

**Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut  
(Pyrénées Orientales, France). Chimie des éléments  
traces et modélisation des transferts de matière**

Naoto Takeno

► **To cite this version:**

Naoto Takeno. Contribution à l'étude des skarns du massif de Quérigut (Pyrénées Orientales, France). Chimie des éléments traces et modélisation des transferts de matière. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1994. Français. tel-01052577

**HAL Id: tel-01052577**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01052577>**

Submitted on 28 Jul 2014

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

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

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS**

## **THESE**

Présentée par

**Naoto TAKENO**

pour obtenir le titre de

## **DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEUR DES MINES DE PARIS ET DE  
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEUR DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité: Géologie et Recherche Minière)

**Titre de la thèse:**

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SKARNS DU MASSIF DE QUERIGUT  
( PYRENEES ORIENTALS, FRANCE):  
GEOCHIMIE DES ELEMENTS TRACES ET MODELISATION DES  
TRANSFERTS DE MATIERE**

soutenu à SAINT-ETIENNE le 12 décembre 1994

### **COMPOSITION DU JURY:**

|                        |                               |
|------------------------|-------------------------------|
| M. B. Guy              | Président, Directeur de thèse |
| M. J. T. Iiyama        | Rapporteur                    |
| M. B. Moine            | Rapporteur                    |
| M. J. Moutte           | Examineur                     |
| Mme. M. L. Pascal-Roux | Examineur                     |
| M. P. Toulhoat         | Examineur                     |



### **Avant-Propos**

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Je remercie M. Michel Perrin de m'avoir accueilli dans ce laboratoire au début de mon étude. M. Bernard Guy est celui qui eut le plus à m'aider et m'encourager durant toute la durée de cette thèse. J'ai eu avec lui beaucoup de conseils. M. Jacque Moutte m'a beaucoup aidé sur la recherche. M. Daniel Garcia m'a toujours donné des avis importants sur mon étude. Je remercie également tous les chercheurs du département de géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne: Messieurs Jean-Luc Bouchardon, Essaïd Bilal, Benbadis Helal, Ahmed Touil et Chong-jun Jiang.

Je remercie M. Jean Toshimichi Iiyama de m'avoir signalé la chance d'étudier en France et de m'y avoir encouragé.

Je remercie aussi les ingénieurs et techniciens qui ont effectué les analyses chimiques sans lesquelles rien n'est possible: M. Jean-Jacques Gruffat, Mme. Christiane David et M. Yves Baud pour l'analyse par fluorescence X, Mme. Marie-Thérèse Cherblanc pour les lames minces, et Mlle. Marie-Claude Forette pour les analyses à la microsonde ( Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau ). Cette étude a été menée avec une bourse de Ministère de l'Industrie et du Commerce Extérieur.

Enfin, une pensée à ma femme Meiko et mes fils Kentaro et Jun, qui se sont beaucoup sacrifié pour ce travail.



### Résumé

Le massif granitique d'âge hercynien de Quérigut est situé dans les Pyrénées orientales. On connaît autour de ce granite plusieurs occurrences de skarns, parmi lesquels le skarn de Boutadiol à 6,5 km au Sud-Ouest du village de Quérigut et le skarn de la Lisse d'Embarre, à 8 km à l'Ouest de Quérigut, sont remarquables comme minéralisations, respectivement, de magnétite et de scheelite. Partant de la première étude d'ensemble sur les skarns de Quérigut, effectuée par Toulhoat (1982), nous avons avancé l'étude de trois secteurs représentatifs de ces roches, les skarns de Boutadiol, de Soucarat ( près de la Lisse d'Embarre ) et de la Lisse d'Embarre, afin de préciser le processus et les conditions de la skarnification, le comportement d'éléments (majeurs et traces) et les transferts de matière. Nous avons obtenu les résultats nouveaux suivants.

Nous donnons une nouvelle interprétation, à partir de l'observation des textures, de l'occurrence d'idocrase dans le skarn rubané à grenat de Soucarat. L'idocrase est ici un minéral primaire et le grenat est secondaire. Cette interprétation est confirmée par les compositions chimiques des skarns rubanés. Des considérations thermodynamiques sur le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$  permettent de montrer que, en condition de sous-saturation en quartz, l'idocrase est stable sur un vaste domaine, jusqu'à des températures élevées. Les compositions chimiques des skarns rubanés montrent que, pendant la skarnification,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zr, Nb et Ga sont inertes,  $\text{SiO}_2$ , Sn et Be apportés, et  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Pb, Li, Cu et Be lessivés. Nous avons examiné l'évolution isochimique rétrograde des skarns rubanés au cours de la baisse de température par une méthode fondée sur la recherche d'un minimum de l'énergie libre du système. Le calcul dans un système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-C-H-O}$  a révélé que le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  est suffisamment bas dans le calcaire et dans le skarn rubané pour expliquer l'apparition de l'idocrase, et que la baisse de température peut entraîner la décomposition de l'idocrase en clinopyroxène et grenat. La baisse de température provoque aussi le remplacement du plagioclase par l'épidote dans le skarn rubané à clinozoisite. Le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans ce skarn augmente jusqu'à une saturation en quartz plus élevée que celle calculée, à  $450^\circ\text{C}$ , pour les deux protolithes, calcaire et pépite. Ce fait confirme qu'il y a un apport de  $\text{SiO}_2$  dans le skarn rubané à clinozoisite. Nous concluons que la baisse de température pendant le processus d'altération tardive est le principal facteur de formation de grenat, mais qu'une augmentation de potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$ , liée à un apport de  $\text{SiO}_2$ , probablement en relation avec des solutions hydrothermale émises par le granite, favorise aussi l'occurrence de grenat en remplacement de l'idocrase.

A Boutadiol, nous avons distingué deux types de skarns alumineux: des skarns alumineux extérieurs et des skarns alumineux intérieurs. Des considérations sur les compositions chimiques de ces skarns montrent que le protolithe des skarns alumineux extérieurs est calcaire et celui des skarns alumineux intérieurs est une roche granitique (ou peut-être un granite modifié), et qu'il y a apport d'alumine dans les skarns alumineux extérieurs. On trouve de l'amphibole dans les skarns alumineux intérieur et extérieur et dans le skarn à clinopyroxène du secteur supérieur, celui

qui ne contient pas de restes de calcaire. Nous montrons que le grenat associé à de l'amphibole est un minéral apparaissant à un stade tardif, et que c'est un grossulaire plus riche en almandin que les grenats sans amphibole. Nous concluons que la différence entre ce grenat riche en almandin, associé à une amphibole, et le grenat banal s'explique par une différence de potentiel chimique de CaO, c'est à dire par l'absence de reste de calcaire.

Nous avons démontré que le coefficient de partage de  $\text{Fe}^{3+}$  entre grenat et épidote est fonction de la teneur en almandin du grenat, et nous avons estimé la pression et la température de genèse des skarns alumineux de Boutadiol à  $470^\circ\text{C}$  et 0,22 GPa.

### Abstract

Several skarn occurrences are found around the granitic complex of Querigut (Eastern Pyrenees, France). Among these, the skarn of Boutadiol and that of the Lisse d'Embarre are remarkable as magnetite and scheelite mineralisations, respectively. We advanced the study, from the comprehensive work by Toulhoat (1982), on three representative skarn deposits, Boutadiol, Soucarat (near the Lisse d'Embarre) and the Lisse d'Embarre, in order to make clear the skarnization process, its physical conditions, and the behavior of (major and trace) elements and modelization of material transport. We obtained the following new results.

We propose a new interpretation of the occurrence of idocrase in the garnet banded skarns of Soucarat, from the observation of the texture: Idocrase is a primary mineral and garnet is a secondary mineral. This interpretation is confirmed by the chemical analysis of the banded skarns. Thermodynamic consideration in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$  revealed that there is a large stability field of idocrase up to high temperature in the condition of quartz undersaturation. Chemical compositions of banded skarns show that  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Zr, Nb and Ga are inert and that  $\text{SiO}_2$ , Sn and Be are added, and that  $\text{K}_2\text{O}$ , Rb, Pb, Li, Cu and Ba are leached during the skarnization. We examined the isochemical retrograde evolution of the banded skarns with lowering temperature by using the method of Gibbs free energy minimization of the system. The calculation in the system  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-C-H-O}$  revealed that the chemical potential of  $\text{SiO}_2$  in the limestone and garnet banded skarns is sufficiently low for the existence of idocrase, and that the lowering temperature can cause the decomposition of idocrase to clinopyroxene and garnet. The lower temperature also caused the replacement of plagioclase by epidote and quartz in the clinozoisite banded skarn. Chemical potential of  $\text{SiO}_2$  in this skarn ascends up to the quartz saturation higher than in the two protoliths, limestone and pelite, at  $450^\circ\text{C}$ . This fact confirms addition of  $\text{SiO}_2$  in the clinozoisite banded skarn. We conclude that during the late alteration, the lower temperature has a significant effect on the breakdown of idocrase to garnet, however increasing chemical potential of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  importation are also recognized. This may be related to hydrothermal fluids released from granite, which may also favor the replacement of idocrase by garnet.

We distinguished two types of aluminous skarn at Boutadiol: outer aluminous skarns and inner aluminous skarn. Consideration on the chemical composition of these skarns revealed that the protolith of inner aluminous skarn is calcareous and that of outer aluminous skarn is granitic (granite or modified granite). Amphibole occurs in some of the inner aluminous skarns, of the outer aluminous skarns and of the clinopyroxene skarns in the higher skarn deposits which lacks relicts of limestone. We showed that garnet with amphibole is a mineral of later stage and is a more almandine grossular than that without amphibole. We concluded that difference between garnet with amphibole and garnet without amphibole is dependent on the chemical potential of CaO and also on the existence of limestone relicts.

We discovered that the partition coefficient of  $\text{Fe}^{3+}$  between garnet and epidote is dependent on the almandine component in the garnet, and we estimated the pressure and the temperature of the genesis of the aluminous skarns of Boutadiol as 470°C and 0,22 GPa.

## 要旨

ヘルシニア期のケリギョット花崗岩体はフランス東部ピレネーに位置し、その周辺にはいくつかのスカルンが分布している。中でもケリギョット村の南西 6.5km にあるブタディオールおよび西 8km にあるリスダンバールは、それぞれ磁鉄鉱及びシーライトの鉱化作用で知られている。我々は Toulhoat(1982) による最初の総括的なケリギョットのスカルンの研究を代表的な産地であるブタディオール、スカラおよびリスダンバールにおいてさらに推し進め、スカルン化のプロセスと条件、主成分及び微量成分の挙動、及び物質の移動について詳細に検討し次のことを明らかにした。

スカラの縞状スカルン中のベスブ石について、その組織の観察から新たな解釈を与えた。すなわち、ここではベスブ石は初生的であり、ザクロ石が 2 次的である。この解釈は縞状スカルンの化学組成によっても確認された。

さらに  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  系における熱力学的な考察により、ベスブ石は、石英に不飽和な条件では、高温まで安定であることが示された。縞状スカルンの化学組成はスカルン化の過程で  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Zr、Nb、Ga が不活性で  $\text{SiO}_2$ 、Sn、Be が付加され、 $\text{K}_2\text{O}$ 、Rb、Pb、Li、Cu、Be が溶脱されたことを示す。また、縞状スカルンが温度の降下により等化学的な後退変質をした時の鉱物組成の変化について、自由エネルギー最小化法によって検討した。 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{C}-\text{H}-\text{O}$  系におけるこの計算により、石灰岩および縞状スカルンの温度の降下はベスブ石のザクロ石および輝石への分解を引き起こしうることを示された。またクリノゾイサイトスカルンにおいては、温度の降下によって灰長石がクリノゾイサイトに交代されることが計算により示された。クリノゾイサイトスカルンでは、 $450^\circ\text{C}$  で  $\text{SiO}_2$  の化学ポテンシャルが石英に飽和するまで上がり、源岩である石灰岩および頁岩、より高くなる。このことから、縞状スカルンに  $\text{SiO}_2$  の付加があったことが推定される。結論として、後退変質におけるザクロ石の生成の主因は温度降下であり、花崗岩の貫入にともなう熱水によりもたらされる  $\text{SiO}_2$  の付加および  $\text{SiO}_2$  化学ポテンシャルの上昇はベスブ石のザクロ石による交代をさらに促すものであったと言える。

ブタディオールでは、2つのタイプのアルミ質スカルンを区別することができる。ひとつは、外部アルミ質スカルンであり他は内部アルミ質スカルンである。これらのスカルンの化学組成を検討することにより、外部アルミ質スカルンの源岩は石灰岩であり、内部アルミ質スカルンの源岩は花崗岩質岩（おそらく修飾花崗岩）であり、外部アルミ質スカルンにはアルミの付加があったことが明らかにされた。石灰岩の残留

を含まない上部スカルンの外部アルミ質スカルン、内部アルミ質スカルンおよび輝石スカルンでは、角閃石が認められた。また、角閃石と共に産するザクロ石は後期のもので、角閃石と共に産しないザクロ石に比べてアルマンディン成分に富むことが明らかにされた。角閃石と共に産するアルマンディンに富むザクロ石と、そうでない普通のザクロ石との違いは CaO 化学ポテンシャルの差により説明されること、すなはち石灰岩残留の有無によることが示された。

我々は、ザクロ石とエビドートの間の  $\text{Fe}^{3+}$  の分配のアルマンディン成分依存性について検討し、ブタディオールのアルミ質スカルンの生成条件として温度  $470^{\circ}\text{C}$  圧力  $0.22\text{GPa}$  を得た。

# Table des matières

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>   | <b>19</b> |
| 1.1      | Travaux antérieurs, les sujets et les méthodes d'étude . . . . .                                    | 19        |
| 1.2      | Géologie régionale . . . . .  | 19        |
| <b>2</b> | <b>Caractères pétrographiques et minéralogiques des roches de Soucarat et de la Lisse d'Embarre</b> | <b>25</b> |
| 2.1      | Terminologie . . . . .  | 25        |
| 2.2      | Cadre géologique et pétrologique . . . . .  | 28        |
| 2.3      | Les skarns de Soucarat — skarns rubanés . . . . .   | 34        |
| 2.4      | les autres altérations . . . . .  | 48        |
| 2.5      | Les skarns de la Lisse d'Embarre . . . . .  | 48        |
| <b>3</b> | <b>Caractères pétrographiques et minéralogique des roches de Boutadiol</b>                          | <b>55</b> |
| 3.1      | Cadre géologique et pétrologique . . . . .  | 55        |
| 3.2      | Caractères pétrographiques et minéralogiques des skarns de Boutadiol .                              | 61        |
| 3.2.1    | Skarns hydrothermaux . . . . .  | 61        |
| 3.2.2    | Synthèse paragenétique des skarns hydrothermaux. . . . .  | 70        |
| 3.2.3    | Synthèse sur les compositions minérales des skarns hydrothermaux.                                   | 70        |
| 3.2.4    | Skarns ignés . . . . .  | 76        |
| 3.2.5    | Skarns métamorphiques . . . . .   | 76        |
| 3.2.6    | Grenatites . . . . .  | 76        |
| <b>4</b> | <b>Etude géochimique des skarns de Soucarat, de la Lisse d'Embarre et de Boutadiol</b>              | <b>77</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .  | 77        |
| 4.2      | Etudes statistiques . . . . .   | 78        |
| 4.2.1    | Dendrogramme . . . . .  | 78        |
| 4.2.2    | Matrice des coefficients de corrélation. . . . .  | 80        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.3      | Caractères géochimiques des skarns et des protolithes du secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre . . . . .  | 83         |
| 4.3.1    | Caractérisation géochimique par le diagramme ACF . . . . .   | 83         |
| 4.3.2    | Caractérisation géochimique par d'autres diagrammes triangulaires . . . . .  | 86         |
| 4.3.3    | Bilans de matière dans les skarns rubanés . . . . .  | 87         |
| 4.4      | Caractères géochimiques des skarns et des protolithes du secteur de Boutadiol . . . . .  | 95         |
| 4.4.1    | Caractérisation géochimique par le diagramme ACF . . . . .   | 95         |
| 4.4.2    | Caractérisation géochimique par le diagramme $TiO_2/P_2O_5$ . . . . .  | 95         |
| 4.4.3    | Caractérisation géochimique par le diagramme triangulaire $Al_2O_3 / TiO_2 / Zr$ . . . . .   | 95         |
| 4.4.4    | Bilans de matière dans les skarns de Boutadiol . . . . .   | 98         |
| <b>5</b> | <b>Etude paragénétique et thermodynamique des skarns de Boutadiol</b>  | <b>103</b> |
| 5.1      | Etude des solutions solides du grenat et de l'épidote dans les skarns alumineux de Boutadiol et estimation des conditions de formation de ces skarns . . . . . | 103        |
| 5.2      | Caractères de la solution solide des grenats prévus à partir du paramètre estimé . . . . .   | 112        |
| 5.3      | Une hypothèse sur la déviation des coefficient de partage entre le grenat et l'épidote à l'équilibre . . . . .   | 119        |
| 5.4      | Considérations sur la paragenèse des skarns alumineux à grenat riche en almandin avec le ferropargasite de Boutadiol . . . . .                                 | 119        |
| 5.4.1    | Considérations pétrographiques . . . . .   | 119        |
| 5.4.2    | Considérations par les diagrammes en potentiels chimiques . . . . .  | 121        |
| <b>6</b> | <b>Etude paragénétique et thermodynamique des skarns de Soucarat</b>   | <b>131</b> |
| 6.1      | Deux approches d'analyse thermodynamique et cadre physico-chimique . . . . .   | 131        |
| 6.1.1    | Estimation de la pression . . . . .  | 132        |
| 6.1.2    | Composition du gaz réagissant avec les minéraux . . . . .  | 132        |
| 6.2      | Stabilité des minéraux, pression et température de formation des skarns de Soucarat . . . . .  | 132        |
| 6.2.1    | Stabilité du corindon . . . . .  | 132        |
| 6.2.2    | Stabilité de la margarite . . . . .  | 133        |
| 6.2.3    | Stabilité de la prehnite . . . . .   | 133        |
| 6.2.4    | Stabilité de l'idocrase . . . . .  | 133        |
| 6.3      | Simulation numérique de l'évolution rétrograde isochimique des skarns rubanés par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs . . . . .             | 141        |
| 6.3.1    | Cadre géochimique . . . . .  | 141        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 6.3.2    | Méthode . . . . .  | 142        |
| 6.3.3    | Résultats et discussion . . . . .                                    | 144        |
| 6.4      | Diagramme en potentiels chimiques du skarn rubané à 700°C et 0,2 GPa | 149        |
| 6.5      | Paragenèse des skarns rubanés de Soucarat . . . . .                  | 149        |
| <b>7</b> | <b>Synthèse et conclusions</b>                                       | <b>153</b> |
| 7.1      | Soucarat . . . . .   | 153        |
| 7.2      | Boutadiol . . . . .  | 154        |
| 7.3      | Remarques synthétiques . . . . .                                     | 155        |
| <b>A</b> | <b>La méthode SOLGASMIX</b>  | <b>161</b> |
| A.1      | Les équations principales . . . . .                                  | 161        |
| A.2      | Les données thermodynamiques utilisées . . . . .                     | 165        |
| A.3      | Le modèle de solution solide . . . . .                               | 167        |
| A.4      | Choix de l'assemblage minéral et de la solution finale . . . . .     | 167        |
| A.5      | Note à propos de quelques points . . . . .                           | 168        |
| <b>B</b> | <b>Détermination du binodal dans un système ternaire</b>             | <b>189</b> |
| <b>C</b> | <b>Tableau des analyses chimiques des roches</b>                     | <b>191</b> |
| <b>D</b> | <b>Tableau des analyses chimiques des minéraux par microsonde</b>    | <b>223</b> |



# Figures

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Distribution des granites et localisation du massif de Quérigut. . . . .                        | 16 |
| 1.2  | Carte géologique de Quérigut et localisation des secteurs étudiés. . . . .                      | 18 |
| 1.3  | Colonne stratigraphique de la région du Col de Paillères. . . . .                               | 19 |
| 2.1  | Carte lithologique de secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre. . . . .                     | 22 |
| 2.2  | Points d'échantillonnage dans le secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre . . . . .         | 23 |
| 2.3  | Vue d'ensemble de l'affleurement de Soucarat . . . . .  | 25 |
| 2.4  | Photo de skarn à wollastonite (W), grenat (G) et idocrase (I) dans le calcaire (C). . . . .     | 27 |
| 2.5  | Photo de skarn rubané typique. . . . .  | 31 |
| 2.6  | Skarns rubanés représentatifs et points d'échantillonnage . . . . .                             | 33 |
| 2.7  | Photo d'une baguette d'idocrase (I) partiellement remplacée par du grenat (G). . . . .          | 35 |
| 2.8  | Photo d'un reste d'idocrase (I) dans un grenat (G) . . . . .                                    | 35 |
| 2.9  | Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) et la calcite (C) . . . . .        | 37 |
| 2.10 | Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) et la calcite (C) . . . . .        | 37 |
| 2.11 | Compositions des clinopyroxènes dans les skarns rubanés. . . . .                                | 39 |
| 2.12 | Composition des grenats dans les skarns rubanés. . . . .  | 40 |
| 2.13 | Composition des grenats dans les skarns rubanés. . . . .  | 41 |
| 2.14 | Caractère des grenats, épidotes et clinozoïsites dans les skarns rubanés. . . . .               | 42 |
| 2.15 | Photo des muscovite (Mu) remplaçant des corindons (Cr) avec couronne de margarite (Ma). . . . . | 45 |
| 2.16 | Vue d'ensemble de l'affleurement de la Lisse d'Embarre. . . . .                                 | 47 |
| 2.17 | Photo de wollastonite (W) . . . . .   | 49 |
| 2.18 | Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) . . . . .                          | 49 |

|      |   |    |
|------|---|----|
| 3.1  | Plan général de secteur de Boutadiol et points d'échantillonnage. . . . .   | 52 |
| 3.2  | Représentation schématique des skarns de Boutadiol. . . . .   | 54 |
| 3.3  | Photo de myrmékite (My) dans le granite modifié. . . . .  | 55 |
| 3.4  | Plan du skarn du secteur supérieur de Boutadiol. . . . .  | 58 |
| 3.5  | Plan du skarn du secteur inférieur de Boutadiol. . . . .  | 59 |
| 3.6  | Composition des clinopyroxènes dans les skarns de Boutadiol. . . . .  | 61 |
| 3.7  | Composition des grenats dans les skarns de Boutadiol. . . . .   | 62 |
| 3.8  | Photo des skarns à grenat (G) écrasé et rempli par la magnétite (Mt). . . . .   | 63 |
| 3.9  | Composition des épidotes des skarns de Boutadiol. . . . .   | 67 |
| 3.10 | Histogramme de Fe/Fe+Al dans l'épidote des skarns alumineux de Boutadiol. . . . .   | 68 |
| 3.11 | Composition des amphiboles des skarns de Boutadiol. . . . .   | 69 |
| 3.12 | Assemblage minéral des grenats de skarns hydrothermaux et leurs composition. . . . .  | 70 |
| 4.1  | Représentation sous forme de dendrogramme des analyses chimiques des échantillons des roches étudiés. . . . .   | 75 |
| 4.2  | Matrice de corrélation sur les pélites, les skarns rubanés à clinozoïsite, les skarns rubanés à grenat et les calcaires. . . . .  | 77 |
| 4.3  | Matrice de corrélation sur les calcaires de Boutadiol, les skarns alumineux de Boutadiol, les granites ( Soucarat, Lisse d'Embarre et Boutadiol) et les granites modifiés (Soucarat, Lisse d'Embarre et Boutadiol). . . . . | 78 |
| 4.4  | Compositions des skarns rubanés et de leurs protolithes du secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre dans le diagramme Al/Fe+Mg+Mn/Ca. . . . .   | 80 |
| 4.5  | Compositions des skarns rubanés à grenat, des grenats et d'un idocrase des mêmes skarns dans le diagramme Al/Fe+Mg/ 0,5Si . . . . .   | 81 |
| 4.6  | Caractère géochimique des pélites, calc-pélites et calcaires du secteur de Soucarat, de la Lisse d'Embarre (haut) et de Salau (bas ; d'après Zahm, 1987). . . . .   | 84 |
| 4.7  | Diagramme triangulaire de CaO - LOI- R. . . . .   | 85 |
| 4.8  | Estimation des valeurs $\alpha$ à partir de la relation entre $f_m$ (facteur de masse) et $\alpha$ (fraction massique de calcaire initial). . . . .   | 88 |
| 4.9  | Diagramme de Gresens des skarns rubanés. . . . .  | 90 |
| 4.10 | Composition des roches du secteur de Boutadiol et composition du grenat des skarns à magnétite dans le diagramme Al/Fe+Mg+Mn/Ca. . . . .  | 92 |
| 4.11 | Composition des roches du secteur de Boutadiol dans le diagramme P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> . . . . .  | 93 |
| 4.12 | Diagramme triangulaire 10 × Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /200 × TiO <sub>2</sub> /Zr des roches du secteur de Boutadiol. . . . .  | 95 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.13 | Les diagrammes de Gresens des skarns de Boutadiol. . . . .  | 97  |
| 5.1  | Coefficient de partage entre grenat et épidote vs teneur en Mn du grenat et ligne de régression. . . . .                                      | 106 |
| 5.2  | Coefficient de partage entre grenat et épidote vs teneur en Fe du grenat et ligne de régression. . . . .                                      | 106 |
| 5.3  | Coefficient de partage entre grenat et épidote vs température. . . . .  | 107 |
| 5.4  | Pression vs température en relation avec l'équilibre grenat épidote et microthermométrie. . . . .   | 107 |
| 5.5  | Energie libre de Gibbs du terme de réaction réciproque et interpolation simple. . . . .   | 109 |
| 5.6  | Composition des grenats et contours d'activité du grossulaire. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque. . . . .        | 111 |
| 5.7  | Composition des grenats et contours d'activité du grossulaire. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque. . . . .           | 111 |
| 5.8  | Composition des grenats et contours d'activité de l'almandin. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque. . . . .         | 112 |
| 5.9  | Composition des grenats et contours d'activité de l'almandin. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque. . . . .            | 112 |
| 5.10 | Composition des grenats et contours d'activité de l'andradite. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque. . . . .        | 113 |
| 5.11 | Composition des grenats et contours d'activité de l'andradite. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque. . . . .           | 113 |
| 5.12 | Ligne spinodale et domaine d'instabilité de la solution solide grenat. . .  | 114 |
| 5.13 | Effet d'un désordre complet métastable sur le coefficient de partage grenat épidote. . . . .  | 116 |
| 5.14 | Composition des grenats dans les skarns de Boutadiol et liaison avec la présence d'amphibole. . . . .   | 118 |
| 5.15 | Distribution des échantillons contenant de la ferropargasite. . . . .   | 119 |
| 5.16 | Composition des skarns hydrothermaux de Boutadiol et relation avec la présence d'amphibole dans un diagramme triangulaire Al/Fe+Mg+Mn/Ca. . . | 120 |
| 5.17 | Diagrammes en potentiels chimiques dans quatre cas de conditions chimiques. . . . .   | 124 |
| 5.18 | Activité de l'eau en fonction de la teneur en soluté NaCl. . . . .  | 125 |
| 6.1  | Courbe de stabilité de la muscovite et de la margarite. . . . .   | 130 |
| 6.2  | Diagramme de phase. SiO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – CaO – H <sub>2</sub> O – CO <sub>2</sub> système . . .                | 131 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 6.3  | Stabilité de l'idocarase (aire grise) dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ pour la pression 0,2 GPa ( pression fluide = pression solide), $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ . . . . . | 133 |
| 6.4  | Détail de stabilité de l'idocarase dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ pour la pression 0,2 GPa ( pression fluide = pression solide), $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ . . . . .    | 134 |
| 6.5  | Stabilité de l'idocrase (aire grise) dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ pour la pression 0,2GPa ( pression fluide = pression solide), $X_{\text{CO}_2} = 0,001$ . . . . .  | 135 |
| 6.6  | Schéma des relations entre les points invariants. . . . .   | 136 |
| 6.7  | Variation de la composition modale des skarns rubanés avec la température sous 0,2 GPa. . . . .   | 141 |
| 6.8  | Changement de la composition des grenats dans les skarns rubanés. . . . .   | 142 |
| 6.9  | Potentiels chimiques de constituants dans les skarns rubanés à 700°C. . . . .   | 143 |
| 6.10 | Variation du potentiel chimique de $\text{SiO}_2$ dans les skarns rubanés. . . . .  | 144 |
| 6.11 | Diagramme en potentiels chimiques des skarns rubanés de Soucarat. . . . .   | 146 |
| 6.12 | Modèle schématique de l'évolution des paragenèses des skarns rubanés. . . . .   | 148 |
| A.1  | Matrice pour le calcul itératif . . . . .   | 162 |
| A.2  | Décision de la stabilité de la troisième phase. . . . .   | 165 |
| A.3  | Un exemple de resultat du calcul 1 . . . . .  | 167 |
| A.4  | Un exemple de resultat du calcul 2 . . . . .  | 168 |

# Tableaux

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Deux stades de minéralisation du secteur de Boutadiol . . . . .  | 71  |
| 4.1 | Fraction massique initiale de calcaire $\alpha$ , fraction massique de skarn rubané à grenat $\beta$ et facteur de masse $f_m$ . . . . . | 86  |
| 4.2 | Composition moyenne (% d'oxide en poids pour majeur et ppm pour trace) de pélite de Soucarat . . . . .                                   | 87  |
| 4.3 | Compositions moyennes des skarns de Boutadiol et de leurs protolithes .  | 96  |
| 5.1 | Composition de couples grenat – épidote pour le calcul de $K$ . . . . .  | 102 |
| 5.2 | Les données thermodynamique pour le calcul de $K_{th}$ (d'après Helgeson et al. (1978) et Bird et Helgeson (1980)) . . . . .             | 108 |
| 5.3 | Potentiels chimiques estimés par la methode 'SOLGASMIX' (Eriksson, 1973) . . . . .   | 122 |
| 5.4 | Quatre cas d'ensemble de potentiel chimique des oxides (KJ) et de fugacité d'oxygène . . . . .   | 123 |
| 6.1 | Les réaction dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O-CO}_2$ . . . . .                                  | 132 |
| 6.2 | Les réactions dans le système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$        | 132 |
| A.1 | Les données pour un exemple du calcul 1: S20U skarn rubané à grenat température 600°C pression 0,2 GPa . . . . .                         | 166 |
| A.2 | Les données pour un exemple du calcul 2: S20S pélite température 450°C pression 0,2 GPa . . . . .  | 166 |
| A.3 | Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs formules chimiques  | 169 |
| A.4 | Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs stœchiométries. . .   | 173 |
| A.5 | Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs paramètres thermodynamiques . . . . .   | 180 |



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Travaux antérieurs, les sujets et les méthodes d'étude

Le massif granitique de Quérigut d'âge Hercynien est situé dans les Pyrénées Orientales (Fig. 1.1). On connaît, autour de ce granite, plusieurs occurrences de skarns encaissés dans le Paléozoïque inférieur à moyen, parmi lesquelles le skarn de Boutadiol, à 6,5 km au Sud-Ouest de Quérigut, et le skarn de la Lisse d'Embarre à 8 km à l'Ouest de Quérigut sont remarquables comme minéralisations, respectivement, de magnétite et de scheelite (Toulhoat, 1982).

Lacroix (1898, 1900) a, le premier, mentionné les skarns de Quérigut, et Watters (1958) a fait l'étude minéralogique des skarns de Puyvalador (près de Formiguère). La première étude d'ensemble sur les skarns de Quérigut a été menée par Toulhoat (1982) du point de vue de la géochimie des éléments majeurs, de la microthermométrie et des isotopes stables.

Du fait de la croissance des données thermodynamiques, nous avons été en mesure de faire une discussion quantitative approfondie, et nous avons fait avancer l'étude de trois secteurs représentatifs de ces skarns, les skarns de Boutadiol, ceux de la Lisse d'Embarre et ceux de Soucarat (près de la Lisse d'Embarre), afin de préciser les processus et les conditions de la skarnification, en utilisant les données géochimiques (fluorescence X, spectrométrie d'émission ICP et microsonde).

### 1.2 Géologie régionale

Les études sur cette région ont été menées par Lacroix (1898), Cavet (1957, 1960), Casteras et al. (1967) sur la géologie, Leterrier et Prédali (1968) sur le métamorphisme régional, Autran et al. (1970), Raguin (1977), Leterrier (1972), Fourcade et Allegre

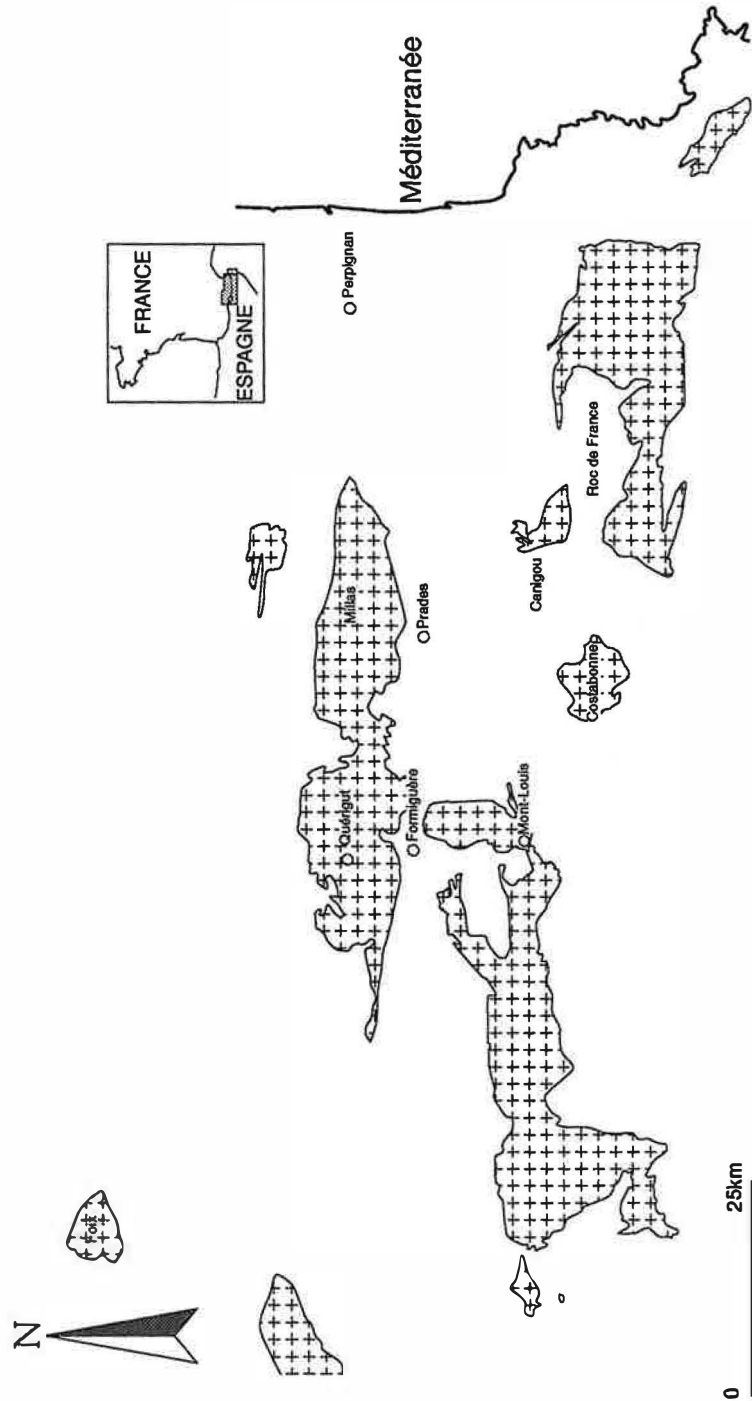


Figure 1.1: Distribution des granites et localisation du massif de Quérigut.  
Simplifié d'après Autran et al.(1970).

(1981) sur le granite ou le métamorphisme de contact. Nous décrivons la géologie de cette région suivant la carte géologique 1/80000 'Quillan' (Casteras et al., 1967).

Le massif granitique de Quérigut est un pluton, dont les diamètres sont de 12 km Nord-Sud et de 26 km Est-Ouest, mis en place à l'Hercynien dans des formations d'âge Ordovicien à Dévonien (Fig. 1.2). Ce complexe granitique a intéressé de nombreux géologues à cause des associations spectaculaires de roches acides et roches basiques qu'on peut y observer et du fait du mode de mise en place en unités concentriques (Lacroix, 1899, 1900, Raguin, 1977, Leterrier, 1972, Fourcade et Allegre, 1981). Le massif est constitué de monzogranites dans le secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre, et de monzogranites à enclaves basiques dans le secteur de Boutadiol.

L'encaissant du granite est constitué, à Soucarat et à la Lisse d'Embarre, de formations d'âge Silurien à Dévonien plissées suivant un antiforme à plongement Nord-Est (Fontaine, 1980; Toulhoat, 1982). Ces formations sont constituées de calcaires, de pélites, et de conglomérats, et d'alternances de calcaires et pélites appelées 'barrégiennes' (Fig. 1.3).

Au métamorphisme régional hercynien dans les Pyrénées, antérieur à la mise en place du granite, est surimposé le métamorphisme de contact provoqué par la mise en place du granite (Leterrier et Prédali, 1968). Dans le secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre, les pélites et les alternances calcaro-pélitiques sont des schistes appartenant aux faciès minéraux de la chlorite, et de la muscovite et albite sans biotite; la mise en place du granite est accompagnée d'un métamorphisme de contact de ces formations sédimentaires, qui se traduit par l'apparition de la biotite dans les pélites. Les skarns de Soucarat et de la Lisse d'Embarre se développent sur ces formations sédimentaires au contact des granites.

Le bloc encaissant les skarns de Boutadiol est un pendentif situé au toit du massif de Quérigut. Ce bloc est constitué principalement de calcaires et de pélites qui sont envahies par le granite suivant une injection lit par lit le long des contacts. Calcaires et pélites sont bien recristallisés. Les roches sur lesquelles se développent les skarns sont décrites dans le chapitre suivant.

