vu dans le skarn du "Chemin de Fer".

4. Les mesures de température pratiquées par Le Loc'h (1982) sur les inclusions fluides de grenats provenant de Fra Joan montrent qu'il existe plusieurs générations d'inclusions. Les mesures de température sur les grenats jaunes et les grenats bruns sont du même ordre de grandeur. Les températures de piégeage des fluides s'échelonnent entre 310°C et 655°C, à 1,5Kb. Il est encore impossible de dire si c'est la composition du fluide plutôt que les conditions physiques qui ont permis au skarn à Wo de se développer.

3.3. Minéralogie et géochimie du skarn à wollastonite du "Chemin de Fer"

Dans ce paragraphe les analyses des minéraux du skarn à wollastonite du Chemin de Fer sont commentées et comparées aux analyses des skarns dérivant de dolomie, ou de calcaire, que nous avons étudiés précédemment.

Les minéraux du skarn à wollastonite du "Chemin de Fer" ont été analysés à la microsonde électronique, au C.A.M.S.T.* à Louvain la Neuve (par M. Wauthier) (tableau II - 6).).

D'autre part les minéraux extraits à la fraise ont été analysés par activation neutronique (par moi-même, au L.P.S., Saclay). Le dosage du fer en activation neutronique permet de comparer les analyses des minéraux fraisés aux analyses ponctuelles effectuées à la microsonde (tableau II - 7).

3.3.1. la wollastonite

La wollastonite est très pure; elle contient moins de 0,3% de FeO et moins de 1% de MnO. Elle n'est pas zonée, et paraît homogène d'un échantillon à l'autre.

Dans la wollastonite que nous avons fraisée (SCF 28-8), les teneurs en éléments-traces sont du même ordre que dans le calcaire aux dépens duquel elle se développe (échantillons C5 et SCF 28-1, voir chap.I).

* C.A.M.S.T. (Centre d'analyse par microsonde des Sciences de la Terre).

La Wo n'est pas enrichie en U par rapport au marbre non modifié C5. L'uranium est même plus abondant dans le calcaire modifié SCF 28-1 que dans la wollastonite, probablement pour des raisons cristallographiques.

Font exception les éléments de transition, à mettre en relation avec la présence de pyroxène, associé intimement à la wollastonite, et dont la présence dans notre échantillon est prouvée par la teneur en fer de SCF 28-8 (0,63% de Fe_2O_3 , quand les Wo sondées sont à 0,2% de Fe_2O_3).

3.3.2. les pyroxènes

Les pyroxènes du skarn à wollastonite appartiennent à la série diopside-hédenbergite.

Au microscope, les grains de pyroxène apparaissent zonés en deux mégazones.

Les coupes pratiquées à la microsonde confirment les observations en lame mince : chaque grain analysé est constitué d'un coeur de pyroxène très magnésien sur lequel pousse un pyroxène plus riche en fer.

Les analyses des points 768-767 et 796-797 (voir leur situation dans les grains de pyroxène dans le tableau II - 6) montrent que le noyau de certains pyroxènes est aussi riche en fer que la zone périphérique d'autres grains.

Le passage de la zone centrale à la zone périphérique est marquée par une variation relativement importante et très brutale des teneurs en fer, comme l'illustre l'enregistrement de la coupe d'un pyroxène dans l'échantillon SCF 28-B (fig.II-16 , points 767-768). Toujours dans le même grain, la coupe de chaque zone montre que dans le coeur magnésien (points 764,765,766,767) l'évolution vers des teneurs plus élevées en fer est amorcée, et que la teneur en fer augmente également progressivement de l'intérieur vers l'extérieur de la zone périphérique (points 768,763,762,761,769). Le manganèse a un comportement analogue à celui du fer.

Les analyses de pyroxènes du skarn à wollastonite sont reportées dans un triangle Fe^{2+} -Mn-Mg (fig.II-17), elles se répartissent en 2 groupes principaux.

- . un groupe de diopside quasi purs (FS < 2,2%)
- . un groupe de pyroxènes plus riches en fer et en manganèse, se rapprochant de la composition de salite (8% < FS < 12,4%).

Rappelons que Deer et al.(1962) distinguent les salites des diopsides à partir de FS > 10%, ce qui correspond dans notre diagramme à Fe > 20%.

Les teneurs maximales en FeO et en MnO (points 773,781,782,658) sont respectivement de 7% et de 2%.

Les analyses pratiquées par B. Guy (1979) sur des pyroxènes dérivant de dolomie ont été également reportées dans la figure II. 17.

La tendance à l'enrichissement en fer et en manganèse des pyroxènes du skarn à wollastonite est beaucoup moins marquée que dans les skarns dérivant de dolomie (point 1-17(B.Guy 1979) : FeO = 13,20% et MnO = 5,25%).

On note aussi que l'évolution de la composition des pyroxènes dans le skarn à wollastonite est beaucoup plus progressive que dans les skarns dérivant de dolomie, en ce sens que les discontinuités de composition entre coeurs et zones périphériques sont de peu d'amplitude.

Le pyroxène extrait du skarn à wollastonite (SCF 28-6 : FeO = 4,55%) a le même contenu en éléments-traces que les diopsidites dérivant de dolomies (voir les échantillons SCF 22', SCF 232 et 233 C). Seul l'uranium paraît un peu faible dans ce pyroxène.

Les éléments de transition sont en général moins abondants que dans les salitites (voir les échantillons SCF 233 a et b) et les salites (R 19a et TP 3b), en accord avec l'augmentation des teneurs en éléments traces de transition avec la teneur en fer des pyroxènes que nous avons montrée précédemment.

La teneur en Zn de cet échantillon prélevé à la fraise dans un contexte dont sont absents les sulfures (observations micrographiques) donne l'ordre de grandeur du contenu en Zn du diopside (450ppm); cette valeur n'est pas surprenante puisque le zinc peut entrer facilement en substitution du fer (et du magnésium) dans le site octaédrique M1 des clinopyroxènes de la série diopside-hédenbergite) (Deer et al.(1978).

3.3.3. les grenats

La composition en nombre d'atomes de Al-Fe³⁺ (site octaédrique) et de Ca-Fe²⁺-Mn (site dodécaédrique X) des grenats est reportée sur la fig.II-18

Remarque : les proportions de fer di - et trivalent dans les grenats analysés à la microsonde sont calculées par le biais de la formule structurale : toute l'alumine est d'abord placée dans le site octaédrique, puis le site est saturé par du fer trivalent, le reste du fer rentrant sous forme divalente dans le site dodécaédrique.

Les grenats du skarn à wollastonite appartiennent à la série calcique andradite-grossulaire (AD + GR > 94%, soit CaO > 33%, ou, en nombre d'atomes : Ca > 5,82).

Les proportions de Al et de Fe³⁺ dans le site Y varient de façon importante.

Les points 786,787,788, qui se rapprochent le plus du pôle grossulaire parmi les grenats analysés ici (GR = 84%) correspondent aux analyses d'un grenat brun (échantillon SCF 28 E).

Le point 784 est situé dans un grenat jaunâtre (altéré) représenté par ailleurs par les points 783,785.

Le point 7100 correspond à un diverticule de grenat poussant en épitaxie sur un gros grain d'andradite jaune (échantillon SCF 28-F).

Les analyses 653,654,659 sont les analyses de la bordure claire d'un grenat brun-foncé en son centre.

Toutes les autres analyses ont été pratiquées sur des grenats jaunes : les compositions sont comprises entre AD₇₀-AD₇₈^{*}. Une zonation est décelée optiquement, par des variations concentriques d'anisotropie; une coupe pratiquée à la microsonde (échantillon SCF 28-F, points 7101 à 7108) montre que les différentes zones correspondent à de légères fluctuations des proportions de fer et d'alumine autour de AD = 72%.

La zonation récurrente est souvent observée dans les grenats calciques de skarn (Meagher, 1980). Hirai et al. (1982) l'interprètent par des phénomènes d'exsolution du fer dans les grenats primitivement homogènes. Mais dans le cas de nos grenats, même si des phénomènes d'exsolution sont intervenus, il semble que la composition évolue de façon générale vers un enrichissement en GR, puisque le diverticule (point 7100) qui pousse sur le grenat jaune est beaucoup plus alumineux que la zone la plus externe du grenat jaune (point 7101).

Les proportions de Ca, Fe²⁺ et Mn (site X) varient par contre très peu (voir figures II-18 et II-19).

Seules 4 analyses sont à GR + AD < 96,6%, points 84, et 86-87-88) : les teneurs en manganèse et en fer ont tendance à augmenter avec la proportion de GR des grenats : elles atteignent au maximum SP = 2,7% (soit MnO = 1,20%)
et AL = 2,9% (soit FeO = 1,35%).

Nous avons reporté dans la fig.II-18, des analyses de grenats extraites de l'étude de B.Guy (1979).

Les teneurs en GR atteintes par les grenats de skarn à wollastonite sont plus fortes que celles des grenats alumineux dérivant de dolomie; d'autre part, dans le skarn à wollastonite du "Chemin de Fer" la proportion de SP et d'AL des grenats les plus riches en GR n'atteint jamais les valeurs observées par Shimazaki (1977) sur des skarns japonais et par B.Guy (1979) à Costabonne.

Remarquons que Le Loc'h (1982) a analysé des grenats oranges où les teneurs en MnO varient entre 4% et 16%, à Fra Joan, mais dans des skarns développés au contact entre des marbres et des gneiss; on peut supposer que ces grenats sont dépendants de la formation silicatée.

Les GR du skarn à wollastonite se rapprochent en définitive de la population de grenats décrits à Soucarat (massif de Quérigut) par Toulhoat (1982), dans des skarns dérivant d'alternance de pélites et de calcaires.

Trois échantillons de grenats ont été extraits du skarn à wollastonite pour être analysés par activation neutronique pour les éléments-traces:

n° échantillon	n°poudre grenat	grenats fraisés	Fe ₂ O ₃ % (AN)	FeO %	nature
SCF 28 E	28-2	grenat jaune	17.37	19.28	AD
SCF 28 B	28-3	grenat jaune (à tâches brunes)	9.23	10.25	AD
CF 28	28-4	grenat brun	4.8	5.33	GR

Dans l'ensemble, le contenu en éléments-traces des grenats du skarn à wollastonite est analogue à celui que l'on a pu observer dans les grenatites des skarns dérivant de dolomies.

L'uranium est moins abondant dans le grossulaire (28-4) que dans les andradites (28-2 et 28-3), où il atteint une teneur très élevée (17ppm, 28-3); on note cependant qu'à la teneur maximale en fer (28-2) ne correspond pas la teneur maximale en U.

Les teneurs en Ta sont en moyenne moins faibles (>.1ppm) que dans les grenats dérivant de dolomies (.01 à .6ppm).

Les teneurs en Zr sont également plus élevées; dans les deux andradites elles varient indépendamment de l'uranium; il ne s'agit donc pas du produit de fission de l'uranium (Meyer, 1982; voir annexe I).

D'une manière générale, les éléments de transition sont plus abondants dans l'andradite la plus pure (28-2), comme c'est le cas dans les skarns dérivant de dolomie. On note les faibles teneurs en zinc de ces grenats dont sont absents les sulfures; une fraction de ce zinc doit même être contenue dans les pyroxènes inclus dans les grenats (voir § pyroxène ci-dessus).

Enfin les grenats paraissent particulièrement pauvres en W, en rapport avec l'absence de scheelite dans le skarn à Wo; il s'agit donc là du tungstène entrant dans la composition des grenats : la teneur maximum est de 10.6ppm dans le grossulaire 28-4.

3.3.4. l'idocrase

Il s'agit d'idocrase moyennement magnésien (Deer et al.1962; Hochella et al.1982); sa composition est comparable aux vésuvianites analysées par Kwack et Åskins (1981) dans un skarn calco-silicaté de Tasmanie. Il n'est pas zoné.

En ce qui concerne les éléments-traces, l'idocrase (28-5) diffère des grenats par sa plus grande richesse en Th, Zr, Sb et T.R. Les teneurs en U sont assez élevées, également. Ces teneurs s'expliquent quand on sait que la structure de l'idocrase est particulièrement favorable aux substitutions (Deer et al. 1982; Ito et Arhem, 1970; Hochella et al. 1982).

Ainsi Crook et Oswald (1979) ont analysé des vésuvianites cériques issues de fractures dans des greenstones) où $\Sigma (TR_2O_3)$ égale 4,87% à 20,57%; les T.R. entrent dans le site octaédrique occupé par le Ca.

Pour leur part, Himmelberg et Miller (1980) ont analysé une vésuvianite uranifère et thorifère, accessoirement riche en T.R. La vésuvianite est supposée d'origine métasomatique dans une syénite néphélinique. U et Th se substituent également au Ca, atteignant des proportions de 0,39% UO_2 et 0,72% ThO_2 .

3.3.5. Les T.R. dans les minéraux du skarn à wollastonite

Les échantillons SCF 28-1, 28-3, 28-4, 28-5, 28-6 et 28-8 ont été analysés pour les T.R.

Les résultats analytiques sont reportés dans le tableau II.

3.3.5.1. normalisation par rapport aux chondrites (fig II - 20)

Les minéraux du skarn à Wo ont un contenu en T.R. (teneurs et formes des spectres) comparable aux minéraux des skarns dérivant de dolomie.

Ainsi le pyroxène 28-6 a des teneurs extrêmement basses (inférieures aux chondrites) et le spectre est plat.

La Wo (28-8) est légèrement plus riche en T.R. que le clinopyroxène; elle ne présente pas d'anomalie en Eu, mais le Sm paraît mal dosé. Nous l'avons dit plus haut (cf. §. 3.3.1), la Wo est moins riche en T.R. que le marbre modifié par la circulation des fluides à l'extérieur du skarn (échantillon 28-1).

A l'opposé de ces deux minéraux, les grenats ont des teneurs élevées en T.R. La forme des spectres rappelle ce qui a été décrit dans les grenats de skarns dérivant de dolomie.

Les teneurs absolues en T.R. sont variables, surtout en ce qui concerne les T.R.l.; le spectre du grossulaire (28-4) montre un appauvrissement du La et du Ce par rapport au Sm, comme le grenat rouge R 19 b.

Toutefois se retrouvent toujours une anomalie positive en Eu et un appauvrissement important des T.R.L par rapport aux T.R.l.

Nous pensons que l'anomalie en europium est un caractère hérité du fluide (voir discussion § 2.2.5.4.3).

Rappelons que les données rassemblées par Irving (1978) indiquent que le coefficient de passage des T.R.l. des grenats dans les milieux magmatiques est toujours très inférieur à celui des T.R.L. (100 fois plus petit).

Il est donc probable que le fluide était très appauvri en T.R.L (ou que les complexes de T.R.L. dans le fluide étaient beaucoup plus stables que ceux des T.R.l.).

Le spectre de l'idocrase (28-5) quant à lui est presque parallèle à celui du calcaire 28-1. Il présente les mêmes caractères que ceux des grenats (Eu, T.R.L.); il s'en distingue toutefois par le fractionnement des T.R.l (inverse de celui des grossulaires). L'idocrase, contrairement aux grenats, semble pouvoir piéger de grosses quantités de terres cériques (Crook et Oswald, 1979).

3.3.5.2. normalisation par rapport à un marbre (fig.II - 2)

Bien que le skarn à Wo se développe aux dépens d'un marbre purement calcaire, les spectres de T.R. des minéraux du skarn à Wo ont été normés à la dolomie SCF 32, dont nous avons montré (chap.I) qu'elle n'a pas été affectée par la circulation des fluides à l'extérieur des skarns. Les calcaires de Costabonne sont en général plus riches que les marbres dolomitiques : en conséquence la normalisation par rapport à SCF 32 tend à surestimer légèrement les apports de T.R. dans le skarn (et à sous-estimer les départs).

La pauvreté en T.R. du pyroxène et de la wollastonite ressort nettement de la figure II-21. Ces minéraux sont même appauvris en T.R. par rapport à

l'encaissant, probablement en raison de facteurs cristallogéniques.

Dans les grenats et l'idocrase par contre les T.R. sont apportées, de la même façon que dans les skarns dérivant de dolomie. L'enrichissement en terres intermédiaires (Sm) est beaucoup plus important que celui du La et du Ce dans les grenats. Dans l'idocrase, le rapport La/Sm du support du skarn est conservé (spectre plat). Il semble donc que le fractionnement des terres intermédiaires (c'est-à-dire la diminution du rapport La/Sm) dépende de facteurs cristallogéniques dans les grenats.

Le spectre de l'idocrase montre bien que les T.R.L. sont relativement moins enrichies que les T.R.I..

L'anomalie positive en Eu paraît de façon accusée dans tous les spectres (excepté la Wo).

3.4. Conclusions

1. d'un point de vue pétrographique, le skarn à wollastonite se distingue des autres skarns décrits à Costabonne et plus particulièrement de ceux dérivant de calcaires par les faits suivants :

- présence de la wollastonite et de l'idocrase
- absence de scheelite
- évolution des grossulaires vers des termes tout à la fois plus riches en alumine, et bien plus pauvres en Mn et en fer divalent
- évolution très peu poussée des pyroxènes vers les termes ferreux et manganésifères.

2. un bilan géochimique de la formation du skarn à Wo du "Chemin de Fer" peut être dressé sommairement.

Qualitativement, compte tenu de la composition des minéraux analysés, et si on les compare au calcaire initial, les principaux échanges chimiques entre le fluide et l'encaissant sont les suivants : apport de silice et, plus accessoirement dans le cas du skarn du "Chemin de Fer", de Fe_2O_3 , Al_2O_3 ; corrélativement le CO_2 part. Le magnésium est apporté dans un premier temps (diopside), et emporté en second lieu (salite, grenat). H_2O est apporté dans une phase plus tardive (idocrase), mais les amphiboles n'apparaissent pas.

Le contenu en éléments-traces des minéraux du skarn à wollastonite, comparés au calcaire qui l'encaisse, montre que les éléments suivants ont été apportés par les fluides au cours de la transformation des marbres:

U, Th, Zr, (Hf), Ta, W, Sb, (Ba), Sc, Cr, Co, Ni, Zn, T.R.

(Le dosage des éléments entre parenthèses est incertain).

Nous n'avons pas dosé le Sr dans les minéraux du skarn à Wo (voir annexe I).

3. situation des traces dans le skarn à Wo :

En ce qui concerne les éléments-traces, le pyroxène et les grenats que nous avons prélevés dans le skarn du "Chemin de Fer" sont assez semblables à leurs homologues des autres skarns dérivant de dolomies et de calcaires.

Etant donné l'absence de scheelite et de sulfures le contenu en W, Zn, de ces minéraux peut être estimé propre aux minéraux fraisés. Le W se comporte comme en élément trace banal et atteint au maximum 10ppm dans le grenat alumineux.

De même le zinc entre par centaines de ppm dans le pyroxène, tandis que dans les grenats il n'atteint qu'une cinquantaine de ppm.

La wollastonite est pauvre en éléments-traces : les teneurs en éléments de transition sont dûes au pyroxène entraîné dans l'échantillon.

L'idocrase présente un intérêt particulier : sa structure lui permet de concentrer l'U, le Th, le Zr, les T.R. Il présente également une teneur élevée en Sb.

4. Les Terres Rares :

L'absence de scheelite permet également d'imputer le contenu en T.R. aux minéraux fraisés : les grenats et l'idocrase concentrent le mieux les T.R., tandis que pyroxène et wollastonite sont appauvris en T.R. par rapport à l'encaissant.

Comme dans les autres skarns, la comparaison des spectres des grenats, de l'idocrase et du marbre non modifié SCF 32 permet d'établir les faits suivants :

- le fluide est caractérisé par une anomalie positive en Eu.
- les T.R.L. sont beaucoup moins bien piégées que les T.R.l. dans le skarn, soit parce que le fluide est appauvri en T.R.L. soit parce que la stabilité de complexes de T.R.l. dans le fluide est très supérieure à celle des complexes de T.R.l.

Dans le skarn à wollastonite, les spectres comparés des grenats et de l'idocrase permettent de montrer l'influence des facteurs cristallochimiques sur le piégeage des T.R. les grenats sont appauvris à très appauvris (grossulaire) en T.R.1. par rapport à l'idocrase, conformément aux données fournies par la littérature (sur les coefficients de partage des T.R. entre grenats et liquides magmatiques).

4. LES MARBRES À BRUCITE

4.1. Description et mode de formation des marbres à brucite

Les marbres à brucite sont un produit de la transformation métasomatique de marbres dolomitiques. Ils occupent à Costabonne un volume inférieur aux skarns dont il a été question jusqu'ici. Ils affleurent principalement dans la partie haute du gisement, entre le skarn sud et le skarn "intermédiaire".

Ils ont été observés pour la première fois à Costabonne par Guitard et Laffitte (1958). Plus récemment B. Guy (1979) a apporté quelques observations supplémentaires quant à la genèse de ces formations. A l'heure actuelle, M. Dubru (thèse en cours, Université de Louvain la Neuve, Belgique et EMSE) étudie la pétrologie et les mécanismes de formation des marbres à brucite de Costabonne.

La description que nous en donnons ici est directement issue des travaux de cet auteur.

