

Étude du processus de formation des gîtes de skarns de Salau et Costabonne

par

M. FONTEILLES,* B. GUY** et P. SOLER***

7.1. Introduction et généralités

Les gîtes de skarns sont souvent désignés comme gîtes de contact (skarn = tactite), ou comme gîtes pyrométasomatiques. Le premier terme parce qu'il évoque l'expression métamorphisme de contact, le second parce qu'il s'oppose à hydrothermal et évoque un effet de chaleur et non pas de l'eau, sont assez souvent compris comme impliquant un développement des skarns par réaction directe entre le magma et l'encaissant.

L'épaisseur très variable des skarns, dans les contacts entre granodiorite et marbre, leur absence souvent complète en des points où le contact est typiquement intrusif, l'existence en revanche de veines de skarns dans les marbres, sans veines de granodiorite au cœur, s'opposent à cette interprétation.

Nous interprétons la formation des skarns, dans le cas de Salau et Costabonne, 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. Nous donnons ici quelques indications utiles pour la compréhension d'ensemble (voir par exemple, M. FONTEILLES, 1978).

1) Le fluide est en surpression par rapport au massif sédimentaire, surpression qui est le moteur de son mouvement. Le sens des transformations est en relation avec la direction de la percolation, à partir d'une zone source située quelque part dans les zones « internes » des skarns. Des modèles hydrogéologiques (D.M. KERRICK, 1977) permettent d'accéder au temps de formation des skarns, compte

tenu des niveaux possibles de concentration dans le fluide. Ce temps est considéré comme assez rapide (quelques centaines de milliers d'années pour quelques dizaines de centimètres de skarn).

2) Le fluide est le véhicule des apports et départs d'éléments mis en jeu dans l'interaction. Ainsi par exemple (fig. 36) on a mis côte à côte les compositions chimiques des roches en relation zonaire à Costabonne (en micromoles d'oxydes par cm^3 de roche, compte tenu des masses volumiques). Si l'on compare la dolomie de départ et la grenatite d'arrivée, on voit des changements chimiques importants : apport de SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , départ de CO_2 et MgO , tandis que CaO reste à peu près constant. Les premières zones montrent les apports par étapes de SiO_2 et FeO ; FeO qui diminue de nouveau dans la grenatite.

De même à Salau, les analyses chimiques du marbre d'une part, et du skarn d'autre part, montrent des changements comparables.

3) Le fluide s'équilibre par paliers ou zone avec la roche rencontrée, zones à l'intérieur desquelles une description en termes d'équilibre local est possible, malgré le déséquilibre d'ensemble qui se perpétue tant qu'avance la « colonne métasomatique ». On peut considérer en effet (D.S. KORZHINSKII, 1970) que les réactions chimiques sont rapides par rapport au mouvement du fluide et qu'à l'échelle locale, l'équilibre chimique est réalisé : ceci peut en principe s'exprimer par l'écriture de relations entre les concentrations des éléments dans le fluide soient C_F et dans le solide soient C_S .

* C.N.R.S., Université de Marseille, Centre de Saint-Jérôme, Laboratoire de géologie structurale.

** Ecole Nationale Supérieure des Mines, Saint-Etienne.

*** Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris.

On ne dispose pas de toutes les données permettant d'écrire de telles relations sur les concentrations mais, d'ores et déjà, les expressions en potentiels chimiques sont quantitativement possibles. Ce point sera illustré plus loin dans le cas de Salau.

D'une façon générale, l'hypothèse de l'équilibre local permet de remonter aux conditions de formation, objet de cette partie.

Si cette hypothèse semble vérifiée dans une bonne approximation, on observe, malgré tout, des écarts à l'équilibre local; ainsi, à Costabonne, le passage grenat \rightarrow pyroxène n'est pas réduit à un front, mais

s'étale sur toute une zone à l'intérieur de laquelle se fait la transformation.

4) Les réactions chimiques de transformation se « concentrent » en des fronts séparant les zones précédentes, fronts dont on peut estimer la vitesse de progression, et ainsi l'ordre relatif, par des méthodes de bilan : l'écriture de la conservation des éléments pour un échange entre le fluide et la roche, à la traversée par le fluide d'une épaisseur donnée de roche, montre (D.S. KORZHINSKII, 1970) que la vitesse d'avancée d'un front est proportionnelle au rapport $\Delta C_F / \Delta C_S$, outre la proportionnalité à la vitesse du fluide elle-même; C_F et C_S ont les significations données plus haut, Δ représente leur variation au front. Il convient de remarquer que, pour un front donné, le rapport $\Delta C_F / \Delta C_S$ a la même valeur pour tous les éléments mis en jeu. Dans une colonne métasomatique montrant plusieurs zones, l'ordre de celles-ci correspond aux $\Delta C_F / \Delta C_S$ décroissants. Nous utiliserons cette relation pour la comparaison des skarns de Salau et Costabonne.

5) Dans ces phénomènes, certaines compositions de minéraux à solution solide peuvent être sautées,

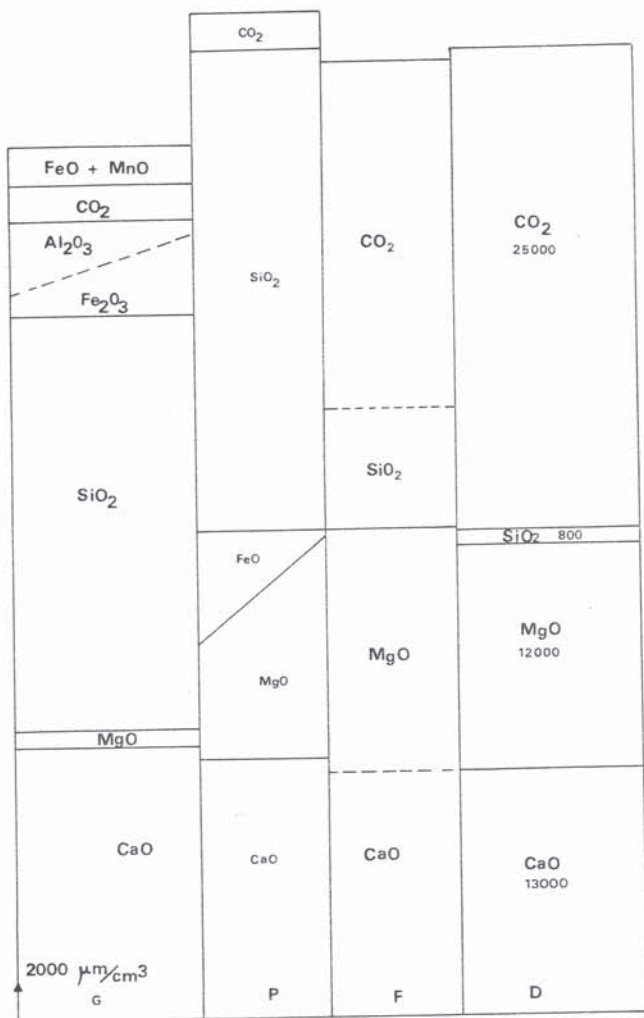


Fig. 36. — Bilans chimiques globaux pour la colonne métasomatique.

D (dolomie); F (calcite + forstérite); P (pyroxène); G (grenat).

On a porté des tranches d'épaisseurs proportionnelles aux nombres de moles d'oxydes dans les roches correspondantes (valeurs moyennes à partir d'analyses chimiques, données dans B. GUY, 1979). Les largeurs des zones n'ont pas de signification.

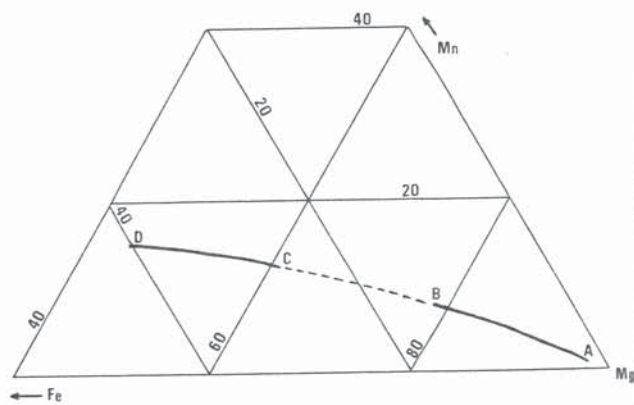


Fig. 37. — Discontinuité dans les compositions des solutions solides des minéraux de skarn dans le cas de la métasomatose de percolation.

Les données sur les pyroxènes (fig. 37) et grenats (fig. 38) illustrent bien cet effet.

Les courbes tracées ont un caractère schématique : elles sont obtenues à partir des analyses des minéraux (voir partie descriptive sur Costabonne, fig. 24 et 27). Elles veulent illustrer les compositions théoriques représentées dans la colonne métasomatique, qui correspondent à la suite des compositions observées à un endroit donné.

Pour les grenats, les relations entre dosages sur mêmes minéraux montrent bien les discontinuités b-c et d-e, tandis qu'on trouve dans l'ensemble des skarns des compositions intermédiaires entre c et d.

Les colonnes métasomatiques d'échange portent sur Fe-Mg-Mn dans le cas du pyroxène, Mn-Ca et Al-Fe dans le cas des grenats, en allant respectivement de a en d et de a en f de l'entrée de la colonne à la sortie.

Ces deux colonnes se chevauchent, la fin du pyroxène correspondant au début du grenat.

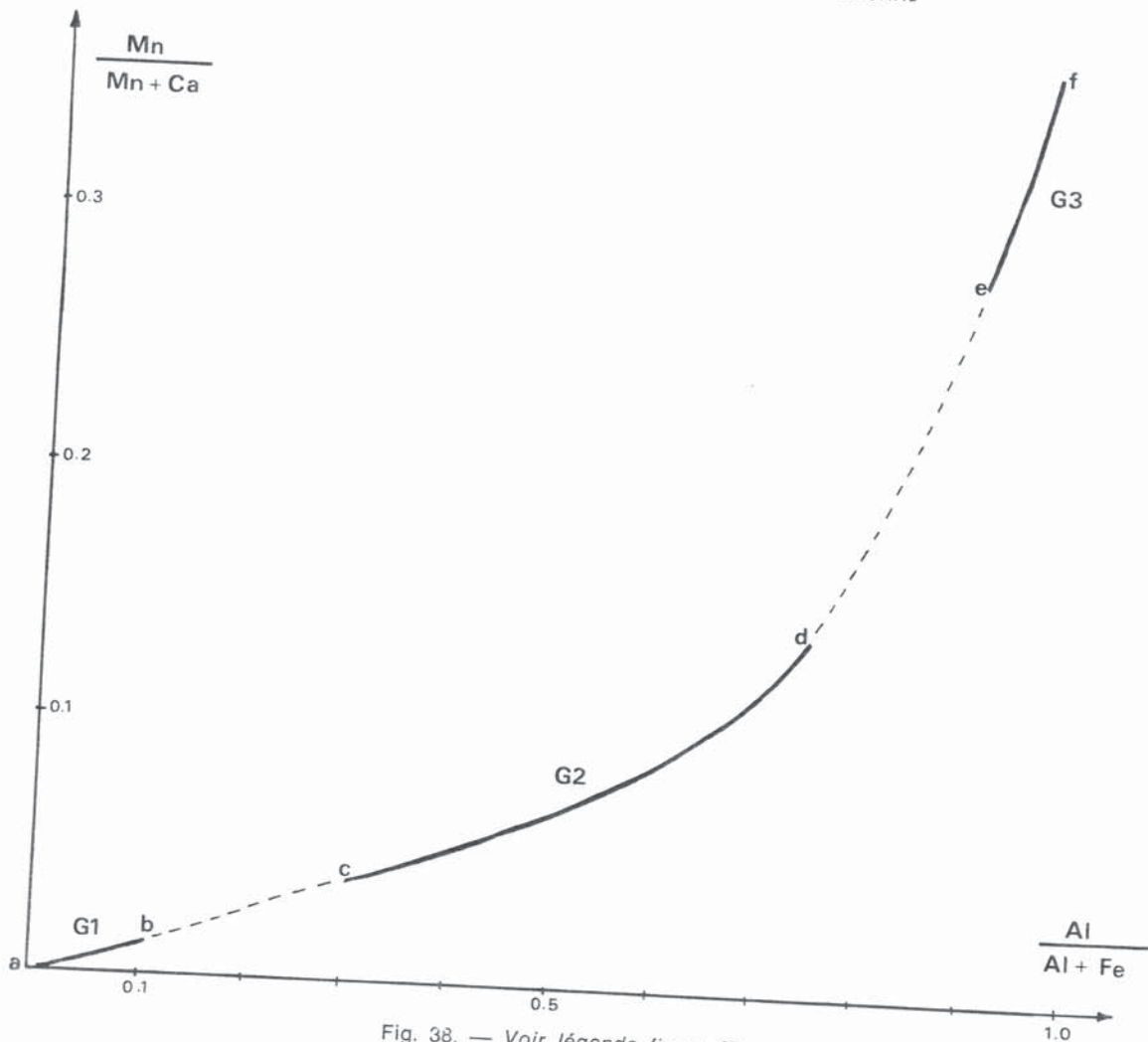


Fig. 38. — Voir légende figure 37.

alors qu'elles sont possibles, entre des domaines à variation continue.

En effet, le raisonnement fait plus haut est valable pour les rapports infinitésimaux dC_F/dC_S dont la variation doit être monotone. Si l'on connaît la relation d'équilibre $C_F = f(C_S)$ appelée isotherme (en se restreignant pour le minéral à solution solide aux deux éléments échangés par exemple), l'évolution de la tangente à cette courbe dC_F/dC_S , autrement dit sa concavité, donne des informations sur la suite possible des compositions : des compositions peuvent être sautées, c'est là un caractère essentiel de la métasomatose de percolation.

Sur ces points, les données fournies par les analyses des minéraux de Costabonne, pyroxènes et grenats (fig. 37 et 38) donnent une bonne illustration : sauts de composition interrompant des gammes à variation continue : les flèches indiquent le sens d'évolution, mis en évidence par la distribution spatiale des échantillons ou des analyses particu-

lières montrant différentes compositions pour un même échantillon.

L'existence locale de compositions intermédiaires traduit les phénomènes de diffusion dont l'importance est prépondérante dans les secteurs où le mouvement de fluide est beaucoup plus lent, perpendiculairement aux veines par exemple.