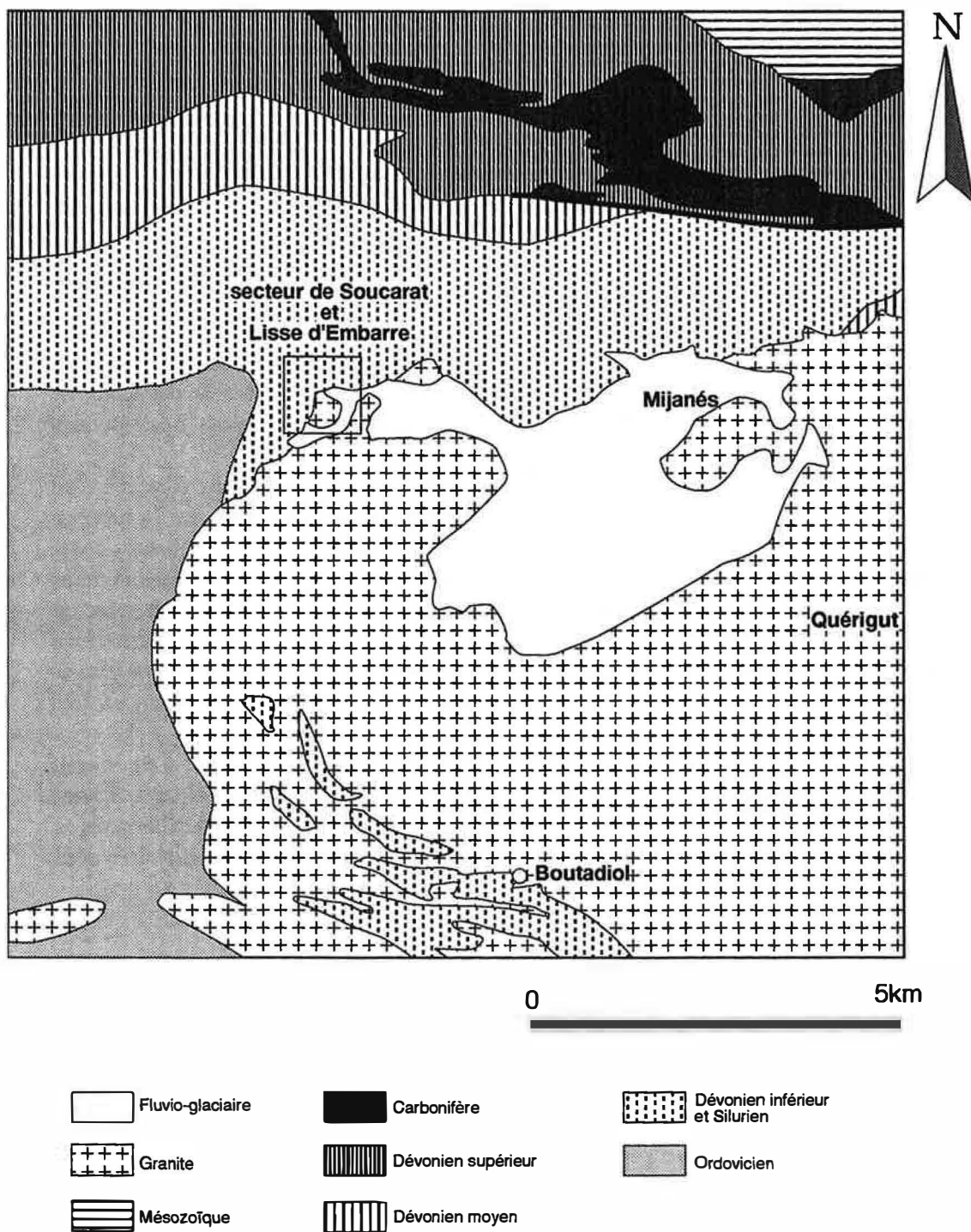


Figure 1.2: Carte géologique de Quérigut et localisation des secteurs étudiés. (partiellement modifié d'après Casteras et al. (1967) et Laterrier (1972))

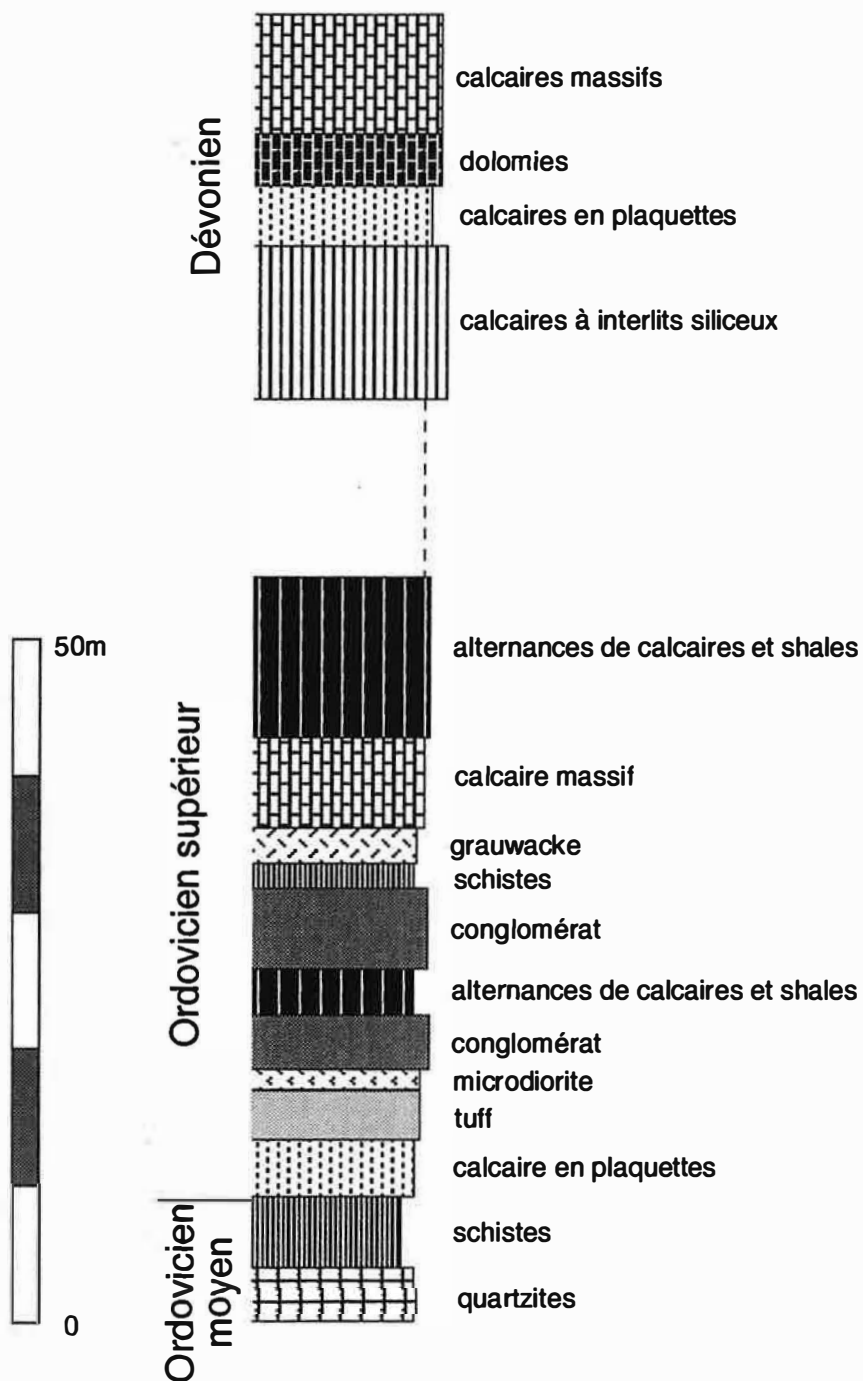


Figure 1.3: Colonne stratigraphique de la région du Col de Paillères.  
(d'après Toulhoat, 1982)



## Chapitre 2

# Caractères pétrographiques et minéralogiques des roches de Soucarat et de la Lisse d'Embarre

On trouve dans ce secteur des skarns, appelés skarns rubanés, constitués d'alternance centimétrique de niveaux à grenat et de niveaux à clinozoïsite. Ces skarns se développent sur les roches sédimentaires au contact de granite (Fig. 2.1 et 2.2). Ce type de skarn est typiquement observé dans la petite carrière, au lieu-dit Soucarat, sur la D.25.

On trouve d'autre part un deuxième type de skarn, ferrifère, à minéralisation de scheelite, au pied du Pic de la Lisse d'Embarre. Nous discutons le mode d'occurrence de ce skarn en le comparant à celui des skarns rubanés.

### 2.1 Terminologie

Dans cette étude pétrographique, nous reprenons dans l'ensemble la terminologie utilisée par Toulhoat(1982), mais, comme nous avons noté, à propos du granite modifié, un peu de profusion terminologique, (on trouve, par exemple, les termes de 'roche contaminée', 'faciès modifiés', 'faciès contaminés', 'granite modifié' ou 'roche modifiée'), nous utilisons uniquement le terme 'granite modifié'.



Figure 2.1: Carte lithologique de secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre. Les numéros sont localités d'échantillonnage. Les triangulaires indiquent l'affleurement représentatif. (d'après Fontaine, 1980 partiellement modifié)

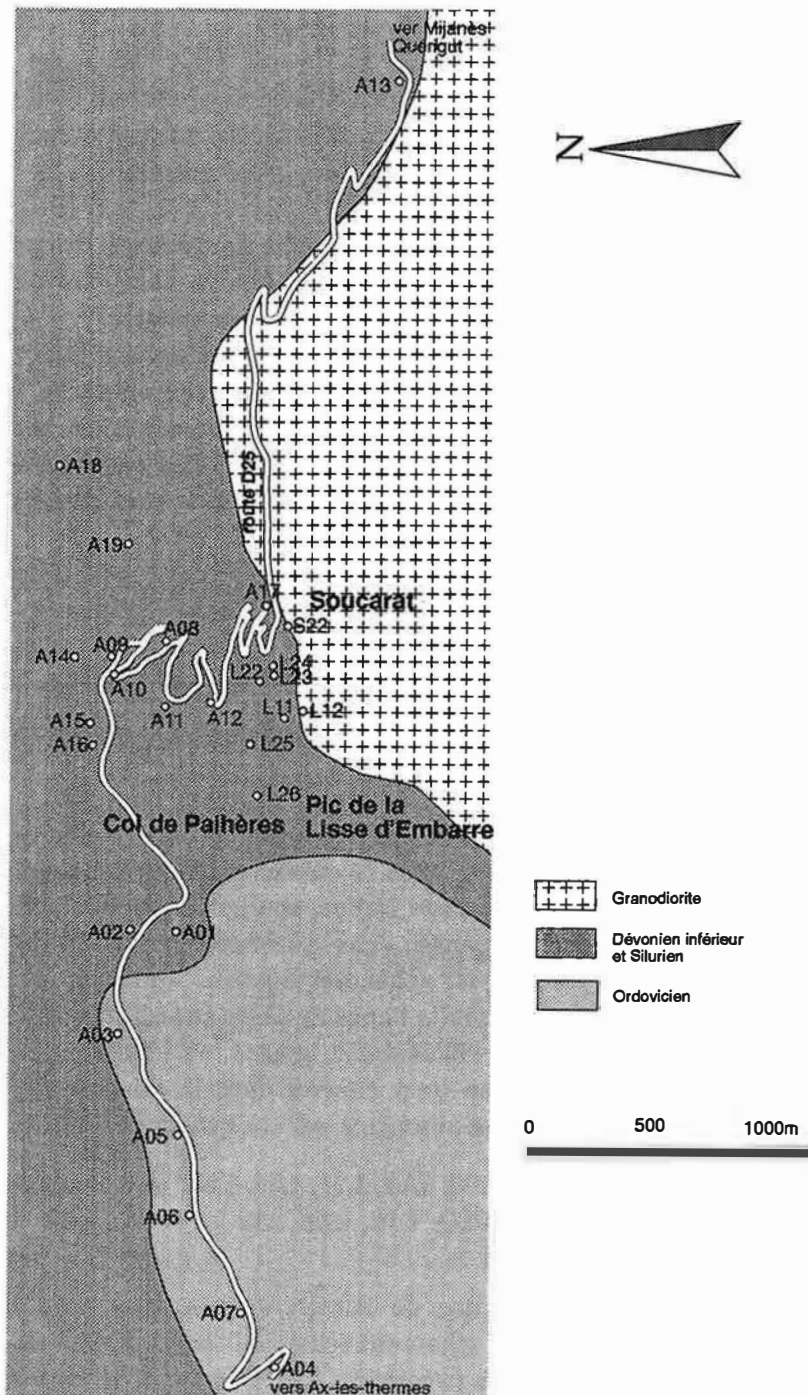


Figure 2.2: Points d'échantillonnage dans le secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre

## 2.2 Cadre géologique et pétrologique

Le contact de la masse principale du granite est probablement proche de l’affleurement de la carrière de Soucarat, mais il n’est pas visible à cause de masque d’éboulis et de sédiments morainiques. On observe cependant des apophyses granitiques de plusieurs mètres de puissance dans l’encaissant (Fig. 2.3).

Les roches sédimentaires près du granite sont constituées de calcaires, de cornéennes, et de cornéennes rubanés (Fig. 2.1). Plus loin, les cornéennes passent à des pélites schisteuses. Nous les décrivons dans l’ensemble sous le nom de pélites.

Dans ce secteur, le granite contient, près des calcaires, des parties plus basiques, qui contiennent du clinopyroxène ou de la hornblende remplaçant en partie la biotite et qui sont relativement pauvres en quartz. Le passage du granite à ces roches, que nous appelons ‘granite modifié’, est graduel. Ce faciès est de faible taille à l’échelle de la carte géologique et ne peut être illustré sur la Fig. 2.1, mais il peut être représenté sur un croquis d’affleurement comme la Fig. 2.3.

Nous allons tout d’abord décrire les roches sur lesquelles se développent des skarns, ensuite les skarns rubanés, et enfin le skarn ferrifère de la Lisse d’Embarre.

- a) Calcaires [ 78-164-5, S06P, S06V, S09, S20P, S20V, S21U, L05P, L07P, L09, L22, L26, A13Q, A18 ]

Les calcaires, dans ce secteur, affleurent près du contact du granite. Il sont impurs, blancs ou gris clairs, principalement composés de calcite bien cristallisée avec une faible schistosité en général, mais la calcite parfois est allongée le long de la schistosité qui est, dans le calcaire impur, soulignée par des paillettes de chlorite. On trouve sporadiquement aussi, dans le calcaire, grenat, clinopyroxène, clinozoïsite, biotite et, en accessoires, sphène et apatite. Certains calcaires de Soucarat (Fig. 2.4) contiennent de petits bancs de skarn massif, d’une dizaine de centimètres de long, composés de wollastonite, grenat, et idocrase. A la Lisse d’Embarre et au Col de Paillère, on peut trouver dans le calcaire impur de la wollastonite, ou souvent son fantôme remplacé par du quartz et de la calcite.

- b) Pélites [ S20S, S21R, L11, L23, S07, S08, L17, L21, L23, L25, A03, A04, A05, A06, A07, A09, A16Q ] et calc-pélite [ S02Q, L16, L24, A12 ]

Les pélites affleurent avec intercalation de calcaire en puissance variable à l’Est de Col de Paillère, alors qu’elles en affleurent seules à l’Ouest du Col de Paillère. En général ces pélites et calc-pélites présentent une schistosité forte, qui devient plus nette, et le grain plus fin, à mesure que l’on s’éloigne du contact avec le

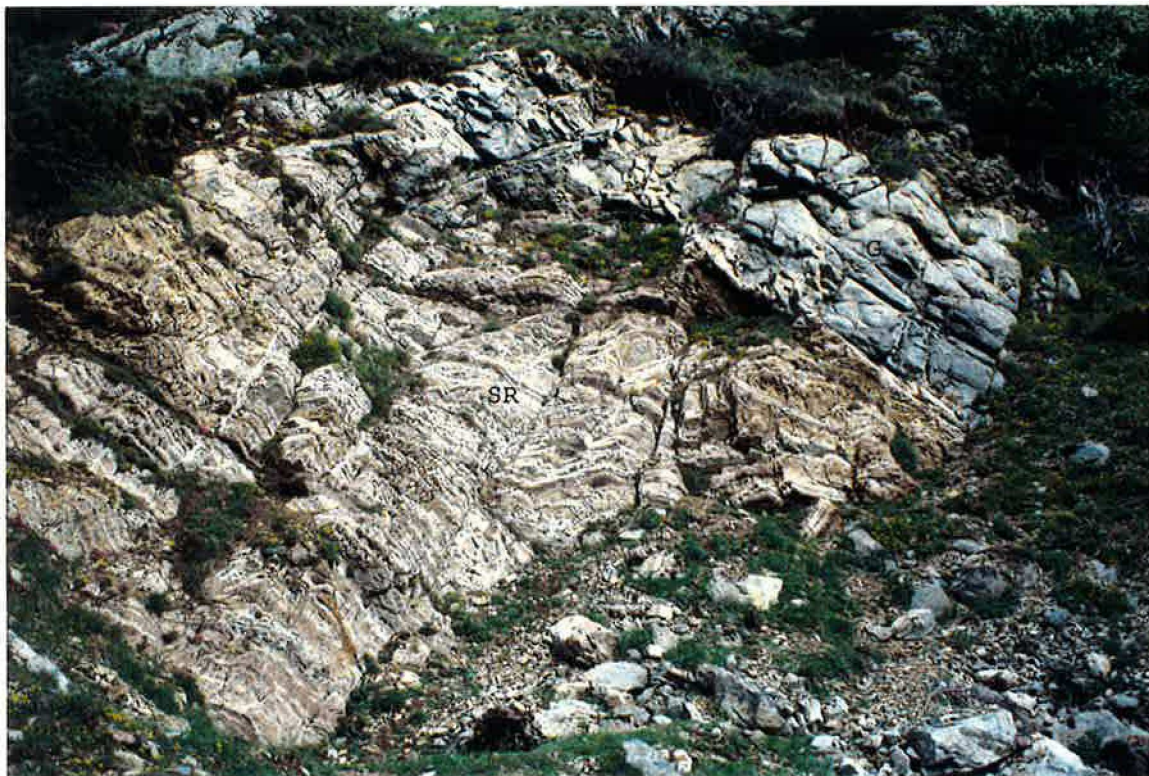
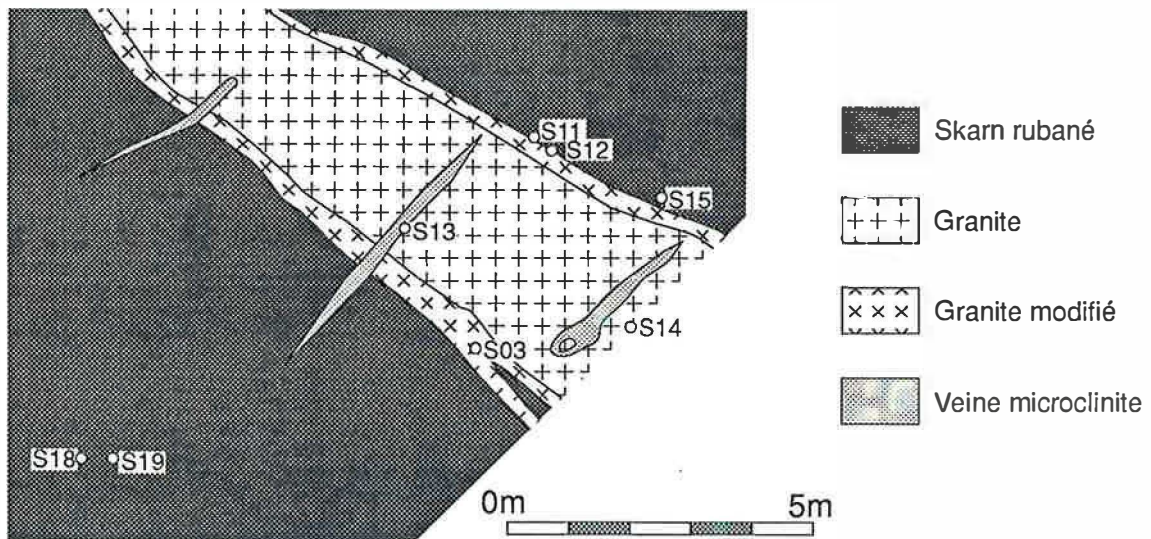


Figure 2.3: Vue d'ensemble de l'affleurement de Soucarat avec les points d'échantillonnage (haut) et photo (bas). G : Granite, SR : skarn rubané.





Figure 2.4: Photo de skarn à wollastonite (W), grenat (G) et idocrase (I) dans le calcaire (C).



granite. Les pélites sont constituées de chlorite, muscovite, feldspath potassique en quantité majeure et d'ilménite loin du massif granitique. A l'Ouest du col de Paillère, on peut trouver une crénulation, et par endroits la stratification aussi, obliques sur la schistosité principale. Ce sont des caractères de métamorphisme régional. Près du massif granitique, 500 m l'Est du col de Paillère [A15], la biotite apparaît dans la péliste, et son orientation est très faible par rapport à la schistosité de la chlorite. Ce sont des caractères de métamorphisme de contact. Les pélites contiennent parfois de la tourmaline, et du graphite en petits filaments [ A04, A05, A09 ].

Les calc-pélites sont composées de muscovite, clinozoïsite, chlorite ( ou biotite ), feldspath potassique, trémolite et calcite.

c) Cornéennes rubanées [ L05, L09, L11, L13, L16, L17 ]

Les cornéennes rubanées, appelées 'barrégiennes', sont des roches constituées d'alternance de pélites et de calcaires impurs comparables à ceux décrits ci-dessus. La période d'alternance varie de quelques millimètres à une dizaine de centimètre. Les échantillons sont donc souvent très hétérogènes.

d) Granodiorites

Les granodiorites [ S14, S22 ] et leurs apophyses sont constituées de quartz, plagioclase zoné, feldspath potassique, biotite, hornblende et sphène.

Dans la carrière de Soucarat (Fig. 2.3), on trouve une apophyse granodioritique qui comprend des filons pegmatitiques (ou de microcline)[ S13 ] perpendiculaire au contact de l'apophyse avec l'encaissant. Ces filons s'allongent souvent à l'extérieur de l'apophyse en recoupant le granite modifié et les skarns rubanés. Ils sont principalement composés de feldspath potassique en peignes perpendiculaires au contact apophyse - filon. Ils contiennent souvent du quartz et du plagioclase albitisé.

Les granites [ L02, L03, L06, L10, L12 ] mis en place dans les cornéennes rubanées de la Lisse d'Embarre (Fig. 2.16) sont porphyritiques. Les phénocristaux sont le feldspath potassique, le quartz et la biotite. La matrice contient en outre de la muscovite. Les phénocristaux de biotite sont orientés et altérés en chlorite. Les plagioclases sont séricitisés. Une partie périphérique du granite [L02, L03] est plus leucocrate, elle est minéralogiquement identique au granite de la partie centrale, sauf que le plagioclase est très frais et la biotite absente.

## e) Granites modifiés [ S03 ]

Dans la carrière de Soucarat (Fig. 2.3), on trouve dans l'apophyse, au contact des skarns rubanés, une zone de granite modifié d'une dizaine de centimètres de puissance. Cette zone est constituée de plagioclase, quartz, clinopyroxène, feldspath potassique, hornblende, apatite et sphène. Les teneurs en quartz et en feldspath potassique varient suivant les endroits. Les plagioclases sont partiellement altérés en séricite, et le bord de la hornblende est remplacé par du clinopyroxène. Le remplacement de la hornblende par le clinopyroxène et la croissance de clinopyroxène, ainsi que la baisse de teneur en quartz par rapport au granite voisin sont, contraires d'une évolution de série magmatique, des caractères remarquables de cette zone.

On trouve dans cette zone de granite modifié des petites veines irrégulières où la teneur en minéraux mafique est plus basse que dans l'encaissant granitique. Ces veines sont plus riches en feldspath potassique que leur encaissant.

Le granite modifié [ L01 ] de la Lisse d'Embarre est identique à celui de Soucarat.

### 2.3 Les skarns de Soucarat — skarns rubanés

Les skarns rubanés sont constitué d'alternances centimétriques ou décimétriques de skarn à grenat et de skarn à clinozoïsite dans lesquels on peut trouver par endroit des restes, respectivement, de calcaire blanc et de pélite noir (Fig. 2.5, Fig. 2.6). On peut donc supposer que ces skarns rubanés se développent sur des alternance de calcaires et pélites, et que le protolithe des skarns à grenat est a priori le calcaire et celui des skarns à clinozoïsite pélitique. Le reste de pélite contient souvent du corindon en quantité mineure. Ce minéral n'a pas été trouvé dans la pélite loin du granite. La pélite résiduelle n'est donc pas strictement identique à celle qui était là avant la skarnification. Tous les contacts entre les zones sont en général parallèles et nets par l'oeil nu. La zonation complète est la suivante:

calcaire | skarn à grenat | skarn à clinozoïsite | pélite

## a) Calcaires

Les calcaires sont ceux de type impur décrits précédemment. Ils contiennent souvent des grenats et des clinopyroxènes dispersés. Le contact entre calcaire et skarn à grenat est de ce fait irrégulier et indéfini au microscope.

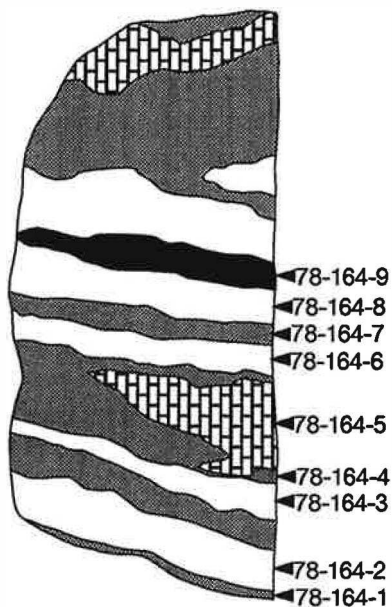
## b) Skarns à grenat ( skarns rubanés à grenat )



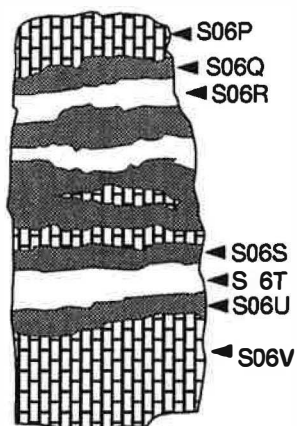
Figure 2.5: Photo de skarn rubané typique.  
P : pélite, SRC : skarn rubané à clinzoïsite, SRG : skarn rubané à grenat, C : calcaire.



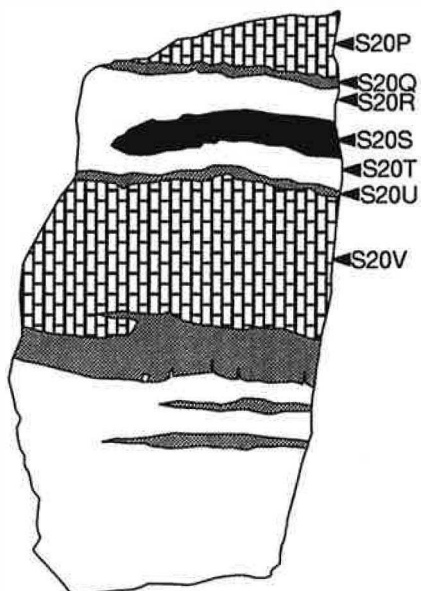
78-164



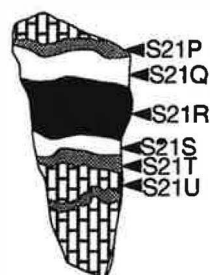
S06






S20



S21



-  calcaire
-  skarn à grenat
-  skarn à clinozoisite
-  pélite

0 25cm



Figure 2.6: Skarns rubanés représentatifs et points d'échantillonnage (l'échantillon 78-164 a été prélevé par Pierre Toulhoat)

Ces skarns sont dans l'ensemble roux à l'oeil nu. Ils sont constitués en majeure partie de grenat, et de clinopyroxène et d'idocrase en quantités subordonnées. Le grenat est roux et isotrope. L'idocrase est brun sombre et souvent enfermé dans le grenat (Fig. 2.8). Une partie de l'idocrase est remplacée par le grenat, et celui-ci a souvent une forme en baguette (Fig. 2.7) comme un fantôme d'idocrase. Tout ceci mène à interpréter l'idocrase comme une phase primaire remplacée ensuite par le grenat et le clinopyroxène secondaires. Notre interprétation est sur ce point différente de celle de Toulhoat (1982). On peut trouver parfois des cristaux prismatiques de calcite, seule ou associée au quartz, avec du grenat, qui correspondent à des fantômes de wollastonite (Fig. 2.9, Fig. 2.10). On trouve d'autre part du quartz et de la calcite en remplissage des interstices des autres minéraux. La prehnite apparaît souvent avec une forme xénomorphe remplissant les interstices entre les grenats. La prehnite, la calcite et le quartz sont des produits d'une activité hydrothermale tardive. L'évolution chronologique de l'assemblage minéral est le suivant:

1. idocrase
2. grenat + clinopyroxène + wollastonite
3. Prehnite, calcite et quartz ajoutés à ces assemblage par une activité hydrothermale tardive.

Cette hypothèse sera reprise ultérieurement dans la discussion physico-chimique.

La composition du clinopyroxène des skarns rubanés à grenat varie entre  $hed_{30-50}$ <sup>1</sup>. Celui des calcaires a à peu près la même composition (Fig. 2.11). Les grenats de ces skarns ont des compositions proches du grossulaire. Le grenat des calcaires est un peu plus riche en composant pyralspite (surtout almandin) (Fig. 2.12, 2.13).

#### c) Skarns à clinozoïsite ( skarns rubanés à clinozoïsite )

Ces skarns sont dans l'ensemble tout blancs à l'oeil nu. Ils sont constitués en majeure partie de clinozoïsite  $ps_{2-13}$ <sup>2</sup> (Fig. 2.14), de clinopyroxène en quantité subordonnée et de sphène en quantité mineure. Le clinopyroxène est soit dispersé, soit rassemblé en lits millimétriques parallèles au contact, le plus souvent entre la zone de skarn à grenat et cette zone à clinozoïsite. Comme ce phénomène est sporadique, nous hésitons à faire de ce clinopyroxène une zone particulière. Nous avons trouvé parfois des fantômes de macles d'albite remplacés par la clinozoïsite.

<sup>1</sup> Les abréviations des minéraux sont listées dans le tableaux A.3. Celle introuvable dans la liste est indiquée dans une note à la page dans laquelle elle apparaît.

<sup>2</sup> Dans ce mémoire, nous utilisons pistacite (ps) comme  $Ca_2Fe_3Si_3O_{12}(OH)$ .

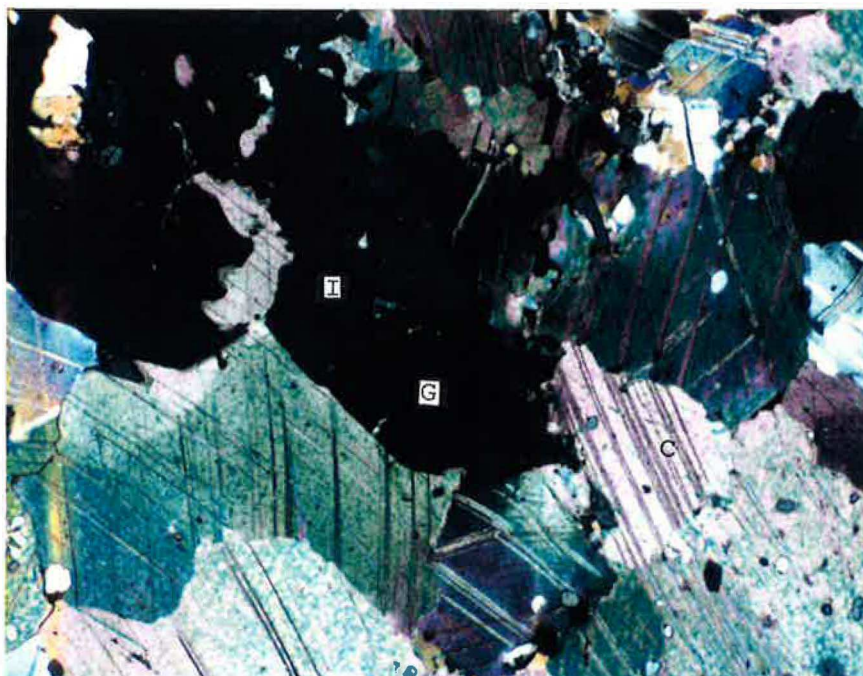


Figure 2.7: Photo d'une baguette d'idocrase (I) partiellement remplacée par du grenat (G).  
0,5mm

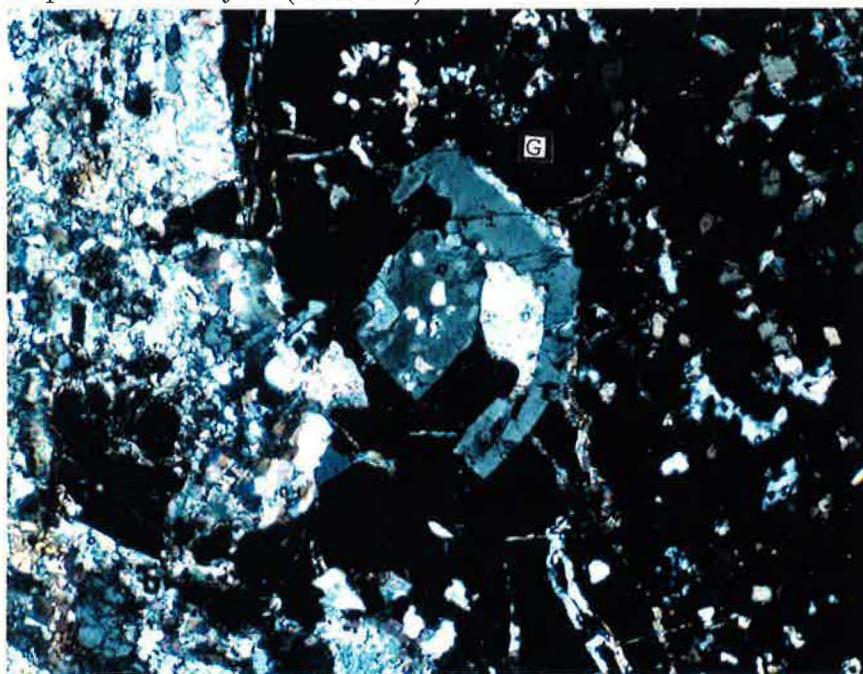


Figure 2.8: Photo d'un reste d'idocrase (I) dans un grenat (G)  
0,5mm



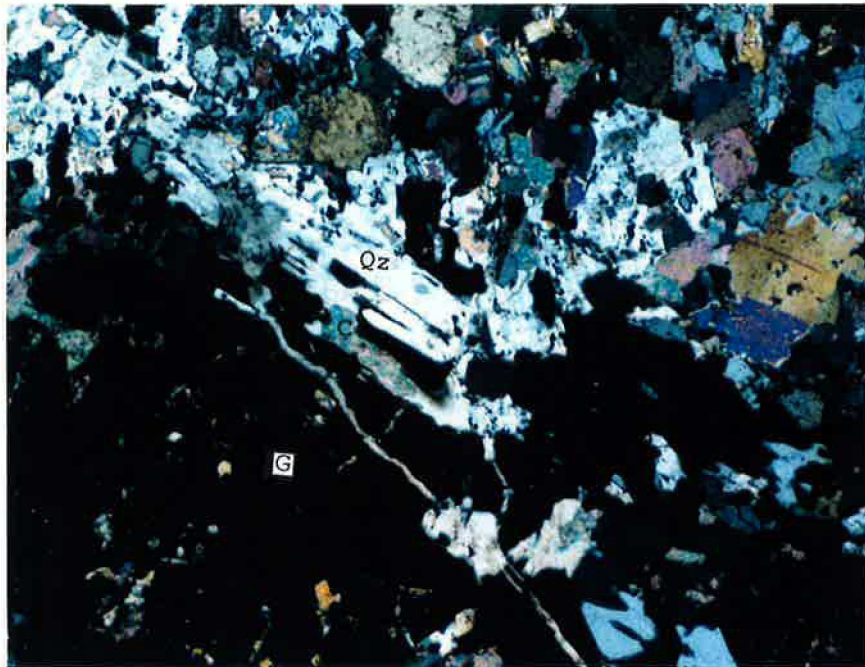


Figure 2.9: Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) et la calcite (C) en lumière polarisée analysée (lame S06). 0,5mm

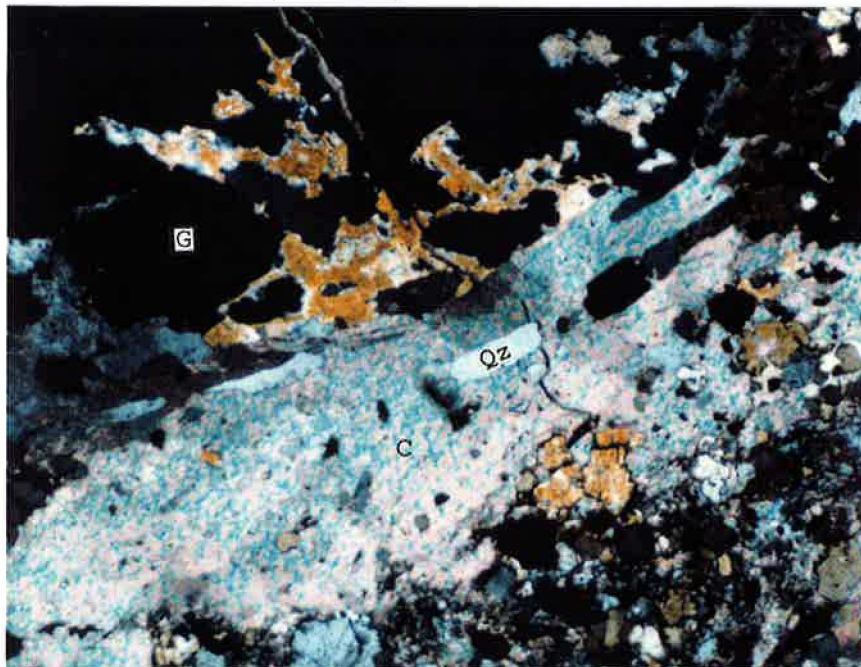


Figure 2.10: Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) et la calcite (C) en lumière polarisée analysée (lame S21A). 0,5mm



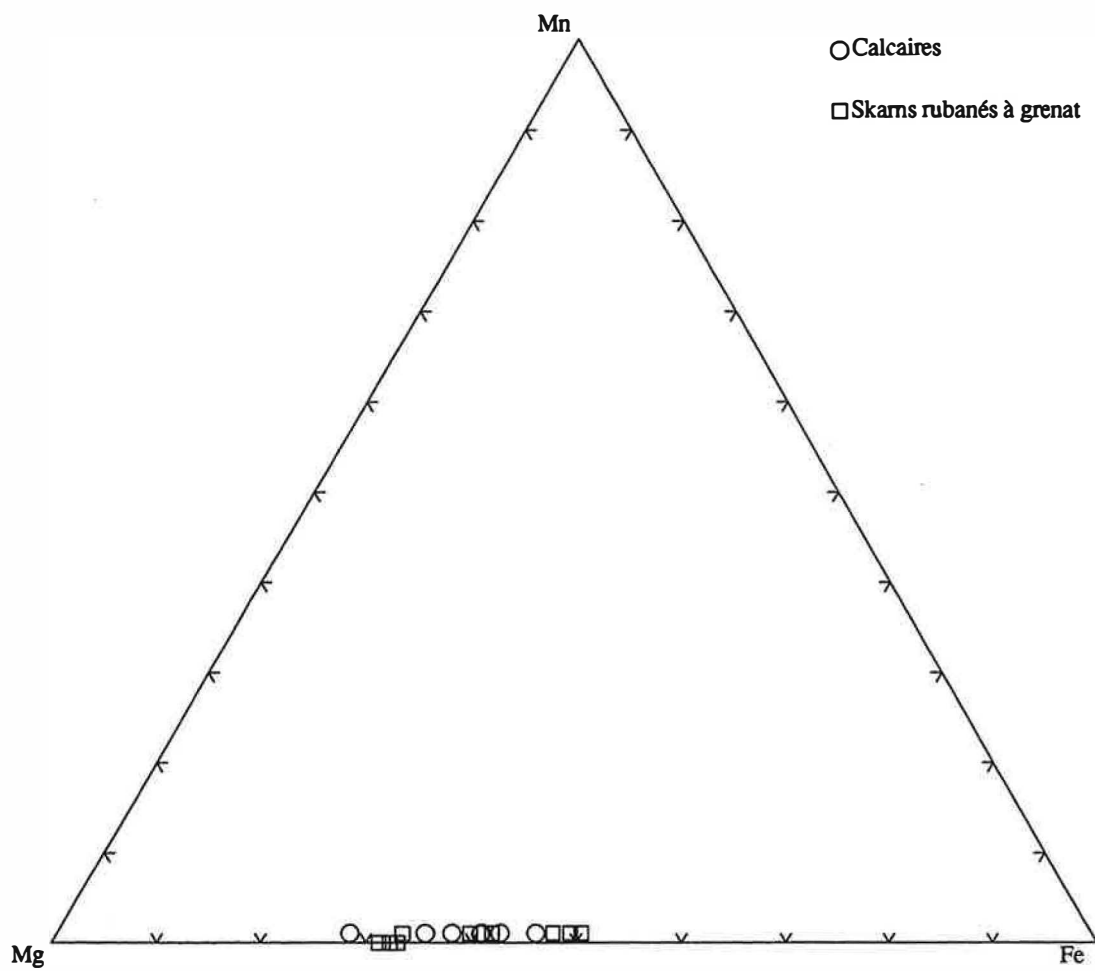


Figure 2.11: Compositions des clinopyroxènes dans les skarns rubanés.