La formation des marbres à brucite est polyphasée :

- une première phase de métasomatose de percolation, à haute température, conduit au développement de marbre à périclase (périclase = $MgO + calcite$) aux dépens des dolomies.
- puis vient une transformation du marbre à périclase en marbre à brucite ($Mg(OH)_2 + calcite$) en plaquettes (brucite Br_1). Ce marbre à brucite représente la première zone d'une colonne métasomatique dont les zones plus internes - par rapport à la source des fluides - sont caractérisées par la présence de minéraux silicatés; il s'agit de l'assemblage calcite + forstérite, puis d'une zone constituée de diopside.
- enfin intervient une phase d'altération de la brucite Br_1 en une deuxième brucite Br_2 et du périclase en une brucite Br_3 .

Les trois types de brucite se distinguent par leur chimisme (teneur en fer) et par leur texture.

Des variantes à ce modèle général de formation des marbres à brucite ont été observées; elles dépendent vraisemblablement des conditions de température et de X_{CO_2} , qui provoquent des modifications dans la zonation de la colonne métasomatique, ou de la minéralogie.

4.2. Commentaires des résultats analytiques

Douze échantillons provenant de marbres à brucite ont été analysés (par moi-même) au laboratoire P. Süe, (Saclay), par activation neutronique.

Deux échantillons de marbre à brucite proviennent de mon propre échantillonnage (R11-1 et R11-2).

L'échantillon BG01 a été fourni par B. Guy comme l'échantillon NTI

Les autres échantillons ont été préparés par M. Dubru (op.cit.)

Il s'agit de roches totales représentant divers faciès des marbres à brucite, et de 4 minéraux séparés.

Les échantillons sont répertoriés dans le tableau II-9; les résultats des analyses d'éléments-traces sont données dans le tableau II-9.

Seul le fer a été dosé, parmi les éléments majeurs (dosage par activation neutronique), sauf pour les échantillons R11-1 et R11-2, pour lesquels la composition en éléments majeurs a été déterminée par fluorescence X (JJ. Gruffat et Y. Baud, ENSMSE).

4.2.1. le fer

Par rapport aux dolomies non affectées par la circulation des fluides skarnisants (échantillon SCF31 et SCF 32, cf. § I), les marbres à périclase ne sont pas enrichis en fer (teneur inférieure à 1%). Par contre, tous les autres marbres à brucite sont enrichis en fer; les teneurs sont au minimum celles que l'on trouve dans les dolomies modifiées du point de vue isotopiques (1,5-2%).

4.2.2. les éléments-traces

4.2.2.1. les marbres à brucite

Le contenu en éléments-traces des marbres "à périclase"* (échelle 8059 et 8060) ne diffère pas notablement de celui des marbres à brucite B₂ (échantillons R11-1 et R11-2). L'échantillon NTI, où paraît la magnétite comme dans R11-1 et R11-2, présente la même distribution en éléments-traces que les autres marbres.

Les variations de teneur les plus importantes sont celles de l'uranium (de 0,05ppm à 0,3ppm), sans qu'il soit possible de les corrélérer à un autre élément ou à la chronologie de formation des brucites.

* Le périclase est en fait transformé en brucite Br₃.

La comparaison des analyses des échantillons 7935 (marbre à brucite B₁, à ludwigite), 8072 (brucite B₁) et 8075 (ludwigite) permet d'estimer la répartition des éléments-traces dans les différentes phases minérales du marbre.

Uranium et thorium sont plutôt liés à la brucite et à ludwigite qu'à la calcite. On note la présence des éléments alcalins dans la brucite antimoine et arsenic sont liés au borate.

Les éléments de transition ne sont pas plus abondants dans la ludwigite (borate ferrifère) que dans la brucite, à l'exception du scandium, plus abondant dans le borate.

Dans le marbre, la calcite dilue les teneurs en éléments-traces de transition.

Par contre c'est la calcite qui concentre les T.R. dans le marbre tandis que le strontium peut apparaître dans la ludwigite à des teneurs (130ppm), aussi élevées que dans la roche totale, où cet élément rentre dans la calcite.

4.2.2.2. les roches apparentées aux marbres à brucite

Les deux autres types de marbres (éch. 8037), marbre à magnétite, (échantillon 8074), marbre à forstérite) ont un contenu en éléments-traces du même type que celui des marbres à brucite. La magnétite concentre particulièrement les éléments de transition, à l'exception du scandium, dont la teneur ne change pas par rapport aux marbres à brucite.

La forstérite, de même, concentre mieux les éléments de transition que les brucites. L'uranium est plus abondant dans l'association calcite + forstérite que dans tous les autres marbres (presque 2ppm).

4.2.2.3. comparaison avec les dolomies

Le contenu en éléments-traces des différents marbres à brucites et à silicates s'apparente à celui des dolomies modifiées (du point de vue des isotopes, voir chapitre 1) et des zones externes (association calcite + forstérite) des skarns à grenats dérivant de dolomies; c'est-à-dire que les variations par rapport à la dolomie initiale (telle SCF 32) concernent les mêmes éléments (T.R. par exemple et Sr) et les mêmes écarts de teneurs.

Les marbres à brucite se distinguent cependant des dolomies modifiées par leur haut niveau en tungstène (de 2 à 10ppm, pour seulement 1ppm au maximum dans les dolomies modifiées). On retrouve des teneurs voisines (de 2 à 7ppm) dans l'association calcite + forstérite des skarns dérivant de dolomie (cf. échantillons CF2, 1200b, 1200d, tableau II-2). Là, la teneur en tungstène dépend de la proportion de

minéraux non carbonatés. De même, dans les marbres à brucite, le tungstène est lié à la brucite (échantillon 8072 : W = 7,5ppm, tandis que dans la ludwigite : W < 1ppm).

4.2.2.4. les spinelles

Deux spinelles ont été séparés et analysés. Les deux échantillons ont une composition se rapprochant du pôle spinelle s.s. ($Mg Al_2 O_4$), avec moins de 10% de substitution vers le pôle magnésioferrite ($Mg Fe_2 O_4$). Leur occurrence est cependant très différente.

Le spinelle BG 01 provient de la zonation incluant le marbre à brucite, où, il est associé à de la forstérite et à de la calcite (paragénèse primaire).

Hormis une teneur "élevée" en Ta (0,25ppm), ce sont les teneurs fortes en éléments de transition (y compris le scandium) qui caractérisent ce minéral quand il est comparé par exemple à la brucite (8072), ou au marbre à forstérite (8074). La richesse en élément de transition va de paire avec la teneur en fer (5,75%).

Le deuxième spinelle (échantillon 8093) est associé à de la forstérite, de la pérovskite ($Ca TiO_3$), un peu de calcite et de rares baddelyites ($Zr O_2$), dans des corps lenticulaires de faibles dimensions (longueur = 10m, épaisseur = quelques centimètres) encaissés dans les marbres à périclase.

Etant donné la tectonique subie par les marbres, deux hypothèses sont plausibles pour expliquer l'origine de ces formations; sans qu'il nous soit possible de trancher:

- soit elles représentent d'anciens lits détritiques à composition de roche basique.
- soit il s'agit de veines en rapport avec la circulation de fluides dans les marbres.

Du point de vue des éléments-traces, les hautes teneurs en zirconium (300ppm) et hafnium (7,5ppm) du spinelle laissent supposer que de la baddelyite a pollué l'échantillon.

De même, la teneur élevée en tantale peut être rattachée à la pérovskite, dans laquelle le tantale a la possibilité de remplacer le titane (de R_1 voisin).

Les teneurs en thorium et uranium sont également beaucoup plus élevées que dans le spinelle BG 01.

Parmi les éléments de transition, on note l'enrichissement particulier en chrome et en scandium par rapport au spinelle BG 01, enrichissement d'un facteur plus important que l'enrichissement en fer.

Les teneurs en T.R. du spinelle 8093 sont également plus importantes que celles de BG 01.

4.2.3. les Terres Rares

Les teneurs en T.R. dans l'ensemble des marbres sont basses, du même ordre de grandeur que dans l'encaissant et dans la zone externe des skarns à grenats dérivant de dolomies (T.R.l. : 1 à 5 fois les chondrites; T.R.L. : 0,1 à 1 fois les chondrites).

Quatre échantillons ont été analysés après séparation chimique des éléments gênant le dosage des T.R. (voir annexe II).

Ce sont :

8059	marbre "à périclase"
8069	marbre "à périclase"
8074	marbre à forstérite
R11-1	marbre à brucite

auxquels a été joint 1200b qui représente la zone externe du skarn à grenat dérivant de dolomie (association calcite + forstérite).

La distribution des T.R. dans les quatre échantillons de marbre à brucite varie de façon importante, tant par les teneurs que par la forme des spectres (voir tableau II-11 et figure II-22).

Ainsi les deux marbres à périclase ont des spectres très différents; l'échantillon 8060 se distingue de 8059 par la présence de veines à calcite + brucite B_1 ; or le marbre à brucite B_1 (transformée en B_2) R11-1 a comme 8060 un spectre plus bas que 8059. Dans les spectres normalisés aux chondrites l'importance du fractionnement des T.R. du La au Lu est très irrégulier d'un échantillon à l'autre.

Le marbre à périclase 8059 présente une anomalie négative en Eu quand les autres échantillons ont des anomalies positives ou inexistantes.

Pour comparer la distribution des T.R. dans les marbres à brucite à celle du support dolomitique, nous avons normalisé les teneurs à la dolomie SCF 32 que nous estimons représenter la dolomie non affectée par la circulation des fluides skarnisants (cf. chapitre I).

Les marbres à brucite paraissent enrichis ou non par rapport à la dolomie; l'enrichissement en T.R., quand il existe, est plus important pour les T.R. intermédiaires.

Une anomalie positive en europium apparaît dans tous les échantillons à l'exception du marbre à périclase 8060.

L'anomalie positive en Eu et la diminution du fractionnement des T.R.l. dans les roches transformées sont des caractères que nous avons décrits dans les skarns à grenats dérivant de dolomies et de calcaires.

De fait, le spectre normalisé à la dolomie SCF 32 de l'échantillon 1200b (calcite + forstérite) ressemble aux teneurs près, à celui du marbre à périclase 8060 et du marbre à brucite R11-1. L'enrichissement en terres intermédiaires n'existe pas dans le marbre à forstérite, mais l'anomalie en Eu est bien marquée.

Par contre, le marbre à périclase 8059 présente une anomalie négative en Eu. Deux hypothèses peuvent être invoquées pour expliquer cette observation :

- soit le fluide qui a transformé la dolomie en marbre à périclase, à haute température, n'avait pas la même composition en T.R. que ceux qui ont provoqué la transformation du périclase en brucite à plaquettes (B_1), présente en veine dans le marbre "à périclase" 8060 à anomalie positive probable.
- soit les conditions (T, fO_2) de la transformation dolomie \rightarrow marbre à périclase sont suffisamment différentes de celles de la transformation périclase \rightarrow brucite B_1 , pour que le comportement de l'europium varie entre ces 2 étapes, à composition du fluide constante.

4.3. Conclusions

Une première conclusion à cette courte étude s'impose : l'échantillonnage utilisé ici est insuffisant pour définir le comportement des éléments-traces dans les marbres à brucite.

Toutefois apparaît une grande similitude entre la distribution des éléments-traces dans les marbres à brucite et la zone à calcite et forstérite des skarns dérivant de dolomie.

On retrouve toujours (même dans les marbres à périclase non enrichis en fer) l'enrichissement en tungstène par rapport à la dolomie de départ.

D'autre part la distribution des T.R. marque l'influence des fluides; deux caractères apparaissent significatifs de la circulation des fluides, comme dans les skarns, mais sans être systématiques : la diminution du fractionnement des T.R.l et l'anomalie positive en europium.

6. CONCLUSIONS

1. La comparaison des skarns avec leur support permet d'établir le bilan qualitatif des apports et des départs d'éléments au cours de la transformation des marbres.

Les éléments apportés par le fluide dans les skarns sont les suivants : Si, Al, Fe, Mn, (K), U, Th, Zr, Hf, Ta, W, Sb, Cs, Sc, Cr, Ni, Co, Zn, et les T.R. (et H₂O).

Les éléments emportés sont CO₂, Sr et Mg, dans le cas des solomies. Le Mg est apporté dans les pyroxènes dérivant de calcaires.

Le Calcium est hérité des marbres.

2. La distribution des éléments-traces dans le skarn dépend de trois facteurs :

- l'évolution de la composition du fluide percolant à travers la colonne métasomatique, dans le cas des skarns zonés.

Globalement les teneurs maximum en éléments-traces sont enregistrées dans les zones à grenats, qui font effet de filtre vis à vis des solutions affluentes. Certains éléments permettent de suivre le passage du fluide jusque au front du skarn : U, T.R., dont surtout Eu, W.

- Les facteurs cristallochimiques jouent un rôle important comme l'indiquent la répartition des éléments de transition la distribution des T.R., le fractionnement des T.R.L., le contenu en éléments-traces de l'idocrase (Th, Zr, T.R.), et les teneurs élevées en Cs des zones où apparaît le phlogopite.

- L'évolution polyphasée des skarns : la circulation des fluides au cours des phases tardives de développement du skarn peut provoquer une redistribution des éléments-traces par rétronorphose des minéraux primaires, par rééquilibrages des minéraux primaires (diffusion des T.R.), par l'apparition de nouvelles phases minérales (Zn, Cs).

3. L'évolution polyphasée des skarns est à considérer sous deux aspects :

- elle peut ne concerner que les conditions, physiques dans lesquelles se développent les skarns. Dans une colonne métasomatique classique, la diminution de la température entraîne la rétronorphose des pyroxènes (et de la forstérite), et favorise la cristallisation des sulfures.

A l'échelle du gisement, les variations des conditions de transformation des marbres conduisent au développement de types différents de skarns, à partir de supports de même nature : ainsi des dolomies dérivent des skarns classiques et des marbres à brucite, et des calcaires dérivent des skarns à Wo et des skarns où la salite représente la zone la plus externe. Ces variations conditionnent l'apparition de la scheelite, absente des skarns à Wo et des marbres à brucite, formés à haute température, quoique dans tous les types de skarns dérivant de marbres le tungstène soit toujours apporté.

- l'évolution peut concerner également la composition des fluides à la source, comme semblent l'indiquer la composition en Mo des deux types de scheelite (cf chap. III), le fractionnement des T.R. (inverse entre scheelite et grenats) et probablement l'évolution du rapport Mn/Co.

4. Par effet de bilan, le contenu en éléments-traces des skarns comparé à celui des marbres dont ils dérivent indique que les fluides sont porteurs au moins des éléments-traces suivants : U, Th, Zr, Hf, Ta, W, Sb, Cs, Sc, Cr, Ni, Co, Zn et les T.R. ; le fluide se caractérise en outre par une anomalie positive en Eu, qu'il imprime à tous les types de roches transformées dérivant de marbres.

5. La scheelite et l'idocrase, susceptibles de concentrer les T.R., Th, U, Ta... ont des teneurs relativement basses en ces éléments en regard des données fournies par la littérature. Par conséquent les fluides pourraient être pauvres en ces éléments. Mais il se peut également que ces minéraux n'aient pas eu la possibilité de piéger les éléments-traces, indépendamment de leur concentration dans les fluides.

Deux facteurs peuvent en effet intervenir dans le partage des éléments-traces entre fluide et minéraux des skarns :

- la stabilité des éléments dans les fluides, liée à leur mode de transport (sous forme ionique, ou de complexes), dépend des conditions physicochimiques : T, pH, XCO₂...

- la vitesse de percolation des fluides comparée à la vitesse des réactions fluide-encaissant.

B. GÉOCHIMIE COMPARÉE DES SKARNS ET DES SKARNOÏDES

Dans une deuxième étape, l'étude de l'exoskarn a consisté à comparer la géochimie des skarns dérivant de marbres à celle des skarnoïdes (et assimilés), développés aux dépens des métapélites encaissant le granite de Costabonne.

1. ÉCHANTILLONNAGE

Pour étudier les skarnoïdes, nous avons joint aux échantillons (en roche totale) utilisés dans la partie A du même chapitre les échantillons suivants, répertoriés dans le tableau II-1 :

- des skarnoïdes fournis par G. Van Marcke de Lummen (1983) : il s'agit de GVM4, GVM5 et GVM8.

- des skarnoïdes prélevés dans la coupe du Chemin de Fer (CF 14 et CF 14'2) ou à la côte 2200m (R 20). (figure I-1).

- les grenato-pyroxénites prélevées dans le "filon" de la coupe du Chemin de Fer (CF 18B , CF 19 A2, CF 19C (cf.figure I-2)).

- la grenatite CF 10', provenant de la "veine" de grenatite claire à l'alaskite, toujours au Chemin de Fer. (figure I-2).

- des micaschistes (CF 5, CF 6, CF 7a et CF 12) qui seront comparés aux skarnoïdes.

Les analyses de ces échantillons sont données dans le tableau II-2.

2. ANALYSE FACTORIELLE (figure II-23 et tableau II-12).

2.1. Caractères de l'analyse. Observations générales.

L'échantillon CF 18B a été retiré du tableau des données en raison de la richesse en Ta (92 ppm). Sa présence dans l'analyse factorielle entraînerait un classement dichotomique des échantillons (voir annexe III).

Certains éléments n'apparaissent que dans les skarnoïdes et à des teneurs relativement élevées. Pour ré-équilibrer l'analyse en composantes principales, leur contribution a été diminuée : il s'agit de K_2O , Zr, Ta, Ba, Sr, Rb. En contrepartie, les minéralisations en scheelite et en sulfures étant souvent extrêmement développées dans les skarns dérivant de marbres, la contribution de W et Zn est

également diminuée.

Nous n'étudions ici que la projection de l'analyse sur le plan [1,2]; ces deux axes représentent à eux seuls 65% de l'analyse. La valeur propre de l'axe 2 n'atteint que 11%.

L'axe 1 est défini par MgO et CaO (+45%) et les TR. (-32%).

L'axe 2 est également défini par MgO, CaO et les TR. (50%) opposés à SiO₂, Cr, Fe₂O₃, et Mn (-30%).

Les deux critères essentiels de classement des échantillons sont donc le couple d'éléments CaO-MgO, et les TR., représentées par La et Ce.

L'ensemble des échantillons de l'exoskarn et leurs supports se répartissent en deux branches obliques par rapport aux axes factoriels et définies par :

- les échantillons de marbres et les skarns qui en dérivent.
- les échantillons de skarnoïdes et de micaschistes, et les échantillons de formations apparaissant en situation "anormale" par rapport à la zonation du skarn sud.

2.2. Skarns dérivant de marbres

Cet ensemble d'échantillons se répartit sur une droite (CaO-MgO)-(SiO₂-Fe₂O₃-(MnO)), dans l'ordre de la zonation, depuis les marbres jusqu'aux zones les plus internes.

Etant donné la contribution de CaO et MgO dans la construction de l'analyse factorielle, il est normal de trouver les échantillons des zones externes très éparpillés, tandis que les échantillons des zones internes sont beaucoup plus regroupés. Les salitites pures forment un ensemble très compact, tandis que les roches à grenats sont plus dispersées : les proportions des deux grenats - andradite et grossulaire-, et la quantité de pyroxènes résiduels dans ces échantillons sont en effet extrêmement variables.

Par opposition avec l'ensemble des échantillons de skarnoïdes, les éléments-traces liés à ce groupe sont les suivants :

- les éléments de transition Co et Zn, dont on a vu qu'ils sont liés dans le skarn dérivant de marbre aux pyroxènes, avec le manganèse (et le fer).
- le tungstène : W et zinc occupent une situation diamétralement opposée à l'ensemble des échantillons de skarnoïdes. Ceci rend bien compte du fait que ces derniers ne sont minéralisés ni en scheelite, ni en sulfures.

- par contre le Cr et l'uranium sont mieux partagés entre les deux ensembles d'échantillons, quoique nettement liés aux grenatites dérivant de marbres.

2.3. Eléments également répartis dans les deux groupes d'échantillons

L'antimoine occupe une situation centrale dans l'analyse factorielle, en liaison avec l'uniformité de ses teneurs dans l'échantillonnage.

Le strontium nest plus exclusivement lié aux marbres : il est incorporé en fortes quantités aux feldspaths alcalins et aux plagioclases acide (Irving, 1978), et aux micas pour une moindre part, dans les micaschistes et les zones externes des skarnoïdes : là, il se trouve à des teneurs équivalentes à celles observées dans les marbres, ainsi s'explique sa position intermédiaire entre les marbres et l'ensemble micaschistes et skarnoïdes.

2.4. Skarnoïdes et veines de grenatites

Le deuxième ensemble d'échantillons se situe sur une droite issue du pôle TR (La) et tendant vers le pôle ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-(Mn)}$).

Outre les TR., les éléments qui définissent ce groupe sont K, Th, Ti, Rb, Sc, Hf, Ba, P, Zr, Cs, Al, Ta, Eu, Na et Ni, dans l'ordre donné par l'analyse factorielle. La position un peu excentrée du Na est dûe probablement à l'imprévision sur les mesures par fluorescence X.

La répartition des échantillons sur cette droite n'est pas quelconque : skarnoïdes et micaschistes forment un premier groupe, le plus éloigné des échantillons de skarns dérivant de marbres, excepté les skarnoïdes à grenats situés avec le groupe des grenatites dérivant de marbres (GVM 8), ou à proximité de ce groupe (R 20), selon leur degré de transformation.

Plus proche du fer et du manganèse se situe le deuxième groupe d'échantillons : il s'agit des échantillons prélevés dans les veines des grenatites; il s'agit des échantillons prélevés dans les veines des grenatites; ils se distinguent des skarnoïdes par leurs plus faibles teneurs en éléments alcalins (CF 10'), voire l'absence de ces éléments.