D'une façon générale dans les deux gisements, le rôle de la percolation paraît prépondérant :

a) L'épaisseur des skarns atteint souvent le mètre ou la dizaine de mètres (l'ordre de grandeur des skarns de diffusion ne dépasse normalement pas le centimètre ou le décimètre).

b) Le rapport Fe/Mg dans les skarns, pourtant développés au sein de calcaires ou entre calcaires et granodiorite assez banale, est extrêmement élevé, et cet enrichissement en fer n'est compensé par le développement d'aucune zone particulièrement appauvrie en fer comme l'exigerait la diffusion.

c) Il existe des veines de skarns discordants développées, par exemple, au milieu des marbres. Ces veines ne peuvent résulter que d'un apport par des fluides circulant le long de fractures. Comme les skarns développés le long de ces veines sont aussi riches en fer, et en fait constitués des mêmes minéraux que ceux développés dans les contacts intrusif-encaissant, nous pouvons raisonnablement conclure que tous les skarns sont développés par l'action d'une seule et même famille de fluides qui s'infiltreraient le long de contacts lithologiques et de cassures préexistants.

Notons que le mouvement de ces fluides le long des cassures n'exclut pas une certaine importance des diffusions dans la direction transversale, mais il s'agit dans ce cas de diffusions entre l'encaissant et le fluide contenu dans la fracture.

6) La baisse de pression le long du mouvement du fluide peut provoquer la précipitation de minéraux amenés à saturation, directement à partir du fluide, sans participer aux réactions de front. En effet, pour un minéral soluble proche de la saturation, un abaissement de pression accroît l'enthalpie libre molaire et favorise la précipitation.

C'est ainsi que s'expliquent probablement la précipitation de quartz, calcite, sulfures, scheelite dans la phase hydrothermale.

Le quartz précipite aussi de façon précoce, ainsi le quartz associé aux pyroxènes à Costabonne et à

Salau : on montrera d'ailleurs que la stabilité de l'hédenbergite n'est compatible qu'avec un fluide presque saturé en silice.

7) Du point de vue géologique, les skarns montrent ainsi des caractères originaux :

— aspect organisé d'ensemble dans l'espace, avec relation d'ordre entre assemblage minéralogique a, b, c, d, c'est-à-dire b se développe aux dépens de a, c de b, etc., les observations de détail montrant le sens des transformations;

— non indépendance des variables d'espace et de temps; les relations historiques habituellement utilisées prennent un nouveau sens : ainsi plusieurs minéraux peuvent être contemporains et présenter des textures de remplacement, du fait du passage de plusieurs fronts successifs en un même point au cours de la percolation.

Dans la partie descriptive précédente, nous avons présenté le résultat de la déconvolution des textures de remplacement, révélant à la fois la succession des zones et des phases.

Dans la partie qui va suivre forts des rappels donnés ici, nous essaierons de préciser certains paramètres physico-chimiques présidant à la formation des skarns.

Nous essaierons ensuite, à l'aide de la géochimie isotopique de discuter le problème de l'origine des fluides.

7.2 Conditions de formation des skarns à Salau *

Par une étude thermodynamique quantitative, nous avons évalué les conditions physico-chimiques (T, P_S, P_F, f_{O₂}, f_{CO₂}, pH) de formation des roches constituant les gisements de Salau et Costabonne et leur encaissant respectif. L'étude expérimentale directe des domaines de stabilité des minéraux impliqués n'a pas été effectuée. Nous nous sommes tout d'abord basés sur les données bibliographiques, déterminations expérimentales des équilibres d'une part, données calorimétriques sur les minéraux d'autre part (extraits de R.A. ROBIE et D.R. VALDBAUM, 1968).

A partir de ces données, de nombreuses extrapolations ont été effectuées par le calcul soit parce qu'il apparaît, du fait de la cinétique expérimentale, des phases métastables, soit parce que les conditions expérimentales étaient éloignées des conditions qui régnaient dans les roches étudiées. La correction de pression a toujours été effectuée. Elle est rendue absolument nécessaire par la présence de phases denses, grenat en particulier. Par contre,

nous avons négligé les coefficients de dilatation des solides (V_S = constante). L'erreur ainsi commise est négligeable (D.M. KERRICK et J. SLAUGHTER, 1976). De plus, il n'existe pas actuellement de données calorimétriques valables pour de nombreux minéraux calciques (clinozoïsite, pistachite, hédenbergite, andradite, ferrotrémolite...). L'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) de formation a été calculée pour ces minéraux, à partir des résultats expérimentaux.

Nous avons utilisé uniquement le calcul par l'énergie libre de Gibbs, en écrivant pour un équilibre aA + bB ⇌ cC + dD :

$$\Delta G^{P,T} = cG_C^{I,T} + dG_D^{I,T} - bG_B^{I,T} - aG_A^{I,T} -$$

$$aRT \log f_A + (P_S - 1) \Delta V_S = 0$$

(A fluide, B, C et D solides).

(*) Partie rédigée par P. SOLER et M. FONTEILLES

D'autres méthodes de calcul sont possibles. E. ZEN (1972) utilise une méthode de sommation pour la détermination de l'enthalpie et de l'entropie, A. WEISBROD (1968) et G.M. ANDERSON (1970) des méthodes graphiques.

Toutes les données utilisées ne sont pas d'une grande précision; mais l'intérêt de la méthode est de donner des ordres de grandeur cohérents, pour les différents paramètres physico-chimiques et de situer sans ambiguïté, les uns par rapport aux autres, les différents stades de formation des deux gisements étudiés. Vu ces imprécisions il n'a pas été utilisé de modèles très sophistiqués (en particulier au niveau des solutions solides) et certains facteurs ont été négligés (la teneur en manganèse, par exemple). Cependant, dans le cas de Salau, en particulier, qui est exposé le premier, les calculs ont été poussés jusqu'à leurs ultimes conséquences.

7.2.1. Les cornéennes calciques

La paragenèse des cornéennes calciques, dans la zone la plus proche du contact avec la granodiorite a été décrite plus haut. Rappelons que :

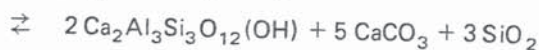
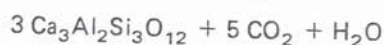
— le grenat (grossulaire 0,8 andradite 0,2 soit $X_{\text{An}}^{\text{Gr}} = 0,8$) est abondamment développé; la wollastonite n'est présente qu'exceptionnellement, le quartz et la calcite sont, en général, en équilibre; l'épidote primaire ($Y_{\text{Al}}^{\text{Ep}} = 0,6$) et l'épidote secondaire développée sur le grenat ($Y_{\text{Al}}^{\text{Ep}} = 0,58$) sont abondantes et de compositions très voisines; le plagioclase n'a pas été déterminé; pour le calcul nous considérons que c'est de l'anorthite. Il n'est jamais associé à la wollastonite; le clinopyroxène (salite) est souvent associé au grossulaire et à l'idocrase; la préhnite et le graphite n'ont jamais été observés.

A. Le système

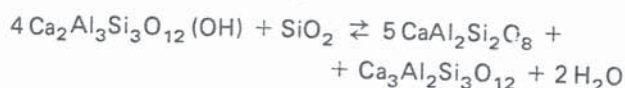


Laissant de côté, dans un premier temps, les phases ferrifères et magnésiennes et, en supposant les phases alumineuses pures, raisonnons sur ce système. Il a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux : R.C. NEWTON (1966), A.L. BOETTCHER (1970), B. STORRE (1970), B. STORRE et K.H. NITSCH (1971); T.H. GORDON et H.J. GREENWOOD (1971), D.M. KERRICK *et al.* (1973)... Les écarts significatifs entre les différents résultats sont dus, au moins en partie, à l'imprécision de la détermination de la composition de la phase fluide pour de faibles fractions molaires de CO_2 . La plupart de ces travaux se situent à la

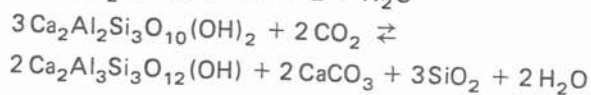
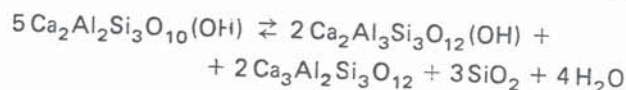
pression totale de 2 kbar ($P_s = P_f = 2$ kbar). Cet ordre de grandeur est correct pour une partie supérieure de massif de granitoïdes mais on doit avoir dans cette zone $P_f < P_s$ (A. AUTRAN *et al.*). Pour simplifier les calculs et les comparaisons avec les travaux expérimentaux, nous avons travaillé à $P_s = P_f = 2$ kbar, conscients de l'approximation faite. Nous avons calculé les équilibres (*) :



à partir des données de R.A. ROBIE et D.R. WALDBAUM (1968). N'ayant pas de données pour la clinozoïsite, nous les avons calculées à partir des résultats expérimentaux de R.C. NEWTON (1966) sur l'équilibre :



Nous avons aussi reporté sur la figure 39, les équilibres 7 et 8 (J.G. LIOU, 1971) :



(*) Gr : grenat; An : anorthite; Wo : wollastonite; Cal : calcite; Q : quartz; Zo : zoïsite; Pr : préhnite.

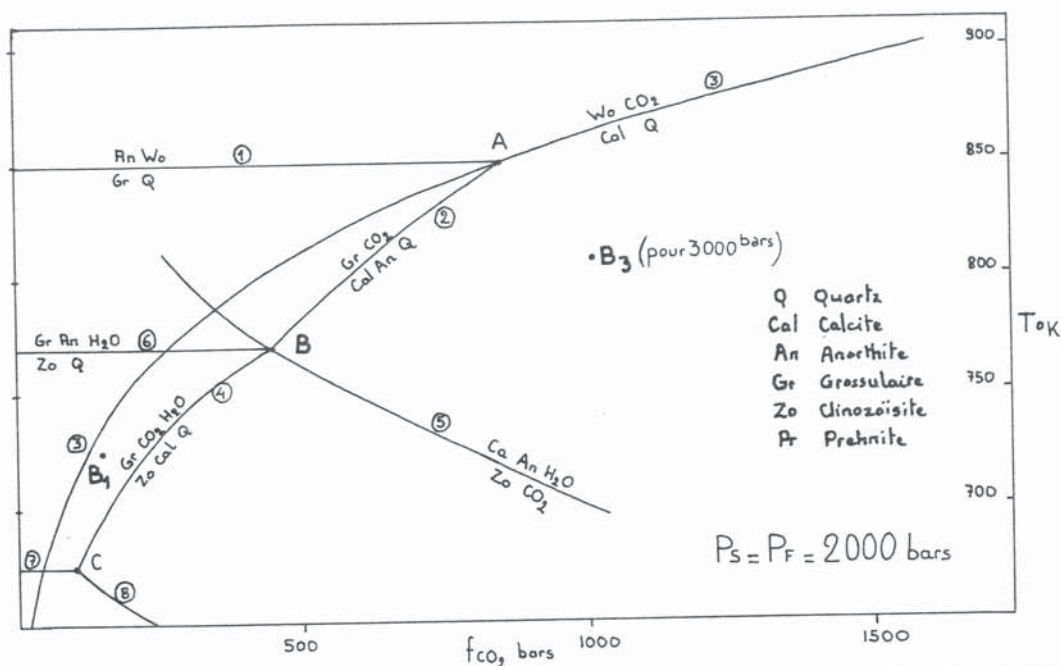


Fig. 39. — Le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ représenté en diagramme $T\text{-}f_{\text{CO}_2}$ avec $P_S = P_F = 2000$ bars.

Dans ce système, l'association grossulaire-clinozoïsite-anorthite-quartz-calcite est stable au point B ($T = 775^\circ\text{K}$ et $f_{\text{CO}_2} = 450$ bars pour $P_S = P_F = 2000$ bars).

Ces conditions ne seraient celles du métamor-

phisme de contact à Salau qu'en première approximation. Il faut tenir compte du fait que le plagioclase calcique se trouve dans des lits différents (moins riches en fer) que le grossulaire et la clinzoïsite et que ces deux minéraux ne sont pas pure-

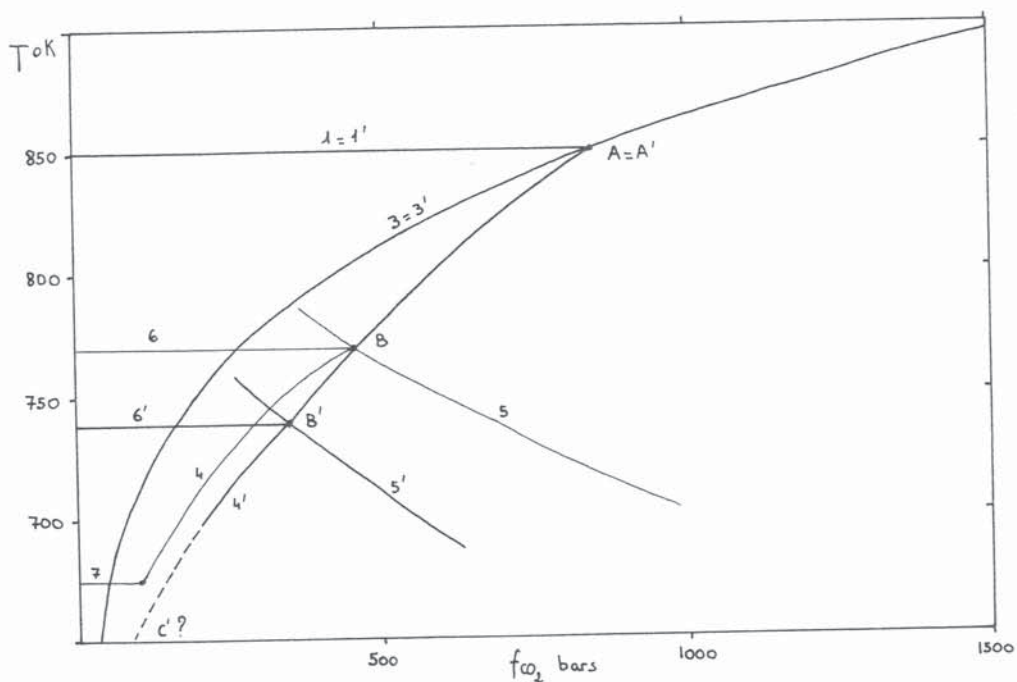


Fig. 40. — Influence de $P_F < P_S$ sur le même système (même représentation $(T\text{-}f_{\text{CO}_2})$).