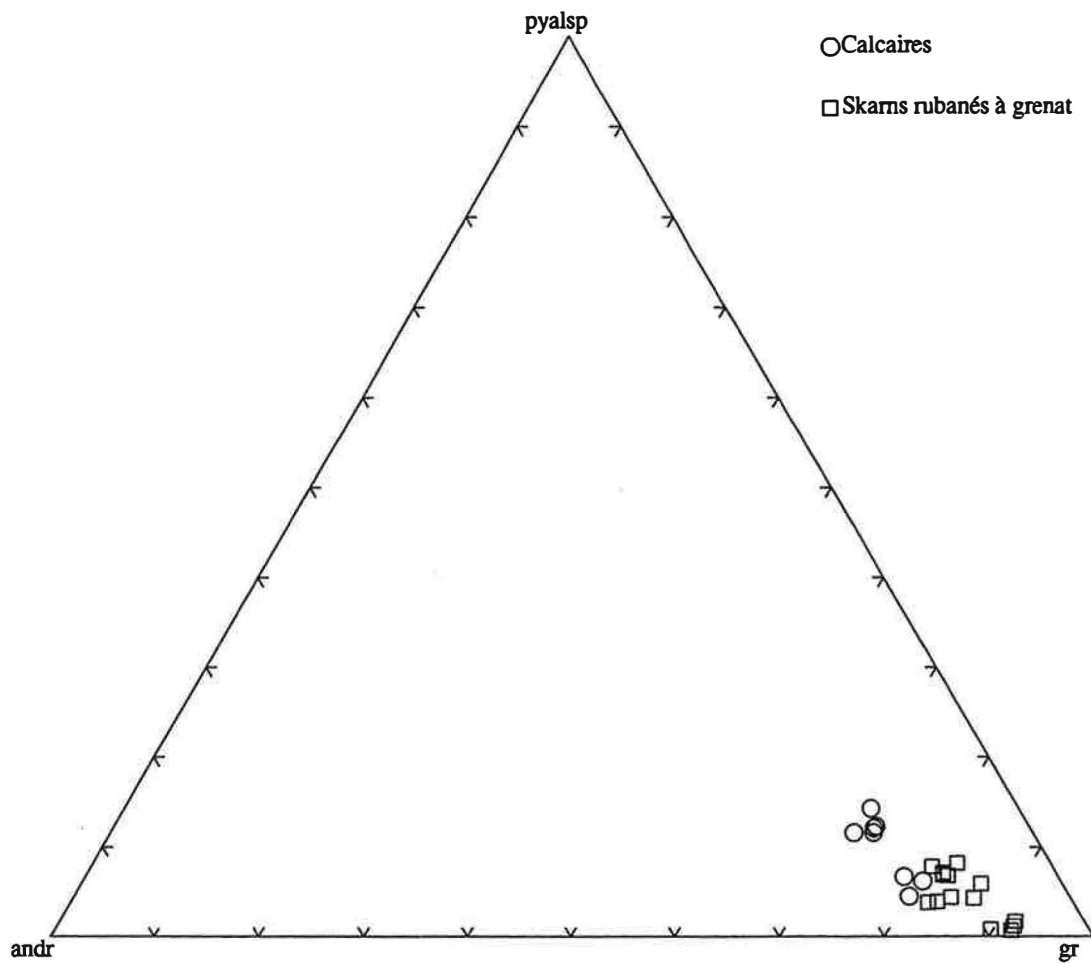


Figure 2.12: Composition des grenats dans les skarns rubanés.  
pyalsp : pyralspite, andr : andradite, gr : grossulaire.

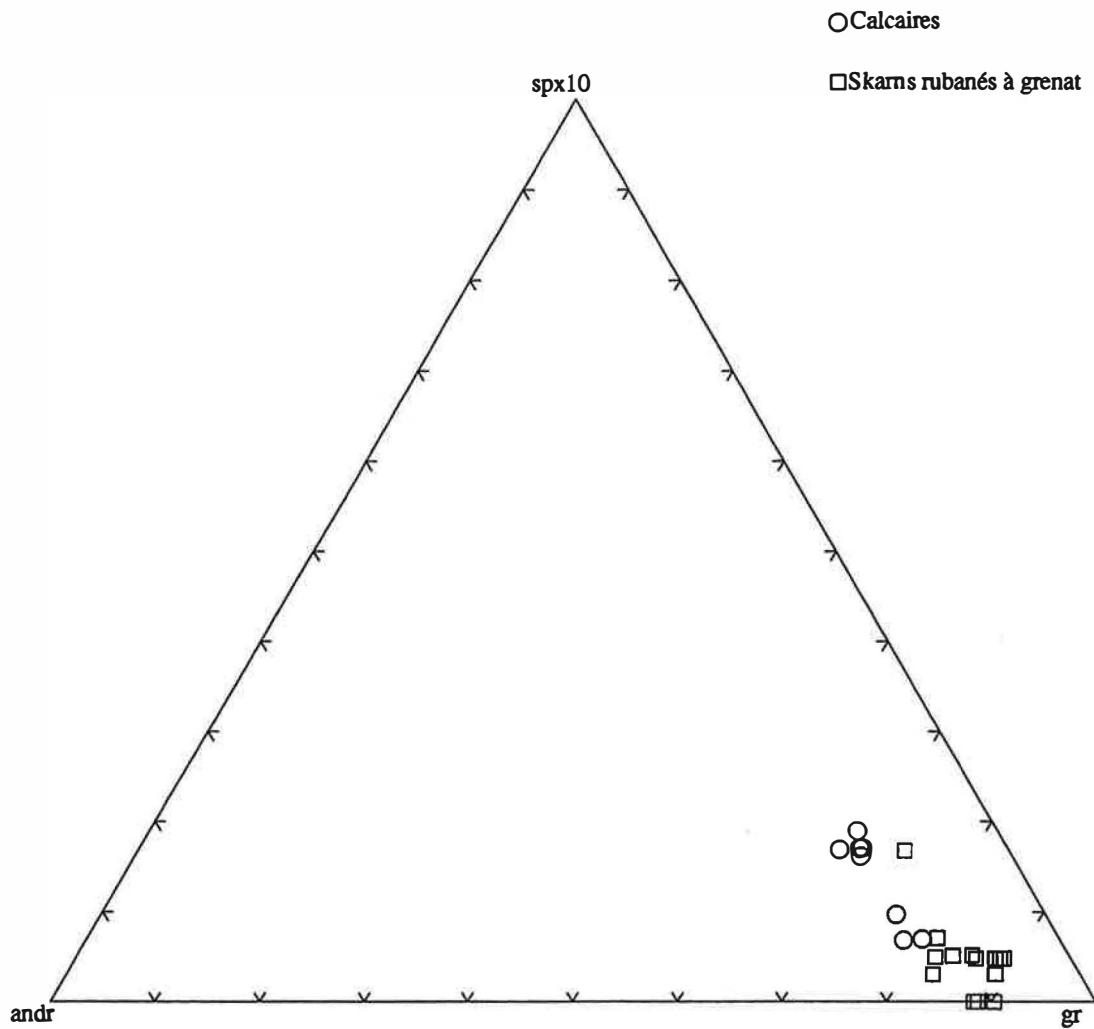


Figure 2.13: Composition des grenats dans les skarns rubanés.  
 sp : spessartine, andr : andradite, gr : grossulaire.

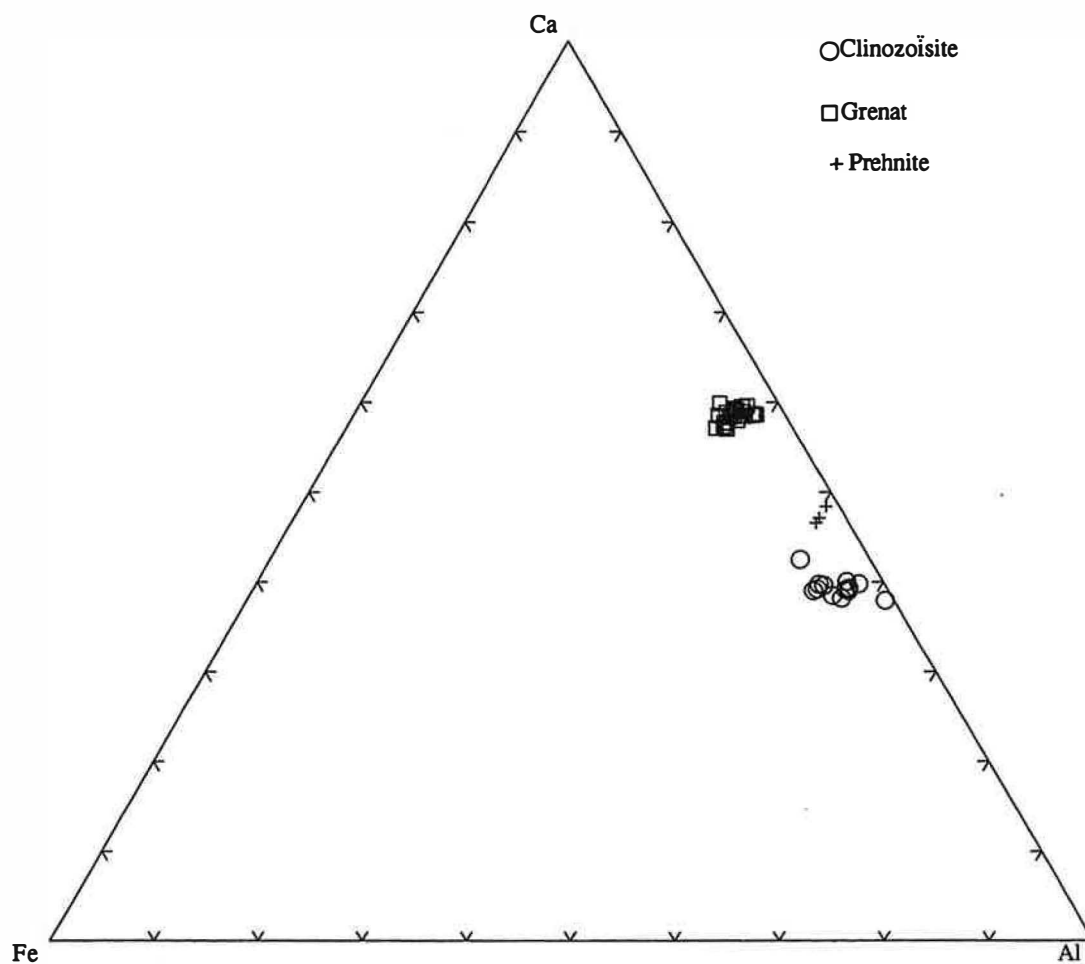


Figure 2.14: Caractère des grenats, épidotes et clinozoïsites dans les skarns rubanés.

L'anorthite serait alors un minéral primaire de ces skarns, et non la clinozoisite. On trouve souvent dans ces skarns des agglomérats de prehnites en baguettes associées à des minéraux titanifères. Sachant que l'idocrase peut contenir une quantité appréciable de titane, ces exsolutions de minéraux titanifères pourraient provenir de la déstabilisation d'un idocrase en prehnite. Il est donc possible que ces skarns aussi ont comporté de l'idocrase. Le quartz et la calcite remplissent les interstices entre les minéraux.

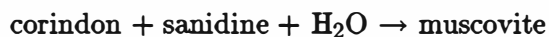
Nous arrivons donc ici, pour la chronologie de l'assemblage minéral, à l'interprétation suivante, différente de celle proposée par Toulhoat (1982):

1. idocrase + anorthite + clinopyroxène
2. clinozoisite + clinopyroxène
3. La prehnite, la calcite et le quartz associés une activité hydrothermale tardive

Ce skarn avec des restes de pélite contient des petites imprégnations de minéraux feldspathiques. Ces imprégnations sont composées de feldspath potassique et d'albite souvent associée à la prehnite. Comme on le verra dans un chapitre postérieur, ce phénomène se voit aussi dans les analyses chimiques à la présence de quantité appréciables de sodium et de potassium.

#### d) Pélites

Les pélites sont noires ou gris sombre à l'oeil nu. Les pélites, contenant souvent du corindon, sont constituées de biotite, muscovite, feldspath potassique en quantité majeure, d'ilménite et de clinozoisite dispersée à coté du skarn à clinozoisite. On ne peut pas trouver de corindon dans les pélites qui ne sont pas intercalées dans les skarns. On trouve souvent des couronnes de margarite autour du corindon (Fig. 2.15). L'absence du corindon dans les pélites sans skarns associés, puis l'existence de la margarite, permet de penser que le corindon est le produit de skarnification et que, au moins, l'effet de skarnification ou d'altération tardive parvient au corindon dans les pélites. Le corindon est entouré de muscovite, et on trouve des feldspaths potassiques autour de ces muscovites. Le feldspaths potassiques n'étant pas au contact du corindon (Fig. 2.15), cela peut indiquer la réaction de rétro-morphose suivante:



La paragenèse primaire est donc le corindon, la sanidine, la biotite et l'ilménite. La réaction ci-dessus sera utilisée pour l'étude thermodynamique dans un chapitre ultérieur.

Nous concluons que la zonation évolue dans l'ensemble de la manière suivante:

### 1. skarnification

|          |                                  |  |                     |
|----------|----------------------------------|--|---------------------|
| calcaire | skarn à idocrase<br>wollastonite | skarn à anorthite<br>clinopyroxène<br>idocrase | 'pélite' à corindon |
|----------|----------------------------------|--|---------------------|

### 2. altération tardive

|          |   |  |                                  |
|----------|---|--|----------------------------------|
| calcaire | skarn à grenat<br>clinopyroxène<br>wollastonite | skarn à<br>clinozoïsite<br>clinopyroxène | 'pélite' à corindon<br>margarite |
|----------|---|--|----------------------------------|

## 2.4 les autres altérations

On peut observer des phénomènes de chloritisation et de séricitisation [ S10 ] le long des fractures dans un skarn rubané à Soucarat. Cette altération se superpose à la skarnification; elle se traduit par un peu de séricite dans les skarns à clinozoïsite et de la chlorite et de l'hématite dans les skarns à grenat.

## 2.5 Les skarns de la Lisse d'Embarre

Il existe deux types de skarns dans le secteur de la Lisse d'Embarre (Fig. 2.16), les skarns rubanés et les skarns ferrifères à scheelite. Les skarns rubanés se développent sur les cornéennes rubanées au contact du granite. Les skarns ferrifères à scheelite forment un niveau peu puissant d'un côté du granite; ils se superposent aux skarns rubanés.

### a) skarns rubanés [ L04, L07, L08, L14, L15 ]

Les caractères des skarns rubanés de ce secteur sont dans l'ensemble identiques à ceux des skarns de Soucarat. Nous ne donnerons donc ici que leurs caractères spécifiques. L'idocrase est beaucoup plus rare que dans les skarns rubanés à grenat de Soucarat. On peut trouver la wollastonite (Fig. 2.17) et, comme l'a déjà noté par Toulhoat (1982), des fantômes de wollastonite remplacée par du quartz et de la calcite (Fig. 2.18). Ces skarns ne présentent pas toujours une structure rubanée régulière typique, mais peuvent être constitués de bancs aux contours irréguliers et compliqués.

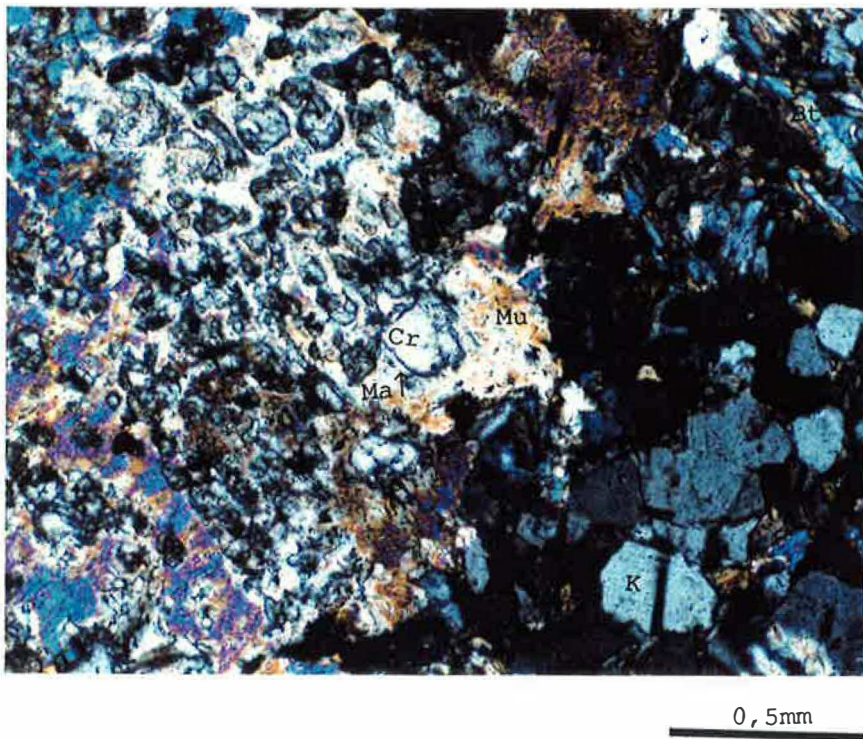


Figure 2.15: Photo des muscovite (Mu) remplaçant des corindons (Cr) avec couronne de margarite (Ma).

K : feldspath potassique, Bt : biotite, en lumière polarisée analysée (lame S20B).



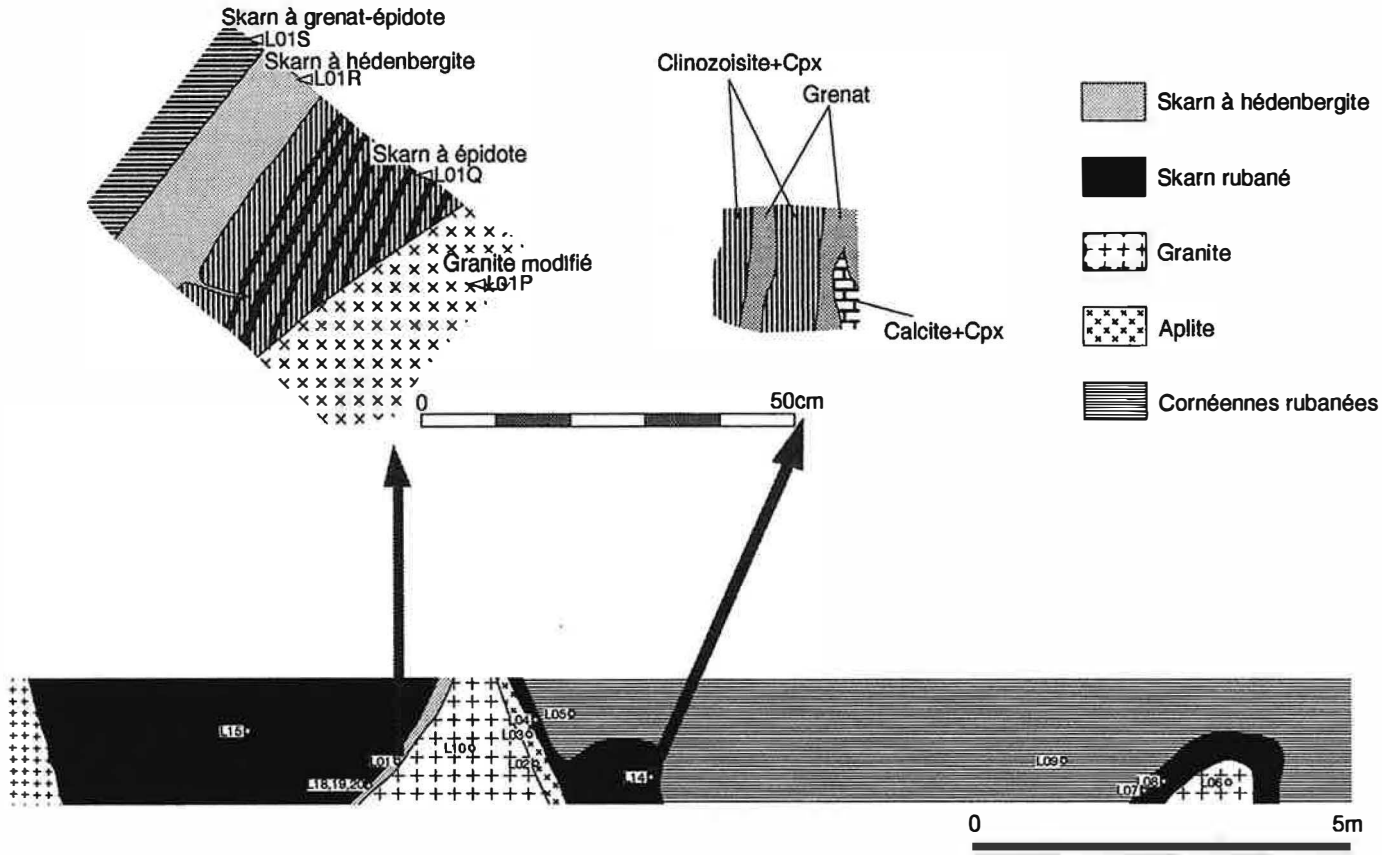


Figure 2.16: Vue d'ensemble de l'affleurement de la Lisse d'Embarre.

## b) Skarns ferrifères [ L01 ]

Ce skarn comprend deux zones, une zone à clinopyroxène et une à épidote. L'épaisseur de la zone à clinopyroxène est de 20 cm au plus, et les skarns à épidote se développent, sur plusieurs centimètres, sur les cornéennes rubanées des deux côtés des skarns à clinopyroxène. Le caractère ferrifère des minéraux de ces skarns se traduit par une couleur plus foncée que celle des skarns rubanés.

Les skarns à clinopyroxène sont composés de clinopyroxène en quantité majeure et de traces d'épidote. Les clinopyroxènes sont souvent remplacés par des amphiboles fibreuses contenant des restes homoaxiaux de clinopyroxène. Les amphiboles sont donc postérieures aux clinopyroxènes. On peut trouver, dispersées dans la matrice de ces skarns ou en petites veines, scheelite, blende, chalcopirite et pyrite.

Les skarns à épidote sont constitués principalement d'épidote et clinopyroxène et contiennent aussi le sphène, la muscovite et la chlorite. L'alternance de minces lits d'épidote seule et associée au clinopyroxène préserve la texture du protolithe de skarn rubané (voir le dessin d'échantillon à la Fig. 2.16). Les clinopyroxènes sont souvent découpés en fragments homoaxiaux.

Dans les granites modifié au contact de ces skarns, les hornblendes ont des couronnes de clinopyroxène dont les bords sont partiellement remplacés par une amphibole fibreuse. Les coeurs de hornblende sont décolorés le long des clivages. La forme carrée remplacée par des amphiboles fibreuses indique qu'il s'agit de clinopyroxène altéré. On trouve dans la matrice feldspathique des agrégats d'épidote jaune idiomorphe ou xénomorphe. Les plagioclases sont albitisés ou sericitisés.

D'après ces observations, les skarns ferrifères sont postérieurs aux skarns rubanés.

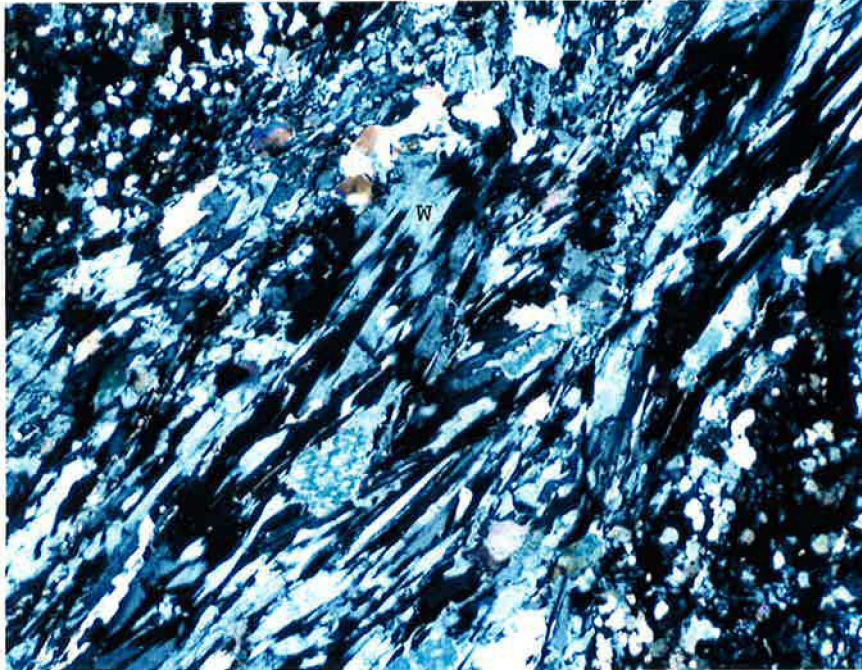


Figure 2.17: Photo de wollastonite (W) en lumière polarisée analysé (lame L05).

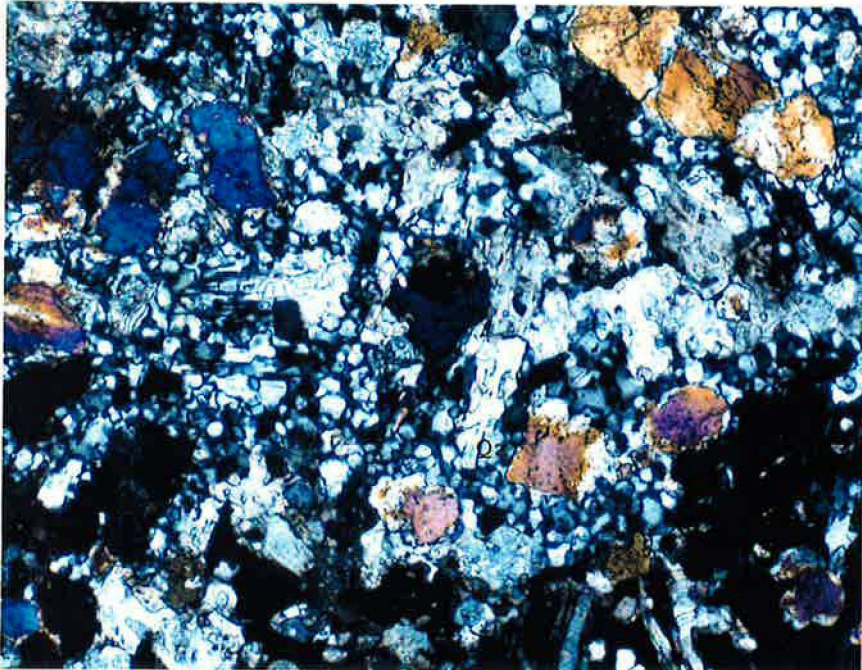


Figure 2.18: Photo de fantôme de wollastonite remplacé par le quartz (Qz) en lumière polarisée analysée (lame L07).



## Chapitre 3

# Caractères pétrographiques et minéralogique des roches de Boutadiol

Les skarns de Boutadiol sont situés dans la partie sud ouest du massif de Quérigut, sur un replat en bordure de la vallée de Boutadiol. Leur localité est indiquée par 'Ancienne mine de fer de Boutadiol' sur la carte 1/25000 d'IGN 'Ax les Thermes'.

### 3.1 Cadre géologique et pétrologique

On trouve des septas de calcaires bien recristallisés et de tufs acides dans la tonalite de Boutadiol (Fig. 3.1). Ces niveaux sédimentaire ne sont pas datés avec certitude et sont réputés être d'âge Dévonien à Gothlandien (Toulhoat, 1982). Les skarns de Boutadiol se développent sur ces roches. Quatre types de skarn ont été distingués;

1. les 'Skarns hydrothermaux', à gisement de magnétite, les plus grands et les plus remarquables du secteur, sont localisés à un contact granite - marbre.
2. les 'Skarns ignés', minces et non ferrifères, sont localisés partout au contact granite - marbre.
3. les 'Skarns métamorphiques' sont situés entre le tuf acide et le calcaire.
4. les 'Grenatites' sont des skarns massifs de grenat dans les calcaires.

Les relations entre ces skarns sont représentées schématiquement sur la figure 3.2. Nous allons d'abord décrire les roches encaissant les skarns, et ensuite les skarns.

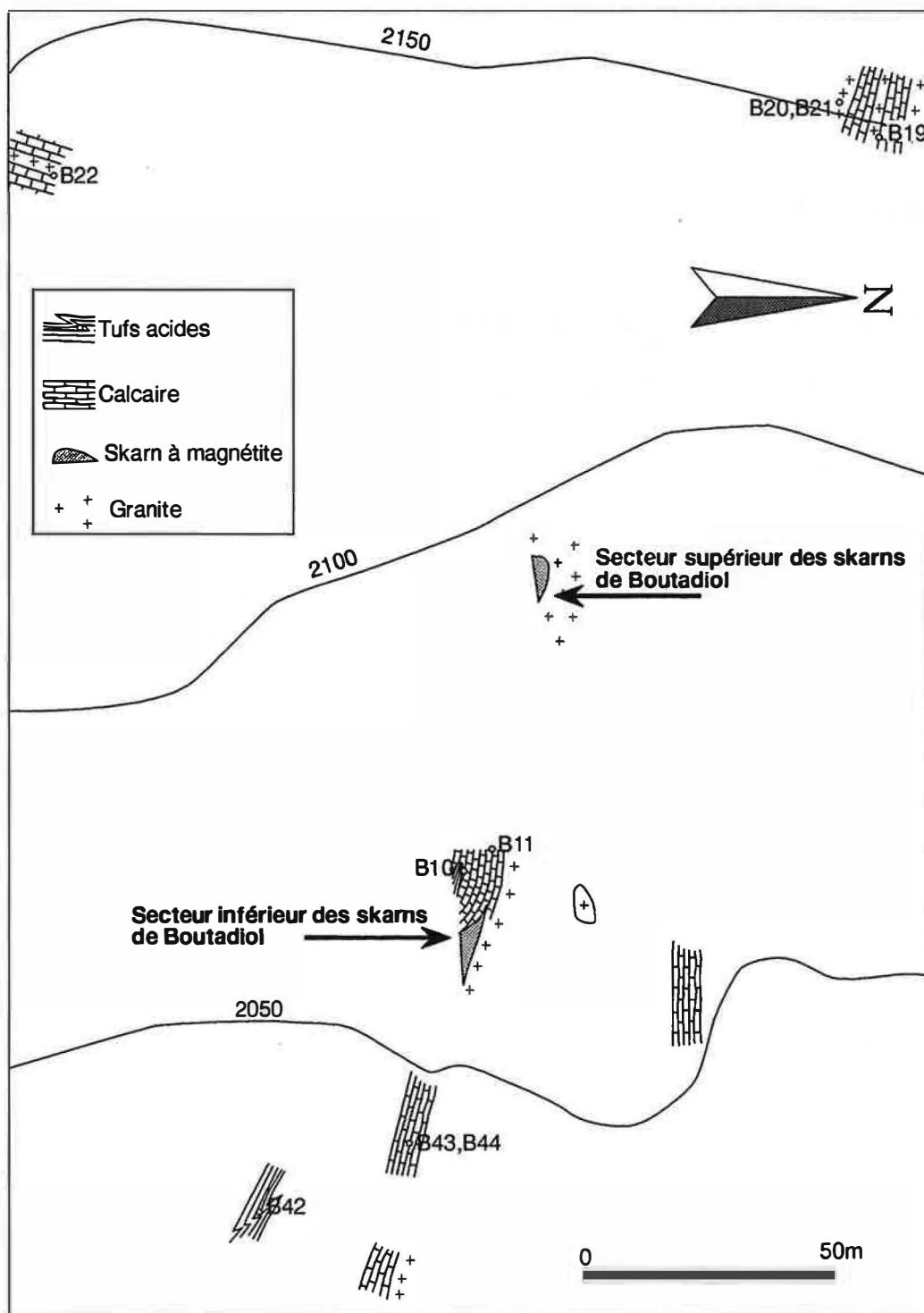


Figure 3.1: Plan général de secteur de Boutadiol et points d'échantillonnage.

## a) Calcaires [ B49, B50, B51, B52, B53 ]

Les calcaires sont blancs, bien cristallisés et presque purs, mais contiennent parfois, en petites quantités, clinopyroxène, grenat et clinozoïsite.

## b) Granites [ B03, B22, B39, B40 ]

Les granites sont constitués de plagioclase, hornblende, biotite, quartz et feldspath potassique, avec comme minéraux accessoires sphène, apatite et tourmaline. Le plagioclase est idiomorphe et zoné entre  $an_{30}$  et  $an_{40}$  (détermination optique). La biotite, de 1 mm de long, est parfois orientée et entoure le plagioclase. La hornblende est souvent verte en périphérie et brune au coeur comme celle des granites modifiés. Le microcline est parfois perthitique. La taille de la tourmaline atteint plusieurs centimètres en bas de la vallée de Boutadiol. Le passage entre le granite et le granite modifié est graduel.

## c) Granites modifiés [ B01, B02, B04, B05, B06, B15, B19, B22, B27, B28, B37, B44 ]

Les granites modifiés de Boutadiol présentent les mêmes caractères que ceux du secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre. Ces roches se développent toujours sur le granite au contact de calcaire.

Elles sont constituées principalement de plagioclase, clinopyroxène, feldspath potassique et quartz, et de sphène et apatite comme accessoire, mais les proportions de feldspath potassique et quartz varient suivant les endroits. Par exemple, le feldspath potassique est le minéral dominant dans le filon [ B06, B28 ]. Dans les roches proches du skarn, le plagioclase fait moins de 4 mm de long, il est taché de petites séricites, et sa composition est environ  $an_{33}$  (dosé par microsonde). Les clinopyroxènes comprennent des fragments de hornblende optiquement homogènes. Les hornblendes, de moins de 3 mm de long, ont une bordure verte et un coeur brun. La biotite est brune, de 1 mm de long au plus. Le quartz n'est pas abondant, mais il remplit parfois, en agglomérats, l'interstice entre les minéraux [ B01, B02 ]. Cependant on trouve souvent, au contact avec le calcaire, une imprégnation de quartz et de myrmékite (Fig. 3.3) qui paraît comme une veine ou un filon [ B19, B22 ]. Dans le cas du filon, le grain devient généralement plus grand et la teneur en feldspath potassique croît. Le quartz est parfois écrasé autour du feldspath potassique [ B05, B28 ].