3. GÉOCHIMIE DES SKARNOÏDES

Les quelques échantillons dont il est question ici ne sont étudiés, rappelons-le; qu'en vue de comparaisons avec les skarns développés sur des marbres.

Les réflexions consignées dans ce paragraphe sont présentées de façon plus détaillée dans la thèse de G. Van Marcke de Lummen (1983), consacrée à la pétrologie des skarnoïdes.

3.1. Pétrologie des skarnoïdes

La zonation des skarnoïdes consiste typiquement en la succession, depuis les micaschistes d'une zone à biotite (+ feldspaths), d'une zone à amphibole (+ feldspaths), d'une zone à clinopyroxène (+ feldspaths), et enfin d'une zone à grenats qui représente la zone la plus interne du skarnoïde. La basicité des feldspaths augmente des zones externes à la zone à cpx.

Les bilans chimiques établis par G. Van Marcke de Lummen (1983) mettent en évidence les éléments majeurs qui sont apportés, et ceux qui sont emportés, au cours des phases successives de transformation des pélites : SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , P_2O_5 et TiO_2 restent constants. Le potassium est enrichi dans la zone la plus externe du skarnoïde (zone à biotite), par rapport aux micaschistes. Il disparaît avec la transformation des amphiboles en pyroxènes; le manganèse augmente également à ce stade. C'est au cours de la transformation des plagioclases en grenats que les apports et les départs d'éléments sont les plus remarquables : les éléments alcalins disparaissent totalement, tandis que le calcium, le manganèse et le fer (sous forme trivalente) sont considérablement enrichis. L'apport massif de ces éléments "dilue" notamment les teneurs en P_2O_5 et TiO_2 .

Les analyses des échantillons présentés ici sont en accord avec ces observations, hormis CF 14'2, appauvri en SiO_2 , et GVM5 où K_2O est trop élevé pour un skarnoïde à pyroxène.

3.2. Les éléments traces dans les skarnoïdes

Il est difficile d'établir un bilan géochimique à propos des éléments-traces sur le faible nombre d'échantillons analysés. Cependant on peut tenter d'expliquer les fortes teneurs en éléments-traces des skarnoïdes, par quelques observations succinctes, relatives à leur constitution minéralogique.

3.2.1. éléments-traces liés aux feldspaths et aux micas

Le rubidium et le césium dépendent des éléments alcalins majeurs (Na et K), auxquels ils se substituent dans les feldspaths (plagioclases et orthose) et dans la biotite (Handbook of Geochemistry, Irving, 1978; Deer et al. 1963).

Remarquons que les teneurs en Cs ne varient pas comme celles du potassium, quand celui-ci s'enrichit dans les roches transformées. Les possibilités de substitution du Cs ($Ri_{Cs^+} = 1,63 \text{ \AA}$) au potassium ($Ri_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$) diminuent avec la température de cristallisation des minéraux potassiques, du fait de la grande différence des rayons ioniques de ces deux éléments. La température de formation des skarnoïdes n'est probablement pas suffisante pour permettre au Cs de s'incorporer dans les minéraux résultant de la transformation des micaschistes.

Le baryum est incorporé à la place du potassium dans les feldspaths et les micas; il entre également dans le site du calcium dans les plagioclases acides, dans les pyroxènes et les amphiboles (Handbook of Geochemistry).

Le strontium a été examiné plus haut.

Les éléments-traces alcalins et alcalino-terreux disparaissent quand les grenats remplacent les feldspaths dans les zones internes des skarnoïdes (R 20, GVM8).

3.2.2. éléments-traces de transition (figures II-5 et II-6)

Les données bibliographiques (cf. Handbook of Geochemistry, Deer et al. 1978) indiquent que le nickel peut entrer par centaines de ppm dans les minéraux constitutifs des micaschistes (chlorite, biotite) et des skarnoïdes (amphibole, pyroxène). Les teneurs moyennes en Ni dans ces roches sont supérieures aux teneurs les plus élevées des salinités dérivant de marbres, d'où son association à l'ensemble des échantillons de skarnoïdes.

Le scandium (cf. aussi plus bas) est en partie lié au fer trivalent des minéraux ferro-magnésiens. La teneur en Sc_2O_3 d'amphiboles magmatiques peut s'élever à 0.03%. (Handbook of Geochemistry).

Le chrome et le cobalt sont incorporés aux minéraux ferro-magnésiens des micaschistes et skarnoïdes; mais leur comportement très particulier au cours de la transformation des marbres justifie leur situation dans l'analyse en composantes principales.

On note un léger enrichissement en zinc dans la zone à grenats : il est à mettre en relation avec la présence de quelques sulfures (chalcopyrite et pyrite), très rares en regard des minéralisations tardives qui caractérisent les skarns dérivant de marbres.

3.2.3. le tungstène (figure II-7)

Les teneurs en tungstène dans les micaschistes s'élèvent à environ 10ppm. On retrouve des valeurs de cet ordre dans des sédiments argileux (Handbook of Geochemistry).

Dans les micaschistes le tungstène est probablement lié au micas (surtout la muscovite) et aux minéraux titanés, l'ilménite en l'occurrence. La diminution très nette des teneurs en W au cours de la première transformation des micaschistes correspond à la disparition de la muscovite, et à la transformation de l'ilménite en sphène (par apport de calcium).

Dans les skarnoïdes, même dans les zones les plus internes à grenats, les teneurs en W sont extrêmement basses (2ppm) : la scheelite n'a jamais été reconnue dans les skarnoïdes à Costabonne (G. Van Marcke de Lummen, 1983), et le sphène ne reconcentre par le stock initial de W des micaschistes. Le W est emporté par les solutions.

3.2.4. éléments liés aux minéraux accessoires (hormis les TR.)

Le phosphore est le constituant caractéristique de l'apatite, et le zirconium du zircon. Ces deux minéraux ne sont pas affectés par la transformation des micaschistes en skarnoïdes.

Par contre le titane, lié à l'ilménite dans les micaschistes rentre dans le sphène dans les skarnoïdes. Les sphènes, initialement disposés en lits, sont recristallisés sous forme de sphènes en étoiles dans les zones à grenats ; là, les teneurs en Ti, comme les teneurs en P et Zr doivent être corrigées (à volume constant), en raison de l'effet de dilution par les éléments apportés massivement dans la zone interne des skarnoïdes.

Toute correction effectuée, il paraît que Ti, P et Zr restent constants à travers la colonne métasomatique.

Les teneurs en Th, U, Hf, Ta, Sc dans les minéraux accessoires peuvent

	Th ppm	U ppm	Ta ppm	Sc O ₃ %
sphène	de 100 à 1000	700	350	0.22 2000ppm
zircon	de 100 à 10 ⁴	600	40	0.4 4000ppm

être extrêmement élevées, comme le montrent par exemple les valeurs ci-contre, relevées pour des minéraux d'origine magmatique, dans le Handbook of Geochemistry.

Les plus fortes teneurs en Th, U, Hf, Ta, Sc sont effectivement observées dans l'échantillon de skarnoïde où le Zr et le Ti sont les plus abondants (CF 14'2).

Au cours de la recristallisation du sphène (transformation des feldspaths en grenats), les éléments-traces contenus dans ce minéral ne sont pas ré-incorporés aux sphènes secondaires, comme l'indiquent par exemple les rapports des teneurs en Ti et Th :

		Ti	Th	Ta
CF 5	micaschiste	.81	17	1.6
CF 14	skarnoïde	.75	16	1.4
R 20	grenato-pyroxé- nite litée	.51	4.8	1.1
GVM 5	zone à cpx	.85	10.85	14
GWM 8	zone à grenats	.53	.95	.33

Les teneurs en ces éléments sont cependant toujours supérieurs dans les grenatites de skarnoïdes à celles des grenatites dérivant de marbres, au moins en raison de la présence de zircon (et d'apatite) (fig.II-25 et II-26).

L'uranium, quant à lui, reste pratiquement constant au cours de la transformation des micaschistes et à travers la zonation du skarnoïde (figure II-8).

3.2.5. les Terres Rares

Les Terres Rares, nous l'avons déjà dit, sont liées aux skarnoïdes, par opposition avec les échantillons de skarns développés sur des marbres.

Dans ces derniers, les teneurs en lanthanides sont toujours très basses, à l'exception de l'euporium, qui tend justement à se rapprocher des grenatites dérivant de marbres (figure II-23).

Quelques échantillons de micaschistes et de skarnoïdes ont fait l'objet de dosages après séparation pour obtenir les analyses des TRL et un meilleur rendement sur les TRL dosées en routine : La, Ce, Eu, Tb, (cf.annexe II).

Les analyses de TR sont reportées dans le tableau II-13. Les spectre normalisés aux chondrites*figurent en II-30.

Les spectres de micaschistes s'identifient par la forme et les teneurs aux spectres donnés par Herrmann (1970), pour des grauwackes.

La distribution des TR. n'est pas affectée par la transformation métasomatique des micaschistes : le spectre du skarnoïde à Bi (GVM7) est en tout point semblable à ceux des micaschistes.

Dans les échantillons de skarnoïdes étudiées ici, le contenu en TR est intégralement conservé à travers la colonne métasomatique jusqu'à l'apparition des grenats.

La grenato-pyroxénite litée R 20 et la grenatite GVM8, se trouvent par contre très appauvries en TR (voir comptage de routine : dosages de La, Ce, Eu, Tb, pour GVM8 : spectre partiel).

La conservation du stock de TR des micaschistes à travers la zonation des skarnoïdes est en accord avec l'hypothèse de l'introduction des TR. dans les minéraux accessoires, puisque ceux-ci ne sont pas affectés par les transformations successives, jusqu'aux grenatites.

*Remarque : Ici les teneurs en TR. des micaschistes et skarnoïdes sont normalisées par rapport aux chondrites, pour être comparées aux skarns dérivant de marbres, et, dans un autre temps, aux endoskarns et granites. G. Van Marcke de Lummen présente des spectres normalisés par rapport aux sédiments N.A.S.

En effet, dans les micaschistes comme dans les skarnoïdes, les minéraux les plus susceptibles de concentrer les TR sont l'apatite, le sphène et le zircon.

Les données expérimentales de Watson et Green (1981), les données de Roetlands et Duchêne (1977) et de Kovalenko et al. (1982) montrent que l'apatite en milieu magmatique concentre les TR. avec un coefficient de partage très supérieur à 1 : les TR intermédiaires sont préférentiellement concentrées (spectre convexe vers le haut), et l'anomalie en Eu du milieu où elle cristallise peut être reproduite.

Le zircon concentre très préférentiellement les TRL aux TR1 (Nagasawa, 1970).

Le contenu en TR du sphène dépend étroitement du milieu où il cristallise (Fleischer, 1978).

La recristallisation du sphène dans les grenatites des skarnoïdes (G. Van Marcke de Lummen, 1983) s'accompagne d'un appauvrissement en TR1 dans cette zone par rapport aux zones plus externes.

Ceci tendrait à prouver que le fluide au moment de la recristallisation du sphène n'est pas très riche en TR., et/ou que les TR se trouvent concentrées dans une autre phase minérale dans cette zone du skarnoïde.

Etant donné le fractionnement des TR1 dans R 20 et dans le fragment de spectre de GVM8, le contenu en TR des termes à grenats peut ne plus dépendre que du zircon; l'abaissement global des teneurs en TR peut s'expliquer par un effet de dilution comme cela a été dit plus haut.

Remarquons que les grenats magmatiques (Schnetzer et Philpotts, 1970) présentent des coefficients de partage du même type que le zircon (TRL >> TR1).

3.2.5. remarque concernant les skarnoïdes à grenats

Il est possible d'avancer une autre hypothèse pour expliquer la diminution importante des teneurs en éléments-traces dans GVM8 et R 20 : ces deux échantillons pourraient dériver de la transformation d'un support originellement différent des autres skarnoïdes étudiés ici. Ce support serait initialement moins riche que les micaschistes en minéraux accessoires concentrant les éléments-traces. Il pourrait s'agir de cornéennes calciques, par exemple. Cette hypothèse expliquerait les caractères géochimiques de GVM8 intermédiaires entre skarnoïdes dérivant de micaschistes et skarns dérivant de marbres purs.

3.3. Echantillon CF 7A

Cet échantillon représente un "micaschiste" prélevé au contact immédiat du sommet du filon d'alaskite, qui borde au nord les micaschistes (voir figure II-2). L'alaskite au contact (CF 7B) est transformée à proximité du filon de quartz et grenats sus-jacent (voir chapitre III).

La proximité de la veine à quartz et grenats est également ressentie par le micaschiste au contact : mais la transformation de ce dernier est assez particulière quand on la compare aux skarnoïdes banales.

Comme pour l'alaskite, la transformation du micaschiste conduit à une disparition des feldspaths alcalins (et des micas), et à leur remplacement par de l'épidote et du grenat.

En conséquence, CF 7A est appauvri en les éléments liés aux feldspaths Al, Sr; Ba, Rb, Cs. Par contre CF 7A est enrichi en CaO, MnO et en les éléments-traces suivants : U, (Th), Nb et Ta, (Sc), Zn, TR1, les autres éléments restant constants.

La courbe de TR de CF 7A (figure II-13) confirme l'enrichissement en TR1; les teneurs en TR1 sont légèrement plus élevées que dans les 3 échantillons de micaschistes banales; le chevauchement des spectres fait bien ressortir la légère anomalie négative en Eu dans CF 7A, qui découle probablement de la disparition des feldspaths.

La transformation du micaschiste n'affecte pas les autres TR. Il semble donc que l'enrichissement en TR1 peut être mise au compte de l'épidote, tandis que le stock initial de TR (hormis Eu) est conservé dans les minéraux accessoires non affectés par la transformation du micaschiste (cf. P_2O_5 et Zr).

4. VEINES DE GRENATITES

Les échantillons provenant des veines de grenatites CF 10', CF 18b, CF 19-a 2, CF 19b et CF 19c définissent un groupe très particulier : il occupe une position intermédiaire entre skarnoïdes s.s. et zones internes des skarns dérivant de marbres (figure II-23).

Il est délicat de discuter de la nature du support de ces roches à grenats.

4.1. CF 18b, CF 19a2, CF 19b, CF 19c :

Le "filon" ne peut s'apparenter aux skarns dérivant de marbres pour deux raisons :

- son mode d'occurrence sur le terrain (position sécante sur la zonation du skarn sud, au niveau de la coupe du Chemin de Fer (cf.fig.II-2)).
- la composition minéralogique et chimique des échantillons qui ont été prélevés. Titane, phosphore, et zirconium apparaissent dans les analyses chimiques en relation avec la présence de sphènes, d'apatite et de zircon, identifiés au microscope.

A ces minéraux sont liées des teneurs très élevées (par rapport aux skarns dérivant de marbres) en Th et TR. (fig. II-27). Les teneurs en Ta et Nb sont très élevées. Ces deux éléments ont un comportement géochimique similaire (Handbook of Geochemistry). Nous n'avons pas repéré de minéraux propres du tantale, la texture de ces roches étant particulièrement compliquée : mais des teneurs aussi élevées (CF 18 B : Ta = 92 ppm) sont à notre sens significatives de la présence d'un minéral de Ta.

D'une part du Th, et des TR, peut être liée à ce minéral probable.

Le tungstène est très peu abondant : aucune scheelite n'a été repérée dans ces échantillons.

On note les teneurs relativement fortes en Rb, Cs, Ba, bien qu'aucun feldspath n'ait été identifié.

Du fait de leur composition, les grenato-pyroxénites doivent donc dériver d'un support alumino-silicaté. Deux types de supports sont à envisager, mais aucun des deux n'est totalement satisfaisant.

1. transformation d'une passée pélitique dans la formation carbonatée.

Il est difficile de rapporter le filon aux skarnoïdes que nous avons décrits plus haut en raison de la composition chimique des échantillons CF 18 et CF 19 :

- les teneurs en Ta sont trop élevées.
- le rapport Zr-Hf (fig.II-26) est moins élevé que dans les skarnoïdes : il est inférieur à 30, sauf dans CF 19a2 (42), quand Zr/Hf est compris entre 35 et 41 dans les skarnoïdes banals.
- le spectre des TR, dosées dans CF 19c, présente une anomalie négative en Eu, et un rapport La/Sm (fractionnement des TR1) inférieur à celui des skarnoïdes s.s. /

2. transformation d'un filon d'alaskite recoupant la série carbonatée avant la skarnification des marbres.

Les caractères géochimiques qui rapprochent les grenatites de la veine à une alaskite (voir chapitre III) sont :

- les teneurs élevées en Ta
- le rapport Zr-Hf, également inférieur à 35 dans les alaskites
- la distribution des TR sauf que le rapport La/Sm est plus élevée que dans les alaskites.

Le seul échantillon d'alaskite transformée que nous avons étudié est CF 7B (voir chapitre III), prélevé au contact avec la veine à quartz et grenats clairs sus-jacente (cf.fig.II-2).

La transformation a conduit à l'apparition d'épidotes, tandis que micas et feldspaths acides ont disparu; les minéraux accessoires sont conservés.

On peut donc difficilement comparer CF 7B aux échantillons de grenato-pyroxénite prélevée dans la veine.

4.2. CF 10'

La grenatite claire de la veine à quartz et grenats sus-jacente au filon d'alaskite du "Chemin de Fer" peut représenter le produit de la transformation de l'alaskite; qualitativement elle est enrichie en Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, (Ta?), éléments de transition TR, et appauvrie en Si, éléments alcalins, W, en accord avec le remplacement des feldspaths par des grenats, et la cristallisation de sphène susceptible de concentrer les TR.

On note que le spectre de CF 10' (figure II-30) présente une anomalie négative en Eu comme les échantillons du filon de grenatite et les alaskites; tandis que les faciès à grenats des endoskarns présentent une anomalie positive en Eu.

CONCLUSIONS

La comparaison du contenu en éléments-traces dans les skarnoïdes et dans les skarns dérivant de marbres montre que le contenu en éléments-traces des roches transformées dépend de la nature de la roche initiale.

Dans les skarns dérivant de marbres, tous les éléments sont apportés par les fluides à l'exception du Ca, hérité de l'encaissant, et de Sr, CO₂ et Mg emportés par le fluide. La distribution des éléments-traces dans les skarns dérivant de marbres.

Dans les skarnoïdes au contraire, une importante fraction des éléments est héritée du support alumino-silicaté.

Dans la colonne métasomatique du skarnoïde, le comportement des éléments dépend de la transformation des minéraux qui les concentrent; les éléments alcalins disparaissent avec les micas et les feldspaths acidés, les éléments alcalino-terreux avec les plagioclases basiques quand ils sont transformés en grenats dans la zone la plus interne du skarnoïde.

Le stock d'éléments de transition initial est globalement redistribué dans la colonne métasomatique.

Dans les skarnoïdes, les minéraux accessoires ne sont pas affectés par les transformations métasomatiques, sauf dans les grenatites où le sphène est recristallisé.

Les éléments-traces contrôlés par les minéraux accessoires (U, Th, Zr, Hf, Ta, Sc, TR) sont en conséquence conservés à travers la zonation, excepté dans les termes à grenats. Plus particulièrement, la distribution des TR est la même dans le support et les roches transformées.

Dans la grenatite (GVM8), le spectre (partiel) des TR met en évidence le rôle du zircon (et du grenat) dans la distribution des TR .

Les skarnoïdes sont appauvris en W par rapport aux micaschistes, même dans les zones les plus proches de la source (roches à grenats). L'absence de la scheelite dans les skarnoïdes est liée aux conditions de transformation du skarnoïde (le potentiel du Ca dans le système fluide-encaissant n'est pas compatible avec la précipitation de WO₄, G. Van Marcke de Lummen, 1983) indépendamment des teneurs absolues en W du fluide.

C. LES SKARNS DE ROC JALÈRE ET DE LACOURT

1. Introduction

Nous disposons des analyses d'éléments-traces sur quelques échantillons de deux gisements supplémentaires, pour lesquels B. Guy (1979) et P. Toulhoat (1982) ont effectué des mesures isotopiques (D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$).

Il s'agit des skarns de Roc Jalère (Pyrénées Orientales) et de Lacourt (Ariège) que nous avons cités dans l'introduction de ce travail. Les analyses isotopiques ont montré que les fluides qui ont provoqué le développement des skarns à Costabonne, Roc Jalère, Salau (Ariège) et Quérigut (Pyrénées Orientales) ont en commun un caractère magmatique; tandis que à Lacourt, les mesures isotopiques ne s'accordent pas avec un tel caractère.

Les seules valeurs obtenues pour les éléments majeurs sont les dosages du fer réalisés par activation neutronique.

En conséquence, et étant donné le faible nombre d'échantillons et l'absence d'étude pétrologique sur les gisements de Roc Jalère et Lacourt, nous nous bornerons ici à commenter nos résultats analytiques afin de les comparer sommairement à ceux de Costabonne.

2. Les skarns de Roc Jalère

Les skarns de Roc Jalère sont situés en bordure du granite de Batère, non loin d'Amélie les Bains (Pyrénées Orientales) (voir fig. 1) ; ils se développent dans la série de Canaveilles aux dépens de marbres noirs, de cornéennes calciques et de schistes.

Il s'agit de skarns à hédénbergite et grenats (ceux-ci sont limités aux skarnoïdes dérivant de roches alumino-silicatées); ils sont minéralisés en scheelite et sulfures : pyrite, blende, mispickel; on note l'occurrence de pyrrhotine comme à Salau, en rapport possible avec la présence de graphite dans les marbres encaissants. Les skarns de Roc Jalère sont également minéralisés en fluorine.