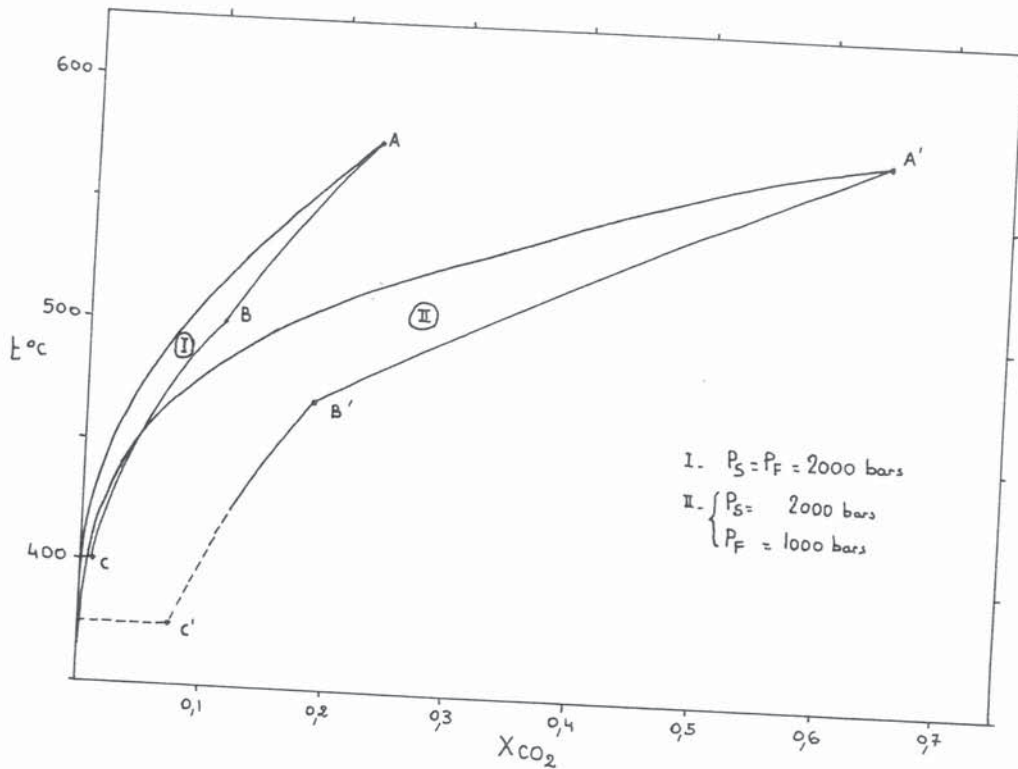


Fig. 41.— Influence de $P_F < P_S$ dans une représentation $(T - X_{CO_2})$.

ment alumineux. Ce point est abordé au paragraphe suivant.

L'étude de l'influence de la pression sur ces équilibres a été effectuée en supposant tout d'abord $P_S = P_F$. La position du point multiple B a été reportée sur la figure 39, pour $P_S = P_F = 2000 \text{ bars}$ (B1) et $P_S = P_F = 3000 \text{ bars}$ (B3).

Dans le cas $P_S = 2000 \text{ bars}$, nous avons calculé l'influence de la pression fluide en gardant $P_S > P_F$. Dans un diagramme $T - f_{CO_2}$, l'influence est peu sensible (fig. 40). Si l'on transpose ce diagramme dans un diagramme $T - X_{CO_2}$ (fraction molaire de CO_2 dans le fluide) par les tables de B.N. RYZHENKO et S.D. MALININ (1971), les courbes d'équilibre se déplacent nettement vers les X_{CO_2} élevés, puisque f_{CO_2} est peu ou pas modifié et que la pression fluide totale est plus faible (fig. 41). Il serait donc vain de vouloir estimer dans ce cas la composition de la phase fluide par la simple méthode du calcul thermochimique.

B. Introduction du fer dans le système

Nous utilisons la méthode classique, en considérant que les équilibres restent les mêmes et que

les minéraux alumineux, grossulaire et clinzoïsité sont en solution solide.

Pour le grenat, la solution solide est presque idéale (M.J. HOLDAWAY, 1972). Dans le calcul, on remplace G_{Gr} par

$$G_{Gr} = G_{Gr}^0 + RT \log(X_{Al}^G)^2$$

avec

$$X_{Al}^G = \frac{Al}{Al + Fe^{3+}}$$

en atomes dans la solution solide = $\sqrt{aGr_{ss}}$. On néglige le composant almandin. Pour l'épidote, nous faisons l'approximation de l'idéalité de la solution solide donc

$$G_{Zo} = G_{Zo}^0 + RT \log Y_{Al}^{Ep}$$

avec

$$Y_{Al}^{Ep} = \frac{Al}{Al + Fe^{3+}}$$

dans le site M_3 de l'épidote (W.A. DOLLASE, 1971). Cette méthode n'a de sens que pour les teneurs faibles en fer. Nous faisons l'approximation de la pureté de l'anorthite et de la wollastonite. Les résultats des calculs sont donnés figure 42.

L'équilibre, dans les niveaux ferrifères, du grenat

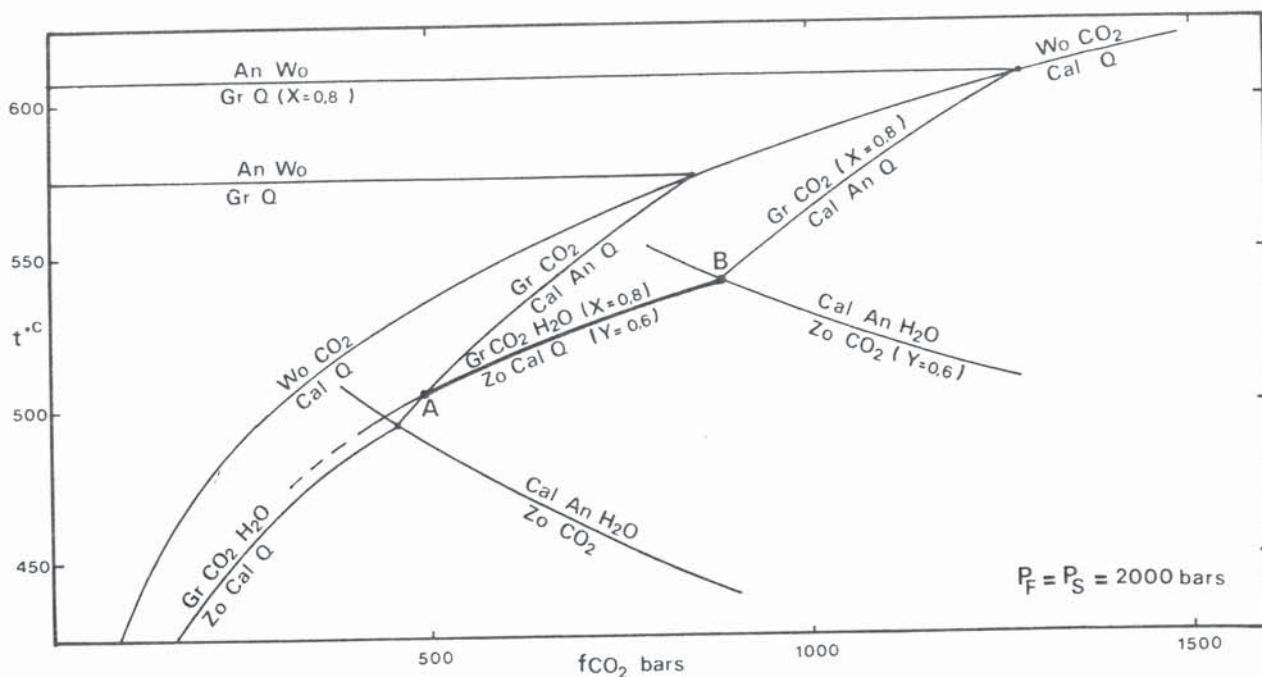


Fig. 42. — Conditions de formation des cornéennes calciques.

($X_{Al}^G = 0,8$) et de l'épidote ($Y_{Al}^{Ep} = 0,6$) est représenté par la courbe AB.

Les conditions de formation des cornéennes calciques de Salau sont représentées par la portion de cette courbe comprise dans le domaine de stabilité de l'anorthite, dans les niveaux non ferrifères. Le « segment » AB représente les conditions 507 °C (A) < T < 542 °C (B) et 500 bars (A) < f_{CO_2} < 900 bars (B).

C. Calculs complémentaires et résultats

Nous avons vérifié par le calcul que le sphène était stable dans le domaine AB. Il en est de même pour l'idocrase d'après les données expérimentales de J. ITO et J.E. AREM (1970).

L'évaluation de la fugacité en oxygène a été effectuée de deux manières : l'absence de graphite impose un minimum de f_{O_2} par la réaction $C + O_2 = CO_2$ (voir plus loin) d'une part; d'autre part la présence à l'équilibre du grenat et du clinopyroxène salitique, nous impose une fugacité d'oxygène. La méthode est la même que pour l'équilibre grenat-épidote (parag. B) mais à partir des pôles ferrifères (andradite et hedenbergite). A partir des résultats expérimentaux (J. SLAUGHTER *et al.*, 1975) et par le calcul nous avons vérifié que la salite était stable dans le domaine proposé.

L'influence de la pression n'a pas été recalculée. Nous avons repris les résultats du paragraphe A.

Les conditions de formation proposées pour les cornéennes calciques dans la frange la plus interne, sont données dans le tableau ci-dessous. On considérera ces résultats comme approximatifs, vu les hypothèses faites et la qualité des données.

	$P_S = P_F = 2\ 000$ bars	$P_S = 2\ 000$ bars $P_F = 1\ 000$ bars
$t^\circ C$	507 à 542	485 à 515
f_{CO_2}	500 à 900	400 à 750
(X_{CO_2})	(0,12) à (0,24)	(0,20) à (0,60)
$Logf_{O_2}$	- 23 à - 21,3	- 24 à - 22,5

7.2.2. Les skarns et les skarnoïdes

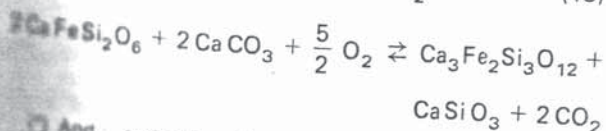
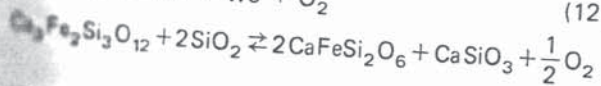
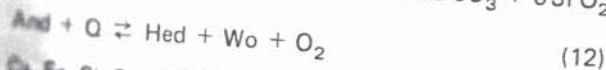
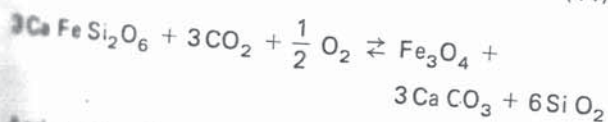
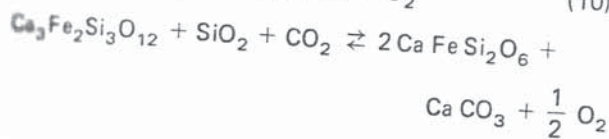
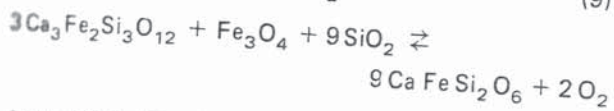
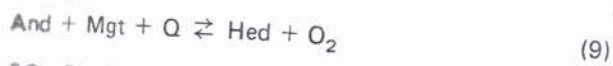
L'étude pétrographique et minéralogique des skarns et skarnoïdes a été faite plus haut. Celle des conditions de formation des cornéennes calciques nous a conduit à une évaluation du maximum de la température à 540 °C. Les skarnoïdes et skarns se formant après les cornéennes, on peut penser que ce maximum de température est valable aussi pour les roches d'origine métasomatique.

Nous avons vu que le quartz et la calcite ne sont vraisemblablement pas primaires dans les skarns. Cependant, la cristallisation « tardive » de ces deux phases ne correspond pas à une destruction de l'hédenbergite. Nous admettons, dans un premier temps, que ces trois minéraux sont stables simultanément à ce stade. Nous étudierons ensuite la stabilité de l'hédenbergite seule en fonction des potentiels chimiques de la silice, du fer et de la chaux.

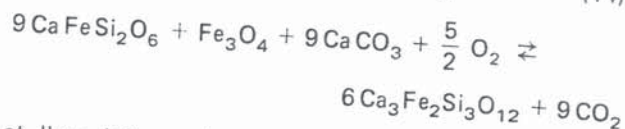
A. Stabilité de l'association hédenbergite-calcite-quartz

Nous faisons l'approximation de la pureté de l'hédenbergite ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$). En particulier, nous négligeons la teneur en manganèse qui peut être importante (tableau 6, analyses 3 et 4).

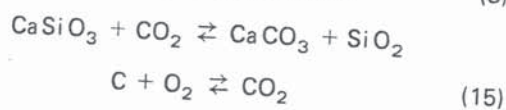
La stabilité de l'association hédenbergite-calcite-quartz a été étudiée par D.M. BURT (1972) d'un point de vue qualitatif à partir des associations rencontrées dans de nombreux skarns dans le monde. Ces trois minéraux appartiennent au système Ca-Fe-Si-C-O. Dans ce système, les réactions faisant intervenir l'hédenbergite (D.M. BURT, 1972) sont (*) :



(*) And : andradite; Mgt : magnétite; Hed : hédenbergite; Cal : calcite.



et l'on doit aussi tenir compte de



En effet, si la fugacité d'oxygène est trop faible, le CO_2 se décompose pour donner du graphite et rétablir l'équilibre (15); cette réaction (15) nous indique simplement qu'à une fugacité d'oxygène donnée la fugacité du gaz carbonique est plus faible qu'une certaine valeur.

On peut représenter le système Ca-Fe-Si-C-O soit en diagramme T-Log f_{O_2} (à P_s et f_{CO_2} fixées) (fig. 43), soit en diagramme Log f_{O_2} -Log f_{CO_2} (à P_s et T fixées). Ces deux diagrammes sont topologiquement équivalents (D.M. BURT, 1972). Une augmentation de T équivaut à une diminution de f_{CO_2} .