Dans le secteur supérieur, des filons de ferropargasite recoupant le granite modifié et le granite sont observés. Ces filons peuvent être suivis, au travers du skarn alumineux intérieur, jusqu'au skarn à magnétite.

## d) Tufs acides [ B10, B42 ]

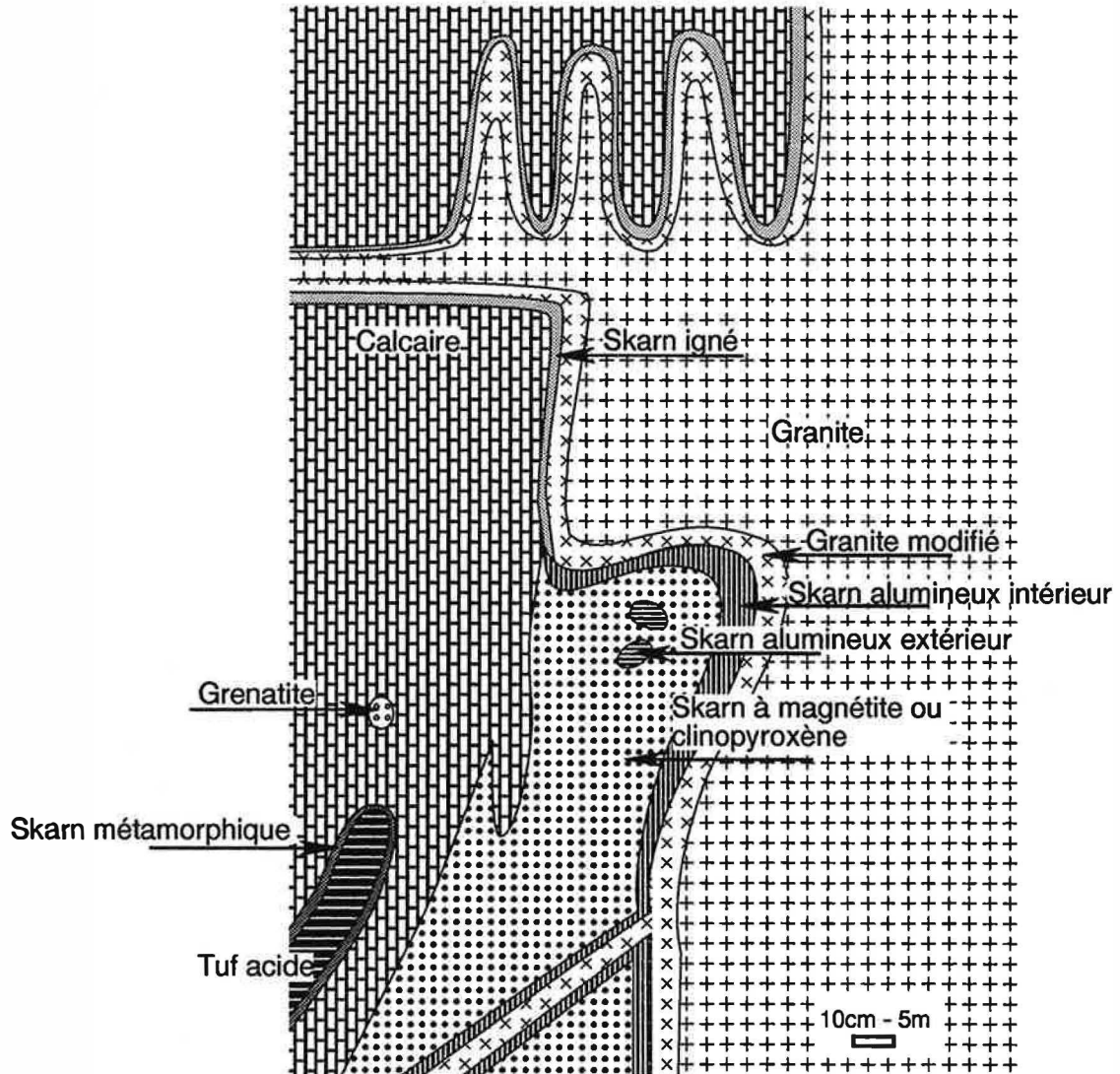


Figure 3.2: Représentation schématique des skarns de Boutadiol.

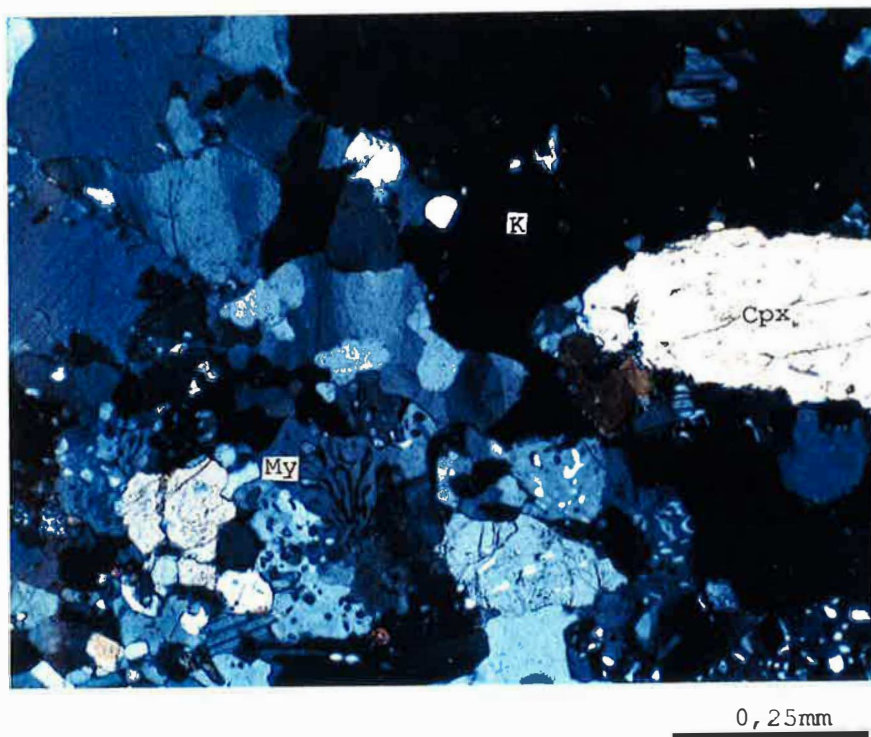


Figure 3.3: Photo de myrmékite (My) dans le granite modifié.  
Cpx : clinopyroxène, K : feldspath potassique (lame B19A).



Ces roches grises sont constituées de biotite, par endroit amphibole en place de biotite, épidote, quartz, feldspath potassique et plagioclase, et de sphène comme accessoire. On peut y trouver de la chlorite comme minéral d'altération. La composition du plagioclase varie de  $an_{10}$  à  $an_{30}$  ( déterminé au microscope ). Tous les minéraux sont à grain fin ( 400 microns environ ). La composition chimique majeur et mineur, surtout sur le diagramme  $Al_2O_3/TiO_2/Zr$  (dans le chapitre ultérieur), nous indique que ces roches sont des tufs acides.

## 3.2 Caractères pétrographiques et minéralogiques des skarns de Boutadiol

Nous allons décrire successivement les différents types de skarns de Boutadiol.

### 3.2.1 Skarns hydrothermaux

Ces skarns sont localisés à un contact granite - marbre, orienté approximativement E-W, mais irrégulier dans le détail. Nous appelons ces skarns 'hydrothermaux' parce que leur grand volume et la grande quantité de fer mise en jeu suggère l'importance des circulations hydrothermales. Ils affleurent sur une surface de 3 sur 30 m en deux parties appelées secteur supérieur et secteur inférieur (Fig. 3.1, 3.4 et 3.5). La relation entre ces deux parties est masquée par les éboulis, mais les skarns des deux secteurs présentent, en général, la même zonation qui, du calcaire vers le granite, est la suivante: skarn à clinopyroxène, skarn à magnétite, skarn alumineux, granite modifié et granite.

Dans le skarn du secteur inférieur, la distribution du skarn à clinopyroxène est limitée. On peut trouver clairement cette zonation, en général, sans zone du skarn à clinopyroxène, et enfin le contact direct avec du calcaire dans la zone de skarn à magnétite.

Par contre, on ne peut pas trouver de calcaire dans le skarn du secteur supérieur, et la structure est un peu plus compliquée. Le skarn alumineux est très peu puissant et on trouve parfois, dans les skarns à clinopyroxène, des parties minéralogiquement identiques au skarn alumineux. Nous appelons ces parties les skarns alumineux extérieurs, tandis que nous appelons skarns alumineux intérieurs les skarns alumineux en contact avec les granites ( cette terminologie directionnelle est de même sens que celle d'exoskarn - endoskarn ). Les skarns alumineux intérieurs sont trouvés dans le secteur inférieur aussi bien que dans le secteur supérieur, mais les skarns alumineux extérieurs ne sont trouvés que dans le secteur supérieur.

Nous allons décrire maintenant chaque zone de ces skarns.

a) Skarns à clinopyroxène [B05, B25, B33, B34, B35, B36, B38]

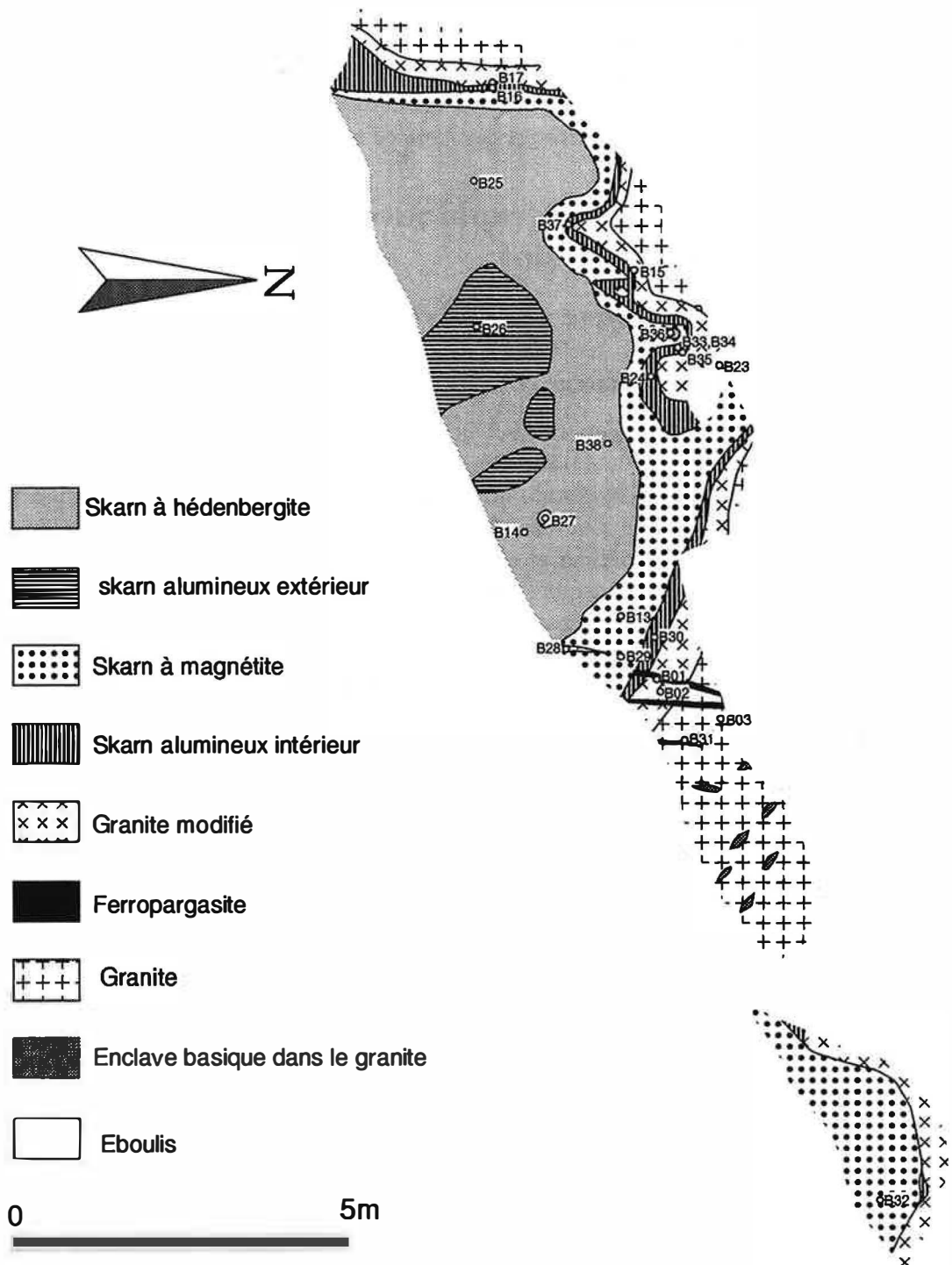


Figure 3.4: Plan du skarn du secteur supérieur de Boutadiol.

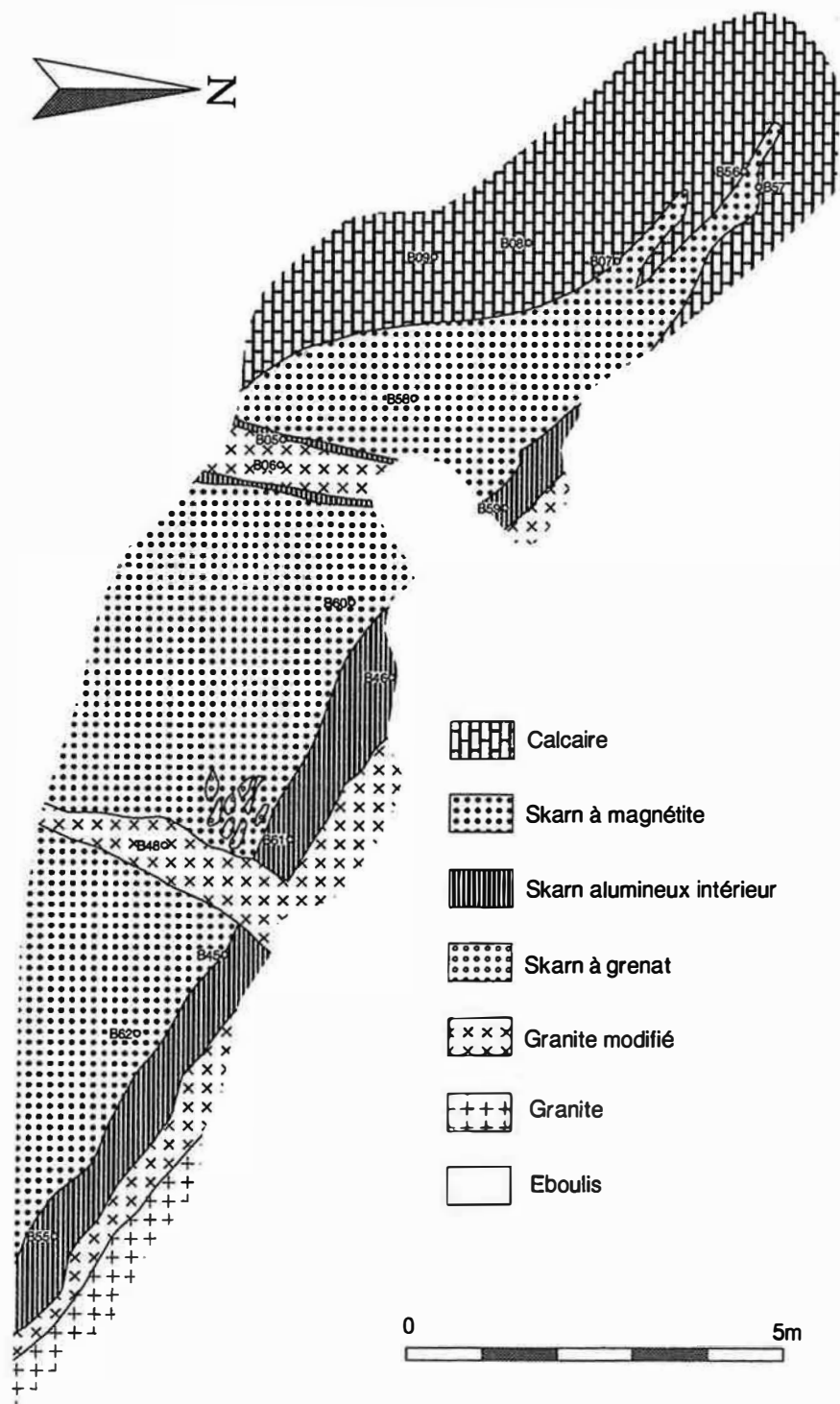


Figure 3.5: Plan du skarn du secteur inférieur de Boutadiol.

Dans le secteur supérieur, ce skarn est constitué principalement de clinopyroxène, de grenat isotrope et de pyrrhotine. L'épidote est rare. Le clinopyroxène est fracturé, et la pyrrhotine et le grenat remplissent les fractures. On trouve parfois des concentrations d'apatite (ANNEXE D, photo B33.1). L'amphibole (ferropargasitique) vert foncé est observée sur une petite partie périphérique du clinopyroxène ou en veine. On peut conclure que le grenat, la pyrrhotine et l'amphibole sont des minéraux postérieurs.

Dans le secteur inférieur, on n'observe ce skarn qu'au bord d'un filon de granite modifié avec une zone mince à clinopyroxène à l'extérieur du skarn alumineux (du côté opposé au granite)[B05]. Cette zone est très mince, quelques millimètres, et l'on passe tout de suite dans le skarn à magnétite en s'éloignant du granite modifié. Cette zonation est complète et cela indique donc que le skarn à clinopyroxène et le skarn alumineux intérieur sont les zonations d'une skarnification.

La composition du clinopyroxène varie dans le domaine  $hed_{74-97}$ ,  $di_{3-26}$ , et  $jo_{3-7}^1$  (dosage par microsonde ainsi que dans la suite) (Fig. 3.6), celles de la plupart des grenats dans le domaine  $gr_{40-45}$ ,  $andr_{50-45}$ ,  $pyalsp_{14}$  (pyralspite à dominante almandin). Quelques compositions de grenats s'allongent de ce domaine vers le point  $gr_{50}pyalsp_{50}$ , avec une exception de composition  $gr_{60}andr_{30}pyalsp_{10}$  (Fig. 3.7).

#### b) Skarns à magnétite [ B07, B12, B13, B29, B32, B45 ]

Ce skarn est constitué principalement de magnétite, de grenat isotrope, d'un petit peu de clinopyroxène et chlorite sporadique. Ce skarn est par endroits recoupé par de petites veines tardives de clinopyroxène et de grenat anisotrope.

Dans le secteur supérieur, ce skarn est distribué entre le skarn à clinopyroxène et le skarn alumineux intérieur et sa puissance est de plusieurs centimètres.

Par contre, dans le secteur inférieur, à cause de la distribution limitée du skarn à clinopyroxène, ce skarn est en contact direct avec le calcaire entre le skarn alumineux intérieur et le calcaire.

Dans le secteur inférieur, on peut observer, dans le skarn à magnétite du côté du skarn alumineux intérieur recoupé par un filon granitique, le skarn à grenat écrasé et aux interstices remplis de magnétite (Fig. 3.8). Ces observations indiquent qu'une partie du skarn alumineux est minéralisé en magnétite et que la minéralisation en magnétite est postérieure à celle en grenat des skarns alumineux intérieurs. La composition des clinopyroxènes est  $hed_{50}di_{50}$  environ, celle des grenats  $gr_{28-36}andr_{72-64}$  environ.

---

<sup>1</sup>jo : johannsenite

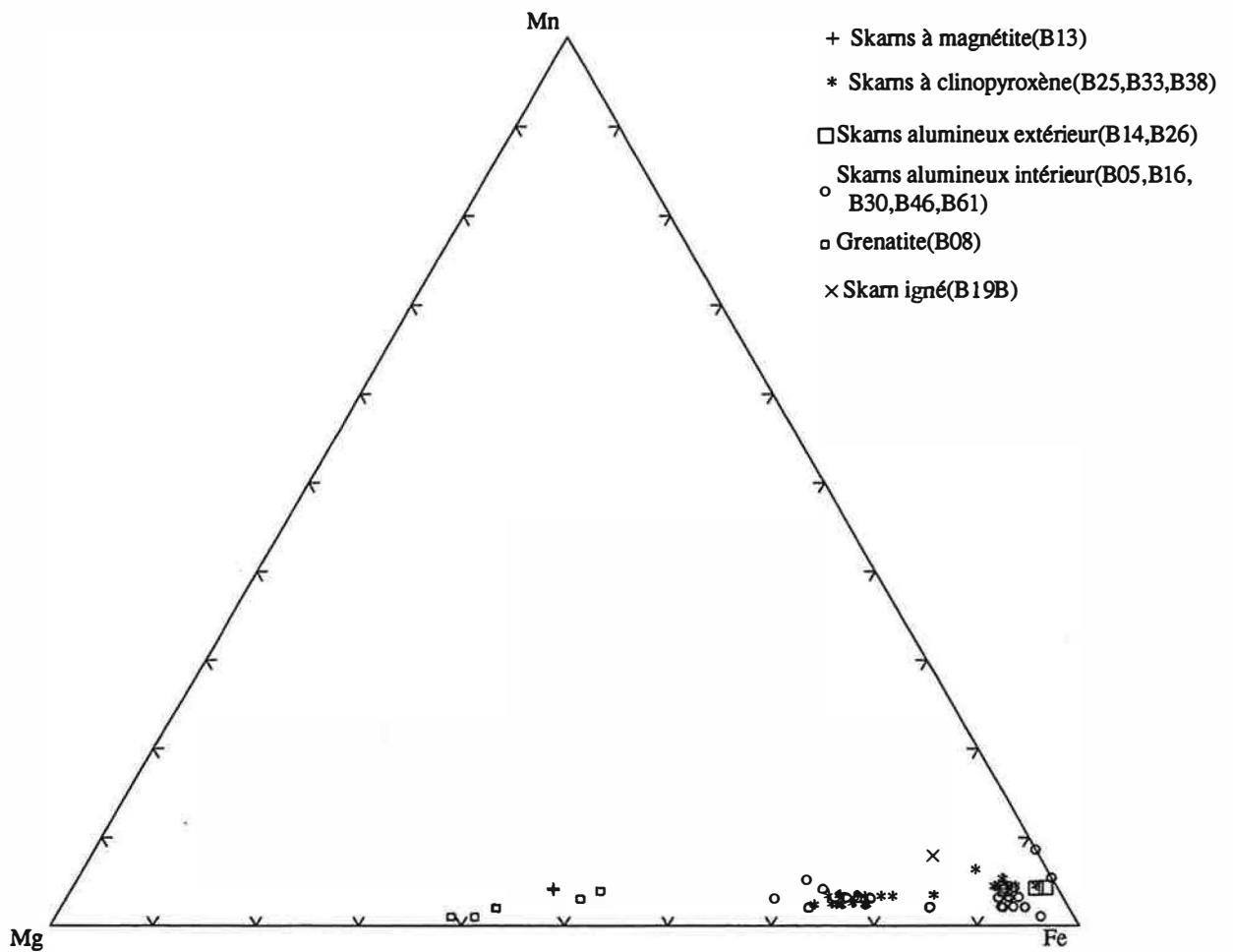


Figure 3.6: Composition des clinopyroxènes dans les skarns de Boutadiol.  
 Les chiffres entre parenthèses sont les numéros des lame polies.

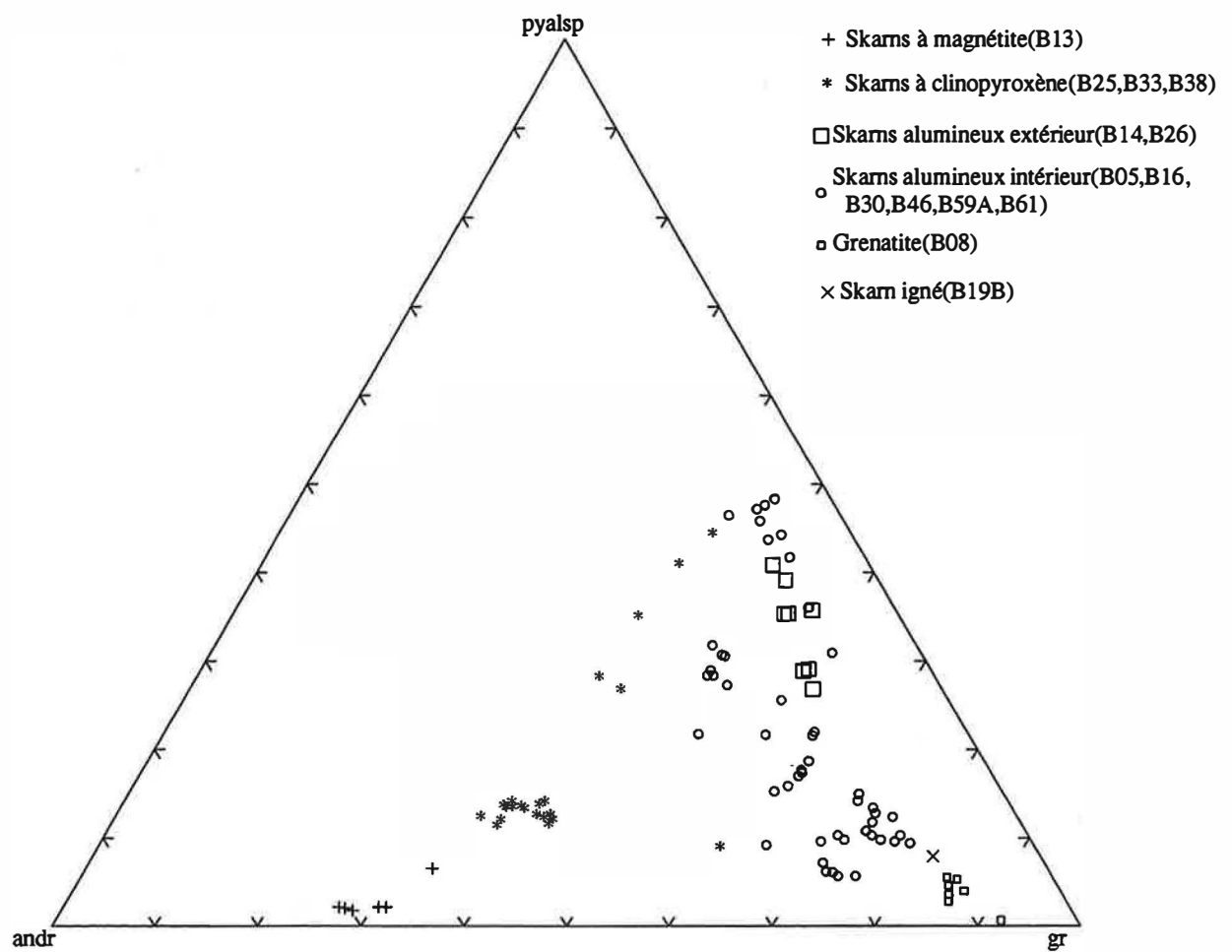


Figure 3.7: Composition des grenats dans les skarns de Boutadiol.  
 pyalsp : pyralspite, andr : andradite, gr : grossulaire. Les chiffres entre parenthèses  
 sont les numéros des lames polies.

### 3.2. CARACTÈRES PÉTROGRAPHIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES SKARNS DE BOUTAI



Figure 3.8: Photo des skarns à grenat (G) écrasé et rempli par la magnétite (Mt).



c) skarns alumineux [ B05, B14, B16, B17, B26, B30, B33, B45, B46 ]

Le skarn de type intérieur est situé entre le granite modifié et le skarn à clinopyroxène. Sa puissance est variable; une dizaine de centimètres dans le secteur supérieur, plusieurs dizaines dans le secteur inférieur, et quelques centimètres pour les skarns le long du petit filon ( sur les Fig. 3.2 et Fig. 3.5, cette zone est exagérée pour illustration ). Ce skarn est constitué principalement de grenat, épidote et clinopyroxène en quantités variables.

En général, comme le skarn à magnétite se développe entre ce skarn et le skarn à clinopyroxène, la limite entre ces deux skarns est rarement observée.

Dans le secteur inférieur, on trouve parfois une zonation complète dans ce skarn, avec les épidotes situées du côté granite modifié et les grenats du côté des skarns à clinopyroxène, mais la limite entre les deux parties n'est pas nette. On peut observer de petits filons de magnétite recoupant, à partir du skarn à magnétite, le skarn alumineux intérieur [ B45 ]. Ces observations indiquent aussi que la minéralisation en magnétite a influé sur une partie du skarn alumineux intérieur et que la minéralisation en magnétite est postérieure à celle en grenat des skarns alumineux intérieurs.

Les grenats sont rose clair, isotropes et idiomorphes au microscope. L'épidote est jaune clair, idiomorphe ou xénomorphe. Une lame mince montre des sections hexagonales correspondant à des fantômes de grenat remplacés par de l'épidote avec de petits restes de grenat ( ANNEXE D, photo B26.2 ), mais ce phénomène est sporadique et il n'y a pas d'autre critère chronologique. De plus, à un endroit, comme la zone d'épidote est observée, dans une zonation complète nous hésitons à affirmer que l'épidote est toujours postérieure au grenat.

Dans le secteur supérieur on trouve localement de la ferropargasite dans le skarn alumineux intérieur [B30].

Les skarns alumineux extérieurs sont enfermés dans les skarns à clinopyroxène, mais leur limite avec ceux-ci n'est pas nette. Ils sont constitués de minéraux identiques à ceux du skarn intérieur. Comme on y observe du grenat rose isotrope et de l'amphibole vert foncé se développant sur de l'épidote et du clinopyroxène en bordure de fracture [ B14 ], le grenat et l'amphibole sont des minéraux postérieurs.

La composition des clinopyroxènes, dans les skarns alumineux intérieurs, varie de  $hed_{70-100}$ , et elle est, pour les skarns alumineux extérieurs, plus proche du pôle d'hédenbergite. Les grenat des skarns alumineux intérieurs décrivent une région en arc allant de  $gr_{75}andr_{15}pyalsp_{10}$  à  $gr_{46}andr_{8}pyalsp_{46}$ , et ceux des skarns alumineux extérieurs se projettent dans un domaine de haute concentration de

constituant pyralspite. Dans les deux skarns alumineux, les évolutions des compositions de grenat sont différentes de celles observées dans les skarns à clinopyroxène et les skarns à magnétite.

L'épidote des skarns alumineux est de composition  $ps_{15-30}$  (Fig. 3.9), celle des skarns alumineux extérieurs est plus riche en pistacite (Fig. 3.10). En général, les minéraux des skarns alumineux extérieurs sont plus ferrifères que ceux des skarns alumineux intérieurs.

L'amphibole des skarns alumineux et des skarns à clinopyroxène est ferropargasitique, et en général plus proche de la pargasite que celle des tonalites, des diorites et des granites modifiés (Fig. 3.11).

### 3.2.2 Synthèse paragénétique des skarns hydrothermaux.

Nous avons décrit que le skarn à clinopyroxène et le skarn alumineux intérieur forment une zonation complète de la skarnification. D'autre part, la minéralisation en magnétite n'apparaît pas avant la minéralisation en grenat du skarn alumineux intérieur. Cela veut dire que les skarns à magnétite se superposent aux skarns à clinopyroxène et aux skarns alumineux intérieurs. Dans le skarn à clinopyroxène, la minéralisation en amphibole et pyrrhotine est postérieure au skarn à clinopyroxène. Dans le skarn alumineux extérieur, la minéralisation en grenat et amphibole vient après la minéralisation en clinopyroxène et épidote. Dans le secteur supérieur, nous avons observé le filon de ferropargasite se prolongeant dans le skarn à magnétite. Ces observations nous permettent de proposer une évolution des paragenèse en deux stades, stade primaire et stade secondaire, définis par rapport à l'époque de la minéralisation en minéral ferrifère ( magnétite ou pyrrhotine ) et en l'amphibole (ferropargasitique) de la manière suivante (tableau 3.1).

### 3.2.3 Synthèse sur les compositions minérales des skarns hydrothermaux.

Nous présentons les compositions du grenat dans la figure 3.12 avec les compositions moyennes des autres minéraux ( clinopyroxène, épidote et ferropargasite ). Les points correspondant à des grenats du même échantillon sont enfermés par un trait pointillé qui est marqué par le numéro d'échantillon suivi par les compositions moyennes des minéraux de cet échantillon.

Nous allons, d'abord, séparer les grenats en deux types: ceux associés à de l'épidote et ceux sans épidote. On trouve les premiers dans les skarns alumineux ( intérieur et extérieur ) et les second dans les skarns à clinopyroxène et les skarns à magnétite. Ces grenats avec épidote ont tendance à être assez riches en grossulaire, et ils sont tous plus riches en grossulaire que les grenats sans épidote. Nous allons, ensuite, séparer

3.2. CARACTÈRES PÉTROGRAPHIQUES DES SKARNS DE BOUTADIOL 71

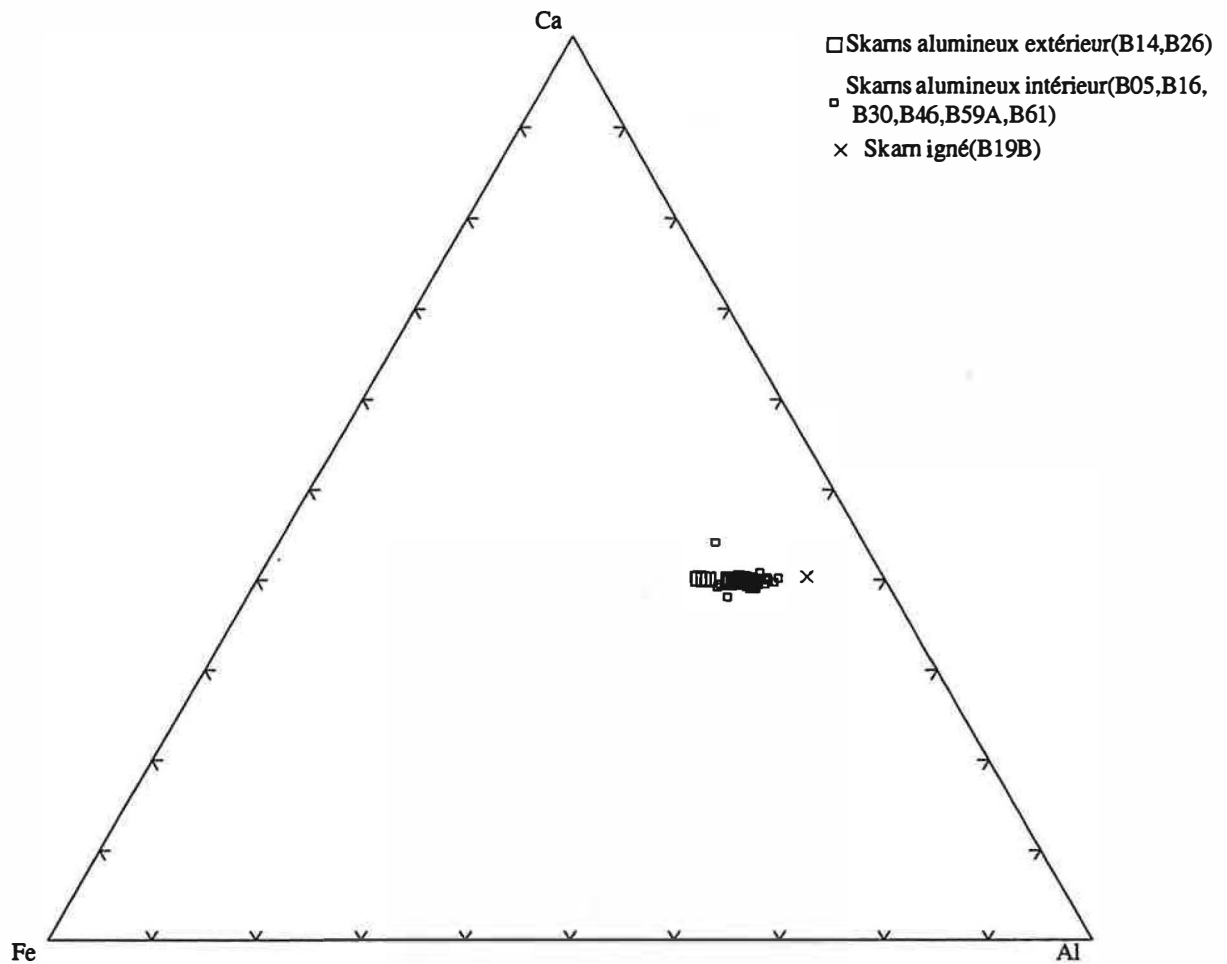


Figure 3.9: Composition des épidotes des skarns de Boutadiol.  
Les chiffres entre parenthèses sont les numéros des lames polies. Un point remarquable pour sa chimie, élevé en Ca, correspond à une erreur analytique.