2.1. skarns dérivant de marbres

A Roc Jalère, les échantillons de skarn (RJ12B, RJ5, RJ9, RJ33A, RJ33B (cf. tableau II-14) dérivant de marbre (échantillon RJ2A, étudié dans le chapitre I), sont caractérisés par leur pauvreté en éléments-traces; pour l'ensemble des éléments

les teneurs dans les skarns sont du même ordre de grandeur que celles qui caractérisent les skarns dérivant de marbres à Costabonne, et la distribution des éléments est la même.

Les minéralisations en scheelite et en sulfures, confèrent à certains échantillons des teneurs extrêmement élevées en tungstène et en zinc respectivement. (jusqu'à environ 1% en WO_3 par exemple pour RJ33A et 0,75% en ZnO pour RJ9).

Notons que la distribution du cobalt ne suit pas celle du fer mais celle du zinc, auquel il doit être associé dans les sphalérites (Fleischer, 1955

Par contre le nickel ne suit ni le fer ni le zinc, bien qu'il puisse comme le cobalt, se substituer à ces deux éléments dans les sulfures et les pyroxènes (Deer et al. 1978; Fleischer, op.cit.)

Nos résultats sont trop fragmentaires pour tracer des spectres de T.R. (voir en annexe I les problèmes analytiques posés par l'abondance du tungstène et/ou de l'arsenic). Notons simplement que les échantillons de Roc Jalère paraissent aussi pauvres en T.R. que ceux de Costabonne.

Malgré l'abondance de la scheelite, réputée concentrer les T.R. (Cottrant 1981), l'échantillon RJ33B n'est pas enrichi en T.R. par rapport au marbre initial.

Une fluorine a été fraisée dans un échantillon de skarn, aux fins d'analyser son contenu en T.R. En effet, il a été montré (Marchand 1976, Marchand et al. 1976), que la fluorine reproduit le spectre du milieu où elle cristallise, à un facteur de partage près. (Rappelons qu'à Costabonne la fluorine est rare et se présente en grains minuscules).

Malheureusement les teneurs en T.R. de notre fluorine se sont révélées trop basses pour être obtenues en comptage de routine. La mise en solution de la fluorine s'avère particulièrement difficile, et nous n'avons pas pratiqué d'analyses de T.R. après préparation chimique (pour éliminer les éléments gênant le dosage des T.R.).

2.2. skarnoïdes

Un seul échantillon de skarnoïde a été analysé à Roc Jalère (RJ22). Il peut être comparé aux skarnoïdes de Costabonne (cf. § B , et Van Marcke de Lummen, thèse 1983), en ce sens que les teneurs en (Th), Zr, Hf, Sc et T.R. sont

plus élevées que dans les skarns dérivant de marbres.

Nous supposons ces teneurs relativement fortes en rapport avec la présence de minéraux accessoires (zircon au moins) hérités de l'encaissant aluminosilicaté, bien que ces minéraux n'aient pas été répertoriés par B. Guy (1979).

Dans RJ22 l'arsenic a pu être dosé; il est le constituant caractéristique du mispickel. Corrélativement, l'antimoine présente une teneur très élevée (7ppm); cet élément peut se substituer à l'arsenic dans le sulfure (Fleischer, 1955).

En conséquence de l'abondance de l'arsenic, les teneurs en uranium et en tungstène n'ont pas pu être déterminées, alors que la teneur en lanthane est assez forte pour avoir été déterminée (voir annexe I sur les difficultés analytiques).

2.3. conclusion

Les résultats des analyses d'éléments-traces effectuées sur quelques échantillons de skarns dérivant de marbres à Roc Jalère sont en accord avec les résultats des analyses isotopiques (B. Guy 1979) : bien que les skarns dérivant de marbres diffèrent par leur minéralogie (skarn à hédénbergite à Roc Jalère, skarn à pyroxène magnésien et grenats à Costabonne), il est possible que les fluides qui ont provoqué la transformation des marbres en skarns dans les deux gisements aient une origine ("magmatique") commune, puisque le contenu en éléments-traces est comparable qualitativement et quantitativement, dans les 2 gîtes, (à l'exception de l'arsenic et de l'antimoine).

Une tentative d'analyse des T.R. dans une fluorine montre que ces fluides doivent être relativement pauvres en T.R.; ceci expliquerait bien le non enrichissement en T.R. des skarns, indépendamment des facteurs cristallogéniques.

Il est évident qu'à l'avenir des analyses de fluorine devront être effectuées pour confirmer ces observations.

3. Skarns de Lacourt

Situés à une dizaine de kilomètres au Sud de Saint-Girons, Ariège, (cf. fig. 1) les skarns de Lacourt se développent sur des cornéennes (skarnoïdes) et des marbres carburés à pyrite (skarns s.s.), à proximité du stock granitique de Soulan.

Dans les skarnoïdes les paragenèses primaires sont à pyroxènes et grenats, tandis que se développent secondairement calcite + quartz + pyrite + amphibole (sur pyroxène) et épidote (sur grenat).

A Lacourt, nous avons analysé quatre échantillons : un échantillon de cornéenne (LA1'A) et 3 échantillons des skarnoïdes qui en dérivent (LA1'B, LA5, LA9).

Les associations minérales décrites par B. Guy (1979) et les analyses chimiques sont données dans le tableau II-15.

Il est impossible d'établir un bilan géochimique de la transformation des cornéennes, mais nous pouvons toutefois nous référer aux travaux de Van Marcke de Lummen (thèse, 1983) , sur les skarnoïdes de Costabonne pour commenter brièvement nos analyses.

Les skarnoïdes de Lacourt comme ceux de Costabonne sont riches en éléments-traces par rapport aux skarns dérivant de marbres (à Costabonne ou à Roc Jalère).

Par analogie avec ce qui a été observé à Costabonne par Van Marcke (op. cit.) pour la transformation de micaschistes en skarnoïdes la transformation de la cornéenne de Lacourt (échantillon LA1'A) en skarn (LA1'B) semble conserver des minéraux accessoires où sont probablement concentrés les éléments-traces suivants : (U), Th, Zr, Hf, Ta, Sc, T.R.. Il doit s'agir de zircon au moins ($60 < \text{Zr} < 330 \text{ ppm}$) et peut-être de sphène et d'apatite, mais aucun de ces minéraux n'est mentionné par B. Guy (1979).

Il est possible que l'épidote incorpore également une partie de ces éléments-traces; résultant de la transformation des grenats, cela impliquerait des transferts d'éléments par les fluides skarnisants.

Le rapport Zr/Hf ne varie pas de part et d'autre du front du skarnoïde (échantillons LA1'A et LA1'B): Zr/Hf égale environ 53, valeur comprise dans l'intervalle défini pour les skarnoïdes des gîtes de Costabonne et de Roc Jalère. Mais dans l'échantillon LA9, Zr/Hf s'élève à 110. Y a-t-il eu dans cet échantillon une cristallisation de zircon avec un apport différentiel de zirconium par les fluides ?

On note que les teneurs en strontium sont très fortes (170-620 ppm), sans que les teneurs du baryum ni des alcalins rares ne soient élevées; cette distribution marque l'absence de feldspaths dans les cornéennes calciques et les skarns

qui en dérivent, contrairement aux micaschistes et aux skarnoïdes que nous avons analysés à Costabonne (voir § B du même chapitre, les échantillons CF5, CF6, CF12, et CF14, G4, G5 respectivement. Dans la grenatite G8, les feldspaths ont disparu).

Les teneurs élevées en éléments de transition sont à relier aux silicates ferreux tels que grenats et pyroxènes dans les cornéennes, et pyroxène, épidote (amphibole, chlorite) dans les roches transformées; une corrélation positive apparaît entre fer et nickel-cobalt, au moins. Le zinc peut être partagé entre ces minéraux et les sulfures.

L'antimoine est très abondant : il peut entrer également dans les sulfures. Nous n'avons pas réussi à doser l'arsenic.

On note les faibles teneurs en tungstène de l'ensemble des échantillons en accord avec l'absence de scheelite.

Nos données sont insuffisantes pour tracer des spectres complets de T.R. Nous avons reporté dans la figure II-31, les spectres partiels (La, Ce, Eu, Tb), auxquels sont joints les spectres partiels de micaschistes et de skarnoïdes de Costabonne, pour comparaison.

Dans les roches de Lacourt, les variations de teneurs d'un échantillon à l'autre peuvent correspondre à la distribution aléatoire des minéraux accessoires qui concentrent les T.R. : en effet, la hauteur des spectres est corrélée aux variations de teneurs en Th, Zr, Hf, Ta.

Au passage des cornéennes aux skarnoïdes la pente des spectres reste inchangée, mais la distribution de l'euporium semble varier, de façon non systématique d'ailleurs : LA9 présente probablement une anomalie positive en europium, comme l'encaissant LA1'A, tandis que LA1'B et LA5 présentent des anomalies négatives.

La composition chimique de l'échantillon LA5 diffère notamment de celles des autres roches transformées. Calcite, quartz et pyrite ont été reconnus par B. Guy (1979) dans cet échantillon. A cette composition minéralogique simplifiée correspondent des teneurs élevées en éléments de transition (pyrite), une teneur relativement élevée en antimoine (pyrite encore ?) : la teneur en arsenic est d'environ 5ppm : des exsolutions de sulfures riches en As et Sb dans la pyrite ne sont pas impossibles (Dana (1944), Fleischer (1955)).

Les teneurs en T.R. diminuent par rapport aux autres échantillons de skarnoïde ; il n'y a pas de zirconium, et les T.R. sont peut-être simplement liées à la calcite.

Conclusion

Dans les skarnoïdes de Lacourt comme dans ceux de Costabonne, la distribution des éléments-traces semble prouver qu'une partie importante des éléments-traces est héritée des cornéennes dont dérivent les skarnoïdes, grâce à la conservation des minéraux accessoires au cours de la skarnification.

Il est impossible au vu de nos résultats de mettre en évidence des phénomènes d'apport ou de départ d'éléments; et dans ces conditions, il est impossible de confronter nos résultats analytiques aux conclusions des études isotopiques.

CHAPITRE III

GRANITES ET ENDOSKARNS DE COSTABONNE



1 - INTRODUCTION

Nous nous sommes limités dans le cadre de cette thèse à une étude préliminaire de la géochimie de la transformation des granites en endoskarns.

L'aspect pétrologique reste à développer dans d'éventuels travaux ultérieurs : nous nous bornons ici à décrire la minéralogie des échantillons utilisés.

La présentation de nos résultats découle de la démarche que nous avons adoptée pour étudier la géochimie des éléments-traces au cours des transformations métasomatiques (voir introduction) : comme pour les marbres, nous avons comparé la géochimie des endoskarns à celle des granites aux dépens desquels ils se forment afin d'établir le bilan qualitatif des départs et des apports d'éléments par les fluides.

Nous comparons dans un deuxième temps les données sur les endoskarns aux résultats fournies par l'étude des exoskarns.

Précisons que dans notre étude, nous n'abordons pas le problème de la pétrogénèse du granite de Costabonne. Il n'a pas été non plus de notre propos de mettre en évidence d'éventuelles anomalies géochimiques du granite de Costabonne auquel sont associés les skarns minéralisés en scheelite.

Ces deux points méritent d'être étudiés :

- en élargissant l'échantillonnage utilisé ici aux termes basiques qui apparaissent dans la masse du granite sous forme d'enclaves;
- en comparant la géochimie des éléments-traces dans le granite de Costabonne à d'autres granitoïdes associés à des skarns minéralisés (Salau, par exemple) et non minéralisés.

Avant d'aborder la géochimie des granites de Costabonne, il convient de rappeler que l'aspect structural et la pétrogénèse du granite de Costabonne ont été discutés par Autran et al. (1970) dans le cadre d'une étude générale consacrée aux granitoïdes des Pyrénées Orientales. Le massif de Costabonne se distingue des autres granitoïdes par le fait qu'il présente tout à la fois des caractères de granitoïde intermédiaire - position dans la mésozone, présence de muscovite et de granitoïde supérieur - forme circonscrite, composition chimique de granite à biotite, rareté des satellites filoniens, enclaves basiques.

L'apparente contradiction entre les différents caractères du granite de Costabonne est expliquée par l'unicité de la composition initiale des magmas pour les granitoïdes en massifs, les magmas évoluant de manière différente selon leur position structurale et la composition des encaissants (facteurs dont dépendent entre autres P_{H_2O} et les possibilités d'assimilation).

La pétrogénèse des granites calco-alcalins des Pyrénées a été re-discutée par Cocherie (1978) et Fourcade (1981); les données sur les éléments-traces tendent à montrer qu'un mélange entre un composant d'origine mantélique et un composant et un composant d'origine crustale peut expliquer la genèse des magmas calco-alcalins, et que les granitoïdes évoluent par cristallisation fractionnée.

Enfin les données sur le magmatisme hercynien des Pyrénées en rapport avec les skarns ont été synthétisées plus récemment par Autran (1980).

Les skarns minéralisés en scheelite sont limités aux "contacts de granitoïdes où les monzogranites sont représentés au contact externe ou tout près de celui-ci" (Autran, op.cit.).

2 - LES GRANITES DE COSTABONNE

2.1. Aspect pétrologique

La localisation et les analyses micrographiques des échantillons de granites sont résumées dans le tableau III-1.

Deux types de granites ont été échantillonnés dans le massif de Costabonne.

2.1.1. les granites "noirs"

Les granites à biotite forment la masse du pluton à Costabonne.

Leur composition est intermédiaire entre les monzogranites et le granite central du massif de Quérigut (Soler, 1977, Fourcade, 1981).

Les granites noirs ont été décrits par Guitard et Laffitte (1958) : ils contiennent typiquement du quartz, du plagioclase (oligoclase) de la biotite, du FK, et de la Ms d'origine secondaire (Autran en al.1970).

Les granites sont représentés par les échantillons R 1, R 4; OFJ 13, OFJ 16, OSN, 10, RJF 14, RJF 16, RJF 17, RJF 34, RJF 36.

Deux échantillons, prélevés dans le ravin de Fra Joan (voir figure 2), présentent des faciès particuliers :

- OFJ 13 est une enclave sombre à petits grains
- OFJ 16 présente de grands cristaux de feldspaths zonés.

On verra que ces deux échantillons s'apparentent étroitement aux granites noirs classiques en ce qui concerne leur géochimie.

2.1.2. les granites "blancs"

De faciès aplitique, ils apparaissent sous forme de filons dans le granite massif et dans les formations encaissant le granite (roches métamorphiques et skarns).

L'appellation d'alaskite convient pour désigner les granites blancs, telle qu'elle est définie par Johanns en (1919, in glossary of geology).

Les alaskites se distinguent des granites noirs par la rareté de la biotite (chloritisée), l'abondance des feldspaths potassiques (microcline), la diminution de la basicité des plagioclases, et le développement de la muscovite, que l'on distingue difficilement parfois de la prehnite.

Les minéraux accessoires sont plus rares que dans les granites à biotite.

Les alaskites sont représentées par les échantillons : G.1, G 2, CF 11, CF 12', CF 13, RFJ 1, RJF 2, RJF 8, RJF 9, RFJ 28.

Deux échantillons d'aplitites présentent une composition minéralogique remarquable :

- G 2 est une alaskite albitisée : l'albite non zonée se développe aux dépens de microcline; de l'apatite xénomorphe paraît anormalement abondante par rapport aux granites blancs normaux. Bi, rutil et chlorite semblent liés à des fractures.
- CF 7B représente la bordure supérieure du filon de granite blanc échantillonné au "Chemin de Fer", dont proviennent également les échantillons CF 11, CF 12' et CF 13. Ces trois derniers présentent une composition minéralogique sensiblement identique. Mais l'influence du filon à quartz-grenat transparaît dans CF 7B : présence de l'épidote, et altération fort poussée des feldspaths.

2.2. Géochimie comparée des granites à biotite et des alaskites

Les analyses chimiques des granites sont reportées dans le tableau III-2.

2.2.1. relations inter-éléments

Nous avons rassemblé dans la figure III-1 quelques diagrammes binaires qui illustrent les relations inter-éléments dans les deux types de granites.

Avant de les commenter, remarquons deux faits :

1. comparés aux granites noirs, les alaskites apparaissent très dispersées dans la plupart des diagrammes présentés ici. La représentativité des échantillons utilisés pour les analyses ne peut être remise en cause puisque de grosses quantités de roches ont été broyées. Il semble plutôt qu'une certaine hétérogénéité de leur composition géochimique soit un caractère propre aux granites blancs.

En effet, les minéraux accessoires qui piègent les éléments-traces tels U, Th, Zr, Hf, Nb, Ta, W, TR., sont répartis de façon aléatoire dans la masse de la roche.

Dans l'échantillon RJF 28 par exemple, la teneur en Ta (et en Nb) est la plus élevée (12ppm) de l'ensemble des granites non transformés. Cet échantillon présente par ailleurs une composition chimique tout à fait analogue à celle des autres granites blancs.

Il est donc difficile d'imputer l'abondance du Ta aux minéraux titani-fères (sphère, Bi) ou au zircon qui concentrent habituellement cet élément. Nous supposons par conséquent l'existence d'un minéral propre du Ta, que nous n'avons pas décelé au microscope dans les lames minces de granites blancs.

Remarquons toutefois que la tantalite a été reconnue par M. Dubru (com.pers.) dans les pegmatites à Ms associées au filon d'alaskite de la coupe du Chemin de Fer. (Cette pegmatite affleure au-dessus du Chemin de Fer : elle n'est pas reportée sur la figure I-2).

2. d'un point de vue minéralogique, la différence la plus marquante entre les 2 types de granites et l'absence de la biotite dans les alaskites, en conséquence les teneurs en MgO diminuent des granites noirs (1 à .5%) aux granites blancs (environ 0.20%).

Le comportement des autres éléments analysés peut donc être comparé à celui du MgO.

Cependant, en raison de l'imprécision des mesures effectuées par fluorescence X sur le Mg, aux faibles teneurs (< 1%), nous avons préféré établir un certain nombre de diagrammes en fonction du Th dont le dosage par activation neutronique est très précis, et qui paraît représenter un excellent indice d'évolution pour les deux types de granites étudiés ici, puisqu'il varie comme le MgO.

Trois types d'éléments s'individualisent par leur comportement.

2.2.1.1. Les éléments corrélés au magnésium

Ce sont : Ti, Fe, Mn, (CaO), P, Th, Zr, Hf, Sr, Ba, Sc, Cr, Co, (Ni), Zn, et les TR. : La, Ce, Eu et Tb.

L'évolution des teneurs en éléments de transition - Fer, Mn, Ti, Sc, Cr, Co, (Ni), Zn est liée à la disparition de la biotite (et de la chlorite qui l'altère) dans les alaskites. Les teneurs très basses en Ni rendent les mesures de cet élément incertaines.

Une part du Ti peut être lié au sphène, mais ce minéral paraît secondaire dans les granites (Bi → Chl + Sph).

On note que le rapport Zr-Hf est presque constant (environ 40) dans les granites noirs, tandis qu'il évolue d'environ 10 (CF 12') à environ 35 (G1) dans les aplites; le comportement du Zr peut être effectivement plus hygromagmaphile que celui du Hf (^{Esson et al 1977} Villemant et al., 1978). La dispersion des teneurs en Zr dans les granites blancs, quand le Hf est pratiquement constant (environ 2ppm) est probablement dû à l'imprécision des mesures du Zr aux teneurs faibles (< 50-60ppm).

Le Sr et le Ba, dépendant des plagioclases et de la biotite pour Ba (Hanson, 1978), évoluent comme le calcium (et le magnésium).

La diminution des teneurs en TR., liées aux minéraux accessoires principalement, suit l'appauvrissement en zirconium et phosphore dans les aplites.

2.2.1.2. L'uranium et le nobium

L'uranium est le seul élément qui n'évolue pas lors du passage des granites à biotite aux alaskites.

Il est cependant réputé se concentrer dans les mêmes minéraux que les TR, le Th et autres éléments incompatibles.

Le nobium a été analysé dans quelques échantillons; les teneurs ne vaient pas de façon systématique entre granites noirs et granites blancs; mais à la plus forte teneur en Nb correspond toutefois la plus forte teneur en Ta dans les alaskites :

	RJF 36	R 1	RJF 14	RJF 1	RJF 2	RJF 28
Ta (ppm)	2,1	2,2	2,2	3	4,15	12
Nb (ppm)	9	19	11	8	22	15

2.2.1.3. Les éléments anti-corrélés au magnésium

Il s'agit d'abord de la silice, dont les teneurs évoluent d'environ 70% à environ 75%.

Les éléments alcalins (Na, K, Cs, Rb) ne sont pas systématiquement enrichis dans les alaskites, malgré l'abondance de la muscovite et la diminution de la basicité des feldspaths. Le comportement de ces éléments particulièrement solubles est en effet soumis au degré d'altération du granite : les feldspaths sont souvent très séricitisés, et de la muscovite (secondaire) apparaît dans les granites noirs.

L'existence du faciès albitisé G2 (voir plus bas) montre en outre que des fluides chargés de sodium ont pu altérer les granites et fausser le schéma initial de répartition des éléments alcalins.

Une anti-corrélation très nette existe entre le La et le W, qui illustre bien l'enrichissement en W des liquides résiduels de la cristallisation des granites noirs.

Cependant la différenciation des granites noirs n'est pas suffisamment poussée pour qu'apparaisse une discrimination entre les deux éléments hygromagmaphiles W et Ta, comme cela est constaté dans des granites en Chine par M. Fontelles, (rapport non publié).