Dans ces diagrammes, un point multiple est un point univariant (la température si P_s et f_{CO_2} sont fixées, f_{CO_2} si P_s et T sont fixées). Un point multiple correspond donc à six phases au maximum à l'équilibre ($v = c + 2 - \Phi \geq 1$ avec $c = 5 \Rightarrow \Phi \leq 6$). Vu la présence d'une phase gazeuse, il correspond à la stabilité de 5 phases solides au maximum. Une courbe, ou une droite correspond à quatre phases solides à l'équilibre au maximum et un domaine à trois.

Le domaine de stabilité de l'association quartz-hédenbergite est limité par les réactions (3), (10), (11) et (15). Il est divisé en deux par la réaction (14). Dans (A) l'andradite ne peut pas être stable, dans (B) elle peut l'être pour certaines compositions du système total, mais d'après les diagrammes triangulaires, une association quartz-calcite-hédenbergite ne peut pas réagir par (14); la courbe (14) n'a donc en fait pas d'importance pour l'association qui nous intéresse. Les diagrammes ainsi définis sont utiles pour comparer entre eux les différents skarns mais ils ne permettent pas de caractériser précisément leurs conditions de formation.

Tout ce que l'on peut affirmer qualitativement est que l'association hédenbergite-calcite-quartz correspond à un domaine de relativement faible fugacité en oxygène. L'origine de cette faible fugacité a été discutée plus haut.

Notre but ici est de tenter de quantifier de la manière la plus complète possible les diagrammes proposés par D.M. BURT (1972). Nous avons fait

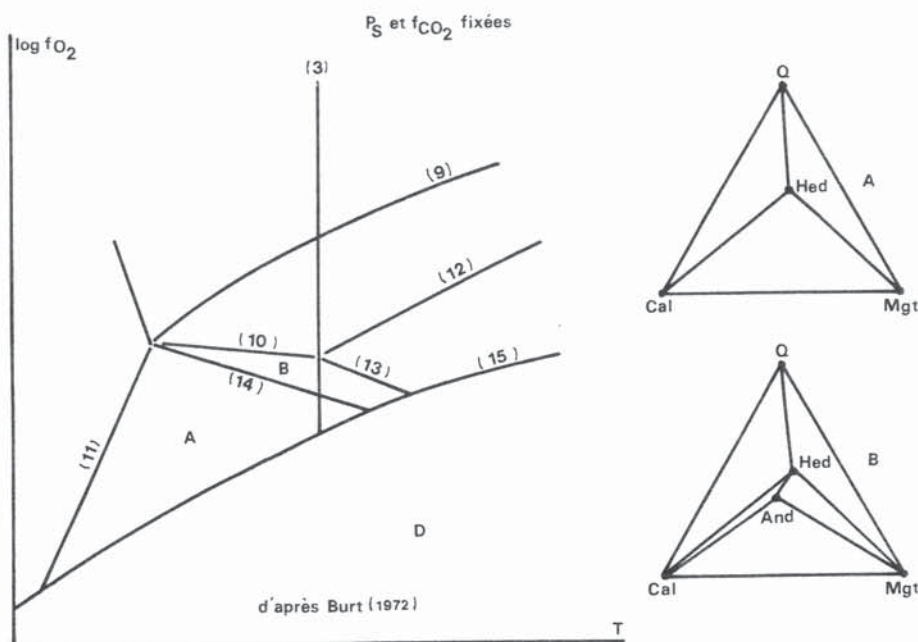


Fig. 43. — Diagramme qualitatif T - log f_{O_2} pour le système Ca, Fe, Si, C, O.

l'hypothèse que calcite et wollastonite restaient des pôles purs.

Pour quantifier ces diagrammes, nous ne disposions pas des données thermodynamiques pour l'hédenbergite et l'andradite. Les travaux expérimentaux sur le système Ca-Fe-Si-O-H sont dus à L.D. KURSHAKOVA (1971) et W.I. GUSTAFSON (1973). Celui-ci a étudié l'équilibre (9) et l'équilibre



Les résultats expérimentaux sur (9) et (16) nous ont permis de calculer le ΔG de formation pour l'andradite et l'hédenbergite aux différentes températures (détails du calcul et résultats dans P. SOLER, 1977). Ceci nous permet de déterminer les limites du domaine de stabilité de l'association hédenbergite-calcite-quartz en calculant les conditions pour les équilibres (10), (11), (12), (13) et (14). Les résultats sont reportés figure 44.

DISCUSSION DES RÉSULTATS (fig. 44)

Le domaine global (indépendant de la fugacité de CO_2), de stabilité de l'association Hed-Cal-Q est limité vers les fortes fugacités d'oxygène par la réaction (9) (l'équilibre (9) est indépendant de CO_2) et vers les faibles fugacités en oxygène par les portions de courbes [Wo, And] et [And-Mgt] (en notation classique de Schreinemaker).

La courbe [Wo, And] est la projection sur le plan ($\text{Log } f_{O_2}$, T) du lieu d'intersection de (10) et (15).

C'est une courbe univariante où sont stables cinq phases solides (Hed, Mgt, Q, Cal, C).

Sur [And, Mgt], projection du lieu d'intersection de (15) et (8), les phases solides stables sont Hed, Cal, Q, Wo, C.

La courbe (9) est à la fois la projection d'une surface réglée « parallèle » à l'axe des f_{CO_2} et de la courbe univariante [C, Wo] où sont stables Hed, Mgt, Cal, Q, qui est continue dans cette surface. La courbe (12) est de la même manière la projection de la courbe univariante [C, And].

L'intersection de ces courbes univariantes donne des points invariants (P_S est fixé à 2000 bars) où sont stables six phases solides sur les sept possibles.

En [Wo] sont stables Hed, Cal, Q, Mgt, And, C avec les conditions suivantes :

$$(P_S = 2000 \text{ bars}),$$

$$f_{\text{CO}_2} = 160 \text{ bars; } \log f_{O_2} = -27,7; t = 415 \text{ }^\circ\text{C}$$

En [And] sont stables Hed, Cal, Q, Mgt, Wo, C avec les conditions suivantes :

$$(P_S = 2000 \text{ bars}),$$

$$f_{\text{CO}_2} = 120 \text{ bars; } \log f_{O_2} = -26,5; t = 425 \text{ }^\circ\text{C}$$

Nous avons de plus reporté sur cette figure les courbes représentant les équilibres dépendant de f_{CO_2} dans le cas particulier $f_{\text{CO}_2} = 1000$ bars (ce sont les intersections de surfaces divariantes avec le plan $f_{\text{CO}_2} = 1000$ bars) ce qui montre que pour une fugacité de CO_2 donnée, le domaine réel de

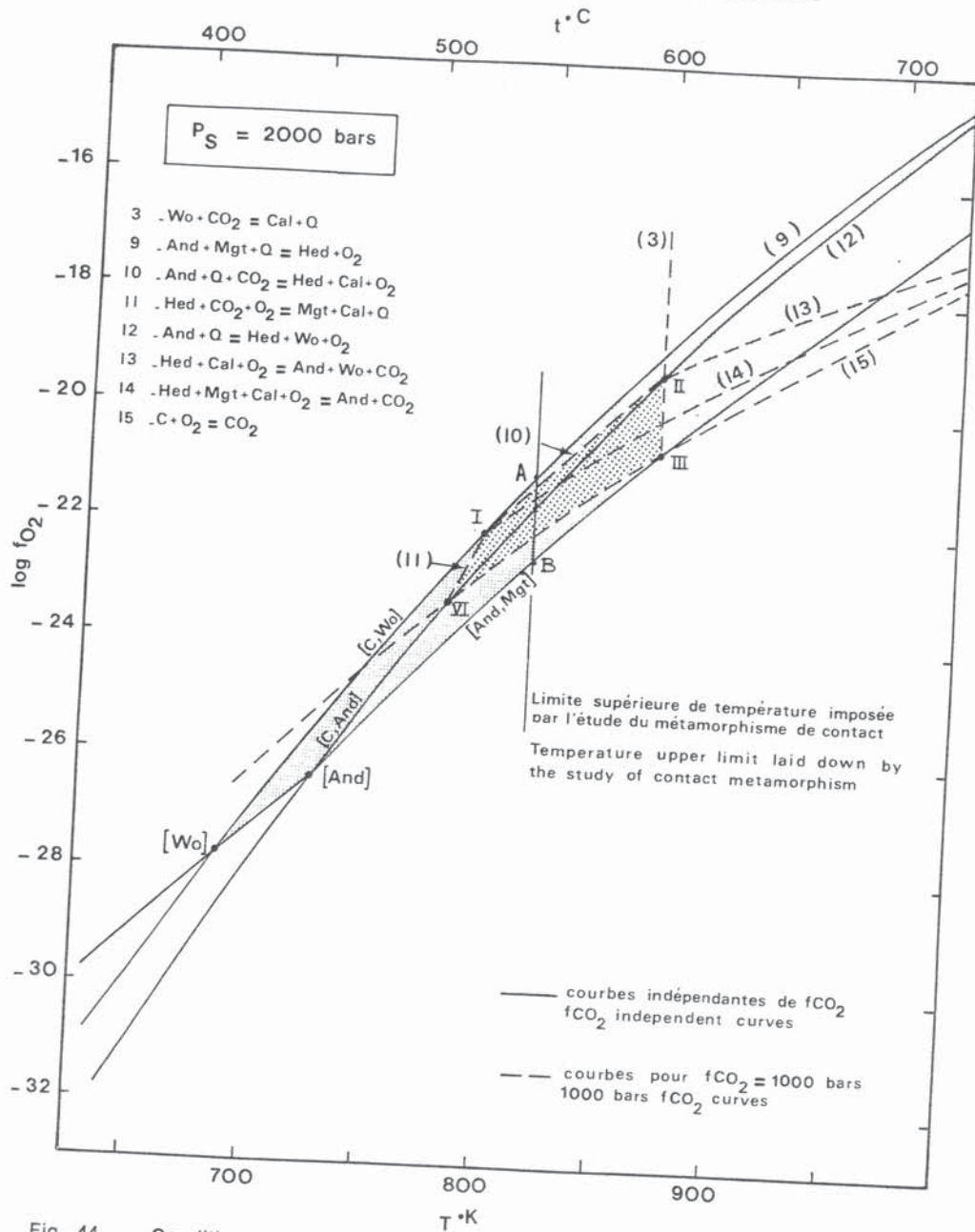


Fig. 44. — Conditions de stabilité de l'association hedenbergite + calcite + quartz. Les minéraux entre crochets sont ceux qui ne sont pas stables parmi Cal, Q, C, And, Mgt, Hed, Wo, selon la notation classique des faisceaux de Schreinemaker. Les points entre crochets sont invariants (6 phases), les courbes entre crochets sont univariantes.

stabilité I, II, III, IV de l'association Hed-Cal-Q est beaucoup plus réduit que le domaine global.

Ces résultats ont une valeur tout à fait générale. L'étude complète du système Ca-Fe-Si-C-O reste à faire (P. SOLER, à paraître).

Dans le cas particulier de Salau, une condition supplémentaire nous est imposée par l'étude des conditions physico-chimiques durant le métamor-

phisme de contact. C'est un maximum pour la température (fig. 42), reporté sur la figure 44.

Ces considérations permettent de proposer pour la formation des skarns à hedenbergite de Salau les conditions reportées dans le tableau ci-après. Rappelons que ce sont là des conditions à la fin du processus, où le quartz et la calcite cristallisent dans des géodes sans qu'il y ait destruction de

l'hédenbergite. L'introduction des potentiels chimiques va montrer que ces conditions restent valables

en première approximation pour tout le processus métasomatique, pour les skarns à hédenbergite.

Conditions	$P_F = 1\ 000$ bars		$P_F = 2\ 000$ bars		$P_F = 3\ 000$ bars	
$t^\circ\text{C}$	400	500*	412 [Wo]	540* (A,B)	425	565*
$\log f_{\text{O}_2}$	-28,3	-21,9** -23,7*	-27,7 [Wo]	-21,2* (A) -22,7* (B)	-27,0	-20,2* -27,7*
f_{CO_2}	> 80		160 [Wo]	1 400* (A) 600* (B)	> 200	
bars			120 [And]			

* Valeurs particulières pour le gisement de Salau, déterminées grâce au maximum de température imposé par l'étude des cornéennes calciques. (A), (B), valeurs correspondant aux points A et B de la figure 44.

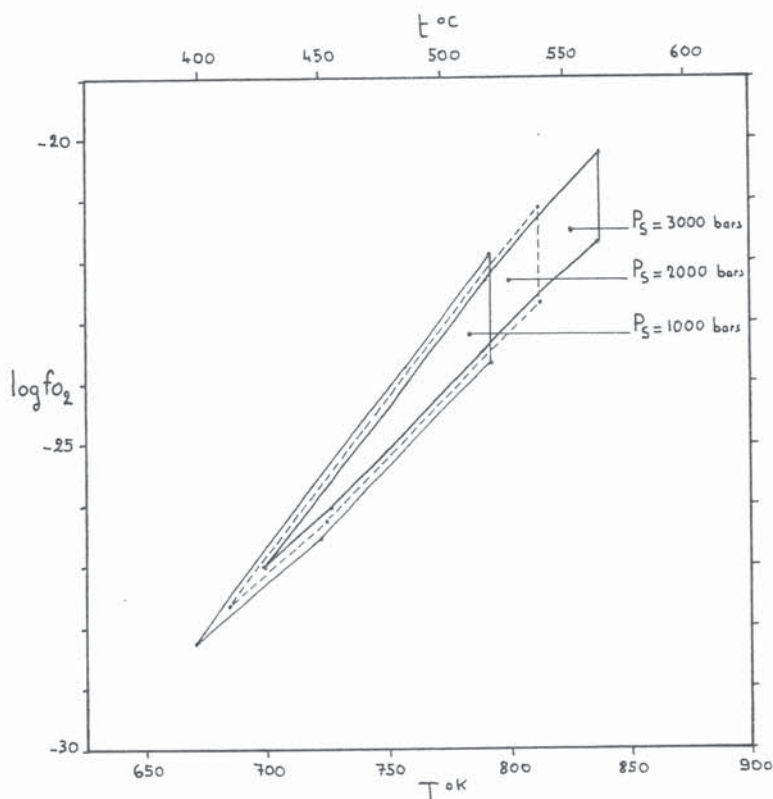


Fig. 45. — Influence de la pression sur le domaine de stabilité de l'association hédenbergite + calcite + quartz.