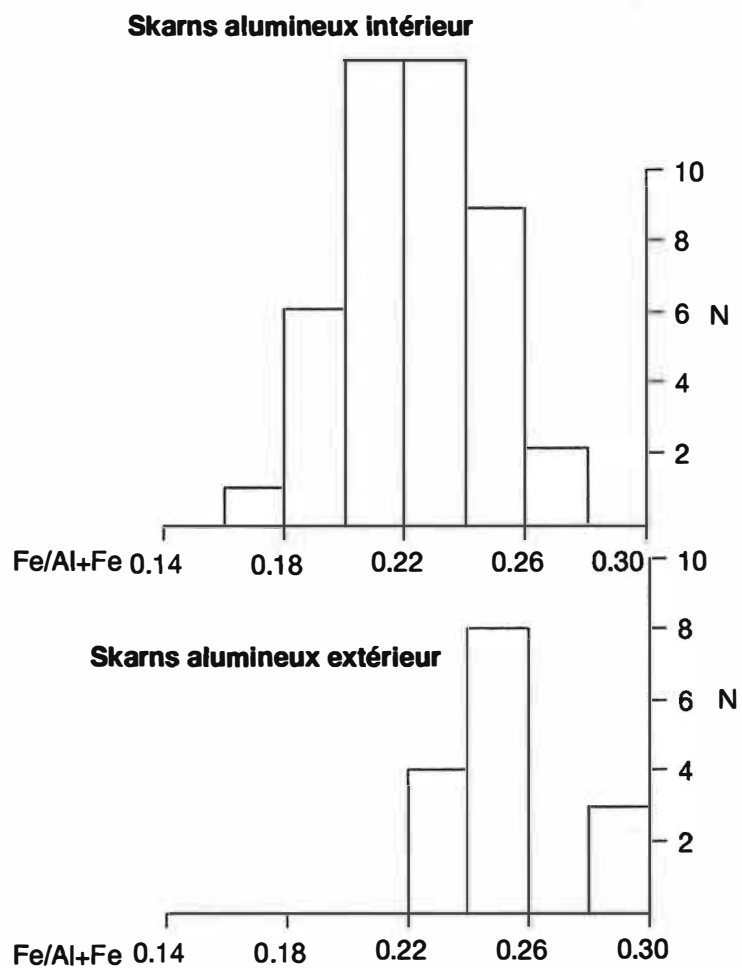


Figure 3.10: Histogramme de Fe/Fe+Al dans l'épidote des skarns alumineux de Boutadiol.

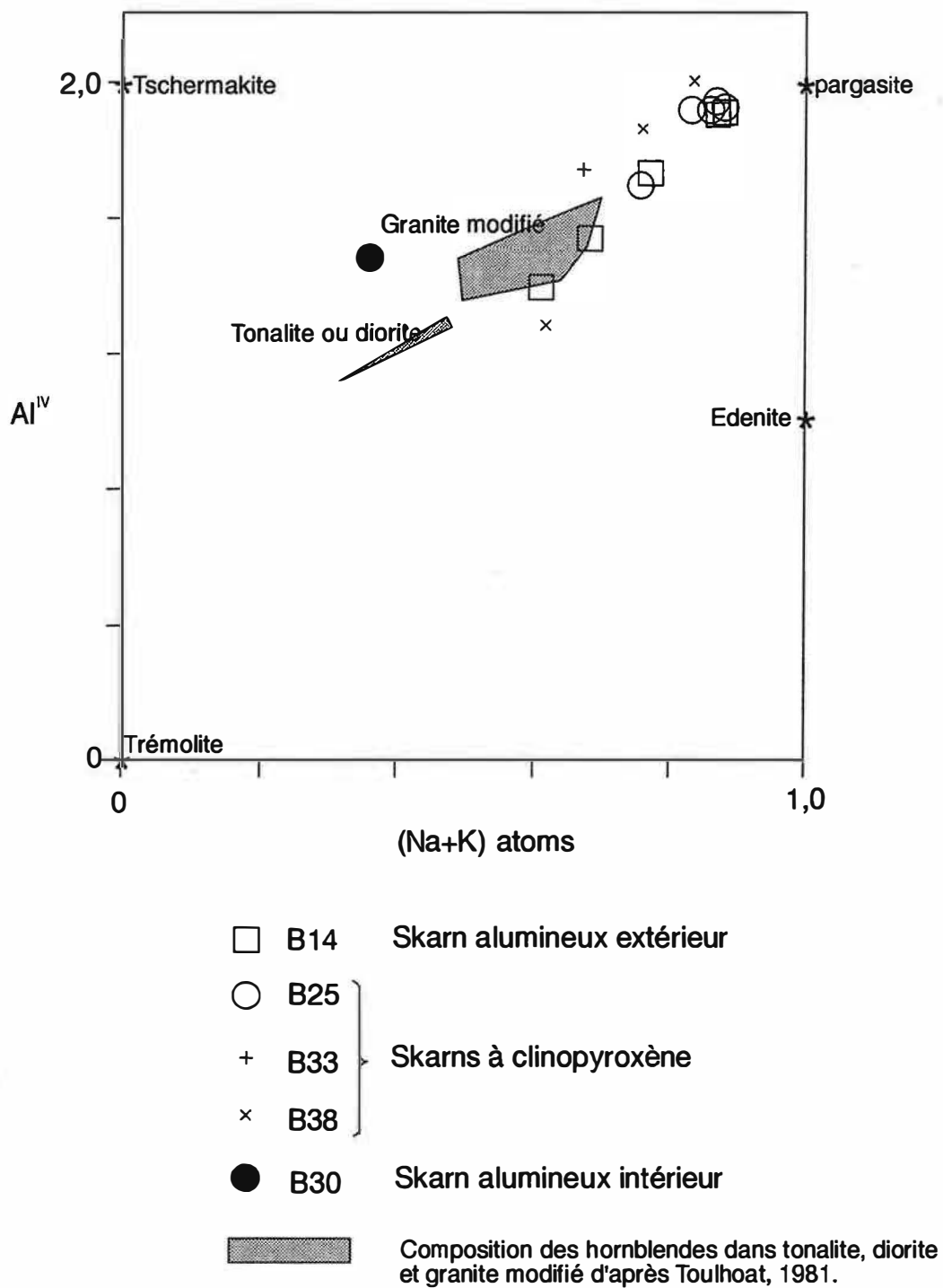


Figure 3.11: Composition des amphiboles des skarns de Boutadiol.

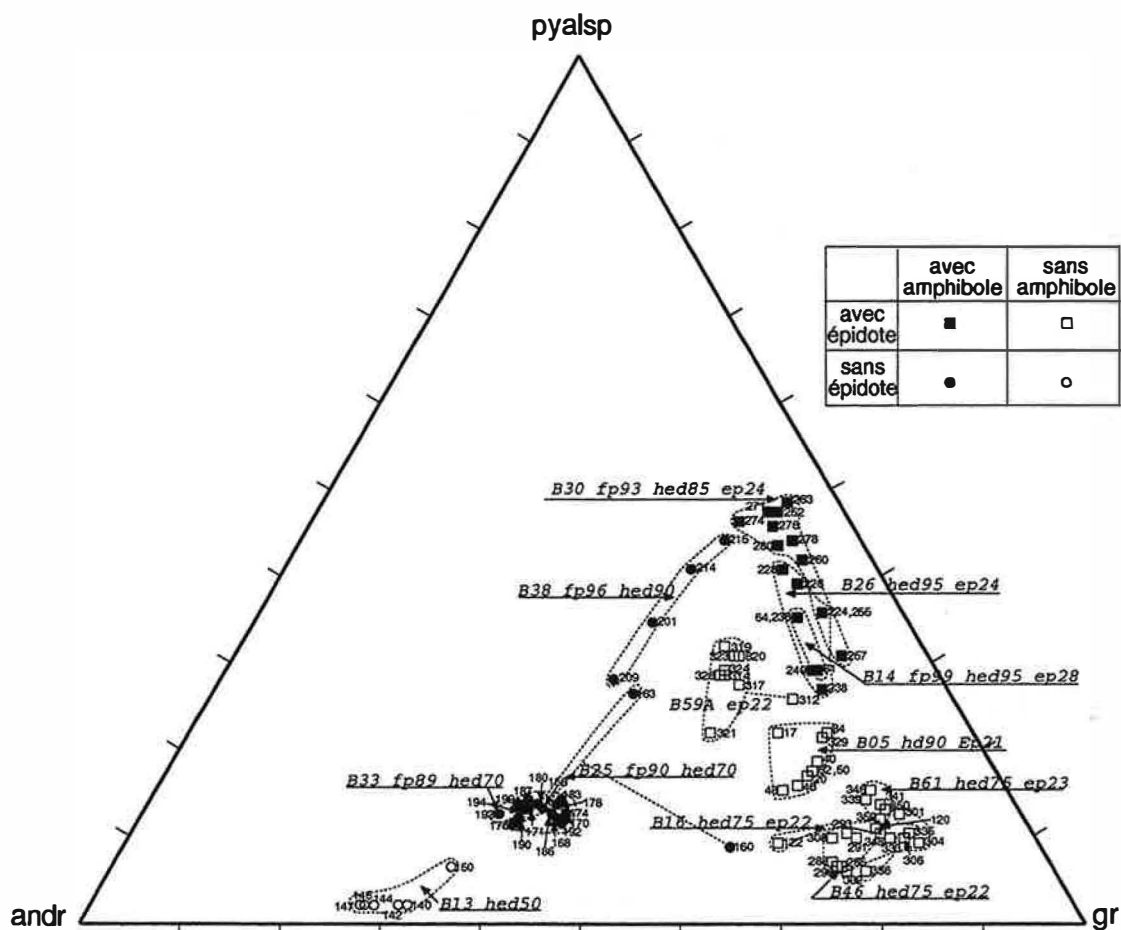


Figure 3.12: Assemblage minéral des grenats de skarns hydrothermaux et leurs composition.

Tous les grenats coexistent avec clinopyroxène sans quartz. La composition des minéraux (mole% du pôle indiqué) est celle de la moyenne dans l'échantillon. pyalsp : pyralspite, fp : ferropargasite.

Tableau 3.1: Deux stades de minéralisation du secteur de Boutadiol  
 cpx:clinopyroxène, ép:épidote, gr:grenat, fp:ferropargasite, mt:magnétite,  
 po:pyrrhotine.

|                           | stade primaire | stade secondaire  |
|---------------------------|----------------|---|
| <i>secteur supérieur</i>  |                |   |
| skarn alumineux intérieur | cpx + ép + gr  | fp + gr + cpx ± ép  |
| skarn à pyroxène          | cpx            | mt + gr + cpx<br>(grande partie du<br>skarn à magnétite)<br>ou cpx+gr+fp±po |
| skarn alumineux extérieur | cpx + ép       | fp + gr + cpx ± ép  |
| <i>secteur inférieur</i>  |                |   |
| skarn alumineux intérieur | cpx + ép + gr  | mt + gr + cpx (une<br>partie du skarn à<br>magnétite)                       |
| skarn à pyroxène          | cpx            | mt + gr + cpx<br>(grande partie du<br>skarn à magnétite)                    |

les grenats en deux types: ceux associés à de l'amphibole et ceux sans amphibole. On trouve les premiers dans les skarns à clinopyroxène, dans les skarns alumineux extérieurs, ainsi que dans quelques skarns alumineux intérieurs. Ces grenats avec amphibole ont tendance à être assez riches en almandin, et ils sont tous, à une exception près, plus riches en pyrralpite que les grenats sans amphibole.

La teneur en fer du clinopyroxène augmente de  $hed_{50}$  à  $hed_{95}$ , au fur et à mesure que les grenats deviennent plus riches en almandin. L'amphibole montre la même tendance. L'épidote associée à l'amphibole a tendance à être plus riche en fer que celle sans amphibole ( nous avons déjà mentionné ce caractère de l'épidote du skarn alumineux extérieur, la variation des teneurs en fer dans chaque groupe est, dans le détail, irrégulière).

Ces relations systématiques entre les compositions des minéraux indiquent, en général, une coexistence de ces minéraux comme suit: dans le skarn alumineux intérieur (B05, B59A, B61, B46, B16 type sans amphibole, ie. stade primaire) gr + ép + cpx, dans le skarn alumineux intérieur (B30 type avec amphibole, ie. stade secondaire) gr + cpx + amp ± ép, dans le skarn alumineux extérieur (B14, B26 type avec amphibole, ie. stade secondaire) gr + cpx + amp ± ép, dans le skarn à clinopyroxène (B33,

B25, B38 type avec amphibole, ie. stade secondaire) gr + cpx + amp. Pour marquer l'irrégularité des quantités d'épidote dans chaque groupe, nous avons rajouté l'épidote comme  $\pm$ ép en quatrième phase. Nous allons reprendre l'épidote et le grenat du point de vue thermodynamique dans un chapitre ultérieur.

### 3.2.4 Skarns ignés

Le 'Skarn igné' [ B19, B22 ] est stérile (sans magnétite) et peu puissant (quelques centimètres), et on l'observe partout au contact du granite avec le calcaire. Comme cela indique qu'il s'agit d'un phénomène de contact et de réaction du granite avec le calcaire, on le nomme 'skarn igné'. Ce skarn présente généralement la zonation suivante:

calcaire | grenat + cpx | clinozoïsite + cpx | granite modifié | granite

L'épaisseur de chaque zone est 1 à 2 centimètres environ. La zone à grenat+cpx comprend parfois des fantôme de wollastonite remplacée par grenat+calcite ou quartz+calcite [ B22 ]. Le clinopyroxène est une hédénbergite et le grenat un grossulaire. On souvent trouve le scapolite dans le calcaire en contact avec la zone à grenat + clinopyroxène.

### 3.2.5 Skarns métamorphiques

Le 'skarn métamorphique' [ B10 ], qui est localisé autour des enclaves de tufs acides dans les calcaires, est constitué d'épidote, plagioclase, feldspath potassique, quartz et d'un peu de clinopyroxène. L'épidote est orientée parallèlement avec la frontière entre le skarn et le calcaire.

### 3.2.6 Grenatites

Les calcaires contiennent des nodules de grenatite [ B08, B09, B11 ], qui sont constitués de grenat, clinopyroxène, quartz et de clinozoïsite présentant une légère orientation. Le quartz apparaît soit en grain de 2 mm, allongés et orientés, soit en très fins agrégats, le clinopyroxène est fin (de 40 - 400 micron de long), le grenat est isotrope ou anisotrope. On trouve localement des fantômes de wollastonite remplacée par du grenat. Le clinopyroxène a une composition de  $hed_{50}di_{50}$  à  $hed_{40}di_{60}$  et le grenat est du grossulaire.

## Chapitre 4

# Etude géochimique des skarns de Soucarat, de la Lisse d'Embarre et de Boutadiol

### 4.1 Introduction

113 échantillons de Soucarat, de la Lisse d'Embarre et de Boutadiol ont été analysés par spectrométries de fluorescence X et d'émission à source plasma (ICP). Les résultats sont présentés dans l'ANNEXE C.

Toutes les préparations et les analyses ont été effectuées au département Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. Les échantillons ont d'abord été concassés puis broyés en bol d'agate. Les analyses par fluorescence X ont été faites par J. J. Gruffat sur un spectromètre Philips PW1404, sur des préparations (mesure de la perte au feu, confection de perles pour les majeurs, de pastilles pressées pour les traces) effectuées par C. David et Y. Baud.

Pour l'analyse par ICP, la préparation par attaque acide a été effectuée par l'auteur, et l'analyse spectrométrique a été effectuée par J. Moutte sur un appareil Jobin Yvon JY70.

Nous présenterons d'abord une analyse statistique mettant en évidence les caractères géochimiques généraux des échantillons, et examinerons ensuite plus en détail les caractères des skarns et de leurs protolithes.

## 4.2 Etudes statistiques

### 4.2.1 Dendrogramme

Nous avons fait une analyse de grappes sur les analyses de 28 éléments ( SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, K<sub>2</sub>O, Sn, Zn, Ga, Rb, Sr, Zr, W, Pb, U obtenus par fluorescence X, MnO, Na<sub>2</sub>O, Li, Sc, V, Cr, Ni, Cu, Ba, Be, Th, Nb obtenus par ICP ) de 100 échantillons. Le résultat de cette analyse est présenté par la figure 4.1 sous la forme d'un dendrogramme qui est construit par la méthode présentée dans la note suivante<sup>1</sup>.

Note : Les coefficients de corrélation  $\rho_{xy}$  sont définis par  $\rho_{xy} = \sigma_{xy} / \sigma_x \sigma_y$  où  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_x$  et  $\sigma_y$  désignent respectivement la covariance entre  $x$  et  $y$ , et les écarts-types sur  $x$  et sur  $y$ . La distance entre les objets  $x$  et  $y$  est mesurée par  $1 - \rho_{xy}$ , et celle entre deux grappes est, sur ce système métrique, égale à une distance entre deux objets plus proches appartenant aux grappes respectives. Cette méthode de liaison entre les objets ou les grappes construit uniquement un dendrogramme.

Quand on veut tenir compte des corrélations entre échantillons, on prend en compte les  $\sigma$  sur tous les constituants, mais les valeurs données pour les différents constituants par les analyses chimiques ne sont pas toujours comparables, car certains sont donnés en % et d'autres en ppm. Il faut dans ce cas normaliser les valeurs avant de calculer  $\sigma$  et  $\rho$ .

On peut distinguer sur le dendrogramme deux grandes branches ( S07-L05Q et B60-BB4 ) et 10 restes. La première branche est celle des échantillons de S07 à L05Q qui sont les roches sédimentaires et leurs produits d'altération (skarnification comprise): calcaires, pélites, calc-pélites, skarns rubanés à grenat, skarns rubanés à clinozoisite. La deuxième est celle des échantillons B60 à BB4 qui sont des roches granitiques et les skarns de Boutadiol: granites, granites modifiés, skarns à magnétite, skarns alumineux intérieurs, skarns alumineux extérieurs, grenatites, skarns métamorphiques et skarns à pyroxène. En négligeant quelques exceptions, on trouve quatre grappes dans la première branche: 1) pélites et calc-pélites ( S07 - S02Q ), 2) skarns rubanés à clinozoisite ( S21S - O1 ), 3) calcaires ( 78-164-5 - B51 ), 4) skarns rubanés à grenat ( S06U - 78-164-7 ). On trouve ensuite quatre grappes dans la deuxième branche: 1) skarns à magnétite (B60 - B32), 2) skarns alumineux et grenatites (B38 - B14), 3) granites modifié et granites (B15 - L02 ), nous ne pouvons pas diviser ce groupe dans le groupe des granites modifiés et celui des granites. Le tuf acide (B10P) appartient au groupe de granites - granites modifiés. C'est une preuve d'estimation du protolithe de cette roche. Les skarns rubanés à clinozoisite sont plus proches des pélites que des calcaires. Par contre, les skarns rubanés à grenat sont plus proches des calcaires que des pélites. Ces faits corroborent notre hypothèse que dans les skarns rubanés le protolithe des skarns

<sup>1</sup>Nous avons utilisé le logiciel SYSTAT5.0™ sur un Macintosh™ pour l'analyse et la présentation des résultats

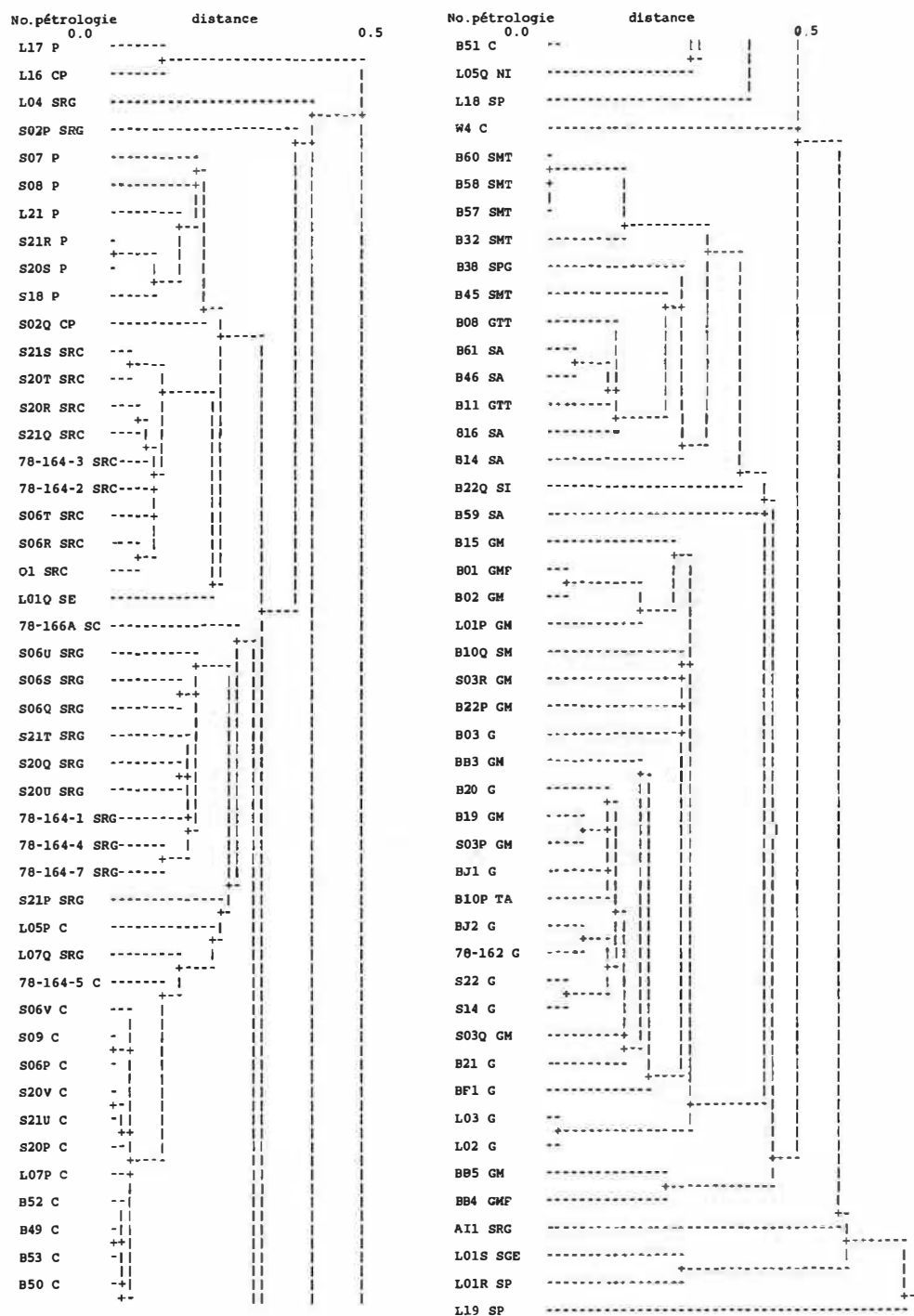


Figure 4.1: Représentation sous forme de dendrogramme des analyses chimiques des échantillons des roches étudiés.

La distance adapté est donnée par  $d(x, y) = 1 - \rho(x, y)$ . La définit les plus proches voisins. Abréviations : C : calcaire, CP : calc-pélite, G : granite, GM : granite modifié, GMF : granite modifié avec ferropargasite, GTT : grenatite, P : pélite, SA : skarn alumineux, SC : skarn à clinopyroxène, SE : skarn à épidote, SGE : skarn à grenat et épidote, SI : skarn igné, SM : skarn métamorphique, SMT : skarn à magnétite, SP : skarn à pyroxène, SPG : skarn à clinopyroxène et grenat, SRC : skarn rubané à clinozoïsite, SRG : skarn rubané à grenat, TA : tuf acide.

à clinzoïsite est pélitique et celui des skarns à grenat calcaire. Les skarns alumineux sont proches des skarns à magnétite, et les skarns alumineux et les skarns à magnétite sont plus proches des granite modifiés que des calcaires.

#### 4.2.2 Matrice des coefficients de corrélation.

Les matrices des coefficients de corrélation sont présentées sur les figures 4.2 et 4.3. Les coefficients de corrélation mesurent le degré de corrélation linéaire. Un coefficient de 1 implique une forte corrélation positive linéaire et un de -1 une forte corrélation négative linéaire (mais un coefficient nul n'implique pas une absence de relation entre les variables: une relation non linéaire donne souvent un coefficient de corrélation nul ou la distribution normale en deux dimensions de deux variables assure un coefficient nul indiquant une absence de corrélation). Cette propriété de ce coefficient est utilisée pour mettre en évidence le comportement des constituants dans des roches affectées par la dilution ou la concentration qu'entraîne le lessivage ou l'apport d'autres constituants. En effet, lessivage ou apport de constituants mobiles donnent des relations linéaires entre les concentrations des constituants inertes. On peut donc s'attendre à voir sur les coefficients de corrélation des relations linéaires positives entre ces constituants.

Nous n'avons calculé ces matrices que pour des groupes comportant un nombre d'échantillons suffisant sur 20 éléments. Nous avons regroupé les granites de Soucarat et ceux de Boutadiol avec les granites modifiés.

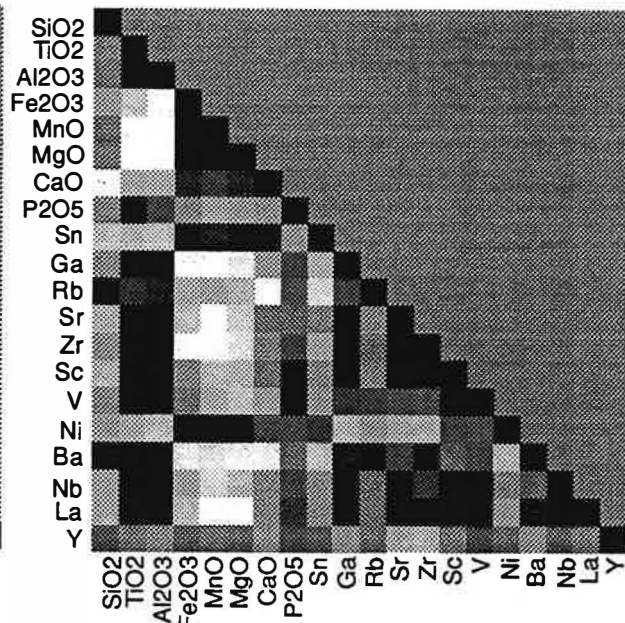
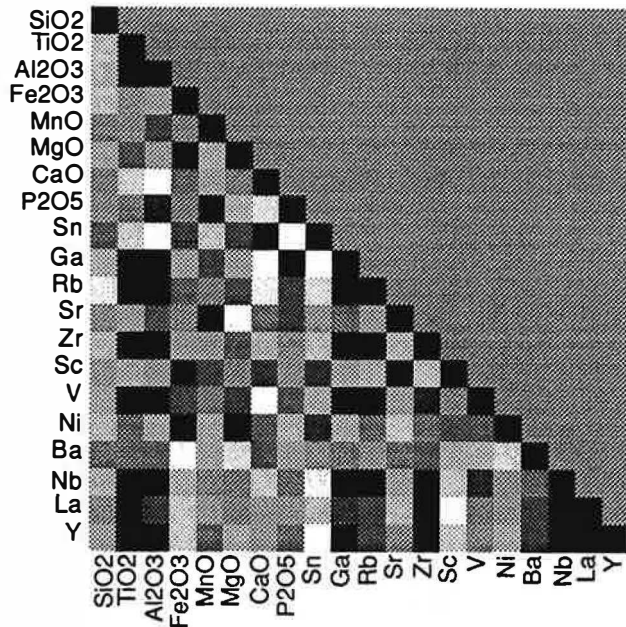
Nous trouvons que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ga, Zr et Nb ont souvent entre eux de fortes corrélations positives, en particulier dans les skarns rubanés à clinzoïsite et dans leurs protolithes pélitiques et les calcaires. Par contre, la corrélation dans le groupe des skarns rubanés à grenat n'est pas si forte. Les corrélations légères s'expliquent par le fait qu'en général, dans les skarns rubanés à grenat, et en comparaison avec d'autres skarns, beaucoup de constituants sont mobiles.

Dans le groupe des calcaires de Boutadiol et des skarns alumineux,  $\text{TiO}_2$ , Y, Zr et Nb sont fortement corrélés.

D'autre part, les corrélations qui traduisent des processus de différenciation par cristallisation sont remarquables sur les granites, mais les granites modifiés perdent ces tendances.

pélite (n=8)

skarn rubané à clinozoïsite (n=10)



skarn rubané à grenat (n=14)

calcaire (n=9)

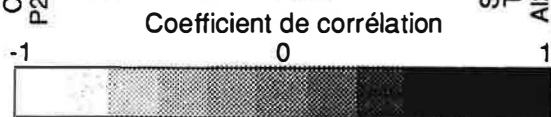
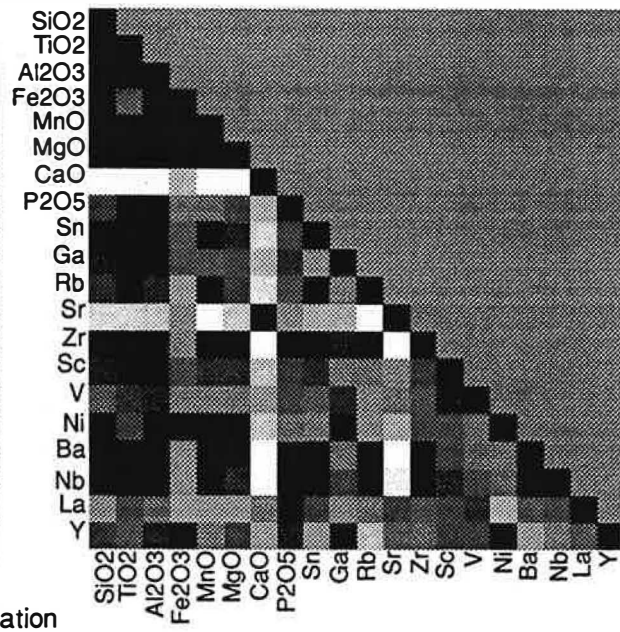
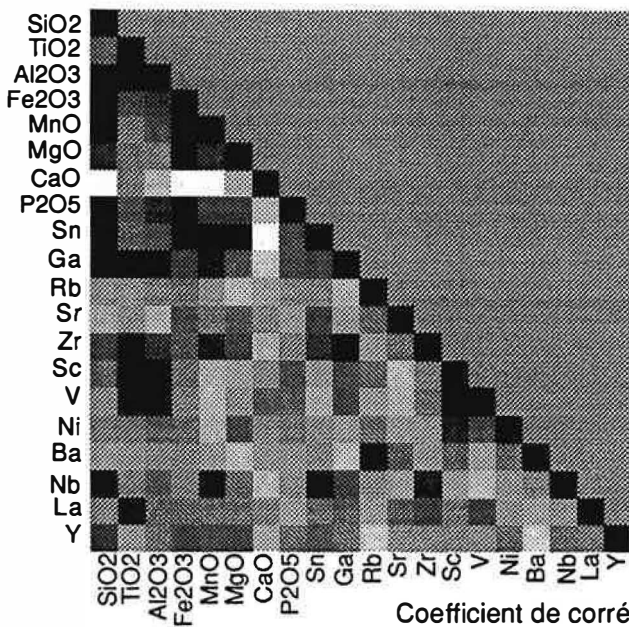


Figure 4.2: Matrice de corrélation sur les pélites, les skarns rubanés à clinozoïsite, les skarns rubanés à grenat et les calcaires.

Tous les échantillons sont des secteurs Soucarat et Lisse d'Embarre.

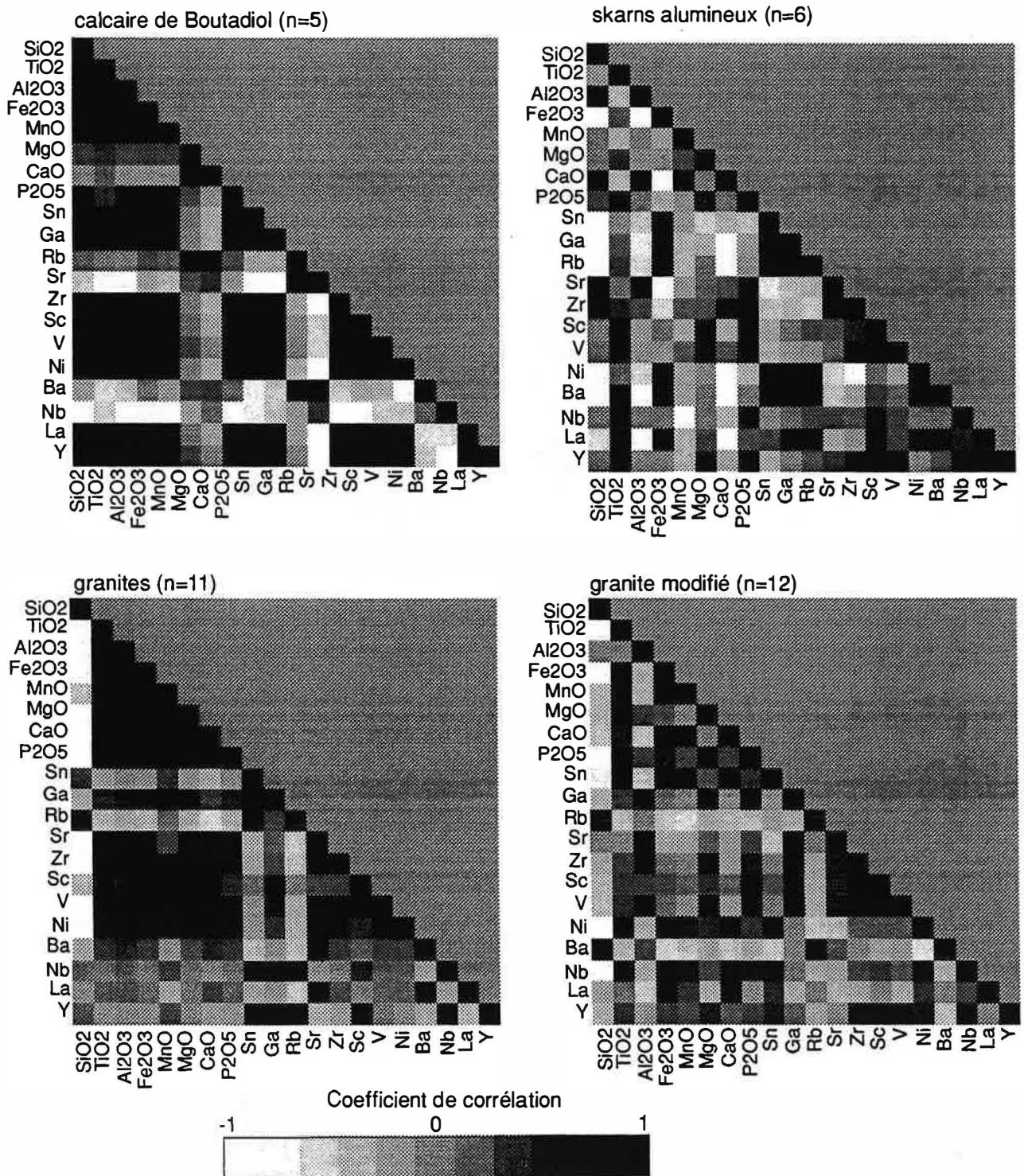


Figure 4.3: Matrice de corrélation sur les calcaires de Boutadiol, les skarns alumineux de Boutadiol, les granites ( Soucarat, Lisse d'Embarre et Boutadiol) et les granites modifiés (Soucarat, Lisse d'Embarre et Boutadiol).

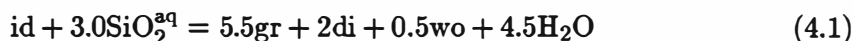
### 4.3 Caractères géochimiques des skarns et des protolithes du secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre

#### 4.3.1 Caractérisation géochimique par le diagramme ACF

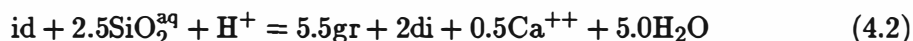
Le diagramme  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{FeO}+\text{MnO}+\text{MgO}$  de la figure 4.4 a été construit en utilisant les proportions molaires calculées à partir d'analyse d'échantillons de Soucarat et de la Lisse d'Embarre. Nous n'avons pas repris l'usage de la pétrologie métamorphique de décomposer de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  la fraction liée aux alcalins  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , parce que nous voulons mettre en évidence le lessivage éventuel de  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  au cours de la métasomatose. D'autre part,  $\text{CaO}$  n'est pas corrigé de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  car ceux-ci sont en très petites quantités.

Nous remarquons sur la figure 4.4 que les points représentant le skarn rubané à grenat ne sont ni sur le point du grenat ni sur le joint grenat - diopside, mais qu'ils sont distribués autour du point représentant l'idocrase. Ce diagramme confirme donc notre conclusion du chapitre précédent suivant laquelle l'idocrase est un minéral primaire: la skarnification a d'abord produit une zone monominérale composée d'idocrase qui s'est décomposée ensuite en grenat, clinopyroxène et calcite ou wollastonite.

Nous présentons les compositions des skarns rubanés à grenat et des minéraux sondés, les grenats et un'idocrase, sur le diagramme  $\text{Al}/\text{Fe}+\text{Mg}/0, 5\text{Si}$  (Fig. 4.5). Sur ce diagramme, l'assemblage secondaire avec grenat et la composition des skarns rubanés à grenat sont plus riches en  $\text{SiO}_2$  qu'un assemblage primaire avec l'idocrase. Nous pouvons donc supposer un'apport de  $\text{SiO}_2$  pendant la transformation d'un assemblage primaire en assemblage secondaire suivant les réactions suivantes;



ou



où l'idocrase a pour formule  $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2\text{Al}_{11}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$ .