2.2.2. Les TR. (voir annexe II)

Les TR. ont été analysées dans une quinzaine d'échantillons représentant les deux types de granites.

Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau III-3.

Les spectres normalisés aux chondrites (on trouve les valeurs de normalisation dans le même tableau) sont reportés dans la figure III-2₁, où figure également

le spectre du granite de Costabonne analysé par Fourcade (1981).

Les analyses de nos granites à biotite s'accordent avec les résultats de cet auteur.

Les spectres des granites noirs sont extrêmement homogènes; les échantillons OFJ 13 (enclave sombre) et OFJ 16 (granite à mégacristaux de feldspaths) sont en tout point analogues aux granites noirs banals.

Le contenu en TR. des granites noirs s'avère typique de granites calco-alcalins, tels qu'ils ont été définis par Hermann (1970) et Cocherie (1978) :

- les granites sont enrichis de 100 (TRL) à 10 (TRL) fois par rapport aux chondrites.
- le fractionnement des TR1 est peu important quand on le compare aux données de Hermann (1970)
- une anomalie négative en Eu apparaît, elle est peu prononcée
- les TRL ne sont pas fractionnées.

Ces observations se retrouvent dans les granites calco-alcalins hercyniens analysés par Fourcade (1981) dans les Pyrénées, et plus particulièrement à Quérigut.

Les spectres de TR des alaskites sont plus dispersés en teneurs absolues, mais leur forme reste très parallèle. Cette dispersion est sans doute en rapport avec la répartition des minéraux qui concentrent les TR., comme cela a été dit plus haut.

Les granites blancs sont toujours appauvris en TR par rapport aux granites à biotite.

L'appauvrissement concerne surtout les TR1 : le diagramme Tb/La (figure III-3) montre qu'effectivement les teneurs en La diminuent plus rapidement que les teneurs en Tb lors de l'évolution des granites à Bi aux alaskites.

Comparons par exemple les valeurs des rapports La/Sm et La/Yb aux teneurs en silice dans les deux types de granites :

	La/Sm	La/Yb	SiO ₂	Σ partielle ^{TR}
RJF 14 (noir)	4,6	7,82	71	84
R 1 (noir)	5,11	11,2	70,5	101
RJ 9 (blanc)	4,11	4,3	77	49
granites Hermann (1970)	6,9	12,8	—	221

L'anomalie négative en Eu est faible (RJF 28) à très prononcée (CF 12^t); elle s'approfondit avec la diminution de Σ TR.

L'appauvrissement en TR dans les termes les phases ultimes de l'évolution des granites est constatée par différents auteurs (Koljonen et Rosenberg, 1974; Emmermann et al., 1975; Cocherie, 1978). On peut supposer, comme cela a été discuté par Fourcade (1981), que l'appauvrissement général en TR dans les granites très évolués est dû à l'extraction globale des TR par démixion d'une phase fluide dans les stades tardifs de l'évolution des liquides granitiques.

D'autre part; le fractionnement des feldspaths dans les granites nous peut entraîner :

- un approfondissement de l'anomalie en Eu, puisque les feldspaths concentrent particulièrement cet élément (Drake, 1975)
- un appauvrissement relativement plus important des TR1 : les coefficients de partage des TR1 sont en effet supérieurs à ceux des TR1 dans les feldspaths (Treuil et al., 1979; Villemant et al., 1978; Fourcade, 1978).

Cependant un modèle de cristallisation fractionnée (établi par L. Raimbault) montre que le fractionnement des feldspaths ne suffit pas à expliquer l'importance de la diminution relative des TR1 dans les granites alpitiques.

Plusieurs modèles de l'ordre de cristallisation des minéraux ont été étudiés, en tenant compte des seuls minéraux : Q, FK, Pl, Bi, Ap et Zr. Les coefficients de répartition des TR entre les différents minéraux fractionnés et les liquides granitiques sont extraits de la littérature (Bi et Pl = Puchelt et Emmermann, 1976; Zr = Watson, 1980) à l'exception des coefficients de partage de l'Ap et du FK calculés par L. Raimbault (thèse à paraître) sur des minéraux séparés dans ses propres échantillons de granites.

Les calculs ont été effectués sur un microordinateur HP 85.

Ont été reportées dans la figure III-4 la courbe de TR du granite initial (RJF 17) et celles de 3 alaskites (RJF 1,2 et 8), ainsi que la courbe calculée pour un taux de recristallisation de 0,90. Cette courbe amène plusieurs remarques :

1. les teneurs en TR sont trop fortes : environ 1,5 fois pour les TR1 par rapport à RJF 8; ce phénomène peut être expliqué :
 - soit par une déficience du modèle lui-même (ordre de cristallisation des phases, vitesses de cristallisation des phases les unes par rapport aux autres, etc...).
 - soit à cause de l'extraction d'une phase supplémentaire non prise en compte dans la modélisation (phase fluide, Fourcade, 1981).

2. le creusement de l'anomalie négative en Eu correspond tout à fait à celui qui est observé dans le cas des alaskites. Cette anomalie peut donc effectivement s'expliquer par la simple cristallisation des feldspaths.

3. l'appauvrissement en TR1 par rapport aux TRL constaté dans les spectres des alaskites ne se retrouve pas dans le spectre calculé.

Trois hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- les alaskites et les granites noirs n'ont pas de liens génétiques. Mais l'association systématique des deux types de granites va à l'encontre de cette hypothèse
- l'éventuelle phase fluide emporte préférentiellement les TR1 aux TRL au cours de la démixion. Or les constantes de formation des complexes de TR favorisent les TRL (Dumonceau et al., 1979), ce qui rend improbable cette explication.
- le modèle proposé ignore une phase minérale dans laquelle les TR1 sont très fortement concentrées. Cette condition est nécessaire puisqu'elle n'a pas été observée au microscope : le minéral le plus vraisemblable est l'allanite observée par ailleurs dans d'autres granites pyrénéens : Quérigut (Fourcade, 1981); Bassiès (JL. Kaélin, com. orale); Salau (L. Rimbault, 1981).

Le modèle calculé ici permet de retenir la dernière hypothèse : cristallisation fractionnée avec démixion éventuelle d'une phase fluide, pour expliquer l'évolution du spectre des TR des granites à Bi aux alaskites.

2.2.3. les alaskites particulières

La composition chimique des deux granites G2 et CF 7B rend bien compte de la minéralogie observée dans les deux échantillons.

2.2.3.1. CF 7B

====

Seules les teneurs en CaO et en éléments alcalins singularisent l'alaskite "transformée".

Le développement de clinozoïsite (aux dépens des feldspaths) conserve le taux d'alumine, mais du calcium est apporté; la faible teneur en K est due à la présence de la muscovite (séricite) qui altère les feldspaths.

Hormis les variations constatées sur le Ca et les éléments alcalins, aucune particularité chimique ne ressort de l'analyse de CF 7B.

2.2.3.2. G2

Le développement de l'albite, par remplacement des FK, entraîne une variation spectaculaire de la teneur en Na_2O (10,65%) et K_2O (.15%). Les teneurs en SiO_2 et en Al_2O_3 montrent également l'importance du phénomène d'albitisation.

P_2O_5 et TiO_2 sont anormalement élevés, en accord avec les observations pétrographiques : apatite et sphènes (probablement plus tardif) sont anormalement abondants.

On note que le remplacement du feldspath potassique par le feldspath sodique entraîne un départ des éléments alcalins rares Rb et Cs.

Les données partielles sur les TR dans G2 montrent que le Tb contrairement au La est fort pour une alaskite; les teneurs normalisées aux chondrites (La = 5, Ce = 9, Eu = 9 et Tb = 20) font apparaître effectivement un appauvrissement en TR1 relativement aux TRL, et la disparition de l'anomalie négative en Eu caractéristique des granites blancs normaux.

Cette variation du contenu en TR va de paire avec l'enrichissement en apatite de G2 au cours de l'albitisation. Notons que d'après Mineyev (1963), l'albitisation des granitoïdes s'accompagne banalement d'un enrichissement en TR (et en éléments volatiles).

2.2.4. analyse factorielle

Pour synthétiser les données que nous avons réunies sur les granites à Bi et les granites filoniens, nous avons traité dans une analyse factorielle les analyses des échantillons de granites normaux et de quelques granites faiblement transformés.

2.2.4.1. Description

Les caractéristiques de cette analyse, illustrée par les plans [1-2] [1-3] (figures III-6-1 et III-6-2), sont reportés dans le tableau III-4.

Le premier axe extrait est défini par la silice essentiellement, et pour une moindre part le Ta et le Cs.

Ces éléments s'opposent au Th, au Ba, et pour une moindre part au Sc et au Co.

L'axe [2] est défini par le Ca, l'axe [3] par le Ba et le Sb.

Les échantillons dans le plan [1,2] se répartissent en 3 groupes :

- un premier groupe rassemble les alaskites

G1, G2, RJF 1, RJF 2, RJF 8, RJF 9, RJF 28, CF 11, CF 12', CF 13, CF 7A

- dans le deuxième groupe se trouvent les granites noirs :

R1, R4, OFJ 13, OFJ 16, OSN 10, RJF 14, RJF 34, RFJ 36

- enfin on trouve dans le troisième groupe les granites transformés :

RJF 16, RJF 24, RJF M, OSN 53, OSN 91, OSN 92, OSN 93.

Les groupes 1 et (2+3) sont opposés sur l'axe [1]; les groupes 2 et 3 se différencient le long de l'axe [2]. Les échantillons des groupes 1 et 2 tendent à s'aligner (cf. RJF 9 et R 4) dans une direction légèrement oblique par rapport à l'axe [1] .

Avec le groupe des alaskites se trouvent la silice, les éléments alcalins Na, K, Cs, Rb et le Ta.

Les autres éléments sont associés aux groupes 2 et 3; le Mg, le P, le Sc, et l'U, et fort éloignés, Ca, Mn et W; ces derniers sont plus particulièrement liés au groupe des échantillons de granites transformés.

La position du W dépend de l'échantillon RJF M.

On note l'opposition du Ba et du Ca, du Mn et des autres éléments de transition.

La position de l'Eu par rapport aux autres TR. est également remarquable : Eu ne s'aligne pas avec le La, le C et le Tb le long de l'axe 1.

Les contributions absolues de l'alumine et du Ni sont négligeables, ce qui explique la position centrale de ces deux éléments.

Dans le plan [1,3] la disposition des échantillons est plus linéaire. Les échantillons tendent à se rassembler le long de l'axe [1]. Le poids de l'axe [3] n'est pourtant pas très inférieur à celui de l'axe [2], mais il est défini par l'antimoine lié à OFJ 16.

Dans ce plan l'opposition des groupes 1 et (2+3) est plus marquée; les échantillons de granites noirs occupent une position généralement plus "proche" des granites filoniens que les granites transformés, le long de l'axe [1].

Le regroupement des éléments dans ce plan est analogue à celui qui a été observé dans le plan [1,2].

2.2.4.2. Interprétation

Il ressort de cette analyse multivariable que l'on peut établir la distinction géochimique des granites à biotite et des alaskites en fonction de la silice des éléments alcalins et du Ta d'une part, et du Th, Ba, Ca, et des éléments de transition, d'autre part puisque les échantillons de granites normaux se répartissent le long de l'axe 1 défini par ces éléments.

La forme des nuages de points, élevée l'un vers l'autre, tend à montrer que l'évolution entre les 2 types de granites est globalement progressive.

Le comportement de certains éléments dépend des granites transformés : on verra au cours de l'étude des endoskarns qu'effectivement la transformation des granites s'accompagne d'une augmentation des teneurs en CaO, MnO, U, Mg, Hf, P, et en W dans les roches minéralisées.

En conséquence le comportement du W ne peut être observé lors de l'évolution des granites à Bi.

On note la situation de l'échantillon d'alaskite "transformée" (par apport de calcium) qui s'éloigne des autres granites blancs le long de l'axe 2 - (CaO) comme le font les échantillons résultant de la transformation de granite noir.

2.2. Conclusion

Les données géochimiques récoltées sur les deux types de granites que nous avons étudiés à Costabonne sont compatibles avec une différenciation des granites à Bi en alaskite par un processus de cristallisation fractionnée, contrôlée par le fractionnement de feldspaths et de biotite, en ce qui concerne les phases majeures.

Parmi les éléments-traces incompatibles seuls le Ta, le W, (et pour une moindre part le Nb) ont un comportement nettement hygromagmaphile. L'analyse factorielle met en évidence le comportement hygromagmaphile des éléments alcalins. L'uranium n'est pas fractionné au cours de l'évolution des granites noirs aux granites filoniens.

Les autres éléments incompatibles (Th, Hf, Zr...) sont appauvris dans les alaskites, en rapport probable avec le fractionnement de zircon et d'apatite.

En ce qui concerne les TR, les alaskites se distinguent des granites à Bi par :

- la diminution globale des teneurs
- la diminution relativement plus importante des TR1
- le creusement de l'anomalie en Eu

Un modèle de cristallisation fractionné a été calculé : il permet en dernière analyse de retenir pour expliquer l'évolution des spectres de TR l'hypothèse d'une filiation des alaskites à partir des granites à Bi obéissant à une loi de cristallisation fractionnée contrôlée par Q, FK, PL, Bi, Ap et Zr; l'intervention de l'allanite est envisagée, ainsi que la démixion d'une phase fluide pour expliquer les écarts entre les spectres calculés et les spectres mesurés.

3. Etude sommaire de la transformation des granites en endoskarns

3.1. Aspect pétrologique

Nous résumons ici les données pétrologiques extraites de Guitard et Laffitte (1958), de Kalaydjian (travail en cours) et de notre propre travail.

Des observations de terrain et des observations micrographiques, il ressort que la transformation des granites est un phénomène complexe non polyphasé. La zonation primaire des endoskarns est probablement la suivante : à partir du granite (Q, FK, PL, Bi, Chl, Ap, Sph, Zr) se développe une première zone d'endoskarn caractérisée par la disparition du mica et des feldspaths alcalins ; la paragenèse en est : Q, PL, Amphibole, (Ep). Dans cette zone, les minéraux accessoires semblent plus abondants que dans le granite initial. Des sphènes peuvent se concentrer en bande parallèle au premier front de l'endoskarn. La deuxième zone consiste en l'association des minéraux suivants : Q, grenats, Ep, Apatite et spène très abondants, Zr. Les grenats d'endoskarn sont riches en manganèse ; leur composition (analyses à la microsonde) a été reportée dans la figure II-18 pour être comparée à celle de grenats dérivant de marbres.

Trois phases tardives au moins ont suivi le développement de la zonation primaire ; il nous semble qu'elles se succèdent de la façon suivante :

- épidotisation : l'épidote se rencontre dans toutes les zones de l'endoskarn ; elle peut aller pousser jusque dans le granite, au delà du front des skarns ; l'épidote présente parfois un coeur d'allanite. Plusieurs générations d'épidotes apparaissent (chinozoïsite et pistacite) sans que nous sachions débrouiller leurs relations chronologiques.

- la silicification : le quartz amiboïde englobe tous les autres minéraux, épidote comprise.

- l'hydroxylation : elle conduit à l'altération des plagioclases de la première zone en séricite ; la séricitisation est telle que la basicité des plagioclases dans cette zone est impossible à mesurer optiquement. Les minéraux ferro-magnésiens sont chloritisés à ce stade.

Ces trois phases se surimposent à la zonation primaire et s'étendent à l'ensemble de la zonation du skarn ; leur développement varie d'un point à l'autre de l'endoskarn. En conséquence, les fronts des zones de l'endoskarn ne sont pas aussi tranchés que ceux qui ont été observés dans l'exoskarn.

Il nous semble que la scheelite est essentiellement associée aux filons de quartz et grenats (et épidote) tardifs qui recourent les endoskarns.

Nous consacrons un paragraphe particulier aux analyses de scheelite à la fin de ce chapitre.

3.2. Echantillonnage

La complexité de la pétrologie des endoskarns a posé un problème d'échantillonnage : nous avons dû multiplier les prélèvements pour optimiser la représentativité de l'échantillonnage en pratiquant des coupes dans l'endoskarn, orientées par rapport au granite, et dans les échantillons mêmes, orientés également par rapport au granite.

Les échantillons sont répertoriés dans le tableau III-1, où figurent les analyses micrographiques.

Les analyses chimiques sont données dans le tableau III-2.

Guitard et Laffitte (1958) dans leur description des granites transformés de Costabonne, mentionnent la présence de cpx dans les "granites modifiés" au contact avec l'encaissant carbonaté (échanges réciproques de silice et de Ca avec l'encaissant par diffusion). Ce faciès a été étudié également par Toulhoat (1982) en bordure du granite de Quérigut.

Nous avons retrouvé le pyroxène (transformé en amphibole) dans certains échantillons de granite transformé (série SSN3, et OSN6 par exemple).

3.3. Géochimie de la transformation des granites

3.3.1. Observations générales

L'ensemble des données analytiques rassemblées sur les granites et les endoskarns a été synthétisé dans une analyse factorielle en composantes principales (voir annexe III).

Les caractères de l'analyse ont été reportés dans le tableau III-5 ; les projections de l'analyse sur les places (1,2) et (1,3) sont illustrées par les figures III-7-1 et III-7-2.

Sur l'axe (1) défini par Si et Cs, opposés à Ca, Th, U) se répartissent deux groupes d'échantillons :

- les granites normaux : granites à Bi et alaskites se distinguent globalement, comme on l'a vu plus haut, par le comportement anticorrélé de Si et Th.

Aux granites sont associés Si, Na, K, Cs, Rb et Ba.

- les endoskarns : les roches transformées sont très dispersées dans le plan (1,2).

Cependant, malgré la complexité pétrologique des roches transformées, reflétée par la dispersion des échantillons d'endoskarn, les échantillons provenant des coupes orientées par rapport au granite se disposent généralement dans l'ordre des prélèvements, sur le terrain et dans un même échantillon.

Rappelons succinctement la disposition des échantillons dans les coupes orientées :

granites	endoskarns
RJF 251	RJF 253
RJF 261	RJF 263
SSN 2-4	SSN 2-1
(OSN100N9) OSN8	OSN6 OSN7

Les échantillons les plus proches du pôle granite contiennent encore du feldspath ; tandis que nous n'avons pas reconnu de plagioclases dans les échantillons les plus éloignés du granite dans ces coupes.

On distingue grossièrement une cause d'évolution depuis les granites noirs.

Dans un premier temps, les échantillons d'endoskarns s'éloignent progressivement des granites-supports dans une direction oblique par rapport aux deux axes, et vers Al, Ca, Fe, Sb, Ni, Sr, Mn ; puis ils remontent vers Co, Hf, Tb, Sc, Ta, P, Th, Ti, Zr, La, Ce, Cr, Eu, W et U.

On note que la transformation des granites à pyroxènes est analogue à celle des granites normaux (cf. SSN3 et OSN6), de même que l'échantillon OSN1-1, et la série OSN7.

3.3.2. Interprétation :

La représentation de l'analyse factorielle reflète bien le comportement des éléments-traces et des éléments majeurs au cours de la transformation des granites, illustré par ailleurs dans les figures II-1 (relations inter-éléments).

Aux granites-supports sont associés les éléments caractéristiques des feldspaths (éléments alcalins et Ba).

Aux roches transformées sont associés les éléments apportés par les fluides : les endoskarns sont enrichis en Ti, Fe, Mn, Mg, Ca, P, U, Th, Zr, Hf, Ta, W, Sb, Sc, Zn, T.R. par rapport au granite Bi.

Les échantillons OSN11, OSN3' et OSN5 sont appauvris en Ti et Ta.

Le comportement du Nb, analysé par fluorescence X sur quelques échantillons, suit celui du Ta dans les endoskarns.

Cette évolution chimique des granites noirs aux endoskarns est en rapport avec la disparition des feldspaths, le développement des minéraux accessoires (Ap, Zr, sph, All.) qui concentrent les éléments-traces U, Th, Zr, Hf, Ta, Sc et les TR, la cristallisation de minéraux ferrifères et manganésifères (Ep, grenats) et la présence de scheelite dans certains échantillons (RJM, SSN3, OSN3' tout particulièrement).

L'axe (3) est défini par des éléments caractéristiques des feldspaths. Sur le plan (1,3), les échantillons d'endoskarns se disposent obliquement par rapport aux deux axes, en fonction de leur degré de transformation, encore une fois.

La répartition des échantillons de la série OSN2 est essentiellement contrôlée par l'abondance du quartz.

3.3.3. Apport des éléments-incompatibles

L'évolution comparée des teneurs en éléments-traces U, Th, Hf, Ta, TR et des éléments constitutifs des minéraux accessoires (Ti, P, Zr, pure sphère, apatite et zircon) que concentrent ces éléments-traces montre bien que ces derniers ont été apportés par les fluides responsables de la transformation des granites.

Reportons nous par exemple au diagramme Th/TiO₂ (fig. III-1-h) : la pente de la droite Th/TiO₂ indique que l'enrichissement en Th est plus fort que l'enrichissement en Ti dans les endoskarns.

Les éléments-traces concentrés dans les endoskarns ne correspondent pas à une reconcentration du stock initialement contenu dans le granite. Le Thorium est enrichi dans les échantillons OSN11 OSN3', OSN5 par ailleurs pauvres en Ti ; dans ces roches là, le Th doit entrer essentiellement dans le zircon.

La diminution des teneurs en Ti (et Ta) dans ces échantillons par rapport au granite initial peut être significative d'une mise en solution du Ti au cours de la transformation des granites, qui voit la disparition des Bi : la biotite concentre en effet volontiers le Ti (et Ta). Du sphène va recristalliser à proximité, en se concentrant en amas ou en bandes, grâce à l'apport de Ca par les fluides.