L'influence de la pression a été calculée. Les variations introduites par une différence de pression de $\pm 1\ 000$ bars sont très faibles en ce qui concerne le domaine global de stabilité de l'association Hed-Cal-Q (fig. 45).

Dans le cas particulier de Salau, l'étude des cornéennes calciques nous a permis de montrer que le maximum possible de température varie sensiblement avec la pression (fig. 45).

B. Introduction des potentiels chimiques

Nous avons vu plus haut que la calcite et le quartz ne sont vraisemblablement pas primaires dans les skarns. Ce sont des minéraux tardifs par rapport à l'hédenbergite. Les calculs, ci-dessus, pour l'association hédenbergite-calcite-quartz restent valables car la cristallisation du quartz et de la calcite ne déstabilise pas l'hédenbergite. Mais ils ne sauraient représenter les conditions initiales de formations des skarns. Pour cela on doit envisager la détermination du domaine de stabilité de l'hédenbergite seule. Celui-ci dépendra des variables habituelles (T , P_F , f_{O_2} et f_{CO_2}), mais aussi des potentiels chimiques du fer, de la silice et de la chaux en solution.

L'étude qualitative en a été faite par D.M. BURT (1972) à partir des diagrammes classiques de D.S. KORZHINSKII (1959). Notre but n'est pas ici de refaire la théorie des diagrammes de potentiels chimiques. Le lecteur se référera aux deux ouvrages cités. Rappelons simplement que dans un diagramme μ_{SiO_2} - μ_{CaO} - μ_{FeO} (à T et P_S fixées) la stabilité de l'hédenbergite est représentée par un plan. En effet on a :



d'où

$$\mu_{CaO} + \mu_{FeO} + 2\mu_{SiO_2} = G_{Hed}^T + V_{Hed} P_S \quad (\Delta G = 0)$$

Il en est de même pour la stabilité des autres phases : magnétite, calcite, quartz, wollastonite et andradite.

D'un point de vue quantitatif, la topologie du système dépend sensiblement, outre de la température et de la pression, des fugacités de l'oxygène (plans [Mgt] et [And]) et du dioxyde de carbone (plan [Cal]). La position des plans [Wo] et [Q] ne dépend que de la température et de la pression.

Nous ne tracerons ces diagrammes que dans deux cas particuliers, étant entendu que les calculs faits à la section précédente permettent de les tracer dans toutes les conditions.

RÉSULTATS DANS DEUX CAS PARTICULIERS

Nous avons choisi arbitrairement $P_S = 2000$ bars et $T = 800^\circ K$. Dans ce cas nous connaissons la topologie du système $CaO-FeO-SiO_2-CO_2-O_2$, lorsque l'une (ou plusieurs) des phases $Cal-Q-Hed$ est stable, d'après les calculs faits à la section précédente (fig. 46).

Dans ces conditions nous avons :

$$\mu^0_{CaO} = G_{Cal} + P_S V_{Cal} - G_{CO_2}^1 - RT \text{Log } f_{CO_2}$$

$$\mu^0_{CaO} = \mu^{00}_{CaO} - RT \text{Log } f_{CO_2} = \mu^{00}_{CaO} - 3656 \text{Log } f_{CO_2} \quad (\alpha)$$

(μ^{00}_{CaO} étant le potentiel chimique de la chaux

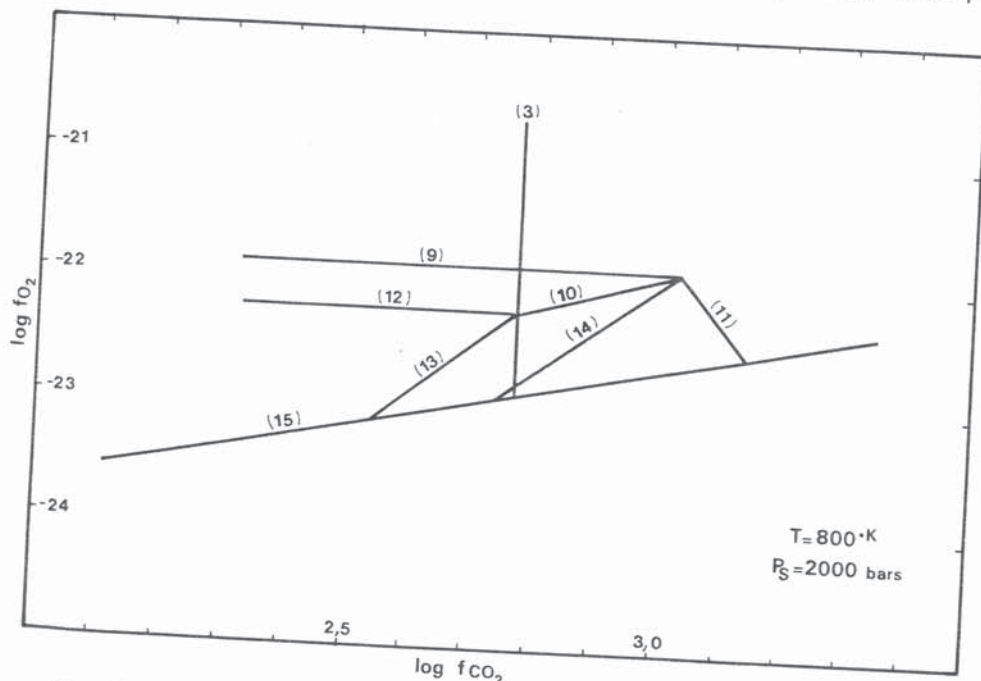


Fig. 46. — Diagramme quantitatif $\log f_{O_2} - \log f_{CO_2}$ du système Ca, Fe, Si, C, O.

en présence de calcite sous une fugacité de CO_2 de 1 bar, à $P_s = 2000$ bars et $T = 800$ °K)

$$\text{et } \mu_{\text{FeO}} = \frac{1}{3} \left(G_{\text{Mgt}} + P_s V_{\text{Mgt}} + \frac{1}{2} RT \text{Log } f_{\text{O}_2} \right)$$

$$\mu^{\circ} \text{FeO} = \mu^{\text{oo}} \text{FeO} + 609,3 \text{Log } f_{\text{O}_2}$$

(μ^{oo} FeO le potentiel chimique de FeO en présence de magnétite sous une fugacité de O_2 de 1 bar, à $P = 2000$ bars et $T = 800$ °K).

Le diagramme (fig. 46) nous donne indirectement la position des équilibres (3), intersection de (Wo), (O) et (Cal) et, à une fugacité d'oxygène donnée, (15) intersection de (Q), (Mgt), (Hed) et (Cal)...

en effet, il indique la fugacité de CO_2 sous laquelle la calcite serait stable dans chaque association en présence des autres phases et par l'intermédiaire de l'équation (α) la valeur correspondante de $\mu^{\circ} \text{CaO}$. Si la fugacité effective de CO_2 est plus faible, la calcite n'est pas présente, mais (α) donne la valeur de $\mu^{\circ} \text{CaO}$ correspondant à l'association considérée, mais sans calcite. Connaissant la pente des différents plans et la position de ces points, le tracé des diagrammes est immédiat.

Nous l'avons effectué pour deux valeurs de la fugacité en oxygène $\log f_{\text{O}_2} = -22$ et $\log f_{\text{O}_2} = -22,5$ (fig. 47 et 48).

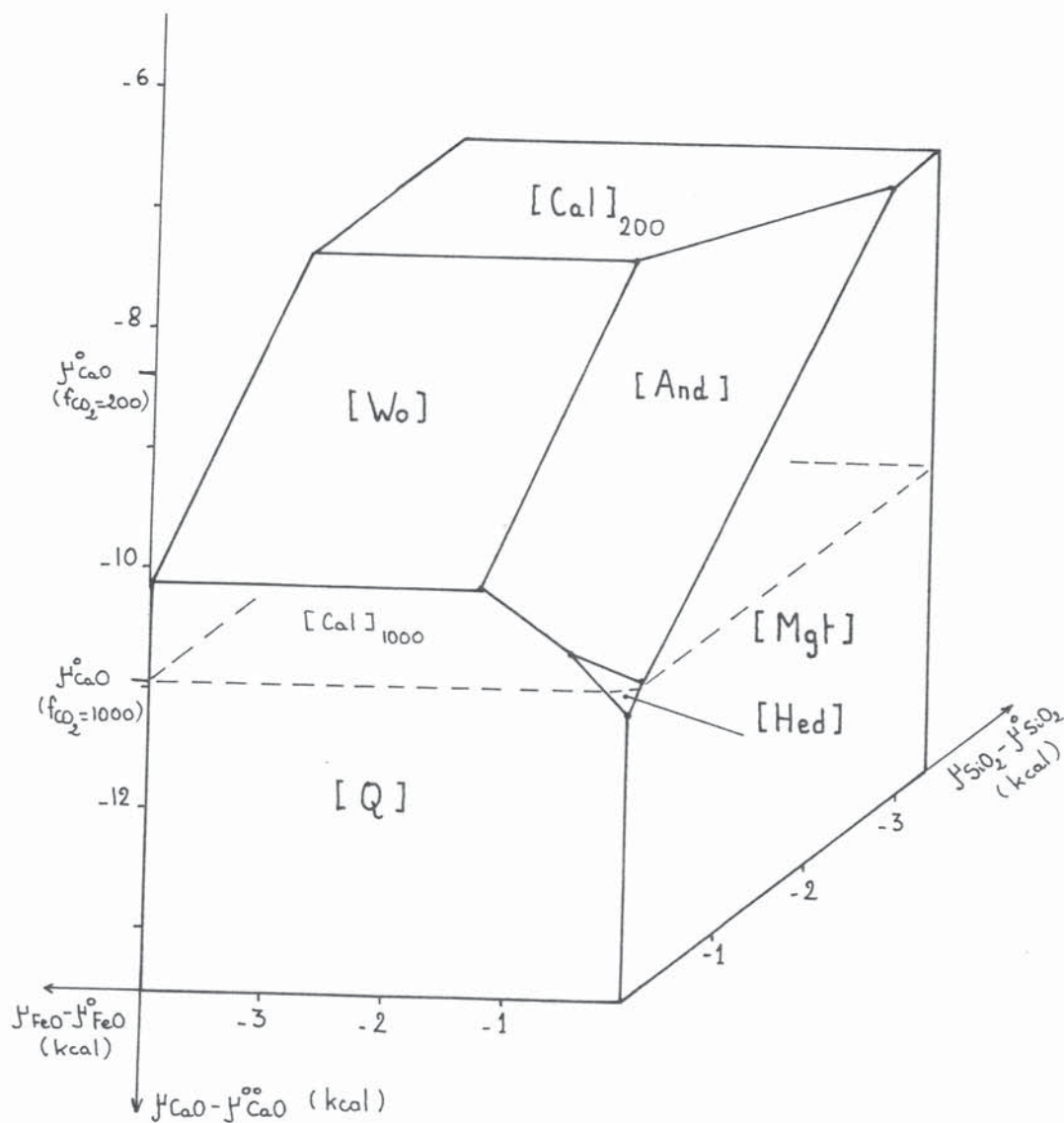


Fig. 47. — Diagramme $\mu_{\text{CaO}}-\mu_{\text{FeO}}-\mu_{\text{SiO}_2}$ pour $T = 800$ °K, $P_s = 2000$ bars et $\log f_{\text{O}_2} = -22$.

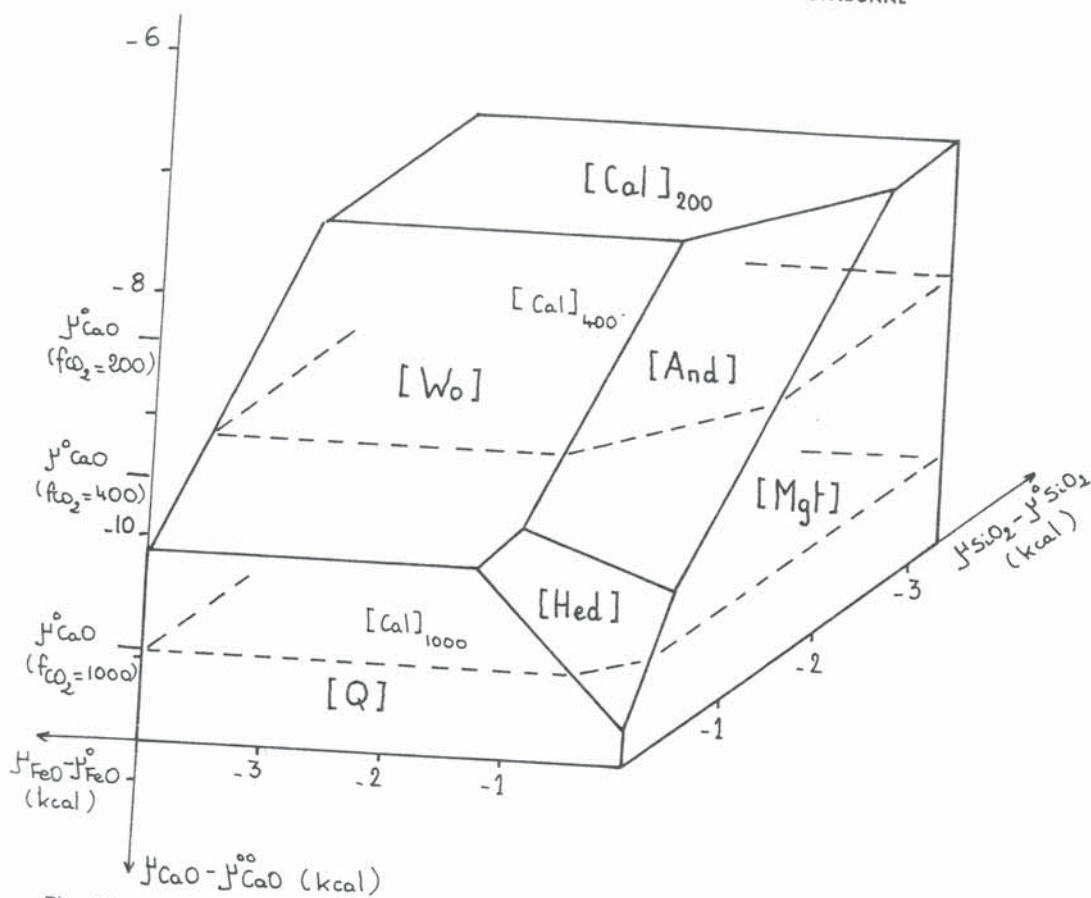


Fig. 48. — Diagramme $\mu_{CaO}-\mu_{FeO}-\mu_{SiO_2}$ pour $T = 800^\circ K$, $P_s = 2\ 000$ bars et $\log f_{O_2} = -22,5$.

a) $\log f_{O_2} = -22$ (fig. 47) :

Dans ce cas, le domaine de stabilité de l'hédenbergite est très réduit. La fugacité de CO_2 est inférieure à 1350 bars et l'on a

$$\mu^\circ SiO_2 - \mu SiO_2 < 200 \text{ cal.}$$

$$\mu^\circ FeO - \mu FeO < 700 \text{ cal.}$$

La différence $\mu^\circ CaO - \mu CaO$ dépend évidemment de f_{CO_2} .