La transformation isochimique de l'idocrase des skarns rubanés en grenat sur le diagramme  $\text{Al}/\text{Fe} + \text{Mg} + \text{Mn}/\text{Ca}$ , suggère que  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{FeO} + \text{MgO} + \text{MnO}$  sont inertes, indique que la réaction (4.1) est probable. On voit, d'après cette réaction, que le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  a un effet important sur la stabilité de l'idocrase, et on sait d'autre part que les calcaires représentent un milieu sous-saturé en  $\text{SiO}_2$ . On peut supposer que, au début de la mise en place du granite, les alternances de calcaires et pélites ont reçu du granite, par conduction, de la chaleur, et que l'augmentation de température a alors favorisé la diffusion interne de  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$  entre les deux

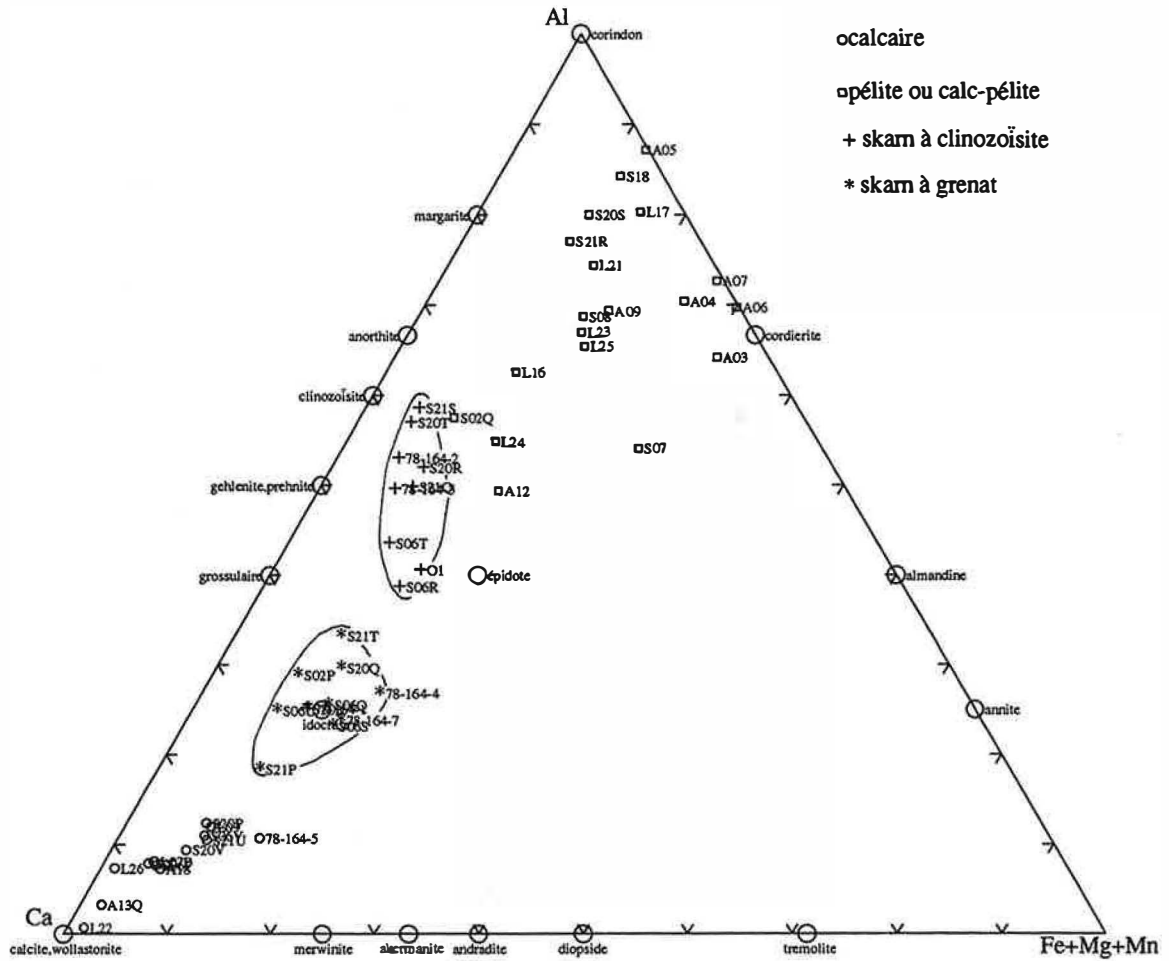


Figure 4.4: Compositions des skarns rubanés et de leurs protolithes du secteur de Soucarat et de la Lisse d'Embarre dans le diagramme Al/Fe+Mg+Mn/Ca.

### 4.3. CARACTÈRES GÉOCHIMIQUES; SOUCARAT ET LA LISSE D'EMBARRE85

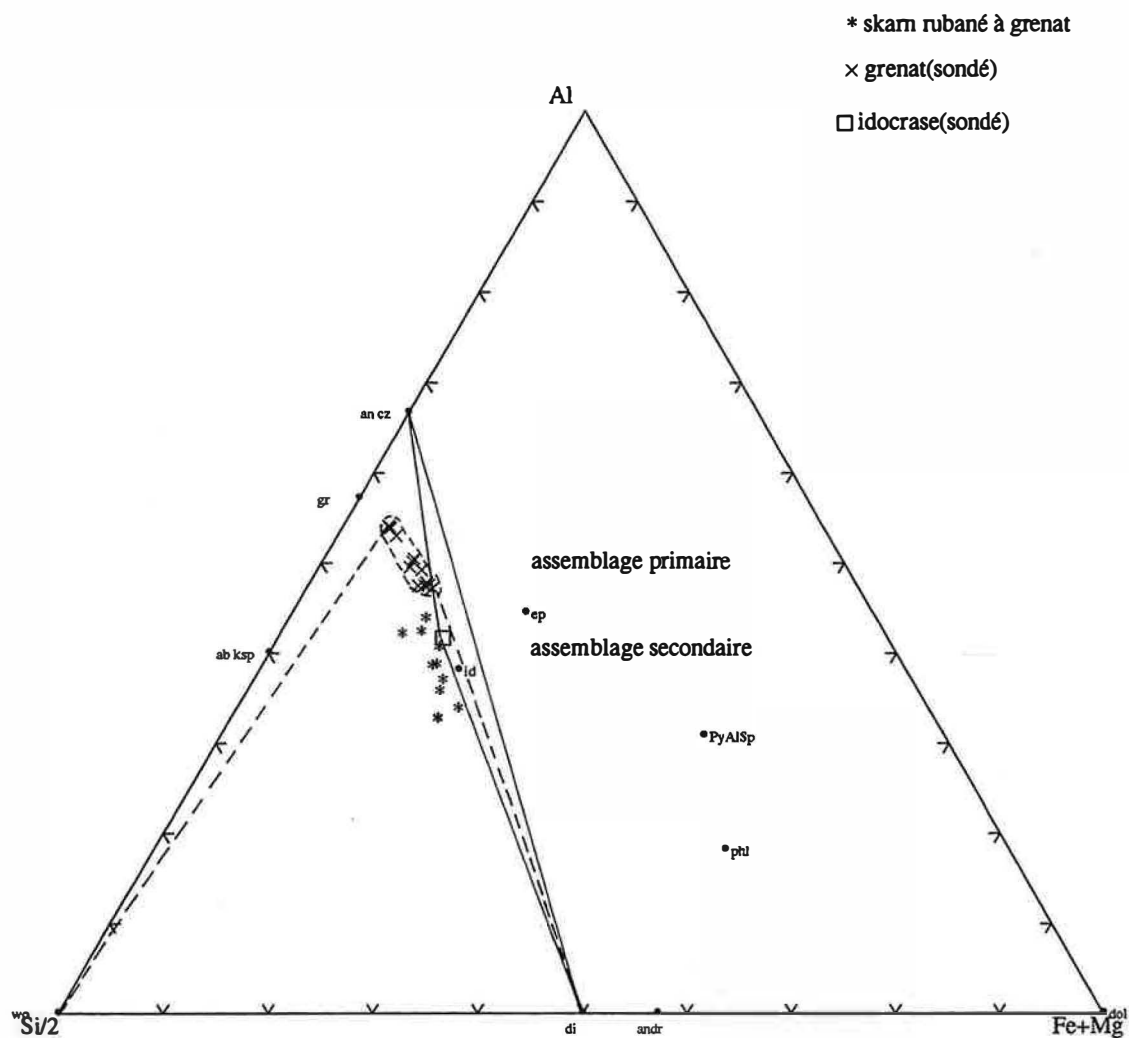


Figure 4.5: Compositions des skarns rubanés à grenat, des grenats et d'un idocrase des mêmes skarns dans le diagramme Al/Fe+Mg/ 0,5Si

protolithes, ce qui a produit des skarns rubanés. Le quartz étant absent du protolithe calcaire, le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  était faible et cela a été une condition chimique favorable à la formation de skarn à idocrase, et un transfert interne de  $\text{SiO}_2$  de la pélite vers le calcaire provoque une réduction de  $\text{SiO}_2$  dans la pélite ce qui conduit à la formation de corindon. Les solutions saturées en quartz émises ensuite par le granite entraînent une transformation de l'idocrase en grenat, diopside et wollastonite. Uchida (1980) a aussi suggéré qu'un déficit en  $\text{SiO}_2$  favorise la formation de l'idocrase: il a observé l'apparition de perovskite dans le skarn à idocrase de la mine de Kamaishi.

Nous remarquons que les compositions de skarn rubané à clinzoïsite ne se projettent ni sur le joint diopside - clinzoïsite ni sur le joint diopside - anorthite: Les points correspondants sont dans un champ triangulaire idocrase - diopside - anorthite, et cela correspond à notre conclusion du chapitre précédent que les minéraux primaires de ces skarns sont l'anorthite, le diopside et l'idocrase. Comme le matériel initial de ces skarns était un mélange calcaire - pélites, il devait former une lignée orientée vers le pôle CaO, mais on observe que ces skarns se distribuent suivant une ligne très différente, plus verticale. On constate ainsi des déplacements relatifs des éléments lors de la skarnification. Dans toutes les roches riches en carbonates, le rapport  $\text{Fe} + \text{Mg}/\text{Al}$  est celui de l'idocrase et il est supérieur à celui des pélites; ceci signifie que la formation de l'idocrase nécessite un apport de Fe, probablement par diffusion depuis les pélites. Ceci est une cause du déplacement relatif de Fe.

Nous reprendrons ces skarns du point de vue thermodynamique et discuterons leurs conditions de formation dans le chapitre 6.

#### 4.3.2 Caractérisation géochimique par d'autres diagrammes triangulaires

Nous allons examiner les caractères des pélites et des calcaires de Soucarat, de la Lisse d'Embarre et des environs. Nous utilisons d'abord la méthode décrite par Garcia et al. (1991). Ces auteurs ont montré comment les comportements contrastés de  $\text{TiO}_2$  et Zr entre les grès et les pélites d'une série sédimentaire donnée sont mis en évidence sur un diagramme triangulaire  $10 \times \text{Al}_2\text{O}_3/200 \times \text{TiO}_2/\text{Zr}$ : le constituant gréseux se situe vers le pôle Zr et le constituant pélitique en sens inverse. Nous avons reporté nos analyses de pélites, calc-pélites et calcaires sur un tel diagramme, et nous avons fait ce même diagramme, pour comparaison, pour des analyses de barrégiennes et de cornéennes calcaires de l'environnement du gisement de Salau (Zahm, 1987) (Fig. 4.6). Ces diagrammes donnent les résultats suivants:

1. la distribution des pélites, calc-pélites et calcaires de Soucarat et la Lisse d'Embarre est similaire à celle constatée à Salau, avec un léger décalage vers le pôle pélitique.

#### 4.3. CARACTÈRES GÉOCHIMIQUES; SOUCARAT ET LA LISSE D'EMBARRE 87

2. les calcaires de Soucarat et de la Lisse d'Embarre sont gréseux, ce sont en fait des calcarénites.
3. les calcaires de la Lisse d'Embarre sont plus gréseux que ceux de Soucarat.
4. les pélites prélevées dans la formation inférieure ( A03, A05, A06, A07 et A16 ) sont chimiquement différentes de celles de Soucarat et la Lisse d'Embarre.

Nous avons reporté les analyses des calcaires, des pélites et des calc-pélites de Soucarat et de la Lisse d'Embarre sur un diagramme triangulaire CaO/R/LOI (Fig. 4.7), où LOI désigne la perte au feu, et R est la somme des majeurs autres que CaO (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, Na<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et K<sub>2</sub>O). On note alors que beaucoup de calcaires, surtout dans les facies 'impurs', sont décalés vers le pôle CaO par rapport à la ligne calcite - pélites. Cela indique que la décarbonatation ou la déshydratation pendant le métamorphisme ou le métasomatisme ont des effets significatifs par rapport au simple mélange de calcite avec matériel pélitique et que la décarbonatation n'affecte que les formations impures.

##### 4.3.3 Bilans de matière dans les skarns rubanés

Nous avons démontré qu'un ensemble de calcaires et pélites est remplacé par un ensemble de skarns à grenat et à clinozoïsite. On peut utiliser une méthode de Gresens (Gresens, 1967) modifiée pour estimer les bilans de matière dans les skarns rubanés. Cette estimation a pour but de préciser les échanges avec le milieu extérieur, et non pas les échanges à l'intérieur de chaque zone prise isolément.

La méthode de Gresens originelle est la suivante:

Soit une roche A remplacée par une roche B, avec apport ou lessivage des constituants X suivant la relation:



X est positif dans le cas d'un apport et négatif dans celui d'un lessivage. Pour un constituant donné n, le bilan de matière s'écrit:

$$f_m C_{nB} - C_{nA} = X_n \quad (4.4)$$

Les variables  $f_m$ ,  $C_{nB}$ ,  $C_{nA}$  et  $X_n$  sont respectivement le 'facteur de masse', les teneurs du constituant n dans la roche B et dans la roche A, et la quantité apportée ou lessivée de constituant n pendant le métasomatisme. Sur un diagramme donnant  $X_n$  en fonction de  $f_m$ , cette relation donnera, pour chaque élément n, une droite  $X_n = 0$  autour de la valeur de  $f_m$ .

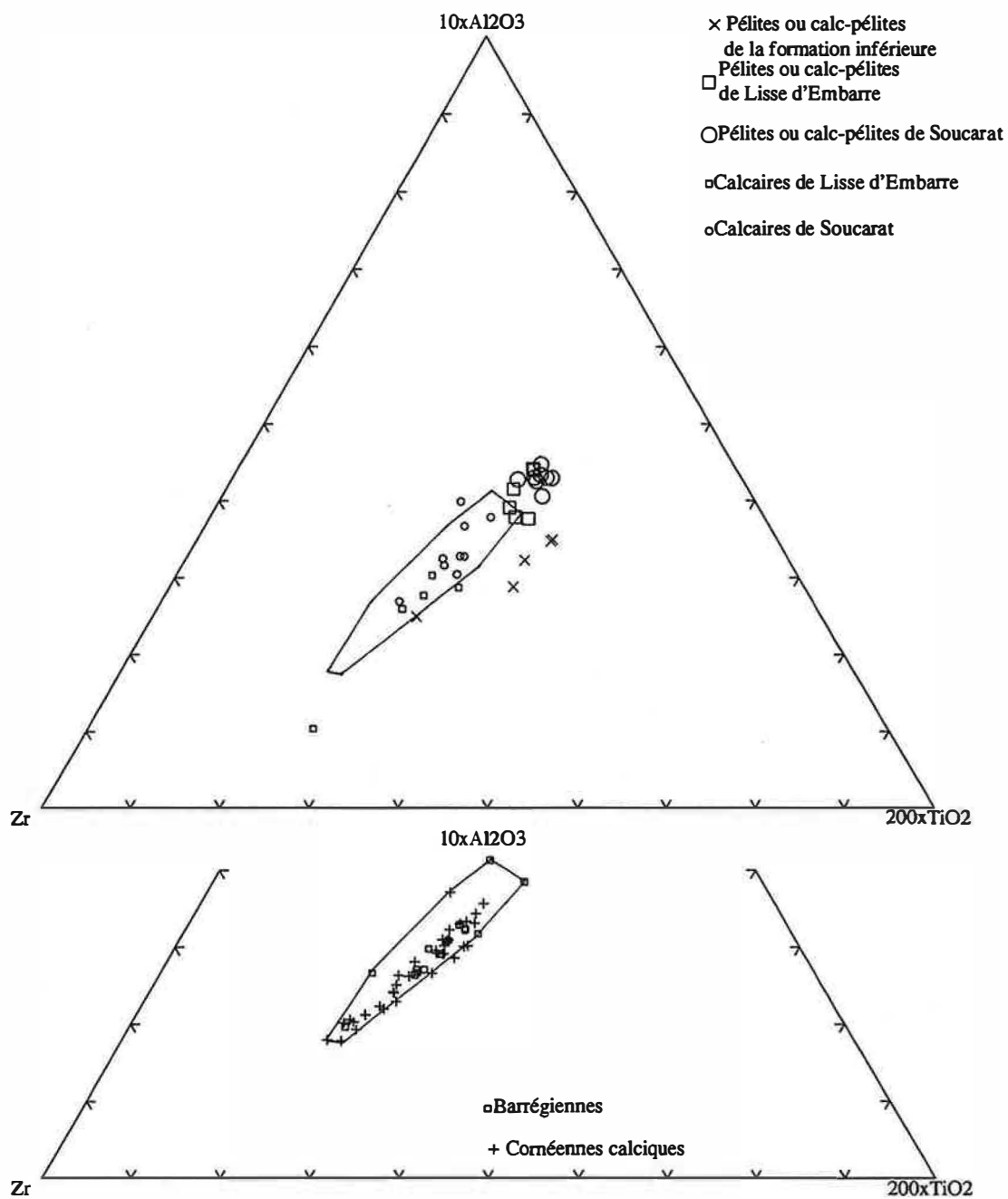


Figure 4.6: Caractère géochimique des pélites, calc-pélites et calcaires du secteur de Soucarat, de la Lisse d'Embarre (haut) et de Salau (bas ; d'après Zahm, 1987).

### 4.3. CARACTÈRES GÉOCHIMIQUES; SOUCARAT ET LA LISSE D'EMBARRE 89

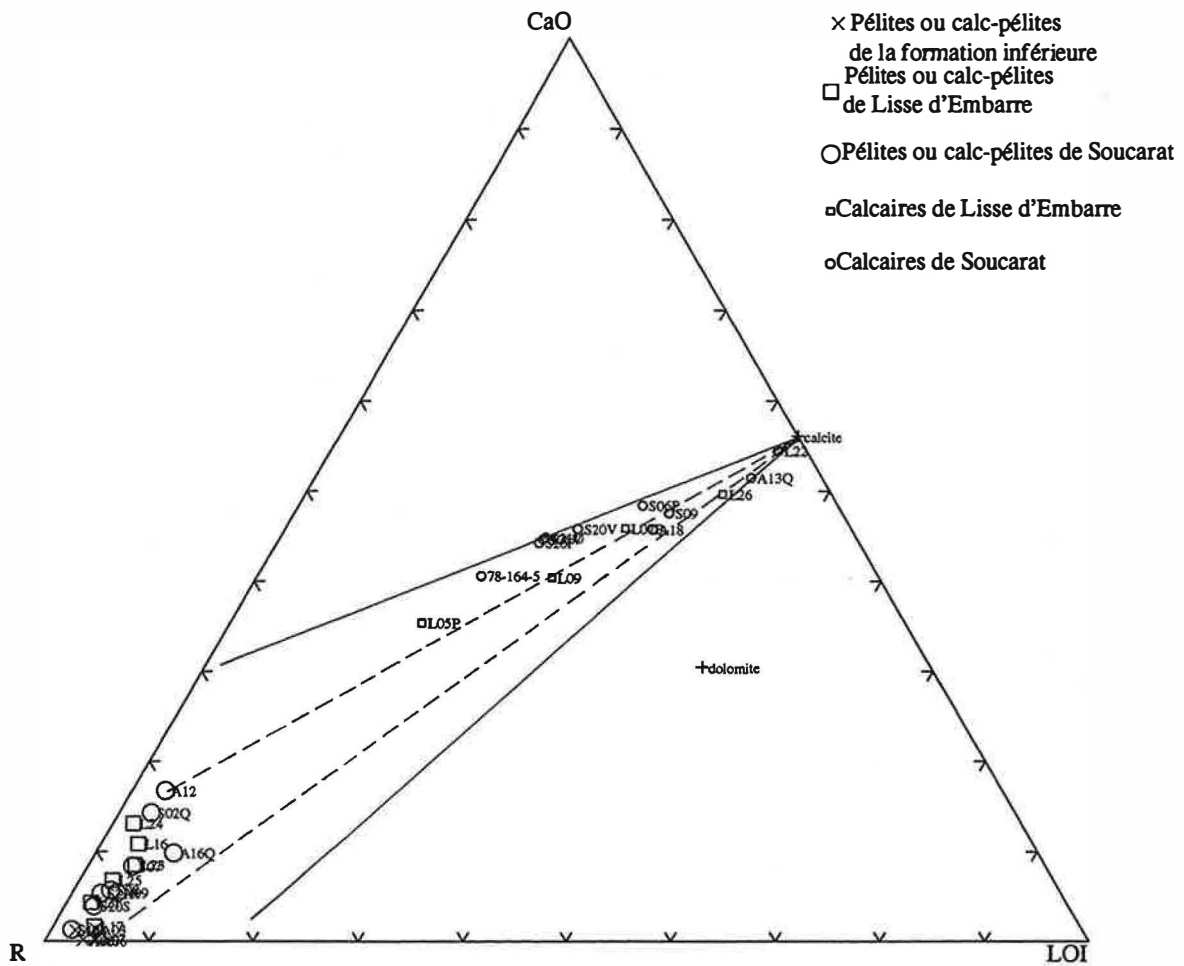


Figure 4.7: Diagramme triangulaire de CaO - LOI- R.

LOI : perte au feu, R :



Tableau 4.1: Fraction massique initiale de calcaire  $\alpha$ , fraction massique de skarn rubané à grenat  $\beta$  et facteur de masse  $f_m$ 

|      | $C_p$<br>pélite(1 - $\alpha$ ) | $C_z$<br>SRC(1 - $\beta$ ) | $C_g$<br>SRG( $\beta$ ) | $C_c$<br>calcaire( $\alpha$ ) | $f_m$ |
|------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-------|
| ex 1 | S20S(0,57)                     | S20R(0,79)                 | S20Q(0,21)              | S20P(0,43)                    | 0,9   |
| ex 2 | S20S(0,6)                      | S20T(0,74)                 | S20U(0,26)              | S20V(0,4)                     | 0,9   |
| ex 3 | S21R(0,6)                      | S21S(0,56)                 | S21T(0,44)              | S21U(0,4)                     | 0,9   |
| ex 4 | P.M.(0,46)                     | S06R(0,51)                 | S06Q(0,49)              | S06P(0,54)                    | 0,9   |
| ex 5 | P.M.(0,44)                     | S06T(0,51)                 | S06U(0,44)              | S06V(0,56)                    | 0,9   |

$\alpha$ : proportion massique de calcaire avant la skarnification (estimé).  $\beta$ : proportion massique de skarn à grenat mesuré sur les échantillons.  $f_m$ : facteur de masse estimé. Les points d'échantillonnage sont donnés sur la Fig. 2.6.

Dans notre cas, nous pouvons prendre l'ensemble du calcaire et de la pépite comme roche *A* et l'ensemble du skarn à grenat et du skarn à clinozoïsite comme roche *B*. La roche *A* est constituée de fractions massiques  $\alpha$  de calcaire et  $(1 - \alpha)$  de pépite et la roche *B* est constituée de fractions massiques  $\beta$  de skarn à grenat et  $(1 - \beta)$  de skarn à clinozoïsite.

On peut réécrire l'équation ( 4.4) en équation ( 4.5):

$$f_m \{ \beta C_{gi} + (1 - \beta) C_{zi} \} - \{ \alpha C_{ci} + (1 - \alpha) C_{pi} \} = x_i \quad (4.5)$$

$C_{gi}$ ,  $C_{zi}$ ,  $C_{ci}$  et  $C_{pi}$  sont les teneurs du constituant *i* dans le skarn à grenat, le skarn à clinozoïsite, le calcaire et la pépite.

Dans le cas d'un constituant inerte, où  $x_i = 0$ , et si on fixe la variable  $\beta$ , l'équation ( 4.5) donne une relation entre les deux variables  $\alpha$  et  $f_m$ . S'il y a des constituants inertes, les droites correspondantes, données par ( 4.5), doivent converger en un point correspondant à une valeur  $\alpha$ . Nous pouvons estimer les valeurs  $\beta$ , en mesurant les surfaces de chaque zone sur une coupe d'un échantillon de skarn rubané, et, tenant compte des densités, en convertissant le rapport d'aire en rapport de masse (nous avons mesuré des densités moyennes de 3,5 pour le skarn à grenat et 3,2 pour le skarn à clinozoïsite). Nous avons ainsi obtenu, pour 5 exemples de zones voisines, les valeurs  $\beta$  données par le tableau 4.1.

Pour S06, nous utilisons une composition chimique pélitique moyenne (P.M., tableau 4.2) obtenue en faisant la moyenne des compositions de quatre pérites de Soucarat (S07, exceptionnellement riche en fer, n'est pas prise en compte). Avec les valeurs  $\beta$  sus-dites, nous avons dessiné la Fig. 4.8 pour chaque exemple. Sur ces figures, les droites des

### 4.3. CARACTÈRES GÉOCHIMIQUES; SOUCARAT ET LA LISSE D'EMBARRE91

Tableau 4.2: Composition moyenne (% d'oxide en poids pour majeur et ppm pour trace) de pépite de Soucarat

|                    |                  |                                |                                |       |       |       |
|--------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub> % | TiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MnO   | MgO   | CaO   |
| 49.32              | 1.08             | 26.64                          | 4.51                           | 0.049 | 0.963 | 4.01  |
| Na <sub>2</sub> O  | K <sub>2</sub> O | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | Sn ppm                         | Zn    | Ga    | Rb    |
| 0.599              | 8.73             | 0.198                          | 4.48                           | 57.3  | 33.8  | 302.7 |
| Sr                 | Zr               | W                              | Pb                             | Li    | Sc    | V     |
| 427                | 138              | 8.15                           | 40.9                           | 157   | 18.8  | 208   |
| Cr                 | Ni               | Cu                             | Ba                             | Be    | Th    | Nb    |
| 121                | 41.1             | 41.9                           | 662                            | 1.73  | 18.2  | 24.1  |
| La                 | Ce               | Nd                             | Eu                             | Dy    | Y     | Yb    |
| 48.2               | 92.6             | 41.7                           | 1.09                           | 4.84  | 29.6  | 2.38  |

source: S08, S18, S20S, S21R

éléments inertes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb, Zr ont des pentes similaires. Leurs croisements sur la droite  $X_i = 0$  en des points différents peuvent s'expliquer par les erreurs d'analyse chimique et d'échantillonnage.

Dans ces skarns, même si un transfert vers l'extérieur d'une partie de CaO peut être envisagé, le phénomène dominant, pour cet élément, est la diffusion interne du calcaire vers la pépite, et on peut supposer qu'il a tendance à être inerte. Le fait que la pente de CaO est inverse de celle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> etc. est favorable pour fixer précisément la valeur de  $\alpha$ . Les  $\alpha$  ainsi estimés sont 0,43 pour l'exemple 1, 0,4 pour l'exemple 2, 0,4 pour l'exemple 3, 0,54 pour l'exemple 4 et 0,56 pour l'exemple 5. Avec ces valeurs on peut dessiner les graphiques de la figure 4.9.

Les constituants dont les droites se croisent sur la plage grise sont de tendance inerte et les facteurs de masse sont 0,9 environ pour tous les exemples. Les constituants ont les comportements suivants:

1. éléments inertes: Ti, Al, Zr, Nb, Ga.
2. éléments apportés: Si, Sn, Be.
3. éléments lessivés: K, Rb, Pb, Li, Cu, Ba.

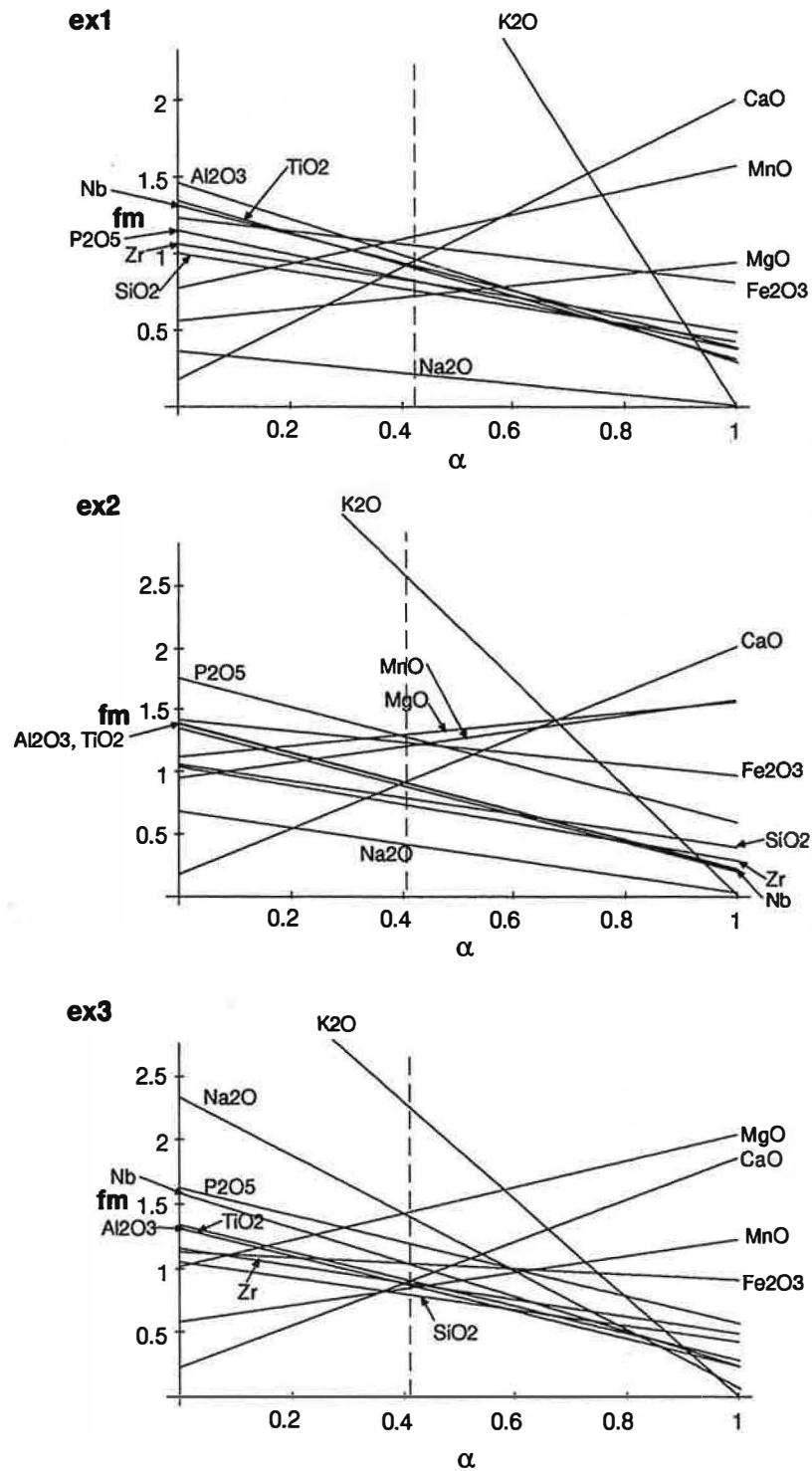
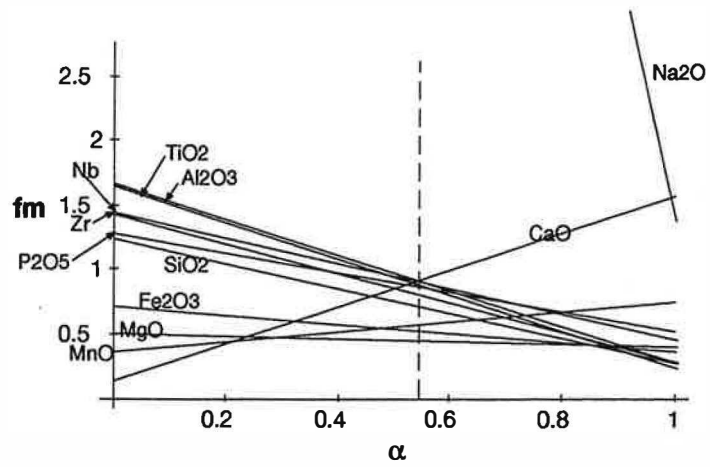


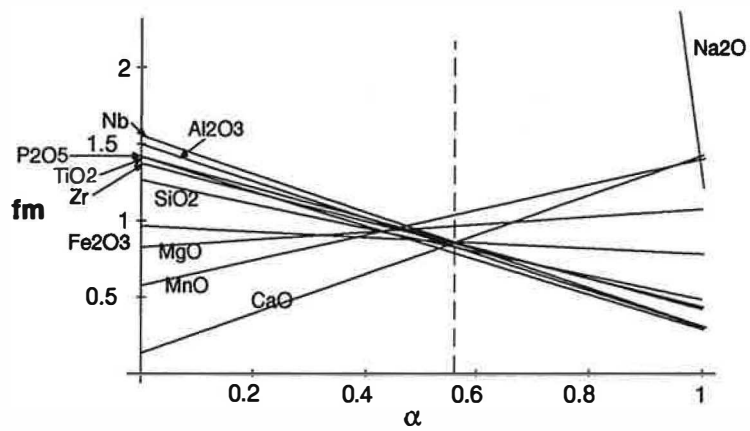
Figure 4.8: Estimation des valeurs  $\alpha$  à partir de la relation entre  $f_m$  (facteur de masse) et  $\alpha$  (fraction massique de calcaire initial).

### 4.3. CARACTÈRES GÉOCHIMIQUES, SOUCARAT ET LA LISSE D'EMBARRE93

ex4



ex5



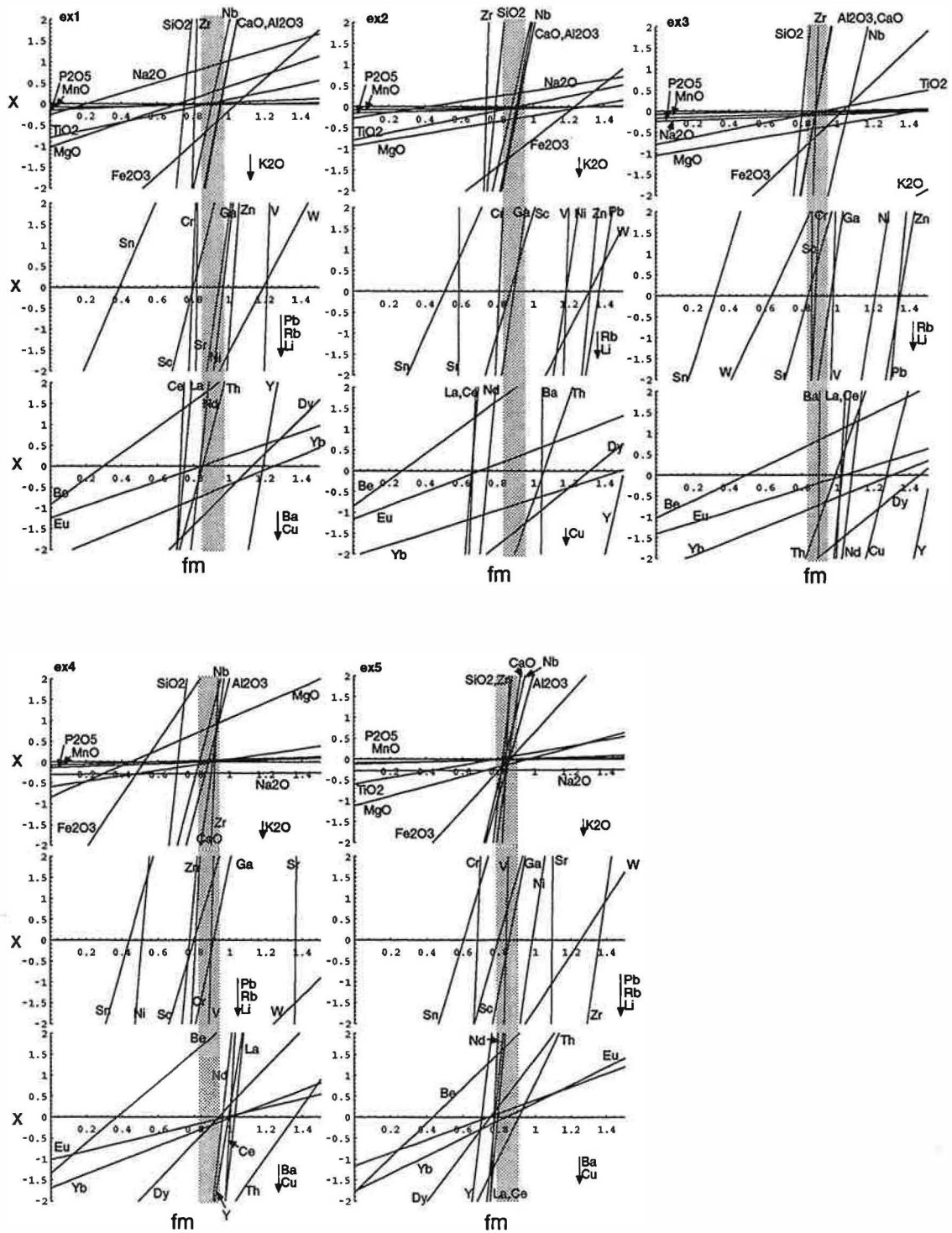


Figure 4.9: Diagramme de Gresens des skarns rubanés. La zone grise correspond au  $f_m$  approprié. Flèche indique des droites des éléments tel lessivé que hors ces diagrammes.

## 4.4 Caractères géochimiques des skarns et des protolithes du secteur de Boutadiol

### 4.4.1 Caractérisation géochimique par le diagramme ACF

Nous avons reporté, de la même manière qu'en 4.3.1, les analyses d'échantillons de Boutadiol sur le diagramme triangulaire de Al/Ca/Fe+Mg+Mn (Fig. 4.10). Les granites modifiés se distribuent alors sur la ligne joignant Al au diopside, et cela correspond à ce que les minéraux dominants de ces roches sont le diopside et le feldspath alcalin. Les skarns alumineux extérieurs sont plus proches du pôle Fe + Mg + Mn que les skarns intérieurs. Cette tendance concorde avec le fait que les minéraux des premiers sont plus riches en fer ceux des seconds. Des différences géochimiques entre ces deux types de skarns alumineux seront visibles sur d'autres diagrammes triangulaires présentés plus loin. Les skarns à magnétite sont bien sûr localisés près du pôle Fe+Mg+Mn, mais on constate en outre qu'ils se distribuent sur une ligne joignant Fe + Mn + Mg (magnétite) à un grenat ( $gr_{28-36}andr_{72-64}$  dosé par microsonde). Nous remarquons enfin que les skarns à clinopyroxène contiennent une quantité appréciable d'alumine.