Ceci nous amène à proposer une hypothèse pour expliquer l'enrichissement en éléments-traces dans les endoskarns, en relation avec l'abondance des minéraux accessoires.

Les minéraux accessoires -Ap, sph, zircon- ne sont pas affectés par la transformation métasomatique des granites. L'observation d'apatite zonée dans les granites transformés indique que l'Ap. initiale a servi de germe pour la croissance d'ap. secondaire au cours des phénomènes métasomatiques.

De même, les zircons et sphènes hérités du granite ont pu favoriser la précipitation du zirconium apporté par les fluides et du titane hérité du granite (par déstabilisation de la Bi et apport de Ca, cf. plus haut).

3.3.4. Les Terres Rares

Les analyses de T.R. sur les échantillons d'endoskarns sont données dans le tableau III-3.

On trouvera les spectres normés aux chondrites dans la figure III-2-2.

1 - Les endoskarns sont peu à très enrichis en T.R. par rapport aux granites dont ils dérivent

L'enrichissement en T.R. des endoskarns va de paire avec l'enrichissement en minéraux accessoires des roches transformées (figure III-1).

On note que RJF15 présente un fractionnement des T.R.L. plus important que les autres granites transformés : l'allanite (qui concentre volontiers les terres rares l. a été reconnue dans cet échantillon.

L'enrichissement relatif en T.R.L. (par exemple dans OSN3-1, 3-2, 3-3) peut par contre être mis au compte de la présence de zircon (Nagasawa) et des grenats (Schnetzler et Phillips).

- 2 - Deux types de spectres se distinguent par la forme de l'anomalie en Eu
- échantillons où l'anomalie en Eu est approfondie par rapport aux granites initiaux : RJF15, RJF16, RJM, OSN3-1, 3-2, 3-3,
 - échantillons où l'anomalie négative en Eu s'efface pour devenir franchement positive OSN6, OSN7-1 à 7-3, RJF25-1 à 25-4, RJF26-1 à 26-3.

L'approfondissement de l'anomalie en Eu peut correspondre à la disparition des feldspaths dans les granites transformés.

L'inversion de l'anomalie en Eu apparaît dans les échantillons à très forte teneur en phosphore : or l'incorporation de l'Europium dans l'apatite dépend du degré d'oxydation de cet élément (Wastson et Green) : l'Eu rentre mieux dans l'apatite sous forme trivalente. L'enrichissement relatif en Eu des endoskarns est donc sans doute significatif d'une fO_2 élevée dans le milieu où cristallise l'apatite.

D'un autre côté, la richesse en Eu des endoskarns peut refléter la richesse relative en Eu du fluide skarnifiant, l'apatite reproduisant alors un caractère de fluide.

CONCLUSIONS

1 - La transformation des granites en endoskarns se solde par un apport d'éléments incompatibles (minéraux accessoires, scheelite : U, Th, Zr, Hf, Ta, Nb...), d'éléments de transition (épidotes, grenats), de calcium (Ep, grenats, sphène).

Inversement, les éléments liés aux feldspaths (Na, K, Cs, Rb, Ba) sont emportés.

2 - L'enrichissement en éléments incompatibles des endoskarns ne signifie pas forcément que le fluide est très riche en ces éléments : les minéraux accessoires hérités du granite ont pu favoriser la précipitation d'apatite de sphène et de zircon secondaires en servant de germes pour ces minéraux accessoires qui concentrent les éléments apportés.

3 - Le comportement des T.R. dans les endoskarns est également liée à la disparition des feldspaths et au piégeage des T.R. dans les minéraux accessoires (zircon, allanite, Ap, sphène). Le fluide est probablement porteur d'une anomalie positive en Eu.

4. ANALYSES DE SCHEELITES

4.1. Echantillonnage

Les T.R. ont été analysées sur quatre échantillons de scheelites prélevées dans les contextes suivants :

SCH J : scheelite à teinte de fluorescence jaune (exoskarn)

SCH B : scheelite à teinte de fluorescence bleutée (exo + endoskarn)

SCH 1 : scheelite de l'endoskarn (éch. SSN6, minéralisation de l'excavation T 1).

SCH 2 : scheelite de l'endoskarn (éch. BG 100)

Rappelons les observations de Guitard et Laffite (1958) et de B. Guy (1979) sur la scheelite.

Deux types de scheelites apparaissent dans les skarns minéralisés à Costabonne.

Une scheelite verdâtre, à teinte de fluorescence jaune est caractérisée par sa teneur "élevée" en Mo. ($\text{Mo O}_3 = .80$ à $.90\%$, $\text{WO}_3 = .76\%$). Elle est englobée par le second type de scheelite, minéral plus blanc, à teinte de fluorescence bleutée, plus pur ($\text{WO}_3 = 78\%$, $\text{Mo O}_3 = .15\%$).

Nos observations concordent avec celles de ces auteurs; cependant dans l'endoskarn les rapports entre les 2 types de scheelite sont plus difficiles à établir : de la scheelite non molybdique apparaît parfois au coeur de la scheelite molybdique; les limites entre les 2 minéraux ne sont pas franches; une couronne de scheelite non molybdique entoure la scheelite molybdique.

Cette texture peut correspondre à la croissance de la scheelite non molybdique aux dépens de l'autre scheelite en admettant que la première attaque la seconde tout à la fois par le coeur et par l'extérieur (B. Guy, comm.pers.).

4.2. Résultats analytiques

Les résultats analytiques sont donnés dans le tableau *ci-joint*

Un certain nombre d'éléments ont été dosés en même temps que les T.R. (Th, Hf, Sr, Cs, Rb, Sc, Co, Mo, Ta).

On note en introduction aux commentaires de nos résultats analytiques que la scheelite prélevée dans l'exoskarn (SCH J) est extrêmement pure, tandis que les échantillons fraisés dans l'endoskarn contiennent des inclusions d'apatite (et parfois de zircon), qu'il n'a pas été possible d'éliminer étant donné la méthode de prélèvement (observations micrographiques).

Les niveaux de teneurs permettent de distinguer dans un premier temps deux types de scheelite :

- l'un (SCH J) est pauvre en TR, Th, Sc, Ta, Co et riche (relativement) en alcalins (Cs et Rb).
- l'autre (SCH B, SCH 1 et 2), inversement, est riche (relativement) en TR, Th, Sc, Ta, Co et pauvre en alcalins.

Les teneurs "élevées" en Th et Hf des scheelites du type 2 pourraient être imputées à la présence des inclusions. Par contre on sait que le Ta peut rentrer dans le réseau de la scheelite jusqu'à des teneurs de 26 ppm (Kudrina, 1976).

La scheelite SCH B, à teinte de fluorescence bleutée, se distingue nettement des autres échantillons par sa teneur en Mo, conformément aux observations de Guitard et Laffite (1958).

4.3. Les Terres Rares

L'étude des courbes de T.R. confirme l'opposition nette entre SCH J et les autres scheelites.

Le spectre de SCH J présente par rapport aux autres scheelites des caractères particuliers :

- basses teneurs générales
- anomalie positive en Eu marquée
- enrichissement en TRL par rapport aux TR1.

Au contraire, les spectres de SCH 1 et 2 présentent :

- une anomalie négative
- un enrichissement en TR1 par rapport aux TRL.

Les scheelites analysées par Cottrant (1981) ont un spectre analogue à SCH 1.

Le cas de SCH B est particulier : légère anomalie positive et fractionnement faible des TRL par rapport aux TR1.

4.4. Interprétation de la distribution des Terres Rares

Les différences observées entre les types de spectres (SCH 1 d'une part et SCH B, SCH 1 et 2 d'autre part) suggère que les 2 types de scheelites ont cristallisé à partir de deux fluides différents.

1. dans le cas de l'exoskarn (SCH J) les teneurs très faibles de l'encaissant carbonaté laissent penser que le contenu en TR de la scheelite provient du fluide ce qui permet de dégager certains caractères du contenu en TR du fluide.

- il est enrichi en TRL
- il présente une anomalie positive en Eu.

L'enrichissement en TRL est contraire à ce qui a été trouvé en analysant les grenats et l'idocrase de l'exoskarn.

Ceci pourrait indiquer que la cristallisation des grenats (et idocrases) et de la scheelite n'est pas synchrone.

Cependant les caractéristiques générales (teneurs globales faibles et anomalie positive en Eu) se retrouvent pour tous ces minéraux, ce qui permet de penser que les fluides dans les deux cas sont peu différents.

2. Dans le cas des scheelites prélevées dans l'endoskarn; les résultats obtenus sur les roches totales montrent que le contenu en TR des endoskarns est dû pour l'essentiel à l'apport de TR par le fluide, s'ajoutant à l'héritage de l'encaissant (contenu dans les minéraux accessoires du granite, restés stables dans l'endoskarn). Le contenu en TR des scheelites est donc hérité du fluide.

Ce fluide présente par conséquent les caractères suivants (en tenant compte des coefficients de partage fluide-scheelite donnés par Cottrant, 1981)

- teneurs relativement élevées en TR.
- enrichissement léger en TR1 par rapport aux TRL.

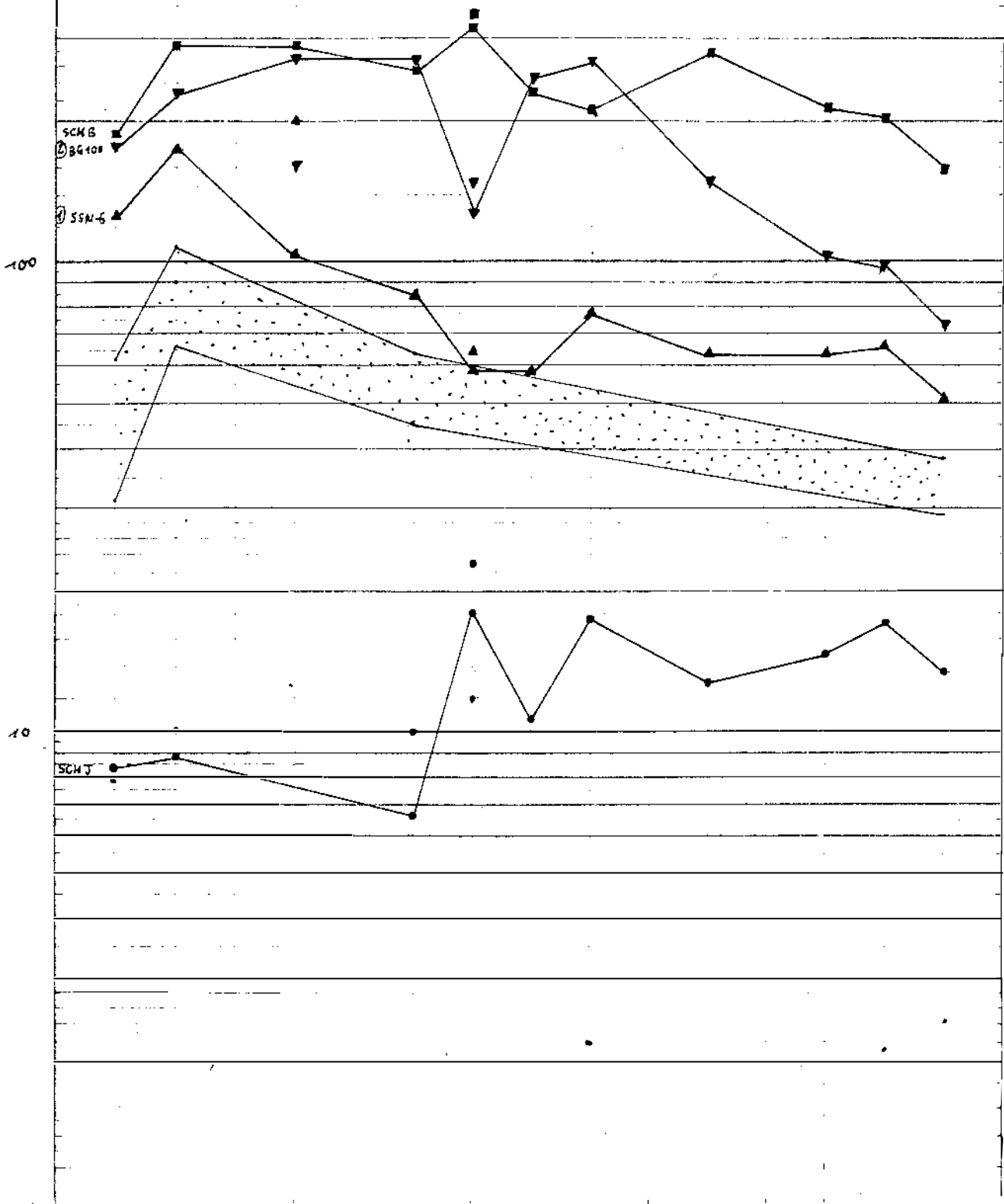
L'anomalie négative en Eu n'est probablement pas héritée de la solution : on trouve une anomalie positive dans SCH B, et on sait que l'Eu rentre sous forme Eu^{3+} dans la scheelite. Les conditions de fugacité d'oxygène au moment de la cristallisation de la scheelite jouent donc un rôle important.

4.5. Conclusions

En conclusion à cette brève étude, on peut déduire des spectres des scheelites l'existence de deux fluides différents.

L'un (SCH J) est pauvre en TR, Th, Sc, Ta, et présente une anomalie positive marquée en Eu, alors que l'autre se caractérise par des teneurs plus fortes en ces éléments; les spectres observés ne permettent pas de déduire la forme de l'anomalie en Eu du fluide (en raison des possibilités d'introduction de l'Eu en fonction de son degré d'oxydation).

Spectres de TR dans les SCHEELITES



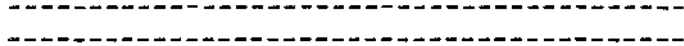
TENEURS EN ÉLÉMENTS-TRACES DES SCHEELITES DE COSTABONNE

(analyses par activation neutrique : L. Raimbault)

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Ho	Tm	Yb	Lu
SCH J	2,7	7,0	-	1,23	1,4	2,7	0,89	1,95	0,49	3,6	0,47
SCH B	59,9	229	168	47,7	23,3	59,6	15,6	20,5	7,1	42	5,43
SCH 1 (SSN-6)	40,9	141,3	90	15,8	4,2	14,7	3,9	4,7	2,1	13,1	1,78
SCH 2 (BG 100)	57,2	180	160	50,1	10,0	62,7	13,4	11,0	3,4	20,3	2,50
Cottrant (1981)	10-20	60-85	-	8,5-12	-	-	-	-	-	-	1-1,3

	Th	Hf	Sr	Cs	Rb	Sc	Ta	Co	Mo
SCH J	0,10	-	33	0,6	10	0,03	0,2	0,13	3250
SCH B	1,2	-	38	0,2	-	0,11	6,7	0,61	1860
SCH 1 (SSN-6)	2,0	0,2	40	0,1	-	0,31	2,2	0,92	6290
SCH 2 (BG 100)	3,8	9,0	-	0,3	-	0,44	3,7	0,33	6280

CONCLUSIONS GENERALES





Le principe de notre étude a été d'analyser comparativement les roches d'origine métasomatique du gisement de Costabonne et leurs supports.

Suivant la nature de ces derniers, on distingue différentes évolutions géochimiques :

- skarns dérivant de roches carbonatées :

la transformation des marbres se solde globalement par un apport important de Si, Al, Fe, Mn, W, Zn, et moindre (non exprimé minéralogiquement) de U, Cr, Co, Ni, TR, et un départ de Mg (dolomies), CO₂, Sr. Des apports très faibles en Th, Ta, Sc apparaissent sporadiquement dans les zones les plus internes des skarns.

Du Cs peut également apparaître dans les zones où le développement secondaire d'amphibole et de phlogopite est important.

Ces caractères géochimiques se retrouvent dans tous les types de skarns dérivant de roches carbonatées, quelles que soient la nature dolomitique ou purement calcaire du support et les variations de la colonne métasomatique.

- skarnoïdes dérivant de micaschistes :

le bilan de la transformation des micaschistes en grenatite se marque par un apport de Fe, Mn, Ca, et un départ important des éléments alcalins (Na, K, Rb, Cs), et de Th, Zr, Hf, Ta, Sr, Ba, Sc, TR.

Cette transformation extrême n'apparaît que dans la zone à grenat; dans les zones plus externes les seules variations notables concernent Mg, Ca, K, P, Sb, Rb (apports) et Fe, Na (départ).

- endoskarns et granites :

la transformation métasomatique des granites revient à un départ de Si, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba; les éléments de transition Ni et Co restent constants. Tous les autres éléments analysés augmentent en proportions importantes.

Les trois types de transformations décrits diffèrent notablement. Ces différences sont le reflet de l'influence des roches initiales et/ou des fluides responsables des transformations.

L'influence de la roche initiale se traduit par l'existence de minéraux dits accessoires concentrant un certain nombre d'éléments-traces (U, Th, Zr, Hf, Ta, TR, etc...) qui peuvent servir de germes, permettant ainsi à un fluide relativement pauvre en ces éléments de les déposer, alors que l'absence de tels minéraux empêcherait le même fluide de cristalliser ces phases, à cause de l'énergie nécessaire à la naissance de germes.

Pour cette raison, les skarns dérivant de roches carbonatées sont pauvres en ces éléments, sans que l'on puisse présumer des teneurs absolues dans les fluides. Au contraire, les fluides sont suffisamment riches en W et Zn pour que ces éléments précipitent sous forme de minéraux propres (scheelite, blende) quand les conditions physico-chimiques s'y prêtent (ainsi skarnoïdes et skarns à wollastonite ne sont pas minéralisés en scheelite).

Cette influence de la roche initiale n'est cependant pas suffisante pour expliquer les différences entre skarnoïde et endoskarn développés tous deux sur des roches présentant les mêmes minéraux accessoires : en effet, alors que le contenu géochimique des skarnoïdes reste constant (dans les zones externes), on note un apport considérable en certains éléments-traces dans l'endoskarn. Les fluides responsables de la formation des skarnoïdes et des skarns présentent en commun une pauvreté en Th, Zr, Hf, Ta, TR, alors que la transformation des granites nécessite des fluides relativement plus riches en ces éléments. Ces résultats s'accordent bien avec les données fournies par les analyses de scheelites.

De ces diverses considérations il ressort que le développement des roches métasomatiques dans le gisement de Costabonne est dû à la circulation de solutions de natures variables : au moins deux types ont été reconnus d'après leur contenu en éléments-traces; ils présentent toutefois des caractères constants : ce sont des fluides riches en fer et calcium, en tungstène, et présentant une anomalie positive en europium, ce qui tendrait à prouver qu'ils ont une origine commune dont les relations avec le granite de Costabonne restent à étudier : il faudrait plus particulièrement chercher à savoir si les variations de composition des fluides percolant peuvent être expliqués par l'évolution dans le temps et dans l'espace d'un même fluide initial, ou si elles sont dues à l'évolution du système magmatique producteur de fluides.

ANNEXES

ANNEXE I

L'ANALYSE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE AU LABORATOIRE

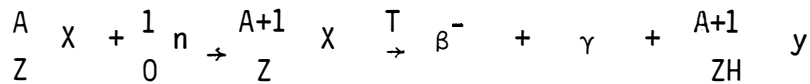
PIERRE SUE, SACLAY

1. Principe

D'après TREUIL (1973) et JORON (1974)

L'analyse par activation neutronique consiste à identifier et mesurer les rayonnements spécifiques émis par les radio isotopes des éléments à doser. Ces isotopes sont créés par la réaction nucléaire provoquée en soumettant les échantillons à un flux de neutrons thermiques.

Schématiquement, une réaction complète peut s'écrire :

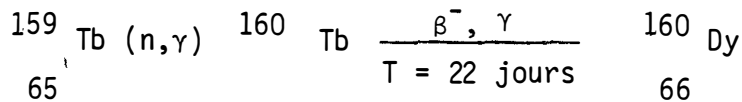


T = période du radionucléide

β^- = libération d'une particule e^-

γ = libération d'énergie

Exemple :



Pour une réaction du type $[n,\gamma]$, si :

A = isotope stable initial

B = radio isotope produit $A \rightarrow B^* \rightarrow c$

C = produit (stable ou non)
de la désintégration de B

La radioactivité de B est :

$$A_B = \lambda_B \cdot N_{Bt} = N_A \cdot \sigma_{AB} \phi (1 - e^{-\lambda_B t})$$

Elle s'exprime en Curie/g de cible

Dans cette expression :

N_A = nombre d'atomes de la cible/cm²

N_{Bt} = nombre d'atomes de B après un temps t (en s) d'irradiation

σ_{AB} = section efficace de capture (en cm²). C'est la probabilité d'obtenir un radio isotope par l'interaction de particules incidentes sur les noyaux de la cible (elle est exprimée en barn : 1 barn = 10⁻²⁴ cm²). Elle dépend du noyau cible, du projectile et de l'énergie de ce dernier

ϕ = flux de neutrons thermiques (en neutrons/cm²/s)

λ_B = constante radioactive de B.

La quantité de radioisotope B de l'élément A est donc liée :

- au flux ϕ de neutrons
- au temps d'irradiation t
- à la possibilité de réaction ($\sigma_{A,B}$)
- à la proportion isotopique des noyaux de A.

Les rayonnements γ de déséxcitation des niveaux électroniques du radionucléide sont absorbés entièrement par le cristal (Ge-Li) d'un compteur à scintillations (par effet photo-électrique).