Pour $f_{CO_2} = 1\ 000$ bars, $\mu^\circ CaO - \mu CaO = 200$ cal.

b) $\log f_{O_2} = -22,5$ (fig. 48) :

Le domaine de stabilité de l'hédenbergite est plus étendu. On doit avoir $f_{CO_2} = 1\ 070$ bars,

$$\mu^\circ SiO_2 - \mu SiO_2 = 500 \text{ cal}$$

$$\mu^\circ FeO - \mu FeO = 1\ 300 \text{ cal.}$$

Pour $f_{CO_2} = 1\ 000$ bars, $\mu^\circ CaO - \mu CaO = 450$ cal.

Dans ces deux exemples, la différence $\mu^\circ i - \mu i$ est faible pour les constituants SiO_2 et FeO . En d'autres termes, la solution est presque saturée

en fer et en silice. Ce résultat justifie l'évaluation des conditions de formations des skarns, en raisonnant sur l'association non réellement à l'équilibre Hed + Cal + Q.

Le résultat obtenu a une autre conséquence intéressante :

à T donnée $\mu SiO_2 = G_Q^T + V_Q P$ donc une variation $-\Delta P$ entraîne une variation $\Delta\mu = V_Q \Delta P$ sur le potentiel chimique de la silice en solution à T constante. Si $\mu^\circ SiO_2 - \mu SiO_2 = 100$ cal., l'abaissement de pression nécessaire pour faire précipiter le quartz est $100/V_Q$, soit 185 bars.

Il est tout à fait possible qu'une telle différence existe entre pression solide et pression fluide, et donc que le quartz précipite « hors d'équilibre » avec les autres phases solides (ici l'hédenbergite) dans des géodes ou des fractures ouvertes où il serait soumis à la pression fluide. Il en est de même pour la magnétite. Si la fugacité du CO_2 libéré lors de la dissolution de la calcite, reste suffisamment élevée, la calcite peut également recristalliser dans des veines ouvertes ou des géodes. Cela dépendra de la morphologie de la

bordure du skarn (existence de fractures permettant l'évacuation de CO₂ ou non). Nous avons là une justification quantitative, dans un cas particulier, de la théorie des « minéraux précipités » de Korzhinskii.

Il est clair que l'on ne peut pas situer sur ces diagrammes de potentiels chimiques, le point exact correspondant à la formation de tel ou tel skarn. Il faudrait pour cela connaître température, pression et fugacité de O₂ et CO₂. Cependant, ils permettent d'évaluer semi-quantitativement les potentiels chimiques des constituants et leurs gradients dans le cas de skarn zonés.

L'utilisation de ces diagrammes quantitatifs permettra d'intéressantes comparaisons entre différents skarns, comparaisons déjà effectuées qualitativement par D.M. BURT (1972).

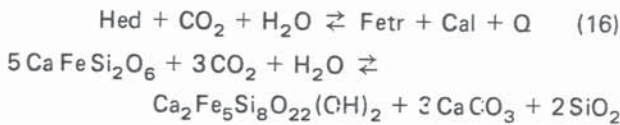
7.2.3. Minéralisation et altération hydrothermale

La pétrographie et la minéralogie des roches formées par les circulations hydrothermales ont été exposées plus haut. Nous n'étudierons ici d'un point de vue quantitatif que la formation du minéral; l'altération de la granodiorite discutée qualitativement plus haut ne sera pas reprise dans ce paragraphe.

La caractéristique essentielle de la minéralisation, outre la présence de scheelite, est l'importance de la pyrrhotite. Un fait remarquable, par lequel nous allons commencer, est le peu d'abondance de l'amphibole que l'on s'attendrait à trouver développée aux dépens de l'hédenbergite.

A. Stabilité de la ferro-trémolite

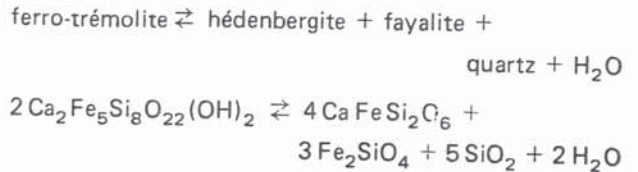
On observe parfois le développement de ferro-trémolite aux dépens de l'hédenbergite. Dans ce cas, l'amphibole est associée toujours à la calcite et à la pyrrhotite, souvent à calcite, quartz et pyrrhotite. La réaction d'ouralitisisation du pyroxène s'écrit (*) :



Cette réaction n'a pas été étudiée expérimentalement et les données thermodynamiques sur la

(*) Fetr : ferro-trémolite.

ferro-trémolite sont inexistantes. Par contre, W.G. ERNST (1966) a étudié expérimentalement l'équilibre :



La connaissance expérimentale des conditions de cette réaction nous permet de calculer l'énergie libre de formation de la ferro-trémolite et les conditions de l'équilibre (16). Les résultats sont reportés sur la figure 49.

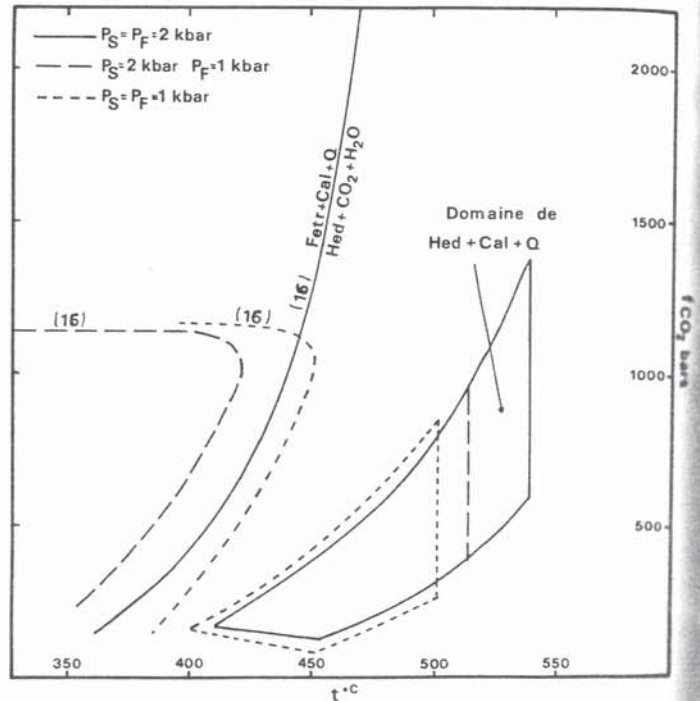


Fig. 49. — Domaines relatifs de stabilité de l'hédenbergite et de la ferro-trémolite pour trois valeurs de P_S et P_F.

Il y a discontinuité entre le domaine de stabilité de [Hed + Cal + Q] et la courbe (16). Cette discontinuité est réelle pour une pression inférieure à 1 kbar et s'accroît quand la pression augmente. Les courbes (16) représentent donc des équilibres métastables; cette métastabilité explique le peu d'abondance de l'amphibole.

En effet, lorsque la température diminue on devrait voir apparaître la magnétite ou l'andradite aux dépens de l'hédenbergite. Aucun de ces deux minéraux n'apparaît. Par contre, on observe le développement de pyrrhotite aux dépens de l'héden-

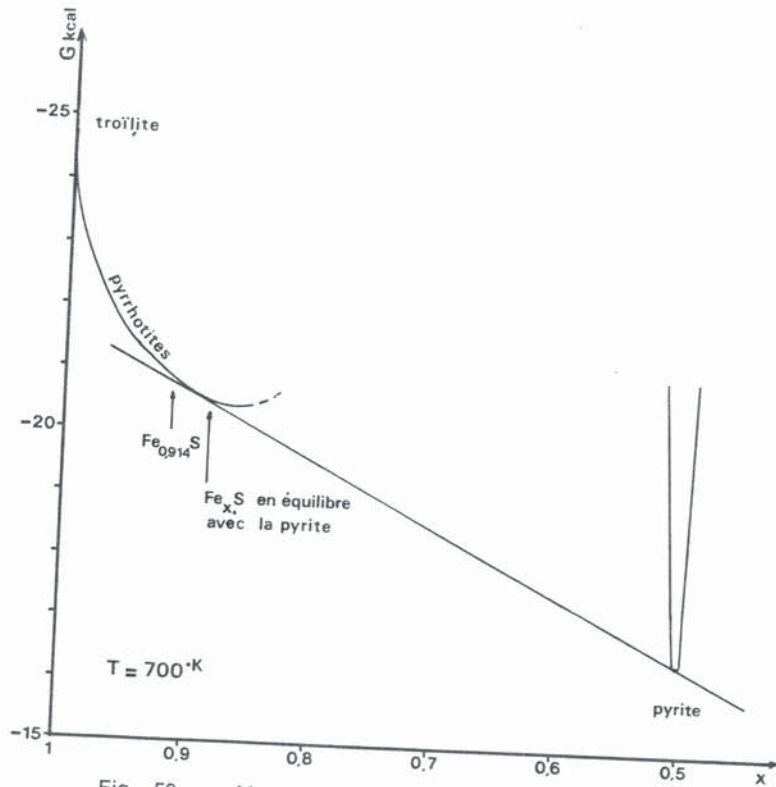


Fig. 50. — Mode de calcul de l'énergie libre de formation de la pyrrhotite (détail de la construction in P. SOLER, 1977).

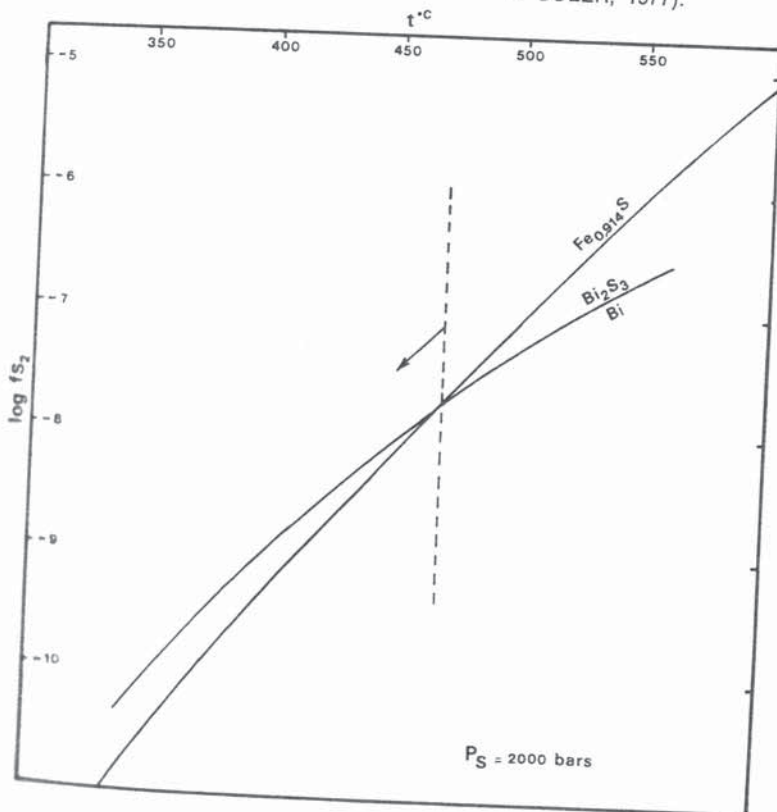


Fig. 51. — Stabilité relative du bismuth natif, de la bismuthinite (Bi_2S_3) et de la pyrrhotite de Salau ($\text{Fe}_{0,914}\text{S}$) dans un diagramme $t^\circ\text{C}-\log f_{\text{S}_2}$. Les associations observées sont stables à moins de 470°C .

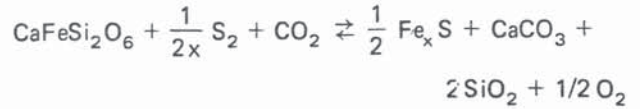
bergite, puis un envahissement des skarns *s.l.* par la pyrrhotite.

B. Condition de formation de la minéralisation

La composition de la pyrrhotite $Fe_{0,914}S$ est la même dans tout le gisement et pendant tout le processus minéralisant (voir plus haut). A pression donnée, cette composition de la pyrrhotite correspond à une relation linéaire entre $\log f_{S_2}$ et $1/T$ (B.P. BARTON et B.J. SKINNER, 1967). Nous nous situons par conséquent sur ce « tampon » de f_{S_2} pendant tout le processus.

Dans un premier temps, le développement de pyrrhotite aux dépens de l'hédenbergite se fait avec peu d'apport (S, W). La paragenèse est hédenbergite, quartz, calcite, scheelite, pyrrhotite. Cette associa-

tion est proche de l'équilibre. Ses conditions de formation ont déjà été discutées en partie à la section précédente (association Hed-Cal-Q). On y ajoute la pyrrhotite par la réaction (*) :



Pour calculer les conditions de cet équilibre, l'énergie libre de Gibbs pour la pyrrhotite de compositions $Fe_{0,914}S$ a été calculée par extrapolation « tangentielle » à partir de celle de la pyrrhotite en équilibre avec la pyrite à la même température (fig. 50).