### 4.4.2 Caractérisation géochimique par le diagramme $TiO_2/P_2O_5$

Nous allons caractériser la géochimie des roches de Boutadiol sur le diagramme  $TiO_2/P_2O_5$  (Fig. 4.11). Sur ce diagramme, les compositions des calcaires et des granites (ou granites modifiés), sauf un point exceptionnel BF1, se projettent en deux domaines différents. Les compositions des skarns à magnétite et des skarns alumineux extérieurs sont proches de celles des calcaires, tandis que les skarns alumineux intérieurs, sauf un point exceptionnel B16 qui est proche des skarns alumineux extérieurs, sont proches des granites ou des granites modifiés. Ces faits suggèrent que les protolithes des skarns à magnétite et celles des skarns alumineux extérieurs sont des calcaires et que celles de presque tous les skarns alumineux intérieurs sont des granites ou des granites modifiés.

### 4.4.3 Caractérisation géochimique par le diagramme triangulaire $Al_2O_3 / TiO_2 / Zr$

Nous avons, pour comparer les différents types de roches, reporté les compositions des roches de Boutadiol sur le diagramme triangulaire  $10 \times Al_2O_3 / 200 \times TiO_2 / Zr$  (Fig. 4.12). La distribution des points représentant les skarns alumineux extérieurs est différente de celle observée dans les cas précédents: ils sont décalés vers  $Al_2O_3$  par rapport aux calcaires.  $Al_2O_3$  serait donc mobile dans les skarns alumineux extérieurs, et cela est en accord avec le résultat de l'étude statistique qui montre de faibles corrélations pour cet élément. B16 (skarn alumineux intérieur) a, aussi ici, une composition assez proche de

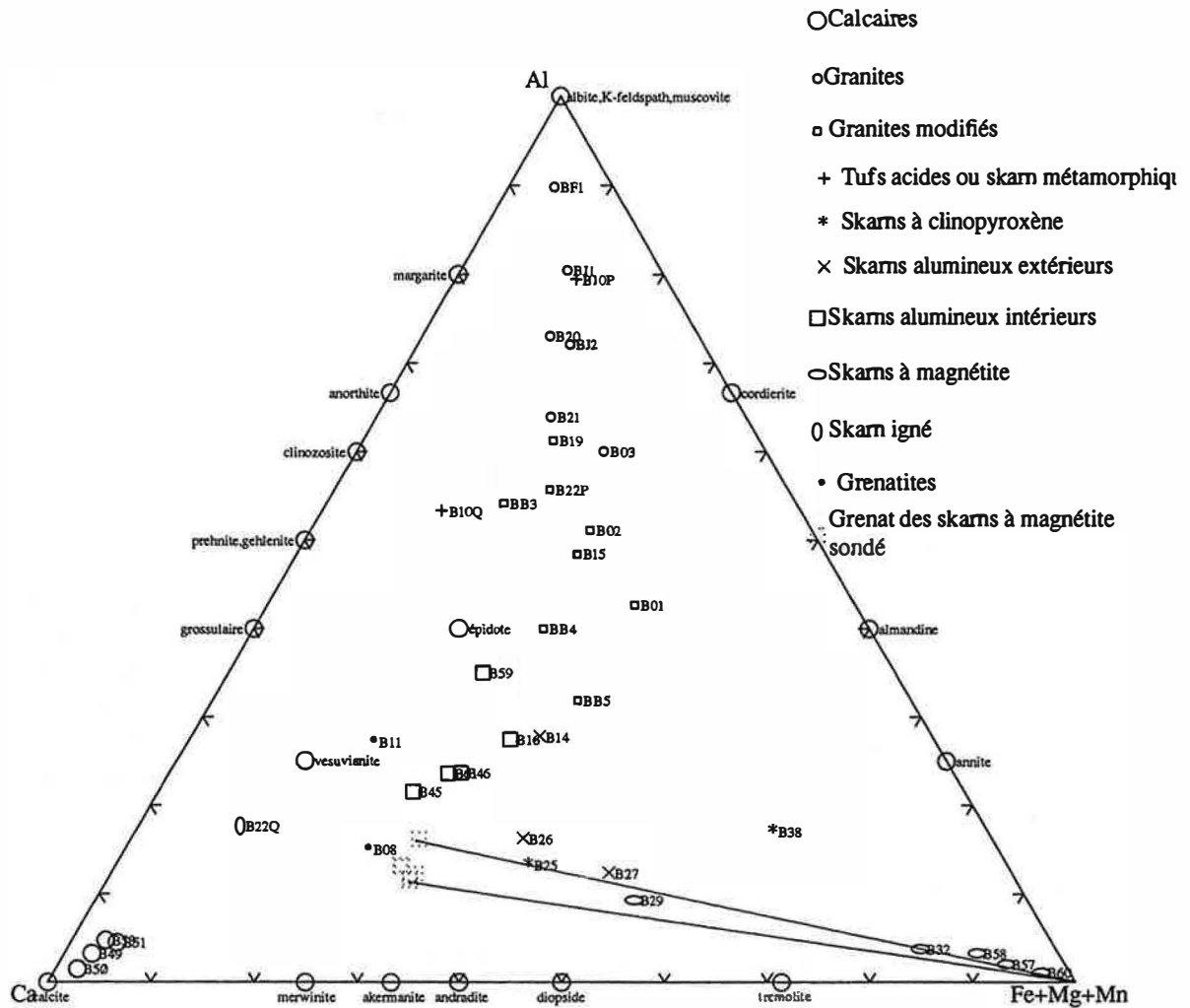


Figure 4.10: Composition des roches du secteur de Boutadiol et composition du grenat des skarns à magnétite dans le diagramme Al/Fe+Mg+Mn/Ca.

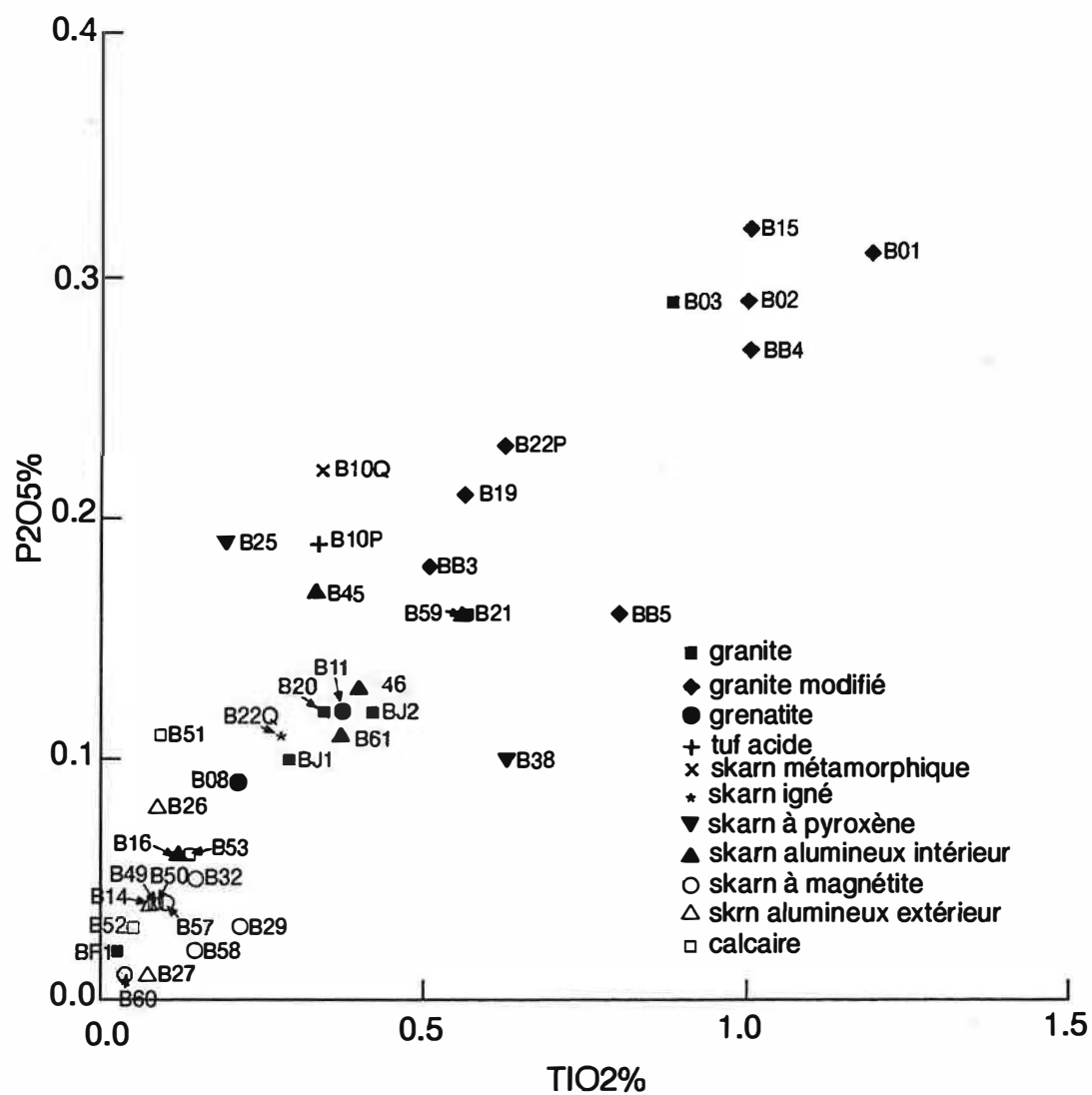


Figure 4.11: Composition des roches du secteur de Boutadiol dans le diagramme  $P_2O_5/TiO_2$ .

celles des skarns alumineux extérieurs. Cela indique que le protolithe d'une partie des skarns alumineux intérieurs est calcaire.

Nous rajoutons que B10P, tuf acide, se projette aussi dans un domaine de roches granitiques qui correspond à une courbe d'évolution magmatique pour une suite de granites calco-alcalins (comm. personele Garcia, D.).

#### 4.4.4 Bilans de matière dans les skarns de Boutadiol

Nous allons examiner les bilans de matière des skarns de Boutadiol par la méthode de Gresens déjà décrite dans le chapitre précédent. Nous prenons en compte ici 3 types de skarnification:

1. calcaire → skarn à magnétite
2. calcaire → skarn alumineux extérieur
3. granite modifié → skarn alumineux intérieur

Les protolithes sont ici portés à gauche et les produits de skarnification à droite. Les compositions prises en compte sont des moyennes des compositions des roches de chaque type, car la composition du protolithe d'un échantillon de skarn donné ne peut pas être précisée. Il y a en conséquence d'importants écarts dans les compositions moyennes qui rendent les droites plus dispersées que dans le cas des skarns rubanés. Les compositions moyennes des roches utilisées sont présentées dans le tableau 4.3. Les diagrammes de Gresens (Fig. 4.13) donnent les résultats suivants:

Pendant la skarnification d'un calcaire en skarn à magnétite Fe, Sn et Zn sont apportés, et Ca, Na, K, Ba, Ce et Sr sont lessivés.

Pendant la skarnification d'un calcaire en skarn alumineux extérieur (y compris le stade hydrothermal postérieur produisant de l'amphibole) Fe, Sn, Zn, Si, Al et Ga sont apportés, et Sr et Ca sont lessivés.

Pendant la skarnification d'un granite modifié en skarn alumineux intérieur. Fe, Sn et Ca sont apportés, et Na, K, Ba, Rb et Sr sont lessivés.

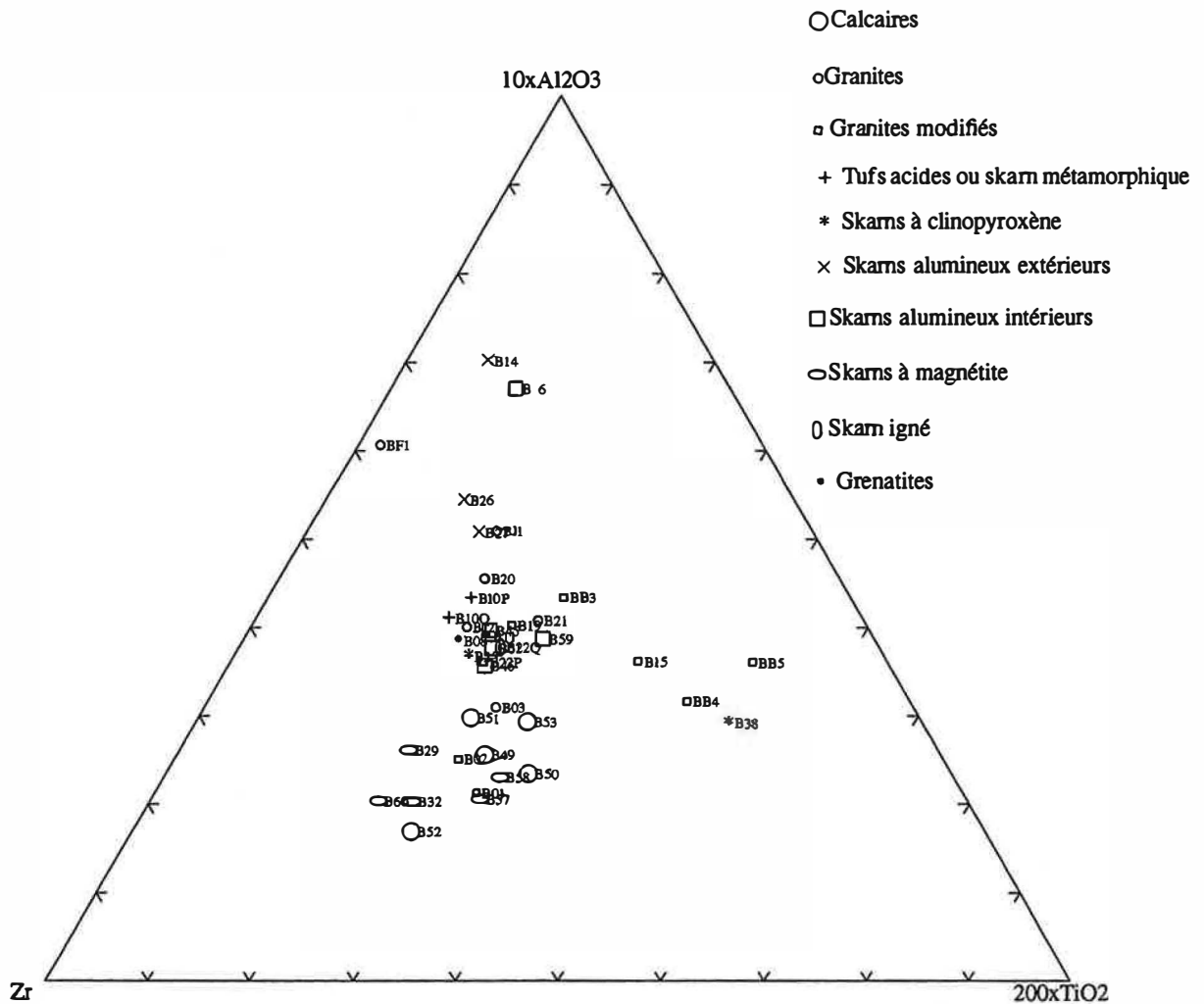


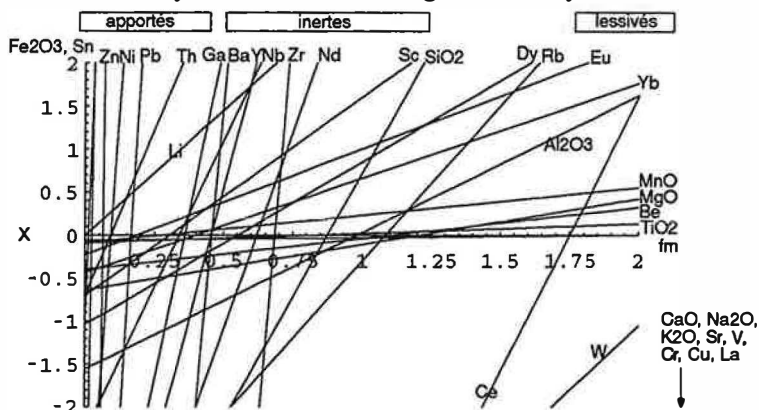
Figure 4.12: Diagramme triangulaire  $10 \times \text{Al}_2\text{O}_3/200 \times \text{TiO}_2/\text{Zr}$  des roches du secteur de Boutadiol.

Tableau 4.3: Compositions moyennes des skarns de Boutadiol et de leurs protolithes

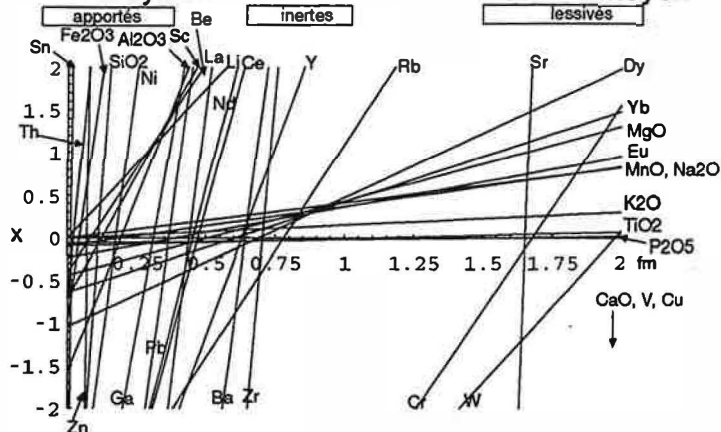
|                                | 1                 | 2                    | 3  | 4  | 5                           |
|--------------------------------|-------------------|----------------------|--|--|-----------------------------|
|                                | calcaire<br>moyen | skarn à<br>magnétite | skarn alu-<br>mineux<br>extérieur<br>moyen | skarn alu-<br>mineux<br>intérieur<br>moyen | granite<br>modifié<br>moyen |
| SiO <sub>2</sub>               | 5.04              | 5.76                 | 46.53                                      | 42.30                                      | 56.06                       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.09              | 0.11                 | 0.08                                       | 0.35                                       | 0.75                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.56              | 1.59                 | 8.18                                       | 12.60                                      | 16.55                       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.96              | 86.19                | 23.32                                      | 17.14                                      | 9.00                        |
| MnO                            | 0.09              | 0.32                 | 0.46                                       | 0.55                                       | 0.19                        |
| MgO                            | 0.64              | 0.53                 | 1.06                                       | 1.16                                       | 1.94                        |
| CaO                            | 54.01             | 5.01                 | 18.98                                      | 24.21                                      | 9.16                        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00              | 0.00                 | 0.41                                       | 0.60                                       | 3.52                        |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00              | 0.00                 | 0.15                                       | 0.03                                       | 2.07                        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.06              | 0.03                 | 0.04                                       | 0.13                                       | 0.23                        |
| Sn                             | 5.                | 208.                 | 445.                                       | 168.                                       | 20.                         |
| Zn                             | 18.               | 289.                 | 268.                                       | 109.                                       | 104.                        |
| Ga                             | 5.56              | 15.5                 | 18.0                                       | 13.6                                       | 17.4                        |
| Rb                             | 3.9               | 3.6                  | 5.0  | 4.9  | 73.3                        |
| Sr                             | 152.              | 5.                   | 92.  | 106.                                       | 257.                        |
| Zr                             | 26.               | 38.                  | 37.  | 95.  | 159.                        |
| W                              | 7.06              | 3.00                 | 3.57                                       | 9.13                                       | 4.78                        |
| Pb                             | 8.6               | 52.1                 | 23.6                                       | 17.7                                       | 18.9                        |
| Li                             | 0.0               | 2.9                  | 3.5  | 3.4  | 16.9                        |
| Sc                             | 0.7               | 2.3                  | 5.8  | 7.0  | 17.1                        |
| V                              | 52.4              | 14.3                 | 24.4                                       | 48.5                                       | 75.0                        |
| Cr                             | 8.07              | 0.85                 | 4.81                                       | 5.71                                       | 8.80                        |
| Ni                             | 4.2               | 46.0                 | 24.5                                       | 12.4                                       | 14.2                        |
| Cu                             | 12.3              | 0.0                  | 4.1  | 47.6                                       | 2.7                         |
| Ba                             | 16.               | 35.                  | 25.  | 30.  | 890.                        |
| Be                             | 0.40              | 0.36                 | 4.91                                       | 1.46                                       | 4.05                        |
| Th                             | 0.7               | 7.7                  | 34.2                                       | 8.6  | 8.3                         |
| Nb                             | 2.3               | 6.8                  |  | 5.9  | 15.0                        |
| La                             | 5.8               | 1.3                  | 12.8                                       | 16.8                                       | 42.0                        |
| Ce                             | 11.2              | 6.40                 | 25.5                                       | 37.1                                       | 78.7                        |
| Nd                             | 5.7               | 9.2                  | 12.1                                       | 23.0                                       | 35.9                        |
| Eu                             | 0.23              | 1.23                 | 0.59                                       | 2.35                                       | 1.51                        |
| Dy                             | 1.04              | 1.89                 | 1.51                                       | 3.55                                       | 5.36                        |
| Y                              | 5.6               | 12.3                 | 8.9  | 19.1                                       | 32.3                        |
| Yb                             | 0.44              | 1.10                 | 0.87                                       | 1.61                                       | 2.81                        |

1:moyenne de 5 calcaires de Boutadiol (B49, B50, B51, B52, B53), 2:moyenne de 4 skarns à magnétite de Boutadiol (B32, B57, B58, B60), 3:moyenne de 3 skarns alumineux extérieur de Boutadiol (B14, B26, B27), 4:moyenne des 4 skarns alumineux intérieur (B16, B45, B59, B61), 5:moyenne de 6 granites modifiés de Boutadiol (B02, B15, B19, B22P, BB3, BB5)

calcaire moyen -> skarn à magnétite moyen



calcaire moyen -> skarn alumineux extérieur moyen



granite modifié moyen -> skarn alumineux intérieur moyen

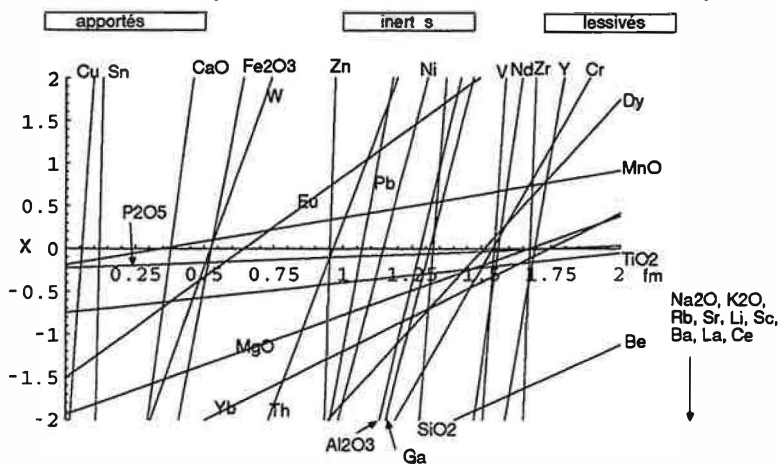


Figure 4.13: Les diagrammes de Gresens des skarns de Boutadiol. Flèche indique des droites des éléments tel lessivé que hors ces diagrammes.



## Chapitre 5

# Etude paragénétique et thermodynamique des skarns de Boutadiol

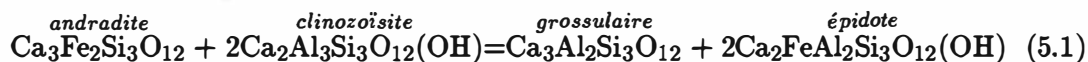
### 5.1 Etude des solutions solides du grenat et de l'épidote dans les skarns alumineux de Boutadiol et estimation des conditions de formation de ces skarns

Le grenat, l'épidote et le clinopyroxène sont les minéraux principaux dans le skarn alumineux de Boutadiol; nous avons analysé ces minéraux à la microsonde.

Le grenat comprend les constituants grossulaire, andradite, almandin et spessartine. Nous écrivons sa composition sous la forme  $X_3Y_2Si_3O_{12}$ , où X et Y contiennent respectivement { Ca,  $Fe^{2+}$ , Mn } et { Al,  $Fe^{3+}$  }.

L'épidote est ici une solution solide entre les constituants épidote et clinozoïsite. Nous écrivons sa composition sous la forme  $Ca_2M_3Si_3O_{12}(OH)$ , où M contient { Al,  $Fe^{3+}$  }. Ce site comprend 3 sites énergétiquement distincts appelés  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ . Le cation  $Fe^{3+}$  entre préférentiellement en  $M_3$ , sa présence en  $M_1$ , en petite quantité, dépendant du degré de désordre. Le site  $M_2$  contient seulement Al.

Entre épidote et grenat, nous pouvons écrire la réaction suivante:



sur cette réaction nous définissons le coefficient de partage  $K$  par:

$$K = \frac{a_{\text{gros}} a_{\text{épi}}^2}{a_{\text{and}} a_{\text{cz}}^2} \quad (5.2)$$

où  $a$  est l'activité du pôle pur indiqué en indice; on a:

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} \quad (5.3)$$

où

$$\Delta G = G^\circ_{\text{gros}} + 2G^\circ_{\text{épi}} - G^\circ_{\text{and}} - 2G^\circ_{\text{cz}} \quad (5.4)$$

$R$  est la constante des gaz parfaits et  $T$  est la température absolue.  $G^\circ$  est l'énergie libre de Gibbs de formation des minéraux indiqués, à la pression et la température considérées. Les grenats dans la zone alumineuse sont almandineux ou spessartineux. Nous pouvons écrire les activités des grenats comme suit, d'après l'équation (46) de Wood et Nicholls (1978) :

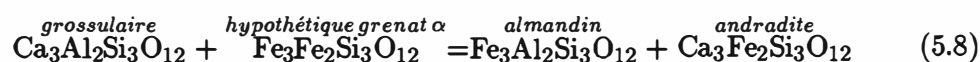
$$RT \ln a_{\text{gros}} = RT \ln X_{\text{Ca}}^3 Y_{\text{Al}}^2 + X_{\text{Fe}^{2+}} Y_{\text{Fe}^{3+}} \Delta G_1 + X_{\text{Mn}} Y_{\text{Fe}^{3+}} \Delta G_2 + T S X_{\text{gros}} + T S Y_{\text{gros}} \quad (5.5)$$

$$RT \ln a_{\text{and}} = RT \ln X_{\text{Ca}}^3 Y_{\text{Fe}^{3+}}^2 - X_{\text{Fe}^{2+}} Y_{\text{Al}} \Delta G_1 - X_{\text{Mn}} Y_{\text{Al}} \Delta G_2 + T S X_{\text{and}} + T S Y_{\text{and}} \quad (5.6)$$

$X$  est la proportion de l'atome indiqué en indice dans le site  $X$  du grenat et  $Y$  est la proportion de l'atome indiqué en indice dans le site  $Y$  du grenat.  $T S X$  et  $T S Y$  sont les termes de coefficient d'activité des sites  $X$  et  $Y$ , respectivement, dans le minéral indiqué. La forme de ces termes dépend du modèle choisi, modèle de solution régulière ou autre.  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  sont les différences d'énergie libre de Gibbs pour les réactions réciproques respectives:

$$\Delta G_1 = G^\circ_{\text{alm}} + G^\circ_{\text{and}} - G^\circ_{\text{gros}} - G^\circ_{\alpha} \quad (5.7)$$

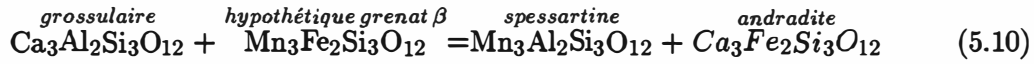
pour la réaction réciproque



On appelle parfois  $\text{Fe}_3\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$  du nom de 'skiaigite' qui est discrédité (Woodland et O'Neil, 1993), donc nous utilisons le nom 'hypothétique grenat  $\alpha$ '

$$\Delta G_2 = G^\circ_{\text{spes}} + G^\circ_{\text{and}} - G^\circ_{\text{gros}} - G^\circ_{\beta} \quad (5.9)$$

pour la réaction réciproque



Enfin, avec les équations ( 5.2), ( 5.5) et ( 5.6) nous obtenons l'équation ( 5.11)

$$RT \ln K' = RT \ln K - \Delta G_1 X_{\text{Fe}} - \Delta G_2 X_{\text{Mn}} + TSX_{\text{and}} - TSX_{\text{gros}} + TSY_{\text{and}} - TSY_{\text{gros}} \quad (5.11)$$

où

$$\ln K' = \ln \frac{a_{\text{épi}}^2 Y_{\text{Al}}^2}{a_{\text{cz}}^2 Y_{\text{Fe}^{3+}}^2} \quad (5.12)$$

La solution dans le site Y étant idéale (Ganguly (1976), Bird et Helgeson (1980) ),  $TSY_{\text{and}}$  et  $TSY_{\text{gros}}$  sont nuls. Par contre, le mélange dans le site X n'est pas idéal, et  $TSX$  peut être décrit par le modèle de la solution régulière ou par le modèle approprié ( Berman, 1990, Koziol, 1990 ), mais, de toute façon les deux  $TSX_{\text{and}}$  et  $TSX_{\text{gros}}$  s'annulent l'un l'autre. On alors,

$$\ln K' = \ln K - \frac{\Delta G_1}{RT} X_{\text{Fe}} - \frac{\Delta G_2}{RT} X_{\text{Mn}} \quad (5.13)$$

L'équation ( 5.13) montre une relation linéaire entre  $X_{\text{Fe}}$  et  $X_{\text{Mn}}$ . Nous pouvons calculer  $\ln K'$  en utilisant l'équation ( 5.12) avec les données de la microsonde. Dans tout les cas, nous utilisons les compositions de couples de points dosés dans des grenats et des épidotes voisins, et des points aussi proches que possibles de leur contact mutuel (tableau 5.1). Pour estimer l'activité de l'épidote avec une hypothèse d'ordre/désordre par substitution, nous utilisons la méthode de Bird et Helgeson (1980), mais cette méthode nécessite la connaissance de la température.

Nous pouvons par exemple reporter les points ( $\ln K'$ ,  $X_{\text{Fe}}$ ,  $X_{\text{Mn}}$ ) dans un espace à 3 dimensions en choisissant une température. Pour simplifier, nous projetons ces points sur un plan ayant pour axes  $\ln K'$  et  $X_{\text{Mn}}$  à la température 470°C (Fig. 5.1) et sur un autre plan ayant pour axes  $\ln K'$  et  $X_{\text{Fe}}$  à la même température (Fig. 5.2). Sur les deux diagrammes, l'effet du troisième constituant est corrigé par les fonctions linéaires indiquées à l'ordonnée, qui sont finalement obtenues par régression. Ces diagrammes montrent comment le coefficient de partage dépend de la composition du grenat. Pour calculer la régression linéaire par l'équation ( 5.13), nous avons abandonné les couples (marqués petit carré plein) sur le diagramme suivant les règles suivantes: 1) les couples de minéraux avec grande déviation des stoechiométries idéales, telle que  $\text{Ca}_{\text{ép}} < 1,98$

Tableau 5.1. Composition de couples grenat - épidote pour le calcul de K.

| ech point mineral | B05 20 gr | B05 46 gr | B05 48 gr | B05 52 gr | B14 61 gr | B14 64 gr | B16 120 gr | B16 122 gr | B26 224 gr | B26 226 gr | B26 228 gr | B26 236 gr | B26 238 gr | B26 240 gr |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| SiO2              | 38.13     | 38.26     | 37.70     | 37.66     | 37.62     | 37.84     | 38.68      | 38.26      | 38.36      | 38.07      | 38.03      | 38.04      | 38.25      | 38.03      |
| TiO2              | 0.03      | 0.12      | 0.20      | 0.13      | 0.24      | 0.07      | 0.03       | 0.06       | 0.13       | 0.12       | 0.07       | 0.07       | 0.09       | 0.11       |
| Al2O3             | 19.02     | 17.62     | 17.84     | 19.56     | 20.45     | 20.25     | 19.77      | 17.22      | 19.80      | 19.99      | 19.99      | 19.77      | 19.40      | 19.50      |
| Fe2O3             | 6.91      | 7.10      | 7.91      | 6.81      | 4.25      | 3.73      | 5.69       | 9.41       | 2.75       | 3.02       | 3.23       | 3.82       | 4.36       | 4.32       |
| FeO               | 7.16      | 6.31      | 5.82      | 7.05      | 12.35     | 14.98     | 3.86       | 2.64       | 15.01      | 14.96      | 15.15      | 13.56      | 10.75      | 11.42      |
| MnO               | 0.59      | 1.02      | 1.04      | 0.95      | 0.79      | 0.97      | 0.97       | 1.53       | 1.28       | 2.89       | 3.29       | 2.49       | 1.54       | 1.72       |
| MgO               | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.00      | 0.08       | 0.02       | 0.06       | 0.02       | 0.05       | 0.02       | 0.01       | 0.02       |
| CaO               | 29.55     | 30.05     | 29.96     | 28.90     | 24.98     | 22.91     | 32.23      | 32.42      | 23.05      | 21.63      | 21.01      | 22.97      | 26.14      | 25.27      |
| somme             | 101.39    | 100.49    | 100.47    | 101.09    | 100.69    | 100.74    | 101.31     | 101.55     | 100.44     | 100.69     | 100.82     | 100.74     | 100.54     | 100.39     |
| Si                | 5.87      | 5.95      | 5.87      | 5.81      | 5.85      | 5.91      | 5.89       | 5.89       | 6.00       | 5.96       | 5.96       | 5.95       | 5.95       | 5.94       |
| AlIV              | 0.13      | 0.05      | 0.13      | 0.19      | 0.15      | 0.09      | 0.11       | 0.11       | 0.00       | 0.04       | 0.04       | 0.05       | 0.05       | 0.06       |
| AlVI              | 3.32      | 3.19      | 3.15      | 3.37      | 3.60      | 3.64      | 3.45       | 3.01       | 3.65       | 3.65       | 3.65       | 3.59       | 3.51       | 3.53       |
| Fe3               | 0.80      | 0.83      | 0.93      | 0.79      | 0.50      | 0.44      | 0.65       | 1.09       | 0.32       | 0.36       | 0.38       | 0.45       | 0.51       | 0.51       |
| Ti                | 0.00      | 0.01      | 0.02      | 0.02      | 0.03      | 0.01      | 0.00       | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| Fe2               | 0.92      | 0.82      | 0.76      | 0.91      | 1.61      | 1.96      | 0.49       | 0.34       | 1.96       | 1.96       | 1.99       | 1.77       | 1.40       | 1.49       |
| Mn                | 0.08      | 0.13      | 0.14      | 0.12      | 0.10      | 0.13      | 0.13       | 0.20       | 0.17       | 0.38       | 0.44       | 0.33       | 0.20       | 0.23       |
| Mg                | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.02       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                | 4.87      | 5.01      | 5.00      | 4.78      | 4.16      | 3.83      | 5.26       | 5.35       | 3.86       | 3.63       | 3.53       | 3.85       | 4.36       | 4.23       |
| somme             | 16.00     | 16.00     | 16.00     | 16.00     | 16.00     | 16.00     | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      |
| point mineral     | 23 ep     | 45 ep     | 47 ep     | 53 ep     | 60 ep     | 63 ep     | 119 ep     | 123 ep     | 225 ep     | 227 ep     | 229 ep     | 237 ep     | 239 ep     | 241 ep     |
| SiO2              | 38.46     | 37.92     | 37.96     | 37.52     | 37.44     | 37.33     | 37.86      | 38.13      | 37.81      | 37.71      | 37.42      | 37.53      | 38.01      | 37.74      |
| TiO2              | 0.01      | 0.08      | 0.06      | 0.12      | 0.07      | 0.07      | 0.07       | 0.18       | 0.09       | 0.12       | 0.11       | 0.12       | 0.29       | 0.10       |
| Al2O3             | 26.60     | 25.36     | 26.02     | 26.22     | 22.61     | 25.13     | 25.56      | 26.56      | 25.03      | 24.80      | 24.14      | 24.20      | 24.83      | 24.65      |
| Fe2O3             | 9.84      | 10.54     | 10.42     | 9.45      | 14.84     | 12.20     | 10.86      | 9.49       | 11.44      | 11.72      | 12.48      | 12.61      | 11.46      | 11.89      |
| MnO               | 0.03      | 0.12      | 0.14      | 0.03      | 0.13      | 0.07      | 0.19       | 0.20       | 0.13       | 0.15       | 0.12       | 0.10       | 0.20       | 0.11       |
| MgO               | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.02       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| CaO               | 24.16     | 23.89     | 24.13     | 23.72     | 23.65     | 23.98     | 24.06      | 24.23      | 23.73      | 23.61      | 23.32      | 23.64      | 23.66      | 23.70      |
| H2O               | 1.93      | 1.90      | 1.92      | 1.89      | 1.88      | 1.90      | 1.91       | 1.92       | 1.90       | 1.90       | 1.88       | 1.89       | 1.90       | 1.90       |
| somme             | 101.03    | 99.81     | 100.65    | 98.95     | 100.62    | 100.69    | 100.53     | 100.72     | 100.13     | 100.01     | 99.47      | 100.10     | 100.36     | 100.10     |
| Si                | 2.99      | 2.99      | 2.97      | 2.97      | 2.98      | 2.94      | 2.97       | 2.97       | 2.98       | 2.98       | 2.98       | 2.97       | 2.99       | 2.98       |
| AlIV              | 0.01      | 0.01      | 0.03      | 0.03      | 0.02      | 0.06      | 0.03       | 0.03       | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.03       | 0.01       | 0.02       |
| AlVI              | 2.42      | 2.35      | 2.37      | 2.42      | 2.10      | 2.27      | 2.34       | 2.41       | 2.31       | 2.29       | 2.25       | 2.24       | 2.29       | 2.28       |
| Fe3               | 0.57      | 0.63      | 0.61      | 0.56      | 0.89      | 0.72      | 0.64       | 0.56       | 0.68       | 0.70       | 0.75       | 0.75       | 0.68       | 0.71       |
| Ti                | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.00      | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.02       | 0.01       |
| Mn                | 0.00      | 0.01      | 0.01      | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| Mg                | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                | 2.01      | 2.02      | 2.02      | 2.01      | 2.02      | 2.02      | 2.02       | 2.02       | 2.01       | 2.00       | 1.99       | 2.01       | 2.00       | 2.01       |
| OH                | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       |
| somme             | 8.01      | 8.01      | 8.02      | 8.01      | 8.01      | 8.03      | 8.02       | 8.02       | 8.01       | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.00       | 8.01       |