L'amplitude de l'impulsion recueillie est rigoureusement proportionnelle à l'énergie des photons γ absorbés.

Pratiquement, en analyse qualitative, les radioisotopes sont caractérisés par :

- l'énergie de leurs pics photo-électriques
- la période de décroissance T

En analyse quantitative, une série d'échantillons et un étalon sont irradiés simultanément et mesurés dans les mêmes conditions. Ces mesures de radioactivité ne pouvant être effectuées en même temps sur l'ensemble des poudres, on compare l'activité de chaque élément dans l'étalon et dans l'échantillon en tenant compte de leurs poids respectifs et en ramenant l'activité des éléments

dans chacun d'entre eux au même temps initial de comptage. On effectue ces corrections en fonction des périodes de radionucléides, avec :

$$- A_0 = A e^{-\lambda t} \quad \text{activité du radionucléide au temps initial}$$

$$- \lambda = \frac{\text{Log } 2}{T} \quad T \text{ période de l'élément.}$$

Connaissant la teneur $C_{\text{ét}}$ d'un élément dans l'étalon, la teneur $C_{\text{éch}}$ de cet élément dans l'échantillon est donnée par :

$$C_{\text{éch}} = \frac{C_{\text{ét}} \times A_{\text{oéch}} \times M_{\text{ét}}}{A_{\text{oét}} \times M_{\text{éch}}} \quad (\text{en ppm ou en \% d'oxyde}).$$

La chaîne de spectrométrie gamma associée au détecteur un analyseur d'amplitude multicanaux (4000 canaux) qui classe à la sortie d'un amplificateur toutes les pulsations en fonction de leur amplitude.

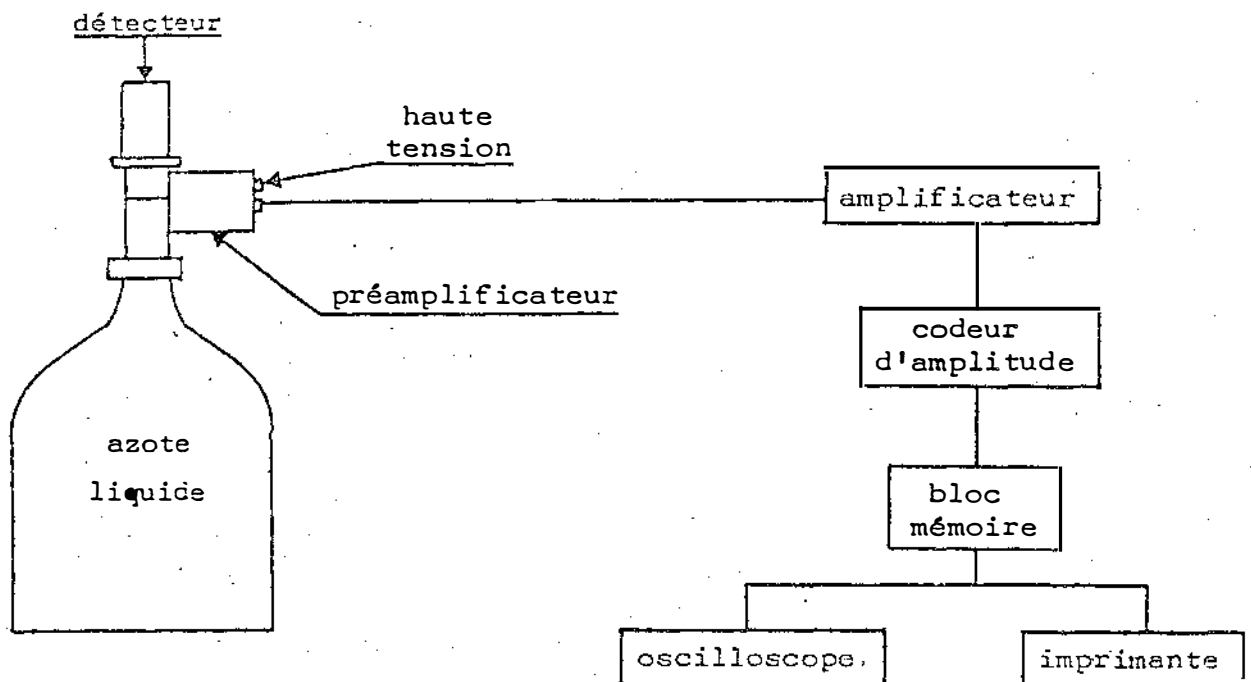


Schéma d'une installation de mesures
(J.L. JORON, 1974)

L'analyseur fait correspondre à l'impulsion qu'il reçoit une information numérique (numéro du canal), proportionnel à l'amplitude, stockée sur bande magnétique et sous forme numérique (imprimante).

Le rayonnement γ , quoique monoénergétique, ne correspond pas une raie. Les impulsions sont recueillies sous forme statistiques par le cristal détecteur, et elles se répartissent autour d'une valeur moyenne selon une courbe de Gauss. L'information numérique recueillie est le nombre de coups par canal dans toute la région du photo-pic.

Le dépouillement consiste à intégrer le pic, en tenant compte du bruit de fond (dû à l'effet compton, et au fond de l'électronique).

Pour cette première série d'analyses sur roches totales, les poudres fines des échantillons et d'un étalon (granite GSN du CRPG, Nancy) ont été irradiées simultanément pendant un temps variant de 8 h (silicates) à 16 h (carbonates) dans un flux de neutrons de 10^{14} n. cm^{-2} s^{-1} (réacteur Osiris, Saclay), ou de 3.10^{13} n. cm^{-2} s^{-1} (réacteur TRITON, FONTENAY).

En une semaine environ, l'activité des poudres a décru jusqu'au seuil de 100 mrad (unité de rayonnement) au-dessous duquel elles peuvent être manipulées. Après pesée, les échantillons sont placés dans l'installation de comptage par spectrométrie gamma.

En routine, une première série de comptages permet de doser U, As, W, Na et La (par ordre d'énergies croissantes), c'est-à-dire des éléments à période radioactive courte (de 0,62 jour pour Na à 2,35 jours pour U). La durée de comptage pour chaque échantillon est de 3000 secondes.

Un mois après l'irradiation, une seconde série de comptages permet de doser les éléments suivants (ils sont cités en ordre d'énergie croissante) : Ce, Th, Cr, Hf, Ba, Sr, Nd, Zr, Cs, Ni, Fe, Tb, Sc, Rb, Zn, Ta, Co, Eu, Sb. Les périodes de ces éléments varient de onze jours pour Nd et onze jour et demi pour Ba à douze ans pour Eu. Pour obtenir une bonne statistique de comptage, chaque échantillon est alors compté 40 000 secondes, voire 50 000 si les photopics de certains éléments paraissent peu élevés.

2. Difficultés analytiques

D'un point de vue géochimique la gamme de composition des roches analysées pour étudier les skarns de Costabonne est considérablement étendue; des roches silicatées à très fortes teneurs en éléments lourds (W et U par exemple) ont dû être analysées, aussi bien que des carbonates très purs, dans lesquels une infime quantité

d'éléments-traces a pu être détectée. Dans un cadre aussi large, le dosage en routine des éléments-traces se heurte parfois à des problèmes analytiques dont nous allons donner quelques exemples.

2.1. Dosage du strontium :

L'énergie principale de rayonnement du ^{85}Sr ($^{84}\text{Sr} (n,\gamma) ^{85}\text{Sr}$) est de 514 KeV, avec une période de 64 jours. Des radioisotopes de Zn et Co émettent un rayonnement γ à 511 KeV, avec des périodes de 70 à 250 jours. Le pic du strontium est ainsi masqué dans les échantillons riches en éléments de transition : il est impossible de doser le strontium dans la plupart des échantillons des zones internes par activation neutronique : quelques échantillons ont été analysés par fluorescence X à l'Université de Lyon par M. GERMANIQUE, afin de donner un ordre d'idée des teneurs en strontium dans les zones internes de skarn.

2.2. Dosage du tungstène :

Le tungstène est dosé en comptage court, avec le radio isotope ^{187}W :

$^{186}\text{W} (n, \gamma) ^{187}\text{W}$: 685,5 KeV, T = 24 heures.

Les teneurs en tungstène peuvent monter jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de ppm dans les échantillons minéralisés (soit 1% en poids), l'activité de tels échantillons est extrêmement élevée, c'est-à-dire que le fond compton est très important : le pic de l'uranium :

U : ^{239}Np : 278,5 KeV, T = 2,35 jours reste noyé dans le bruit de fond.

Au moment où le comptage peut avoir lieu, c'est-à-dire après une décroissance importante de l'activité, afin de satisfaire aux règles de sécurité pour le manipulateur, le sodium et le lanthane, moins abondants et de période plus courte que U et W ont complètement disparu.

2.3. Dosage du zinc :

Le pic du zinc est noyé dans la base du pic du scandium pour les spectres γ de l'étalon GS-N où le scandium est abondant :

Zn : ^{63}Zn : 1115,4 KeV : 245 jours

Sc : ^{46}Sc : 1120,3 KeV : 83,9 jours

L'erreur due à cette interférence dans le dosage du Sc est évitée en comptant cet élément sur son pic à 889,4 KeV.

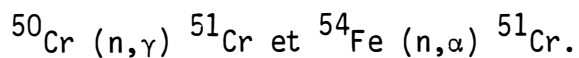
La précision sur le dosage du zinc est relativement faible.

2.4. Dosage du chrome :

Le chrome utilisé en spectrométrie γ est le radioisotope ^{51}Cr :

^{51}Cr : 320 KeV, T = 27,8 jours.

Il est produit par deux réactions au cours des irradiations dans le flux de neutrons épithermiques :



Dans les roches riches en fer, la production de chrome par le fer introduit une erreur importante dans le dosage du chrome.

La réaction $^{54}\text{Fe} (n, \gamma) ^{51}\text{Cr}$ est minimisée au cours des irradiations dans le flux total, c'est-à-dire sans conteneur de cadmium.

2.5. Dosage du zirconium

Le zirconium ne peut-être dosé avec précision en activation neutronique, MEYER (1982) montre que 1,66 unités de ^{95}Zr sont produites par la fission d'une unité d'U au cours d'irradiations en flux épithermique; c'est-à-dire que 100ppm d'U produisent environ 166 ppm de Zr. Nous n'avons cependant pas cru nécessaire d'effectuer la correction des teneurs en Zr dans les échantillons riches en U.

En effet, quelque soit leur qualité, quand les mesures de Zr peuvent être retenues (soit quand $C_{\text{Zr}} > 60\text{ppm}$), le comportement géochimique du Zr peut-être discuté grâce à la corrélation étroite qui existe entre le zirconium et le hafnium, ce dernier élément étant dosé avec beaucoup de précision.

Mais nous ne pourrions pas examiner bien sûr les variations du rapport Zr/Hf au cours des phénomènes pétrologiques que nous étudions.

2.6. Dosage des Terres Rares :

Les Terres Rares présentent souvent des teneurs très basses par rapport aux autres éléments-traces. Les radioisotopes de certaines d'entre elles émettent des rayonnements de faibles énergie :

Tm : 84,4 KeV

Gd : 97,5 KeV

Sm : 103,2 KeV

Ce : 145,4 KeV

Les photopics de ces éléments sont noyés le plus souvent dans le bruit de fond, très élevé dans cette zone du spectre.

Le samarium, déterminé à 103 KeV, est surdosé dans les échantillons riches en uranium; ce dernier interfère avec le pic du Sm en émettant un rayonnement γ à 106 KeV. G.MEYER (comm.pers.) estime que au moins 75% du photopic de l'U sont à retrancher du photopic du Sm, pour les échantillons où La/U est inférieur à 5.

Une interférence de comptage existe également entre l'U et le lutétium.

Pour diminuer le bruit de fond, les irradiations ont lieu dans le flux total, et elles sont de courtes durées. On défavorise ainsi certaines réactions dont les produits émettent à des niveaux d'énergie γ voisins des Terres Rares.

De plus, les principaux éléments gênant le dosage des Terres Rares (U, Fe, Sc...) sont éliminés en appliquant aux échantillons irradiés une méthode de séparation chimique décrite par TREUIL (1973) et JORON (1974).

On ne peut cependant éviter dans le dosage de La, Ce, Nd une erreur due à une interférence de fission de l'U; le nombre de noyaux de T.R.l. produit au cours de l'irradiation est sensiblement le même en flux total ou sous conteneur de cadmium; MEYER (1982) montre que pour une unité de U, environ 0,2 unités de Nd sont produits par fission de l'U. Une correction des teneurs en T.R.l. s'impose pour les échantillons dont les teneurs en T.R.l. s'impose pour les échantillons dont les teneurs en U sont très importantes par rapport aux teneurs en T.R.l. Nous estimons que l'erreur induite par cette interférence est par contre négligeable lorsque les teneurs en T.R. sont importantes.

3. Précision sur les mesures

L'erreur statistique sur l'intégration du photopic d'un élément dépend de la teneur de l'élément dosé, et de l'importance relative du bruit de fond. La précision des mesures sur les éléments-traces a été calculée en 2σ en fonction de la nature de la matrice : dans les roches carbonatées l'effet compton est très faible, et les teneurs en éléments traces le sont aussi. Dans les roches silicatées au contraire, le bruit de fond est important, mais les traces sont généralement plus abondantes. Les mesures d'erreur sont reportées dans les tableaux de données. Elles sont calculées pour les teneurs voisines des limites de détection pour chaque élément dans les deux types principaux de matrice.

ANNEXE II

RAPPELS SUR LES TERRES RARES

(d'après Hermann, 1974
et Cocherie, 1978)

Les terres rares (T.R.) ou lanthanides (yttrium exclu) constituent un groupe homogène allant du lanthane ($Z = 57$) au lutétium ($Z = 71$). Ces éléments appartiennent au groupe III B de la classification périodique.

Les propriétés cristallochimiques et géochimiques des T.R. découlent directement de l'homogénéité des caractères physico-chimiques de la série, qui sont résumés dans le tableau^{AI}. Les lanthanides possèdent une configuration électronique sous-jacente 4 d et 5 f. Ces niveaux électroniques sont situés dans une position profonde, relativement abritée, et se remplissent progressivement du La au Lu.

Une conséquence de cette configuration est la contraction très régulière du rayon ionique du La au Lu. Il est comparé dans le tableau^{AI} à celui d'autres éléments couramment rencontrés dans les milieux naturels.

L'électronégativité de l'ensemble de la série est relativement faible; elle confère un caractère métallique aux éléments du groupe. Elle augmente lentement du La (1,08) au Lu (1,11). En conséquence, la basicité des hydroxydes diminue du La au Lu (c'est-à-dire que $\text{La}(\text{OH})_3$ est une base plus forte que $\text{Lu}(\text{OH})_3$), tandis que la stabilité des complexes augmente : les T.R. lourdes donnent des complexes plus stables que leurs homologues cériques, et seront par conséquent plus mobiles).

Les lanthanides sont à l'état trivalent dans la plupart des composés stables. Parmi les exceptions, seuls existent à l'état naturel le cérium tétravalent et l'euporium divalent.

Cette propriété est utilisée pour expliquer les anomalies que l'on constate parfois dans les distributions de ces 2 éléments; elle permet de préciser les conditions spéciales de genèse du système étudié.

Les conditions de réduction de Eu^{3+} sont peu courantes dans les milieux naturels; il est admis que cet élément se trouve sous forme divalente dans des eaux thermales profondes et très réductrices.

L'anomalie en Ce dans les sédiments est à mettre en relation avec la présence du couple Mn^{4+}/Mn^{2+} (à potentiel redox élevé) indispensable pour piéger sélectivement le Ce quadrivalent dans les sédiments (en conséquence l'eau de mer présente une anomalie négative).

Les T.R. sont relativement abondantes, mais contrairement aux métaux tels que Ni, Zn, Cu (moins abondants dans la croûte terrestre que le Ce) les T.R. sont très dispersées et rarement concentrées dans des minerais.

Le prométhium (Pm) n'existe pas à l'état naturel.

Dans les matériaux géologiques, l'abondance des lanthanides diminue lorsque le numéro atomique augmente, et chaque élément de numéro atomique impair est plus rare que les 2 éléments de n° atomique pair qui l'encadrent.

Pour supprimer l'effet de la parité des éléments, la représentation graphique des résultats de dosages de T.R. consiste classiquement à reporter sur des diagrammes rectangulaires le log décimal des teneurs en T.R. (normalisées le plus souvent aux chondrites) en fonction du numéro atomique des éléments. Les valeurs de normalisation utilisées au Laboratoire P. SUE sont reportées dans les tableaux de données sur les T.R.

L'évolution lente et régulière des propriétés chimiques du La au Lu est responsable du fractionnement des lanthanides dans les processus naturels.

Les terres cériques ou légères (T.R.l) se distinguent ainsi des terres yttriques ou lourdes (T.R.L), les 2 sous-groupes pouvant avoir des comportements géochimiques fort différents.

Leur répartition dans les roches magmatiques est contrôlée pour l'essentiel :

- par des facteurs chimiques : les teneurs globales en T.R. augmentent au cours de la différenciation magmatique et les T.R.l. s'enrichissent davantage dans les liquides que les T.R.L. (fig.

- par des facteurs cristallographiques : l'isomorphisme avec les éléments communs des minéraux est limité par la taille et la charge élevée des lanthanides. Les T.R. remplacent généralement des cations de charge moins élevée et plus particulièrement le calcium.

Les minéraux clairs à gros cations sont enrichis en terres cériques, ceux à cations plus petits concentrent plutôt les terres lourdes.(fig.

La réduction à l'état divalent facilite l'incorporation de l'euporium dans des structures minérales dont sont exclues les terres trivalentes.

Parmi les anions susceptibles de donner des complexes avec les lanthanides SO_4^{--} , F^- et CO_3^{--} jouent un grand rôle dans le transport et le dépôt hydrothermaux des éléments.

Dans les dépôts hydrothermaux les lanthanides peuvent former une série de minéraux spécifiques (monazite, cérite, bastnaësite, sont les plus importants). Ils sont associés à des carbonates (dolomie, calcite, ankérite, sidérite), à la fluorine, la barytine et l'hématite.

La courbe de distribution des éléments dans les roches sédimentaires est très proche de celle des roches ignées; elle illustre l'absence totale de fractionnement des T.R. au cours des processus sédimentaires.(fig.

Les problèmes analytiques concernant les T.R. sont exposés en annexe I.

Z	symbole	Elément	Structure électronique	Valences	Rayon ionique, Å				Electronegativité	K ₅ Ln (OH) ₃	Sous-groupes
					1+	2+	3+	4+			
57	La	Lanthane	L M N 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²	3+			1,06		1,08	1,0 10 ⁻¹⁹	Terres cériques (légères)
58	Ce	Cérium	L M N 4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹ 5s ² 5p ⁶ 5d ¹ 6s ²	3+ 4+			1,03	0,92	1,08	1,5 10 ⁻²⁰	
59	Pr	Praséodyme	- - - - - 4f ² - - - -	3+ (4+)			1,01	0,90	1,07	2,7 10 ⁻²¹	
60	Nd	Néodyme	" " " " " 4f ³ " " " "	3+			0,99		1,07	1,9 10 ⁻²¹	
61	Pm	Prométhium	" " " " " 4f ⁴ " " " "	3+			-		-	1,0 10 ⁻²¹	
62	Sm	Samarium	" " " " " 4f ⁵ " " " "	(2+) 3+	1,11	0,96			1,07	6,8 10 ⁻²²	
63	Eu	Europium	" " " " " 4f ⁶ " " " "	2+ 3+	1,09	0,95			1,07	3,4 10 ⁻²²	
64	Gd	Gadolinium	" " " " " 4f ⁷ " " " "	3+			0,94		1,11	2,1 10 ⁻²²	
65	Tb	Terbium	" " " " " 4f ⁸ " " " "	3+ (4+)			0,92	0,84	1,10	2,0 10 ⁻²²	
66	Dy	Dysprosium	" " " " " 4f ⁹ " " " "	3+			0,91		1,10	8,1 10 ⁻²³	
67	Ho	Holmium	" " " " " 4f ¹⁰ " " " "	3+			0,89		1,10	5 10 ⁻²³	
68	Er	Erbium	" " " " " 4f ¹¹ " " " "	3+			0,88		1,11	1,3 10 ⁻²³	
69	Tm	Thulium	" " " " " 4f ¹² " " " "	(2+) 3+	0,94	0,86			1,11	3,3 10 ⁻²⁴	
70	Yb	Ytterbium	" " " " " 4f ¹³ " " " "	(2+) 3+	0,93	0,85			1,06	2,9 10 ⁻²⁴	
71	Lu	Lutétium	" " " " " 4f ¹⁴ " " " "	3+			0,84		1,14	2,5 10 ⁻²⁴	
39	Y	Yttrium		3+			1,06				Terres yttriques (lourdes)
11	Na	Sodium		1+	0,97				1,01		
19	K	Potassium		1+	1,33						
20	Ca	Calcium		2+		0,99			1,04		
56	Ba	Baryum		2+		1,34					
38	Sr	Strontium		2+		1,12			0,99		
26	Fe	Fer		2+ 3+	0,76	0,67					
REFERENCES			PASCAL 1959		Handbook of geochemistry (1969-1970)				LATIMER 1952		

TABLEAU AII: Propriétés cristallographiques des lanthanides (comparées à celles de certains éléments courants) (d'après MARCHAND)

ANNEXE III

PRINCIPE DE L'ANALYSE FACTORIELLE

(d'après Diday et Lebart, 1977)

Les méthodes d'analyse factorielle permettent de traiter un grand nombre de données par ordinateur. Un tableau rectangulaire à n lignes et p colonnes peut être représenté par des points d'un espace à p ou n dimensions. Les n lignes du tableau sont représentés par n points d'un espace à p dimensions. Entre ces points il est possible d'évaluer des distances choisies de façon à décrire les similitudes entre ces lignes. L'image du nuage de points de l'espace à n dimensions peut être visualisé sur un graphique plan. La géométrie du nuage de points, la distance utilisée, le critère de l'ajustement sont variables selon les techniques; ils doivent être choisis de façon à fournir des résultats qui soient le plus intrinsèques possibles, et conduire à des règles de lecture simples.