(*) Pyrrh : pyrrhotite

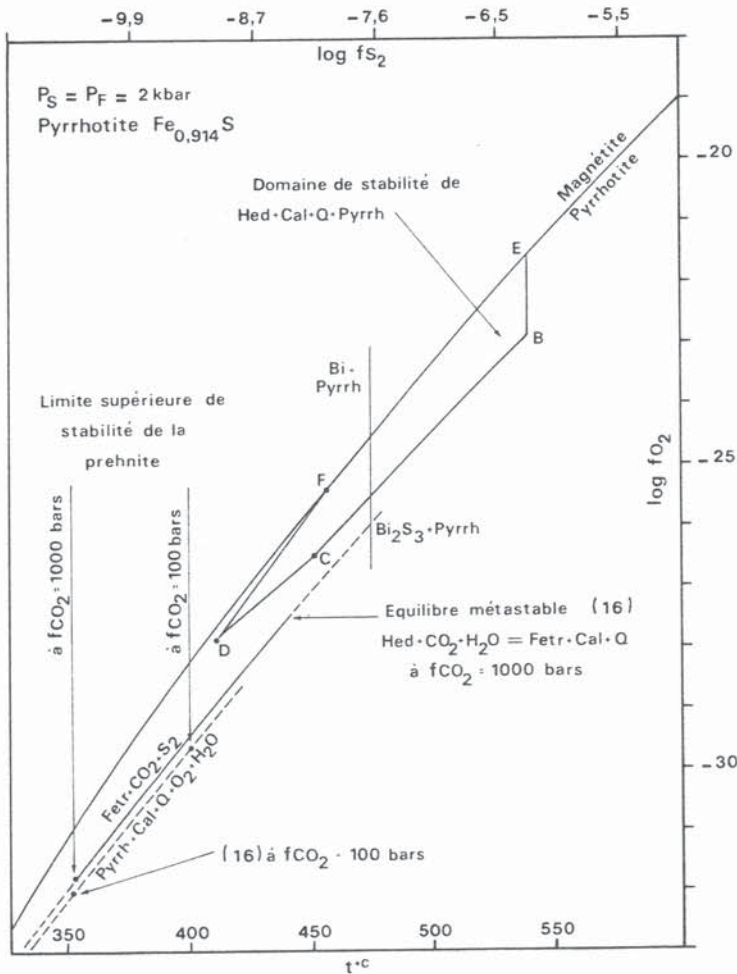


Fig. 52. — Diagramme T - $\log f_{O_2}$ des conditions de formation des roches d'origine hydrothermale à Salau.

Vers les fortes fugacités en oxygène le domaine de stabilité de l'association Hed-Cal-Q-Pyrrh est limité par la réaction :

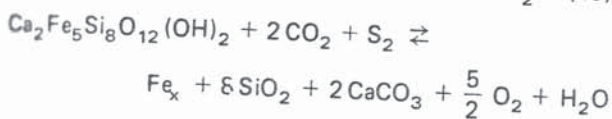
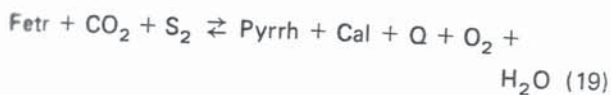


Le domaine de stabilité de cette association est globalement peu différent de celui de l'association Hed-Cal-Q, mais la variance est d'un degré moindre (puisque l'introduction d'un constituant (S_2) et d'une phase (Pyrrh) nous introduit deux relations entre les facteurs physiques d'équilibre).

— Le bismuth est souvent associé à la pyrrhotite dans la gangue du minerai. La bismuthinite est exceptionnelle. Le calcul permet de montrer que la stabilité de bismuth + pyrrhotite $\text{Fe}_{0,914}\text{S}$ n'est possible, à $P_s = 2000$ bars, que pour $t < 470^\circ$ et $\log f_{\text{S}_2} < -7,7$ (fig. 51). A ces températures le bismuth était liquide.

— La magnétite n'est généralement pas associée à la pyrrhotite. La réaction (18) (voir plus haut) fixe, pour chaque température, un maximum pour la fugacité en oxygène, la fugacité en soufre étant fixée par la composition de la pyrrhotite.

— Dans le stade de rétro-morphose des skarns, la pyrrhotite est associée à la ferro-trémolite. Les conditions de l'équilibre (19) ont été déterminées par le calcul. Les résultats sont reportés sur la figure 52.



Il y a discontinuité entre le domaine à Hed-Cal-Q-Pyrrh et celui à Fetr-Cal-Q-Pyrrh.

— La prehnite n'apparaît pas dans la gangue du minerai, sinon à un stade très tardif. Ceci impose un minimum de température à f_{CO_2} fixée (voir étude des cornéennes calciques) (fig. 52).

C. Conclusions

Nous avons maintenant tous les éléments permettant de décrire les stades successifs du dépôt de la minéralisation.

Dans un premier temps, la pyrrhotite se développe aux dépens de l'hédenbergite, avec laquelle elle est probablement à l'équilibre. Ce développement de pyrrhotite ne suppose pas d'apport autre que celui de soufre.

C'est la fin des phénomènes métasomatiques; les conditions sont :

$$415^\circ\text{C} < t < 540^\circ\text{C}$$

$$-6 < \log f_{\text{S}_2} < -9$$

$$-27,7 < \log f_{\text{O}_2} < -21,2$$

$$120 \text{ bars} < f_{\text{CO}_2} < 1240 \text{ bars}$$

Pour le dépôt de la minéralisation elle-même, on peut faire deux hypothèses :

— il y a continuité entre les phénomènes métasomatiques et les phénomènes hydrothermaux

A partir de 500°C environ, la fugacité du soufre étant suffisante, l'hédenbergite se transforme peu à peu en pyrrhotite. Il y a apport de S, Cu, (Fe), Bi (à partir de 470°C puisque la bismuthinite n'apparaît qu'exceptionnellement), W...

Cette transformation est plus ou moins complète selon les endroits. Dans les parties largement fissurées, le fluide impose ses conditions au milieu d'où le développement massif de pyrrhotite; là où le fluide circule mal, (parties peu poreuses et peu fissurées), l'encaissant tend à imposer ses conditions au fluide, l'apport reste limité et l'hédenbergite demeure stable.

Lorsque la température s'abaisse, une partie de l'hédenbergite se rétro-morphose en ferro-trémolite (à partir de 450°C environ) (fig. 52).

— il y a un « gap » entre phénomènes métasomatiques et hydrothermaux

Après la fin des phénomènes métasomatiques qui comportent le développement du grenat tardif et de quartz, calcite et pyrrhotite dans les fissures, le système reste figé. Les fluides ne circulent plus, les pores étant en grande partie obturés et les fissures refermées.

A un stade nettement plus tardif, la pression des fluides étant trop forte, il y a ouverture de fissures. Ceci se produit vers 450°C . Les fluides envahissent les roches d'origine métasomatique avec lesquelles ils sont en déséquilibre d'où le développement massif de la pyrrhotite et des minéraux d'apport telle la scheelite.

L'hédenbergite se rétro-morphose partiellement en ferro-trémolite.

Nous avons souligné plus haut, que la distribution des minéraux de la gangue, les relations entre pyrrhotite et hédenbergite et surtout la constance de la composition de la pyrrhotite faisaient plutôt opter pour un développement quasi-instantané des roches d'origine hydrothermale, c'est-à-dire la seconde hypothèse.

Quant à la constance dans la composition de la pyrrhotite, l'idée qu'elle soit due au rôle tampon de l'association hédenbergite-pyrrhotite au cours du processus, se présente naturellement à l'esprit.

Cependant, il est très peu probable, vu le développement massif des roches d'origine hydrothermale que l'encaissant puisse en permanence imposer ses conditions aux fluides. Ceci ne peut se faire que dans des zones peu fracturées où la vitesse de percolation et le volume de fluide sont faibles.

Il est possible enfin que le fluide, à sa source, ait une évolution telle que la pyrrhotite qui cristallise soit toujours de même composition, c'est-à-dire qu'il y ait un tampon à la source semblable à la courbe $Fe_{0,914}S$ de la figure 51. Cette idée ne peut pas être rejetée *a priori*.

Dans le développement de la pyrrhotite, l'hédenbergite est au moins pro parte la source du fer. Ceci a une conséquence importante quant à la

distribution des minéraux des roches d'origine hydrothermale.

Si le fluide, riche en Na, K, W, P, B... percole le milieu, la sursaturation locale en un de ces éléments, qui se traduit par la cristallisation d'albite, d'apatite, de tourmaline, de scheelite... ne modifie pas la fugacité du soufre. Donc, même si le fluide a permis la cristallisation de ces phases, il va continuer de faire régner, en aval, les conditions permettant la réaction $Hed \rightarrow Pyrr$ dans les skarns et skarnoïdes sombres. Ceci peut expliquer que le développement de pyrrhotite soit très général par rapport à celui des autres minéraux des roches d'origine hydrothermale, en particulier de la scheelite.

7.3. Conditions de formation des skarns à Costabonne*

7.3.1. Introduction

Nous donnons ici des indications sur la valeur de paramètres comme T , P_S , P_F , f_{O_2} , f_{S_2} , X_{CO_2} , pH dans le système primaire et lors de son altération.

Par rapport à la partie précédente — conditions de formation des skarns à Salau — cette partie pourra paraître très réduite. Nous n'avons pas effectivement mené de discussions détaillées et les justifications des valeurs annoncées sont brèves. Celles-ci sont reportées sur les figures 53 et 54, les renvois, chiffres entre parenthèses, désignant les paragraphes du texte.

Plutôt qu'issu d'un point de vue différent sur la validité des calculs thermochimiques, ce choix tient à un point de vue d'utilisateur. Nous estimons en effet, que nous avons obtenu des indications suffisantes pour ce que nous voulons en faire pour le moment.

Nous désirons en effet :

- a) avoir une idée des conditions physico-chimiques régnant lors de la formation des skarns;
- b) comparer les deux gisements de Salau et Costabonne;
- c) pouvoir interpréter de façon précise les résultats isotopiques du carbone et du soufre.

Reprenons ces trois points.

a) Les fourchettes de valeurs données correspondent aux intervalles de T choisis et proviennent de relations univariantes fugacité-température (nous n'avons pas choisi une température unique pour calculer ces valeurs).

Compte tenu de la remarque précédente, plus que la valeur absolue des paramètres, dont l'ordre de grandeur nous paraît satisfaisant, les résultats permettent d'obtenir des domaines et de les classer les uns par rapport aux autres en relation avec les variations des dits paramètres.

Ce dernier point nous paraît très important. En effet, la zonation à un instant donné, traduisant un déséquilibre constant entre les différentes parties rocheuses, est une caractéristique essentielle des skarns. On observe ici des gradients inverses de f_{O_2} et f_{CO_2} : le premier est révélé par la zonation grenat-pyroxène (andradite-salite). A la source, le fluide est sans doute encore plus oxydant (nous avons trouvé de la magnétite et, plus rarement, de l'hématite dans les grenatites internes). La variation de composition du grenat est davantage en relation avec le gradient de f_{CO_2} (B.E. TAYLOR et J.G. LIOU, 1978), qui croît vers le marbre.

Nous estimons que ces variations de f_{O_2} et f_{CO_2} , en plus de celles des autres paramètres chimiques, sont significatives sur l'ensemble des skarns; elles peuvent rendre délicate l'utilisation des diagrammes où l'on se fixe l'une ou l'autre des valeurs f_{O_2} ou f_{CO_2} .

Une autre caractéristique essentielle des skarns est leur évolution polyphasée : le paramètre majeur pour ce point est la température dont la décroissance contrôle l'altération des premiers minéraux et les variations de certains paramètres intensifs.

Pour la phase secondaire, notons qu'à propos de f_{S_2} à Costabonne, il importe de voir que l'on

(*) Rédigé par B. GUY.

se déplace tout le temps dans le domaine de la pyrite au voisinage de la frontière avec la pyrrhotite (et ce d'après les observations et les mesures minéralogiques sur les sulfures, composition de la sphalérite notamment). Cela étant dit, le point triple pyrite-pyrrhotite-magnétite, près duquel se placent les conditions de formation des skarns donne une première relation entre f_{O_2} et f_{S_2} (H.D. HOLLAND, 1959, 1965). Indépendamment de cela, une telle relation peut être obtenue de façon plus exacte par la considération des équilibres en phase aqueuse, une molalité m_{S_2} étant donnée (H. OHMOTO, 1972).

Pour le pH, l'étude des paragenèses indique un changement brutal et localisé : depuis le granite jusqu'à la zone du diopside exclue, quartz et amphibole ferrifère sont stables (pH légèrement acide à neutre). A partir de là, on n'a plus de quartz : trémolite, talc et serpentine (+ magnétite) se développent (pH plus basique).

La précipitation de la scheelite sera à comprendre dans ce cadre (voir plus loin).

b) *Comparaisons des gisements de Salau et Costabonne.* — Il apparaît qu'un paramètre majeur différenciant les deux gisements est f_{O_2} . Quelle que soit la température fixée — dans la mesure où nous voyons précisément ici que les ordres de grandeur sont les mêmes — il convient en effet de remarquer le fait suivant : le niveau de f_{O_2} est situé à un niveau plus bas à Salau qu'à Costabonne pour la masse des skarns (ce n'est, bien sûr, pas vrai dans toutes les zones). Ainsi la formation de l'hédenbergite (et de la pyrrhotite) correspond à une fugacité d'oxygène plus basse que celle qui contrôle la cristallisation de l'andradite (et la pyrite), tant pour la phase primaire que pour la phase d'altération hydrothermale. Nous reviendrons sur ces points à la fin de ce mémoire.

c) Enfin, pour l'interprétation des résultats isotopiques, plus qu'une détermination précise de la température (obtenue d'ailleurs par les couples isotopiques), il convient de bien voir, dans quels domaines l'on se situe par rapport aux paramètres f_{O_2} , f_{S_2} et pH. Cela permet, à notre avis, d'obtenir l'essentiel de l'interprétation des données isotopiques. Ainsi, comme nous l'avons dit en a), les conditions génétiques étant celles du domaine de stabilité de la pyrite, à proximité du domaine de la pyrrhotite, l'évolution de ces conditions en direction du champ de la magnétite, en allant des skarns jusqu'aux veines (magnétite associée à la serpentine dans celles-ci) permet de se fixer de façon assez sûre, un trajet dans le plan pH, f_{O_2} en relations avec les rapports isotopiques (voir plus loin). Ce trajet peut être parfaitement chiffré en f_{O_2} et pH pour une température donnée.

Au total nous développerons très peu cette partie, nous étendant davantage sur la géochimie isotopique et la comparaison des deux gisements (chapitre suivant).

7.3.2. Estimation des conditions de formation

A. Système des zones primaires (fig. 53)

1. Estimation de P_S

L'évaluation de P_S est basée sur les données suivantes :

La pression pour ramener les données thermométriques fournies par les inclusions fluides dans l'intervalle probable de température pour la phase d'altération hydrothermale est de 1,7 à 2 kbar.

Les estimations grossières faites à partir du recouvrement sédimentaire (5-10 km), donnent P_S dans l'intervalle 1,4 à 2,8 kbar. Compte tenu de ces valeurs, nous retenons P_S de 1,5 à 2 kbar.

2. Estimation de P_F à la source

On suppose qu'à la source, la pression fluide est au moins égale à la pression lithostatique (cf. 1); elle est capable d'ouvrir et maintenir ouvertes des fractures dans la roche. Ceci nous donne $P_F = 1,5$ à 2 kbar.

3. Estimation de P_F plus loin, à l'extérieur, dans le massif

En prenant la valeur de la pression hydrostatique correspondant à P_S donnée plus haut, on obtient 600 à 750 bars. Cependant, on ne sait pas, à quelle distance cette valeur est atteinte. Au voisinage des skarns, on reste sans doute proche de P_S . Ainsi, ce paramètre n'a pas de valeur pour l'interprétation directe de la minéralogie des skarns, mais peut intervenir dans les modèles hydrogéologiques.

4. Estimation de la température

La stabilité de la forstérite donne $t > 430$ °C (N.L. BOWEN et O.F. TUTTLE, 1949), celle du grosulaire à 2 kbar fixe $t < 630$ °C (B. STORRE, 1970). Les données isotopiques sur des skarns semblables ont fourni 450 à 550 °C (B.E. TAYLOR et J.R. O'NEIL, 1977).

5. Estimation de f_{O_2} au contact grenat-pyroxène

On sait, en effet, qu'on est là proche de l'équilibre. Puisque le grenat au contact a une composition proche de l'andradite, l'équilibre hédenbergite-andradite donne à 450-550 °C et 2 kbar, une f_{O_2}

$P_F \approx P_S \approx 1.5-2 \text{ kb} \text{ (1)}$				$t \approx 450-550^\circ\text{C} \text{ (4)}$	$P_F \approx 500 \text{ bars} \text{ (3)}$
Source				$f_{O_2} \approx 10^{-22} - 10^{-26} \approx f_{ah} \text{ (5)}$	$[f_{O_2} \approx 10^{-26} - 10^{-31} \text{ (7')}]$
$f_{O_2} \approx 10^{-15} - 10^{-20} \text{ (6')}$	$f_{O_2} > f_{ah} \text{ (6)}$	$f_{O_2} < f_{ah} \text{ (7)}$			
$X_{CO_2} \approx 0.05 \text{ (11)}$	$X_{CO_2} \approx 0.1 \text{ (10)}$	$0.1 < X_{CO_2} < 0.2 \text{ (9)}$			$X_{CO_2} > 0.2 \text{ (8)}$
grenat 2	grenat 1 andradite	pyroxène diopside	salite	calcite forstérite	dolomie

Fig. 53. — Conditions de formation du système des zones primaires à Costabonne.

Ordres de grandeur des paramètres indiqués. Les chiffres entre parenthèses renvoient aux justifications sommaires données dans le texte. Les fourchettes de valeur pour les fugacités correspondent à l'intervalle de température donné.

égale à 10^{-22} à 10^{-30} bar (W.I. GUSTAFSON, 1974). On est au-dessus de cette valeur dans la zone à grenat et au-dessous dans la zone à pyroxène.

6. Estimation de f_{O_2} dans le grenat 1

D'après W.I. GUSTAFSON (1974), on obtient de 10^{-22} à 10^{-30} bar.

6', 7, 7'. Estimation de f_{O_2}

Le fluide était peut-être encore plus oxydant à la source. En effet, à la partie inférieure du gisement de Costabonne, la magnétite apparaît, mais l'hématite n'a jamais été observée. Ceci fixe la fugacité en oxygène en dessous de la limite déterminée par le tampon hématite-magnétite. Pour la température indiquée plus haut, la fugacité d'oxygène définie par ce tampon est égale à $10^{-15} - 10^{-20}$ bar. Notons que l'association hématite-magnétite est connue dans les zones internes de certains skarns à grenat (D.M. BURT, 1972).

D'après ce dernier auteur, f_{O_2} dans la zone à pyroxène est inférieure à $10^{-22} - 10^{-30}$ bar. Dans le massif carbonaté, f_{O_2} peut être encore plus bas, si le graphite apparaît (ce qui n'est le cas que localement à Costabonne). Dans ces conditions, on a f_{O_2} de 10^{-26} à 10^{-31} bar.

8, 9, 10, 11. Estimation de X_{CO_2} (B.E. TAYLOR et J.G. LIOU, 1979)

L'ensemble des valeurs indiquées correspond au tampon hématite-magnétite avec quartz et calcite; les valeurs réelles de X_{CO_2} sont plus basses, mais l'ordre est respecté :

- 8) $X_{CO_2} > 0,24$ dans le marbre
- 9) $0,2 < X_{CO_2} < 0,1$ dans la zone à salite

10) $X_{CO_2} = 0,13$ dans la zone à grenat andraditique

11) $X_{CO_2} = 0,05$ pour le grenat à 50 mole % de grossulaire

P. SOLER (1977) pour l'assemblage hédenbergite + calcite + quartz aux mêmes t et P , donne X_{CO_2} de 0,1 à 0,5.

D.M. KERRICK (1977) donne, pour l'association d'un grenat à 70-80 % mole de grossulaire et d'une épidote alumineuse (que l'on rencontre à Costabonne à la limite des grenatites et des endoskarns) : $t = 400 - 450^\circ\text{C}$ au moins, $X_{CO_2} = 0,05$ au minimum.

Remarquons que les niveaux de f_{O_2} s'abaissent de la source vers l'encaissant et ceux de f_{CO_2} varient en sens inverse. Le changement de conditions se traduisant par le passage grenat 1 - grenat 2, correspond sans doute à une baisse de f_{O_2} , f_{CO_2} et T .

B. Altération hydrothermale du système des zones primaires (fig. 54)

Pour les raisons exposées plus haut, nous adoptons la même valeur de pression.

12. Estimation de la température

En se basant sur les données de N.L. BOWEN et O.F. TUTTLE (1949) concernant la stabilité de la serpentine, sur celles de NGUYEN-TRUNG (1975) sur l'équilibre serpentine-brucite, sur la température de stabilité de la prehnite, sur les températures d'équilibre isotopique (couple pyrite-blende) et les résultats thermométriques des inclusions fluides obtenus par nous, on peut estimer la température à $350 - 450^\circ\text{C}$.

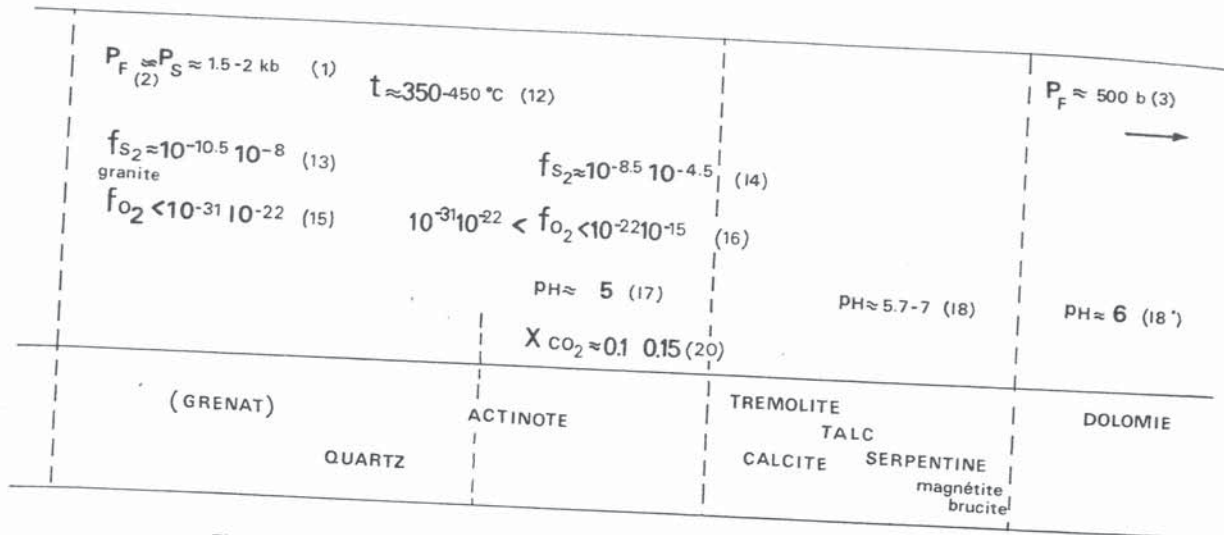


Fig. 54. — Conditions de formation de la phase d'altération à Costabonne. De même que pour la figure 53 on donne ici des ordres de grandeur des paramètres, avec brève justification dans le texte.

13, 14. Estimation de f_{S_2}

D'après P.B. BARTON et B.J. SKINNER (1967), la composition de la pyrrhotite $Fe_{0.915}S$ détermine f_{S_2} de 10^{-8} à $10^{-10.5}$ bar pour le fluide incident, dans le granite. La fugacité en soufre dans les skarns peut être calculée à partir de la teneur en FeS de la blende (P.B. BARTON et B.J. SKINNER, 1976). Celle-ci varie de 5 à 10 % moles dans les blends des skarns massifs jusqu'aux veines, ce qui conduit à f_{S_2} égale à $10^{-4.5} - 10^{-8.5}$ bar, supérieure à celle du fluide original.

15, 16. Estimation de f_{O_2}

D'après la stabilité sulfures-oxydes dans le plan $[f_{O_2}, f_{S_2}]$, on obtient f_{O_2} inférieure à $10^{-22} - 10^{-31}$ bar dans le granite. La même approche donne pour les skarns 10^{-22} à $10^{-31} < f_{O_2} < 10^{-15}$ à 10^{-22} bar (H.D. HOLLAND, 1959 et 1965).

17, 18, 19. Estimation de pH.

Les valeurs annoncées sur la figure 54, sont tirées des associations analogues, étudiées par R.O. RYE et al. (1974), H. OHMOTO et R.O. RYE (1974), T.H. BROWN (1977), H.C. HELGESON (1970). Remarquons que dans la zone externe du skarn, l'association de magnétite avec la serpentine correspond, d'après H. OHMOTO (1972), à un pH de l'ordre de 5,7 à 7 pour la température et f_{O_2} envisagées.

La variation de pH entre la valeur 5 pour les skarns sombres et la valeur maximale 7 en bordure de la dolomie, sera illustrée par les données isotopiques obtenues.

Quant aux veines à chlorite les plus tardives, les valeurs isotopiques de la pyrite coexistante

s'expliquent, à une température un peu plus basse, par un pH plus basique. La valeur 6 paraît acceptable.

20, 21. Estimation de X_{CO_2} .

L'équilibre ferro-trémolite-hédénbergite détermine à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, X_{CO_2} situé entre 0,1 et 0,15. Puisque le grenat ne se transforme pas en épidote, X_{CO_2} doit être inférieur à 0,15 (B.E. TAYLOR et J.G. LIOU, 1978) dans la zone à grenat. Les données isotopiques du carbone et du soufre indiquent X_{CO_2} situé entre 0,05 et 0,15 environ.

7.3.3. Etude préliminaire d'inclusions fluides (*)

Nous avons observé des inclusions fluides dans les minéraux primaires des skarns (grenats, pyroxènes), dans la scheelite et l'apatite, et dans les quartz de diverses générations.

Ce paragraphe rapporte quelques mesures thermométriques effectuées sur les inclusions des grenats primaires et des quartz de la phase d'altération. Il n'a pas été possible de discriminer de façon précise les diverses familles d'inclusions.

Les inclusions étudiées sont des inclusions aqueuses biphasées. P. SOLER (1977) a néanmoins observé à Salau, dans l'hédénbergite des skarns, des fluides carboniques qu'il ne retrouve pas dans l'apatite située à l'intérieur de la zonation métasoma-

(*) Etude effectuée au département M.G.A. du B.R.G.M.

tique, ce qui indiquerait l'établissement, lors de la phase primaire, de forts gradients de f_{CO_2} . Ces observations sont cohérentes avec les indications thermochimiques dégagées dans les paragraphes précédents et leurs implications génétiques.

A. Inclusions fluides dans les grenats

Elles ont été observées dans les grenats jaunes de première génération et dans les grenats bruns qui les entourent. Biphases ($V_v/V_t \approx 40\%$), de petite taille (5-15 μm), elles se développent parallèlement aux lignes de croissance du grenat. Les mesures cryométriques indiquent qu'il s'agit d'une phase aqueuse peu saline (7% équi. NaCl). Ces inclusions s'homogénéisent en phase liquide vers 360 °C.

A titre de comparaison, on notera que D.M. KERRICK (1977) a observé dans les grenats de skarn à scheelite, des inclusions aqueuses de salinité moyenne équivalente à 6% NaCl, s'homogénéisant vers 380 °C. Il estime qu'elles représentent un fluide piégé vers 600-650 °C sous 2 kbars.

Par ailleurs, T.L. SURLLES (1978) a mis en évidence une différence de température pour la formation des cœurs d'andradite (440-480 °C) et de leurs bordures (380 °C).

B. Inclusions fluides dans les quartz hydrothermaux

Ces quartz sont associés à l'ouraltisation des pyroxènes, au dépôt des sulfures (pyrite et blende) et à l'altération des granites. Ils renferment des inclusions aqueuses, de taille variable (quelques μm à 20 μm), possédant un coefficient de remplissage voisin de 10%. Des phases solides cubiques ou rhomboédriques ont été détectées mais non identifiées.

L'étude microthermométrique montre que la salinité du fluide est équivalente à 13% NaCl et que l'homogénéisation, en phase liquide, s'effectue dans le domaine 190-230 °C. Elle permet la construction d'un isochore défini par les couples P-T suivant : 1 Kb-270 °C; 1,5 Kb-330 °C et 1,7 Kb-350 °C (G.G. LAEMMELEIN et P.V. KLETSOV, 1961). Ces résultats sont cohérents avec les indications de pression-température obtenues dans les paragraphes traitant de la géochimie isotopique et des paragenèses d'altération. La pression de 1,5 kb requise par des températures de 300 à 350 °C, implique un recouvrement au minimum de 5 km, en accord avec les estimations géologiques.

Des études détaillées seront nécessaires pour appréhender les nuances de l'évolution en pression et température, depuis la phase primaire jusqu'à la phase hydrothermale.