L'analyse en composantes principales met en jeu une distance qui permet d'interpréter les proximités existant entre les variables en terme de corrélation. L'axe des abscisses, ou premier facteur, est l'espace à une dimension qui ajuste au mieux (au sens des moindres carrés) le nuage de points. L'axe des ordonnées, ou second facteur, permet d'engendrer le meilleur sous-espace à deux dimensions, toujours selon le même critère. On peut ainsi extraire plusieurs axes, jusqu'à une procédure d'arrêt qui avertit que l'information apportée par le dernier axe extrait est de l'ordre de grandeur des fluctuations d'échantillonnage, des erreurs de mesure...

L'analyse des correspondances permet d'obtenir une représentation simultanée des lignes et des colonnes du tableau dans le plan des deux premiers facteurs de l'analyse. Comme précédemment, cette figure est le meilleur sous-espace à deux dimensions (au sens du critère d'ajustements susceptibles de restituer les proximités entre points-profiles). Les proximités sont calculées ici d'après une formule adaptée au tableau des données. L'analyse des correspondances décrit les similitudes entre profils-lignes.

Malgré son caractère extrêmement suggestif (RIGUIDEL, 1982), cette figure doit être interprétée selon des règles très strictes liées au mode de construction de ce type de représentation. Ainsi les proximités entre points ont d'autant plus de sens que les points sont éloignés de l'origine de l'axe. Il n'est pas licite d'interpréter la proximité d'un point-ligne et d'un point colonne.

Toutefois, pour tous les points situés à la périphérie du graphique, il est possible d'interpréter la position d'un point-colonne, par exemple, par rapport à celle de tous les points-lignes.

Le traitement des données par analyse factorielle n'a pas l'inconvénient de lisser les particularités géochimiques inhérentes à certains échantillons ou à certains éléments. Les déséquilibres provoqués dans l'analyse par la présence d'échantillons aberrants peuvent être évités en supprimant du tableau des données soit l'échantillon aberrant, soit l'élément à cause duquel un échantillon s'individualise (selon que l'on désire étudier les relations de cet élément avec les autres éléments, ou les relations de l'échantillon aberrant avec les autres échantillons). De même, si un groupe d'échantillons s'individualise par rapport à l'ensemble de la population pour un ou plusieurs éléments, la démarche adoptée sera :

- soit de traiter les deux groupes d'échantillons dans deux analyses factorielles séparées, et comprenant chacune l'ensemble des éléments.

- soit de diminuer la contribution relative du (ou des) élément (s) dans l'analyse factorielle, en divisant les teneurs en cet élément par 10,100, voire 1000; l'effet de contraste entre le groupe d'échantillons anormaux et le reste de la population est ainsi minimisé; le comportement de l'élément anormal peut cependant être étudié relativement aux autres éléments qui caractérisent par ailleurs l'analyse factorielle.

L'interprétation des analyses factorielles que nous avons effectuées sur nos données a été dirigée par H. JAFFREZIC, qui a également écrit le programme d'analyse factorielle utilisé au Laboratoire P.SUE.

ANNEXE IV

Signification des abréviations utilisées pour désigner les minéraux dans les tableaux d'échantillonnage et dans le texte.

AD	: Andradite	GR	: Grossulaire
All	: Allanite	Hm	: Hématite
AL	: Almandin	HX	: Hydroxyde
Ap	: Apatite	Mp	: Mispickel
Aph	: Amphibole	Ms	: Muscovite
Bi	: Biotite	Op	: Opaque
Bl	: Blende	PL	: Plagioclase
Cc	: Calcite	Po	: Pyrrhotine
Chl	: Chlorite	PR	: Prehnite
Cp	: Chalcopyrite	Px	: Pyroxène
DI	: Diopside	Py	: Pyrite
Do	: Dolomie	Q	: Quartz
Ep	: Epidote	Sch	: Scheelite
F	: Fluorine	SP	: Spessartine
FK	: Feldspath potassique	Sph	: Sphère
FS	: Ferrosilite	Wo	: Wollastonite
Gr	: Grenat	Zr	: Zircon



B I B L I O G R A P H I E

BIBLIOGRAPHIE

- AUTRAN A., FONTEILLES M. et GUITARD G. (1970) : Relations entre les intrusions de granitoïdes, l'anatexie et le métamorphisme régional, considérées principalement du point de vue du rôle de l'eau : cas de la chaîne hercynienne des Pyrénées Orientales.
Bull. Soc. Géol. Fr (7), XII, n°4, 673-731.
- AUTRAN A., DERRE C., FONTEILLES M., GUY B., SOLER P. et TOULHOUAT P. (1980) : La genèse des skarns à tungstène dans les Pyrénées.
in Minéralisations liées aux granitoïdes, Mém. B.R.G.M. n°99, 193-315.
- BARBER C. (1974) : Major and trace elements associations in limestones and dolomites.
Chem. Geol., 14, 273-280.
- BRATTER P., MOLLER P. et ROSICK U. (1971) : Determination of the trace element distribution in coexisting calcite and dolomite by neutron activation analysis.
in Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry, Universitetsforlaget, 461-465.
- BURT D. (1977) : Mineralogy and petrology of skarn deposit.
Rendiconti Societa Italiana di Mineralogica e Petrologica, 33, 2, 859-873.
- COCHERIE A. (1978) : Géochimie des Terres Rares dans les granitoïdes.
Th. 3^{ème} cycle. Rennes.
- COTTRANT J.F. (1981) : Cristallochimie et géochimie des Terres Rares dans la scheelite. Application à quelques gisements français.
Th. 3^{ème} cycle. Paris VI.

CROOK W.W.III et OSWALD S.G. (1979) : New data on cerian vesuvianite from San Benito Country, California.

Am. Min., 64, 367-368.

DANA J.D. (1944) : System of mineralogy.

J. Wiley and Sons Inc., Seventh Edition.

DERRE C. (1978) : Le gisement de scheelite de Salau dans son cadre géologique (Ariège, Pyrénées).

Sciences de la Terre, t. XXII, n°1, 5-68.

DIDAY et LEBART (1977) : L'analyse des données.

La Recherche, 74, 15-25.

DRAKE M.J. (1975) : The oxydation state of Eu as an indicator of oxygen fugacity.

Geochim. Cosmochim. Acta, 39, 55-64.

DUBRU M. (à paraître) : Etude du marbre à brucite et des borates associés du gîte tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales).

Thèse , Louvain la Neuve.

DUMONCEAU J., BIGOT S., TREUIL M., FAUCHERRE J. et FROMAGE F. (1979) : Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanides (III).

Revue de Chimie minérale, 16, 583-592.

EINAUDI M.T., MEINERT L.D. et NEWBERRY R.J. (1981) : Skarn deposits.

Econ. Geol. , 75th Anniversary Volume, 317-391.

EINAUDI M.T. et BURT D. (1982) : Terminology, classification and composition of skarn deposits.

Econ. Geol., 77, 4, 745-754.

EMMERMAN R., DAIEVA L. et SCHNEIDER J. (1975) : Petrologic significance of Rare Earth distribution in granite.

Contrib. Mineral. Petrol., 52, 267-283.

FABRE C. (1980) : Etude de skarns développés dans un encaissant calcaire sur l'indice à tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales). Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint Etienne.

FLEISCHER M. (1955) : Minor elements in some sulfide minerals. Econ. Geology, Fiftieth Anniversary Volume, Part II.

FONTEILLES M. et MACHAIRAS G. (1968) : Elements d'une description pétrographique et métallogénique du gisement de scheelite de Salau (Ariège).

Bull. B.R.G.M., Fr., 2^{ème} série, n°3, 1968.

FONTEILLES M., GUITARD G. et HALFON J. (1973) : Les dolomites "pseudo-mâclées", un critère de remplacement de la calcite par la dolomite (cas des dolomites hydrothermales du Paléozoïque des Pyrénées Orientales).

Bull. Soc. Fr. Minéralo. Cristallo., 96, 123-130.

FONTEILLES M. (1978) : Les mécanismes de la métasomatose.

Bull. Minéralo., 101, 166-194.

FONTEILLES M., GUY B. et SOLER P. (1980) : Etude du processus de formation des gîtes de skarns de Salau et Costabonne.

Mém. B.R.G.M. n°99, 257-282.

FOURCADE S. (1981) : Géochimie des granitoïdes.

Th. Docteur ès Sciences. Paris VII.

FRIEDMAN I. et O'NEIL J. (1977) : Data of Geochemistry.

Geol. Survey Prof. Paper, 440-K-K, Chap. KK.

GONI J. (1966) : Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les granitiques.

Mém. B.R.G.M. n°45, 1-65.

GONI J. et GUILLEMIN C. (1968) : L'importance géochimique des éléments fissuraux dans l'étude du bilan et de la mobilité des éléments-traces.

in Origin and distribution of the elements, Ed. Ahrens, Pergamon Press, 1094-1112.

- GUITARD G. et LAFFITE P. (1958) : Les calcaires métamorphiques et les skarns du Pic de Costabonne (Pyrénées Orientales).
Sc; de la Terre, tome VI, n°1-2, 57-137.
- GUITARD G. (1967) : Origine hydrothermale et mode de formation de la magnésite (giobertite), de la brucite et de la dolomie spathique du gisement de Serre de Montner (Pyrénées Orientales).
C.R.A.S. Paris, tome 265, sérieD, 1879-1882.
- GUITARD G. et DEMANGES M. (1977) : Le Massif du Canigou. Terrains métamorphiques paléozoïques et précambriens. Exemple de nappe de socle.
in Pyrénées Orientales-Corbières, Guides géologiques régionaux, Masson Ed., 168-182.
- GUY B. (1979) : Pétrologie et géochimie isotopique (S, C, O) des skarns à scheelite de Costabonne (Pyrénées Orientales, France).
Th. Docteur-Ingénieur. Ecole des Mines de Paris.
- HALFON J. et MARCE A. (1975) : Compositions isotopiques en C et O de la magnésite de Serre Montner et autres carbonates associés dans la série de Canaveilles (Pyrénées Orientales) : conséquences génétiques.
C.R.A.S. ,tome 280, série D, 1521-1524.
- HASKIN L.A., HASKIN M.A., FREY F.A. et WILDEMAN T.R. (1968) : Relative and absolute terrestrial abundances of the Rare Earthes.
in Origin and distribution of the elements, Ahrens Ed., 913-928.
- HERMANN A.G. (1974) : Yttrium and Lanthanides.
Handbook of Geochemistry, Wedepohl Ed., Springer, vol.II/2, 39, 57-71.
- HIGGINS N.C. (1980) : Fluid inclusions evidence for the transport of tungstène by carbonate complexes in hydrothermal solutions.
Can. J. Earth Sci., 17, 823-830.
- HIMMELBERG G.R. et MILLER T.P. (1980) : Uranium- and Thorium-rich vesuvianite from the Seward Peninsula, Alaska.
Am; Min., 65, 1020-1025.

HIRAI H., SUENO S. et NAKASAWA H. (1982) : A lamellar texture with chemical contrast in grandit garnet from Nevada.
Am. Min., 67, 1242-1247.

HOEFS J. (1973) : Stable isotope geochemistry.
Springer-Verlag Ed.

HOHELLA M.F., LIUO J.G., KESKINEN M.J. et KIM H.S. (1982) : Synthesis and stability relations of magnesium idocrase.
Eco. Geology, 77, 798-808.

IRVING A.J. (1978) : A review of experimental studies of crystal/liquid trace element partitioning.
Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 743-770.

ITO J. et AREMJE. (1970) : Idocrase: synthesis, phase relations, and crystal chemistry.
Am. Min., 55, 880-912.

JARVIS J.C., WILDEMAN T.R. et BANKS N.G. (1975) : Rare earths in the Leadville limestone and its marble derivative.
Chem. Geol., 16, 27-37.

JOHANSEN (1919) : in Glossary of Geology (1972), American Geol. Institute, Washington, D.C.

JORON J.L. (1974) : Contribution à l'analyse des éléments en traces dans les roches et les minéraux par activation neutronique. Application à la caractérisation d'objets archéologiques.
Th. 3^{ème} cycle. Orsay-Paris XI.

KAELIN J.L. (1982) : Analyse structurale du gisement de scheelite de Salau (Ariège, France).
Th. Ingénieur-Docteur, Ecole des Mines de Saint Etienne.

KALAYDJAN F. (1983) : Etude d'une transformation de granite en endo-skarn sur le site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales).
Pétrographie, géochimie (éléments majeurs, isotopes de l'hydrogène),
modélisation.

Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint Etienne.

KELEPERTSIS A. (1981) : The geochemistry of U and Th in some lower
carboniferous sedimentary rocks (Great Britain).

Chem. Geol., 34, 275-288.

KIM J.I. et STARK H. (1971) : Study on the monostandard activation
analysis and its application to geological samples : investigation
of scheelite deposits in the East Alpes.

in Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry, Univer-
sitetsvorlaget, 1971, 397-410.

KOLJONEN T. et ROSENBERG R.J. (1974) : Rare Earths Elements in granitic
rocks.

Lithos, 7, 249-261.

KORJINSKY D.S. (1957) : Bases physico-chimiques de l'analyse des
paragénèses de minéraux.

Moskva Iad. Akad. Nauk., S.S.S.R., 184 p., (Trad. B.R.G.M.).

KORJINSKY D.S. (1970) : Theory of metasomatic zoning.

Clarendon Press Oxford, 162 p..

KOSTERIN A.V. (1959) : The possible modes of transport of the rare
earth by hydrothermal solutions.

Geochemistry, 4, 381-387.

KOVALENKO V.I., VLADYKIN N.V., SMIRNOVA Ye.V. et BALASHOV Yu.A. (1982) :
Europium as an indicator in mongolian granitoid accessory minerals.

Geochemistry International, 16, 5, 21-36.

KRAYNOV S.R. (1971) : The effect of acidity alkalinity of ground
waters on the concentration of rare elements.

Geochemistry International, 8, 828-836.

KRAYNOV S.R. (1971) : Liquidé pendant les purges. Disparu des fichiers.

LE DIGOU A. (1981) : Etude pétrographique et thermochimique des occurrences de wollastonite au pic de la Sagette (Pyrénées Atlantiques). Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint Etienne.

LE LOC'H G. (1982) : Etude d'inclusions fluides sur des skarns du gisement de tungstène de Costabonne (Pyrénées Orientales). Travail Personnel d'Option.

MANNING D.A.C. (1982) : Partition du tungstène entre bains fondus granitiques et phases aqueuse.

9^{ème} Réunion Ann. des Sc. de la Terre, Paris, Soc. Géol. Fr. éd.

MARCHAND L. (1976) : Contribution à l'étude de la distribution des lanthanides dans la fluorine. Etude expérimentale et application au gisement du Maine (71, Cordesse, France).

Th. 3^{ème} cycle, Université d'Orléans.

MASON B. (1975) : Compositional limits of wollastonite and bustamite. Am. Min., 60, 209-212.

MEAGHER E.P. (1980) : Silicates garnets. in Reviews in Mineralogy, 5, 25-67, P.H. Ribbe Ed.

MEYER G. (1982) : Interférence de la fission d'²³⁵U sur le dosage des lanthanides et du zirconium par activation neutronique. Radiochem. Radioanal. Letters, 25, 4, 233-238.

MINEYEV D.A. (1963) : Geochemical differentiation of the rare earths. Geochemistry, 12, 1129-1149.

MOLLER P., PAREKH P.P. et MORTANI G. (1974) : Petrographic and trace-element distribution on the dolomite-calcite in regional metamorphic marble of the Griesscharte, Tyrol, Austria/Italy.

Chem. Geol. , 13, 81-96.

OHMOTO H. et RYE R.O. (1979) : Isotopes of sulfur and carbon. *
in Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Ed. Barnes H.L., 509-567.

NAGASAWA H. (1970) : Rare Earths concentration in zircons and apatites
and their host dacites and granites.
Earth & Planet. Sci. Lett., 9, 359-364.

PAREKH P.P., MOLLER P., DULSKI P. et BAUSCH W.M. (1977) : Distribution
of trace elements between carbonate and non-carbonate phases of
limestone.
Earth and Planet. Sc. Lett., 34, 39-50.

PETTIJOHN F.J. (1975) : Sedimentary rocks.
Third edition, Harper and Row Ed., New-York.

PHAN KIEU DUONG (1969) : Skarns et minéralisations associées.
Chronique des Mines et de la recherche minière, n° 387 et 388.

PUCHELT H. et EMMERMANN R. (1976) : Bearing of rare earth patterns
of apatites from igneous and metamorphic rocks.
Earth & Planet. Sci. Lett., 31, 279-286.

RAIMBAULT L. (1981) : Pétrographie et géochimie de roches du massif
granodioritique de Salau (Pyrénées).
Travail Personnel d'Option, Ecole des Mines de Saint Etienne.

RIGUIDEL M. (1982) : Réflexions sur le mélange des images.
Bull. SOC. Géol. France, (7), t.XXIV, 1, 23-31.

ROETLANDS I. et DUCHÈNE J.C. (1977) : Rare earth elements in apatite
from layered norites and iron titanium oxides ore-bodies related to
anorthosites (Rogaland, S.W. Norway).
in Origin and distribution of the elements, Ahrens L.H. Ed., Procee-
dings of the Second Symposium, Paris.

SACKETT W.M. et POTRATZ H. A. (1962) : Dating of carbonate rocks by
ionium-uranium ratios.
in Subsurface geology of Eniwetok Atoll, U.S. Geol. Surv. Profess.
Papers, 260-BB-1053.

- SCHNETZLER C.C. et PHILPOTTS J.A. (1968) : Partition coefficients of REE and baryum between igneous matrix materials and rock forming mineral-phenocrists, I.
in Origin and distribution of the elements, Ahrens Ed., 928-938.
- SHIMAZAKI H. (1977) : Grossular-spessartine-almandine garnets from some japanese scheelite skarns.
Can. Mineralogist, 15, 74-80.
- SHIMIZU N. et KUSHIRO I. (1975) : The partitioning of rare earth elements between garnet and liquid at high pressures.
Geophys. Res. Letters, 2, 10, 413-
- SOLER P. (1977) : Pétrographie, thermochimie et métallogénie du gisement de scheelite de Salau (Pyrénées Ariégeoises, France).
Th. Ingénieur-Docteur, Ecole des Mines de Paris, 220 p..
- STEINBERG M., TREUIL M., et TOURAY J.C. (1979) : Géochimie : Cristal-
lochimie et éléments en traces.
Tome II, Doin Ed.
- TAYLOR H.P., Jr. (1979) : Oxygen and hydrogen isotope relationships in hydrothermal mineral deposits.
in Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Barnes H.L. Ed., 236-277.
- TLIG S. (1978) : Les conditions de dépôt du Jurassique supérieur et du Crétacé inférieur du Sud Tunisien. Etude sédimentologique et géochimique.
Th. 3^{ème} cycle, Université Paris-Sud, Orsay.
- TOULHOUAT P. (1982) : Pétrographie et géochimie des isotopes stables des skarns du Quérigut. Comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées.
Th. 3^{ème} cycle, Université Paris VI.

TREUIL M. et VARET J. (1973) : Critères pétrologiques, géochimiques et structuraux de la genèse et de la différenciation des magmas basaltiques. Exemple de l'Afar.

Th. Docteur ès Sciences, Orléans.

TREUIL M., JORON J.L., JAFFREZIC H., VILLEMANT B. et CALAS G. (1979) : Géochimie des éléments hygromagmatophiles, coefficients de partage minéraux/liquides et propriétés structurales de ces éléments dans les liquides magmatiques.

Bull. Minéral., 102, 402-409.

TUREKIAN K.K. et WEDEPOHL K.H. (1961) : Distribution of the elements in some major units of the earth crust.

Bull. Geol. Soc. Am. U.S.A., 72, n°2.

VAN MARCKE DE LUMMEN G. (1983) : Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costabonne (Pyrénées Orientales).

Th. Docteur ès Sciences, Ecole des Mines de Saint Etienne et Université Catholique de Louvain la Neuve (Belgique).

WATSON E.B. (1980) : Apatite and phosphorus in mantle source regions : an experimental study of apatite/melt equilibria at pressures to 25 kbar.

Earth & Planet. Sc. Lett., 51, 322-335.

WATSON E.B. et GREEN T.H. (1980) : Apatite/liquid partition coefficients for the REE and Strontium.

Earth & Planet. Sc; Lett., 56, 405-421.

WOLF K.H., CHILIVAR G.V. et BEALES F.W. (1967) : Elemental composition of carbonate skeletons, minerals and sediments.

in Carbonate rocks (Developments in Sedimentology 9 B), Elsevier Pub. Comp., Amsterdam.

WEBER J.N. (1964) : Trace element composition of dolostones and dolomites and its bearing on the dolomite problem.

Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1817-1868.