| ech<br>point<br>mineral | B30<br>252<br>gr | B30<br>255<br>gr | B30<br>271<br>gr | B30<br>278<br>gr | B46<br>285<br>gr | B46<br>288<br>gr | B46<br>291<br>gr | B46<br>293<br>gr | B46<br>296<br>gr | B46<br>301<br>gr | B46<br>304<br>gr | B46<br>306<br>gr | B46<br>308<br>gr | B59<br>319<br>gr |
|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| SiO2                    | 37.59            | 37.67            | 37.29            | 37.42            | 37.28            | 38.07            | 38.09            | 37.77            | 38.05            | 38.59            | 38.69            | 38.39            | 38.03            | 37.24            |
| TiO2                    | 0.15             | 0.10             | 0.04             | 0.11             | 0.19             | 0.23             | 0.19             | 0.26             | 0.19             | 0.14             | 0.07             | 0.23             | 0.24             | 0.51             |
| Al2O3                   | 20.18            | 20.10            | 20.38            | 20.38            | 18.26            | 17.69            | 18.72            | 18.60            | 17.85            | 19.89            | 20.20            | 19.93            | 17.88            | 17.02            |
| Fe2O3                   | 2.24             | 2.86             | 2.63             | 2.31             | 7.93             | 7.57             | 6.47             | 6.55             | 7.40             | 4.26             | 4.28             | 4.78             | 7.13             | 6.57             |
| FeO                     | 14.73            | 14.61            | 16.79            | 15.95            | 1.96             | 2.68             | 3.82             | 4.04             | 2.14             | 4.96             | 3.72             | 3.72             | 3.62             | 9.99             |
| MnO                     | 6.59             | 1.50             | 4.05             | 3.69             | 0.68             | 0.53             | 0.66             | 0.56             | 0.61             | 0.66             | 0.56             | 0.60             | 0.69             | 4.25             |
| MgO                     | 0.05             | 0.05             | 0.09             | 0.07             | 0.03             | 0.03             | 0.02             | 0.04             | 0.01             | 0.04             | 0.05             | 0.04             | 0.04             | 0.05             |
| CaO                     | 18.41            | 22.53            | 18.40            | 19.54            | 32.78            | 33.14            | 32.08            | 31.78            | 33.48            | 31.63            | 32.71            | 32.56            | 32.20            | 23.89            |
| somme                   | 99.94            | 99.43            | 99.67            | 99.47            | 99.11            | 99.94            | 100.05           | 99.61            | 99.73            | 100.17           | 100.28           | 100.25           | 99.83            | 99.52            |
| Si                      | 5.96             | 5.95             | 5.93             | 5.94             | 5.83             | 5.91             | 5.90             | 5.88             | 5.91             | 5.94             | 5.92             | 5.89             | 5.92             | 5.94             |
| AlIV                    | 0.04             | 0.05             | 0.07             | 0.06             | 0.17             | 0.09             | 0.10             | 0.12             | 0.09             | 0.06             | 0.08             | 0.11             | 0.08             | 0.06             |
| AlVI                    | 3.73             | 3.69             | 3.75             | 3.76             | 3.20             | 3.15             | 3.31             | 3.29             | 3.18             | 3.54             | 3.57             | 3.50             | 3.20             | 3.14             |
| Fe3                     | 0.27             | 0.34             | 0.32             | 0.28             | 0.93             | 0.88             | 0.75             | 0.77             | 0.87             | 0.49             | 0.49             | 0.55             | 0.84             | 0.79             |
| Ti                      | 0.02             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.02             | 0.03             | 0.02             | 0.03             | 0.02             | 0.02             | 0.02             | 0.01             | 0.03             | 0.06             |
| Fe2                     | 1.95             | 1.93             | 2.23             | 2.12             | 0.26             | 0.35             | 0.49             | 0.53             | 0.28             | 0.64             | 0.48             | 0.48             | 0.47             | 1.33             |
| Mn                      | 0.89             | 0.20             | 0.55             | 0.50             | 0.09             | 0.07             | 0.09             | 0.07             | 0.08             | 0.09             | 0.07             | 0.08             | 0.09             | 0.57             |
| Mg                      | 0.01             | 0.01             | 0.02             | 0.02             | 0.01             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.01             | 0.01             | 0.01             | 0.01             |
| Ca                      | 3.13             | 3.81             | 3.13             | 3.32             | 5.49             | 5.51             | 5.32             | 5.30             | 5.57             | 5.21             | 5.37             | 5.36             | 5.37             | 4.09             |
| somme                   | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            | 16.00            |
| point<br>mineral        | 251<br>ep        | 254<br>ep        | 272<br>ep        | 277<br>ep        | 287<br>ep        | 290<br>ep        | 292<br>ep        | 294<br>ep        | 295<br>ep        | 302<br>ep        | 303<br>ep        | 305<br>ep        | 307<br>ep        | 318<br>ep        |
| SiO2                    | 37.27            | 37.63            | 37.02            | 37.32            | 37.17            | 37.31            | 37.50            | 37.67            | 37.40            | 37.93            | 37.42            | 37.53            | 37.57            | 37.58            |
| TiO2                    | 0.07             | 0.08             | 0.09             | 0.07             | 0.13             | 0.13             | 0.08             | 0.25             | 0.04             | 0.05             | 0.06             | 0.07             | 0.20             | 0.12             |
| Al2O3                   | 23.51            | 25.40            | 24.91            | 25.55            | 24.47            | 26.16            | 25.72            | 25.44            | 25.25            | 25.27            | 25.80            | 25.47            | 26.70            | 25.59            |
| Fe2O3                   | 13.56            | 11.10            | 11.56            | 11.06            | 12.08            | 9.90             | 10.65            | 9.76             | 11.05            | 10.68            | 10.77            | 11.24            | 9.15             | 10.58            |
| MnO                     | 0.34             | 0.22             | 0.11             | 0.26             | 0.13             | 0.18             | 0.21             | 0.11             | 0.13             | 0.42             | 0.40             | 0.34             | 0.07             | 0.11             |
| MgO                     | 0.01             | 0.02             | 0.02             | 0.00             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.04             | 0.00             | 0.02             | 0.01             | 0.01             | 0.02             | 0.00             |
| CaO                     | 22.86            | 23.01            | 23.35            | 23.05            | 23.35            | 23.39            | 23.29            | 23.98            | 23.42            | 23.51            | 23.00            | 23.00            | 23.67            | 23.45            |
| H2O                     | 1.87             | 1.89             | 1.88             | 1.89             | 1.88             | 1.89             | 1.89             | 1.89             | 1.88             | 1.90             | 1.89             | 1.89             | 1.90             | 1.89             |
| somme                   | 99.49            | 99.35            | 98.93            | 99.19            | 99.22            | 98.96            | 99.35            | 99.14            | 99.17            | 99.78            | 99.35            | 99.55            | 99.28            | 99.32            |
| Si                      | 2.98             | 2.98             | 2.96             | 2.97             | 2.97             | 2.96             | 2.97             | 2.99             | 2.97             | 3.00             | 2.97             | 2.97             | 2.96             | 2.98             |
| AlIV                    | 0.02             | 0.02             | 0.04             | 0.03             | 0.03             | 0.04             | 0.03             | 0.01             | 0.03             | 0.00             | 0.03             | 0.03             | 0.04             | 0.02             |
| AlVI                    | 2.20             | 2.36             | 2.31             | 2.36             | 2.27             | 2.41             | 2.37             | 2.37             | 2.34             | 2.35             | 2.37             | 2.35             | 2.45             | 2.37             |
| Fe3                     | 0.82             | 0.66             | 0.70             | 0.66             | 0.73             | 0.59             | 0.63             | 0.58             | 0.66             | 0.63             | 0.64             | 0.67             | 0.54             | 0.63             |
| Ti                      | 0.00             | 0.00             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.01             | 0.00             | 0.01             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.01             | 0.01             |
| Mn                      | 0.02             | 0.01             | 0.01             | 0.02             | 0.01             | 0.01             | 0.01             | 0.01             | 0.01             | 0.03             | 0.03             | 0.02             | 0.00             | 0.01             |
| Mg                      | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             | 0.00             |
| Ca                      | 1.96             | 1.95             | 2.00             | 1.96             | 2.00             | 1.99             | 1.98             | 2.04             | 2.00             | 1.99             | 1.95             | 1.95             | 2.00             | 1.99             |
| OH                      | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             | 1.00             |
| somme                   | 8.00             | 8.00             | 8.02             | 8.00             | 8.01             | 8.01             | 8.01             | 8.02             | 8.01             | 8.01             | 8.01             | 8.00             | 8.01             | 8.01             |

| ech point mineral | B59 323 gr | B59 326 gr | B61 335 gr | B61 336 gr | B61 339 gr | B61 341 gr | B61 346 gr | B61 350 gr | B61 352 gr |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| SiO2              | 37.29      | 36.99      | 38.49      | 38.35      | 38.33      | 38.35      | 38.08      | 38.13      | 38.26      |
| TiO2              | 0.46       | 0.45       | 0.18       | 0.07       | 0.29       | 0.29       | 0.17       | 0.26       | 0.09       |
| Al2O3             | 17.27      | 16.76      | 20.04      | 18.50      | 19.07      | 19.45      | 19.43      | 19.64      | 19.86      |
| Fe2O3             | 6.38       | 7.39       | 4.38       | 6.82       | 5.04       | 4.75       | 4.94       | 4.80       | 5.17       |
| FeO               | 9.88       | 8.69       | 4.15       | 2.00       | 5.76       | 5.42       | 5.99       | 5.08       | 4.44       |
| MnO               | 3.72       | 3.90       | 0.56       | 0.55       | 0.72       | 0.71       | 0.79       | 0.69       | 0.84       |
| MgO               | 0.03       | 0.03       | 0.04       | 0.04       | 0.03       | 0.04       | 0.06       | 0.05       | 0.06       |
| CaO               | 24.36      | 24.93      | 32.31      | 33.79      | 30.87      | 31.15      | 30.28      | 31.19      | 31.38      |
| somme             | 99.39      | 99.14      | 100.15     | 100.12     | 100.12     | 100.16     | 99.73      | 99.84      | 100.10     |
| Si                | 5.94       | 5.92       | 5.91       | 5.91       | 5.93       | 5.92       | 5.91       | 5.90       | 5.89       |
| AlIV              | 0.06       | 0.08       | 0.09       | 0.09       | 0.07       | 0.08       | 0.09       | 0.10       | 0.11       |
| AlVI              | 3.19       | 3.08       | 3.54       | 3.28       | 3.41       | 3.46       | 3.47       | 3.48       | 3.50       |
| Fe3               | 0.77       | 0.89       | 0.51       | 0.79       | 0.59       | 0.55       | 0.58       | 0.56       | 0.60       |
| Ti                | 0.06       | 0.05       | 0.02       | 0.01       | 0.03       | 0.03       | 0.02       | 0.03       | 0.01       |
| Fe2               | 1.32       | 1.16       | 0.53       | 0.26       | 0.75       | 0.70       | 0.78       | 0.66       | 0.57       |
| Mn                | 0.50       | 0.53       | 0.07       | 0.07       | 0.09       | 0.09       | 0.10       | 0.09       | 0.11       |
| Mg                | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| Ca                | 4.16       | 4.28       | 5.32       | 5.58       | 5.12       | 5.15       | 5.04       | 5.17       | 5.18       |
| somme             | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      | 16.00      |
| point mineral     | 322 ep     | 325 ep     | 334 ep     | 337 ep     | 338 ep     | 340 ep     | 345 ep     | 349 ep     | 351 ep     |
| SiO2              | 37.27      | 37.60      | 37.44      | 37.57      | 37.17      | 37.51      | 37.47      | 37.37      | 37.56      |
| TiO2              | 0.10       | 0.17       | 0.07       | 0.06       | 0.06       | 0.06       | 0.05       | 0.08       | 0.16       |
| Al2O3             | 24.41      | 25.79      | 25.57      | 25.70      | 24.38      | 25.24      | 24.59      | 25.54      | 24.75      |
| Fe2O3             | 12.14      | 10.49      | 10.99      | 10.80      | 12.18      | 11.36      | 12.25      | 10.60      | 11.75      |
| MnO               | 0.13       | 0.14       | 0.24       | 0.37       | 0.10       | 0.31       | 0.21       | 0.23       | 0.14       |
| MgO               | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.02       |
| CaO               | 23.21      | 23.29      | 23.20      | 23.01      | 23.37      | 23.04      | 23.21      | 23.26      | 23.32      |
| H2O               | 1.88       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.88       | 1.89       | 1.89       | 1.88       | 1.89       |
| somme             | 99.13      | 99.38      | 99.40      | 99.42      | 99.14      | 99.41      | 99.66      | 98.98      | 99.59      |
| Si                | 2.98       | 2.98       | 2.97       | 2.98       | 2.97       | 2.98       | 2.98       | 2.97       | 2.98       |
| AlIV              | 0.02       | 0.02       | 0.03       | 0.02       | 0.03       | 0.02       | 0.02       | 0.03       | 0.02       |
| AlVI              | 2.27       | 2.38       | 2.36       | 2.37       | 2.27       | 2.34       | 2.28       | 2.37       | 2.30       |
| Fe3               | 0.73       | 0.62       | 0.66       | 0.64       | 0.73       | 0.68       | 0.73       | 0.63       | 0.70       |
| Ti                | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       |
| Mn                | 0.01       | 0.01       | 0.02       | 0.02       | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.02       | 0.01       |
| Mg                | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                | 1.99       | 1.97       | 1.97       | 1.95       | 2.00       | 1.96       | 1.98       | 1.98       | 1.98       |
| OH                | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       |
| somme             | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.00       | 8.00       | 8.01       | 8.00       |

ou  $Ca_{\text{ép}} > 2,02$  et  $5,9 > Si_{\text{gr}}$  ( pour un nombre d'oxygènes = 24 ). 2) Le nombre d'atomes de Ti dans le grenat est supérieur à 0,05. Puis, nous considérons que les couples montrant une dépendance non linéaire de  $X_{\text{Mn}}$  (marqués en grandes cercles), les grenats à haute teneur en Mn, ne sont pas valables pour cette équation, car il se peut que dans ce domaine de teneur en Mn, l'hypothèse faite pour l'équation ( 5.13) n'est plus valide. Nous avons alors choisi les couples dont le grenat a une teneur en Mn assez basse pour que l'équation ( 5.13) soit valable sur la figure 5.1. Nous considérons enfin que les couples qui sont décalés au-dessus de la droite (aussi marqué en grandes cercles) comme des produits de réactions tardives ou hors d'équilibre ( ce raisonnement sera détaillé plus loin ), et nous éliminons ces couples. C'est ainsi que nous obtenons six couples valables (marqué en grandes cercles pleins) pour la régression (Fig. 5.2).

Nous pouvons considérer que ces points, qui représentent des couples grenat-épidote, correspondent à la même pression et à la même température. En effet, le skarn de Boutadiol étant situé au contact du granite, sa longueur au bord du granite étant de quatre-vingt mètres et sa largeur maximale de 3 mètres, il ne doit pas y avoir de gradient significatif de température et de pression à travers ce skarn.

Si nous faisons passer un plan ( défini par l'équation ( 5.13), et calculé par la méthode des moindres carrés ) au voisinage de ces six points, nous pouvons estimer  $\ln K$  ( nous l'appelons  $\ln K_{\text{obs}}$  pour 'observé' ) par l'intersection du plan et de l'axe  $\ln K'$ . Comme l'activité dépend de la température,  $\ln K_{\text{obs}}$  dépend de la température choisie pour le calcul. Nous pouvons donc définir une courbe ( courbe  $\ln K_{\text{obs}}$  sur la figure 5.3) donnant  $\ln K$  en fonction de la température avec deux courbes donnant l'écart type.

D'autre part, nous pouvons calculer de manière théorique  $\ln K$  ( nous l'appelons  $\ln K_{\text{th}}$  comme 'théorique' ) d'après les équations ( 5.3) et ( 5.4) en utilisant les données sur les pôles des solutions solides. Pour ce calcul, nous avons utilisé les données thermodynamiques de Helgeson et al (1978) et Bird et Helgeson (1980) (tableau 5.2) pour obtenir une cohérence thermodynamique avec le modèle d'activité adopté pour l'épidote. Comme  $\ln K_{\text{th}}$  dépend de la température et de la pression, nous pouvons définir une courbe ( courbes  $\ln K_{\text{th}}$  sur la figure 5.3) donnant  $\ln K$  en fonction de la température à une pression donnée.

Enfin, les points d'intersection des courbes  $\ln K_{\text{obs}}$  et  $\ln K_{\text{th}}$  satisfont l'équation ( 5.13). Comme ces points dépendent de la pression, ils définissent une courbe dans un diagramme pression - température ( figure 5.4). Nous reportons sur le même graphique d'autres courbes obtenues par microthermométrie ( étude des inclusions fluides par Toulhoat, 1982): une courbe correspond aux inclusions fluides dans le pyroxène, une autre à celles trouvées dans l'épidote du skarn alumineux. L'intersection des courbes obtenues par les deux méthodes donne la pression et la température de genèse du skarn alumineux de Boutadiol:  $470 \pm 40^\circ\text{C}$ ,  $0,22 \pm 0,04$  GPa.

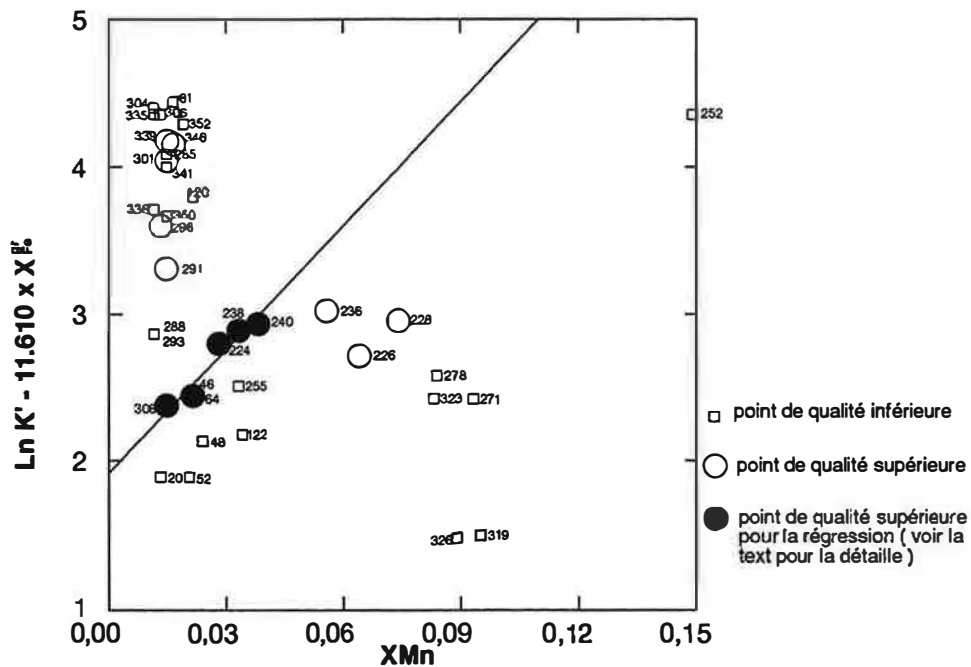


Figure 5.1: Coefficient de partage entre grenat et épidote vs teneur en Mn du grenat et ligne de régression.

Le numéro correspond au point d'analyse du grenat.

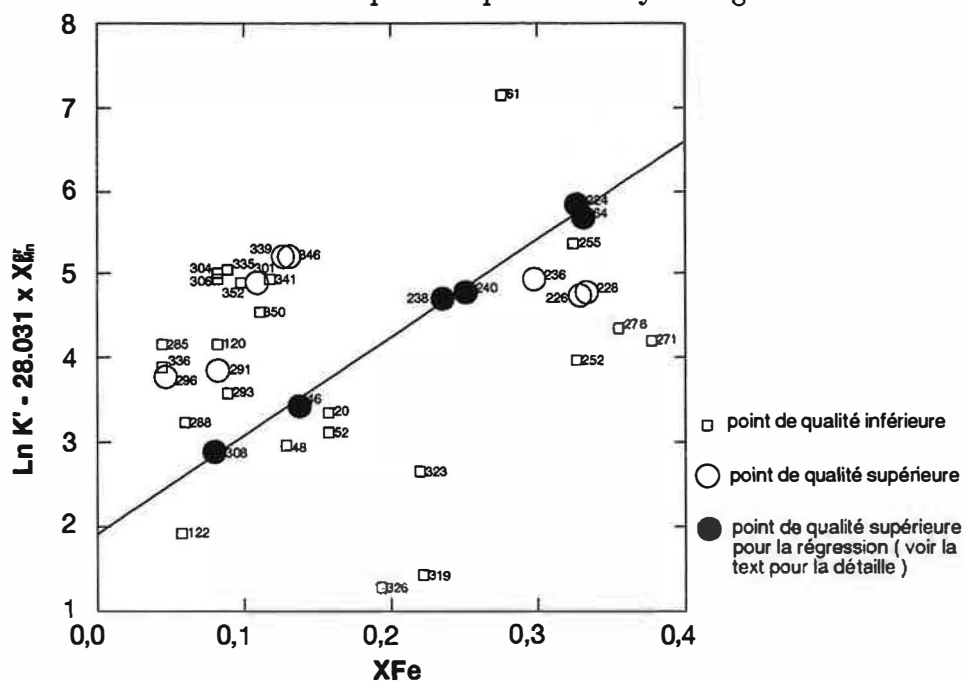


Figure 5.2: Coefficient de partage entre grenat et épidote vs teneur en Fe du grenat et ligne de régression.

Le numéro correspond au point d'analyse du grenat.

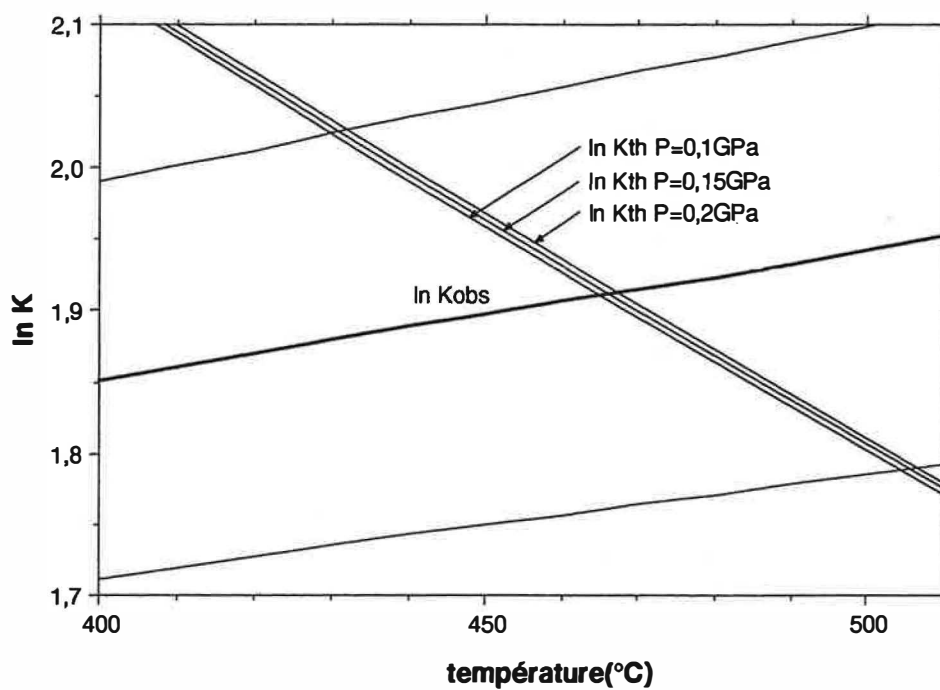


Figure 5.3: Coefficient de partage entre grenat et épidote vs température. Les lignes minces au-dessus et au-dessous de la ligne grasse ( $\ln K_{obs}$ ) indiquent écarts types.

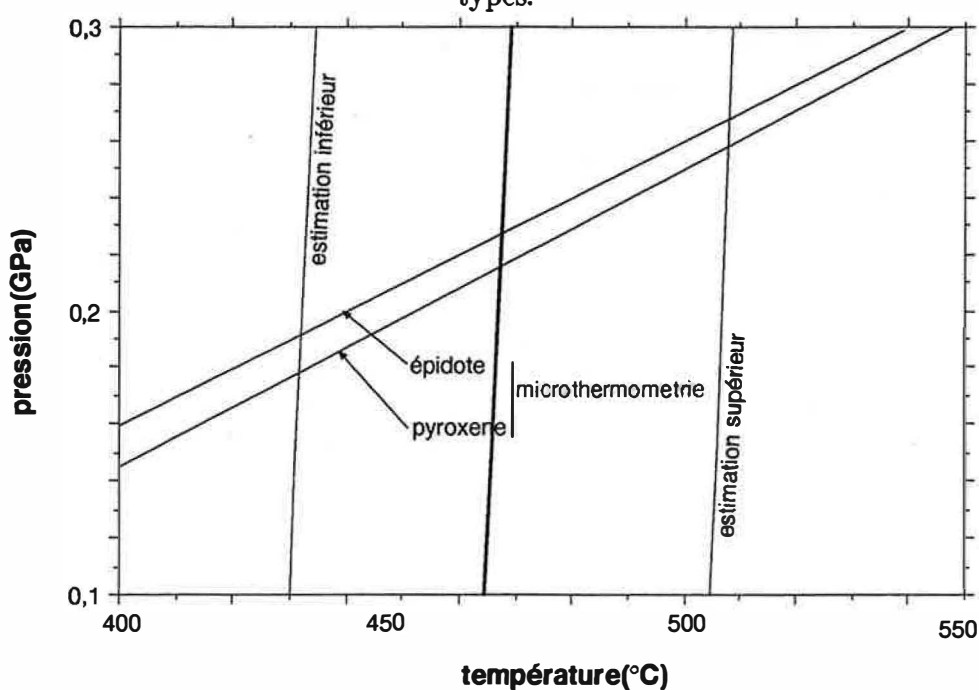


Figure 5.4: Pression vs température en relation avec l'équilibre grenat épidote et microthermométrie.

Les lignes d'estimation inférieure et d'estimation supérieure correspondent aux écarts types.

Tableau 5.2: Les données thermodynamique pour le calcul de  $K_{th}$  (d'après Helgeson et al. (1978) et Bird et Helgeson (1980))

|                       | andradite | clinozoïsite | épidote  | grossulaire |
|-----------------------|-----------|--------------|----------|-------------|
| $G^a)$                | -1297479  | -1549680     | -1451346 | -1496967    |
| $S^b)$                | 70.13     | 70.64        | 75.28    | 60.87       |
| $V^c)$                | 131.85    | 136.2        | 139.2    | 125.3       |
| $a^b)$                | 113.532   | 106.118      | 117.622  | 104.017     |
| $b \times 10^3^d)$    | 15.636    | 25.214       | 12.816   | 17.013      |
| $c \times 10^{-5}^e)$ | 30.889    | 27.145       | 31.864   | 27.318      |

chaleur spécifique:  $C_p = a + bT - cT^{-2}$  a)cal mol<sup>-1</sup>, b)cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, c)cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>, d)cal mol<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>, e)cal K mol<sup>-1</sup>

En même temps, nous pouvons obtenir les valeur  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$  à partir de la pente de la courbe de régression comme suit.

$$\Delta G_1 = -71,737 \text{KJ} \pm 3,207$$

$$\Delta G_2 = -173,201 \text{KJ} \pm 37,605$$

à 470°C et 0,22 GPa.

D'après l'expérience de Woodland et O'Neil (1993),  $\Delta G_1$  est - 40,05 KJ à 1100°C et 0,22 GPa. Nous avons donc dessiné la figure 5.5 avec la plus simple approximation, négligeant l'effet de la chaleur spécifique.

## 5.2 Caractères de la solution solide des grenats prévus à partir du paramètre estimé

Nous rajoutons un commentaire sur le caractère des solutions solides du grenat: même si l'on dit que la solution solide andradite - grossulaire est idéale, l'addition du troisième constituant almandin rend le comportement non idéal. Le terme de réaction réciproque devient alors important. Avec un quatrième constituant, Mn, ces termes ne suffisent plus pour décrire des grenats riches en Mn.

Dans le chapitre précédent, nous avons obtenu les paramètres de réaction réciproque  $\Delta G_1$  et  $\Delta G_2$ . Comme l'erreur sur  $\Delta G_2$  est grande, nous allons discuter seulement le comportement de solution solide du système grossulaire - andradite - almandin.

Les activités des pôles du grenat, avec l'hypothèse de solution solide idéale, sont écrits,

pour le grossulaire

$$RT \ln a_{gr} = RT \ln(X_{Ca}^3 Y_{Al}^2) + X_{Fe^{2+}} Y_{Fe^{3+}} + \Delta G_1 \quad (5.14)$$

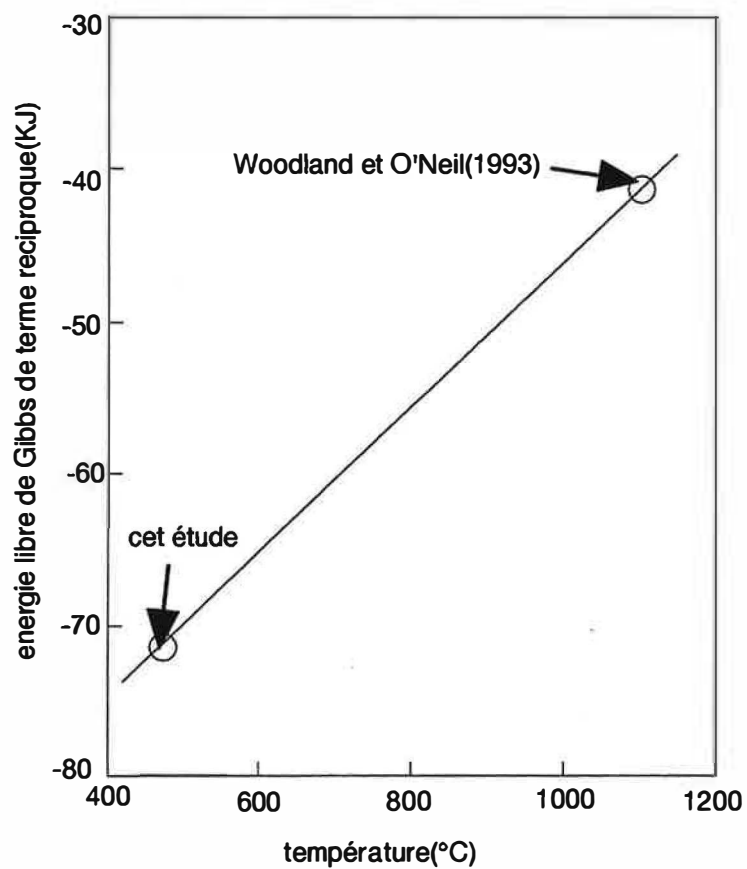


Figure 5.5: Energie libre de Gibbs du terme de réaction réciproque et interpolation simple.

pour l'andradite

$$RT \ln a_{\text{and}} = RT \ln(X_{\text{Ca}}^3 Y_{\text{Fe}}^2) - X_{\text{Fe}^{2+}} Y_{\text{Al}} \Delta G_1 \quad (5.15)$$

pour l'almandin

$$RT \ln a_{\text{alm}} = RT \ln(X_{\text{Fe}}^3 Y_{\text{Al}}^2) - X_{\text{Ca}} Y_{\text{Fe}^{3+}} + \Delta G_1 \quad (5.16)$$

Avec ces expressions, nous avons dessiné les contours d'activité de chaque pôle du grenat, c'est-à-dire les contours d'iso-potentiel chimique de ce pôle, dans les figures 5.6-5.11. Pour comparaison, nous avons montré deux types de contours, en haut: compte tenu du terme de réaction réciproque, et en bas: sans en tenir compte. Les différences de disposition des contours indiquent l'importance du terme de réaction réciproque, et il est remarquable que les points des grenats riches en almandin, surperposés sur le même diagramme, sont localisés le long d'un contour de potentiel constant de grossulaire. Cela suggère l'existence d'un tampon de potentiel chimique du grossulaire dans le système pour les grenats riches en almandin.

Nous pouvons aussi obtenir avec ces paramètres les courbes de spinodal à 470°C et 0,22 GPa de la manière suivante.

L'énergie libre de Gibbs du grenat  $g$  est donné par

$$g = (\mu_{\text{alm}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{alm}})x_{\text{alm}} + (\mu_{\text{gr}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{gr}})x_{\text{gr}} + (\mu_{\text{and}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{and}})x_{\text{and}} \quad (5.17)$$

$\mu^{\circ}$  est l'énergie libre de Gibbs du minéral pur indiqué à la température et la pression considérés.  $x$  est la fraction molaire du pôle de grenat indiqué.  $R$  et  $T$  sont la constante de gaz et la température absolue. Il y a une relation:

$$1 = x_{\text{alm}} + x_{\text{gr}} + x_{\text{and}} \quad (5.18)$$

et la courbe de spinodal est donnée par (ie. équation 16.72 de Prigogine et Defay, 1950)

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_{\text{alm}}^2} \frac{\partial^2 g}{\partial x_{\text{gr}}^2} - \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_{\text{alm}} \partial x_{\text{gr}}} \right)^2 = 0 \quad (5.19)$$

Nous avons ainsi obtenu la courbe de spinodal de la figure 5.12. Nous pouvons présenter la courbe de binodal dans la même figure par la méthode décrite dans l'ANNEXE B.

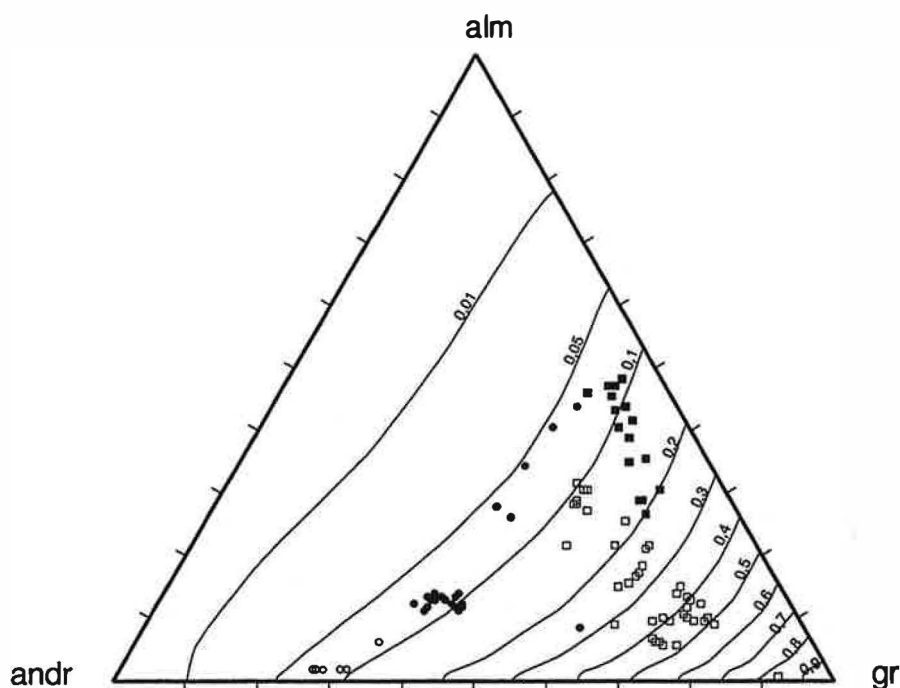


Figure 5.6: Composition des grenats et contours d'activité du grossulaire. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque.

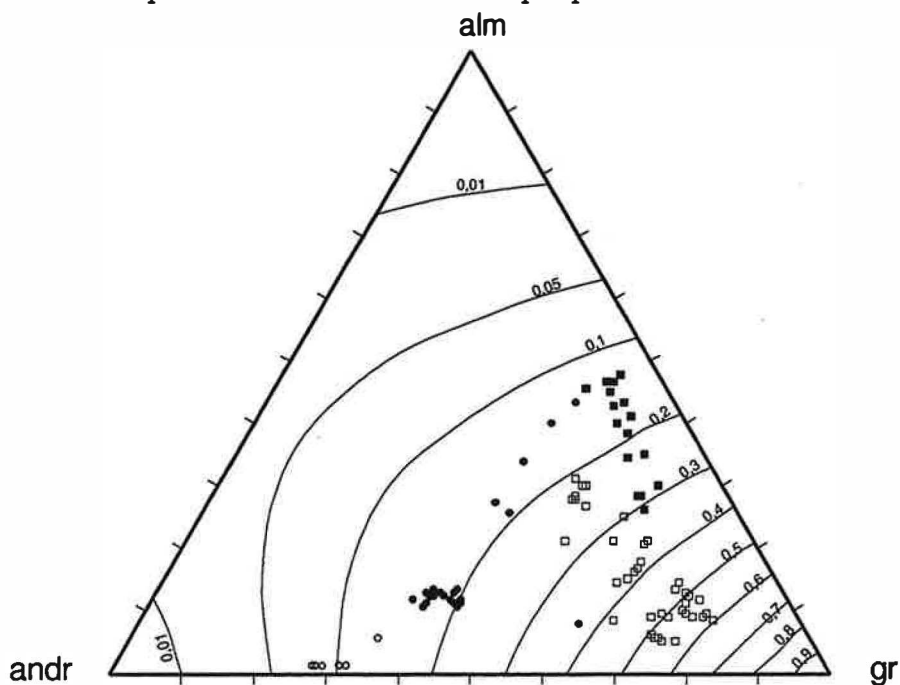


Figure 5.7: Composition des grenats et contours d'activité du grossulaire. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque.

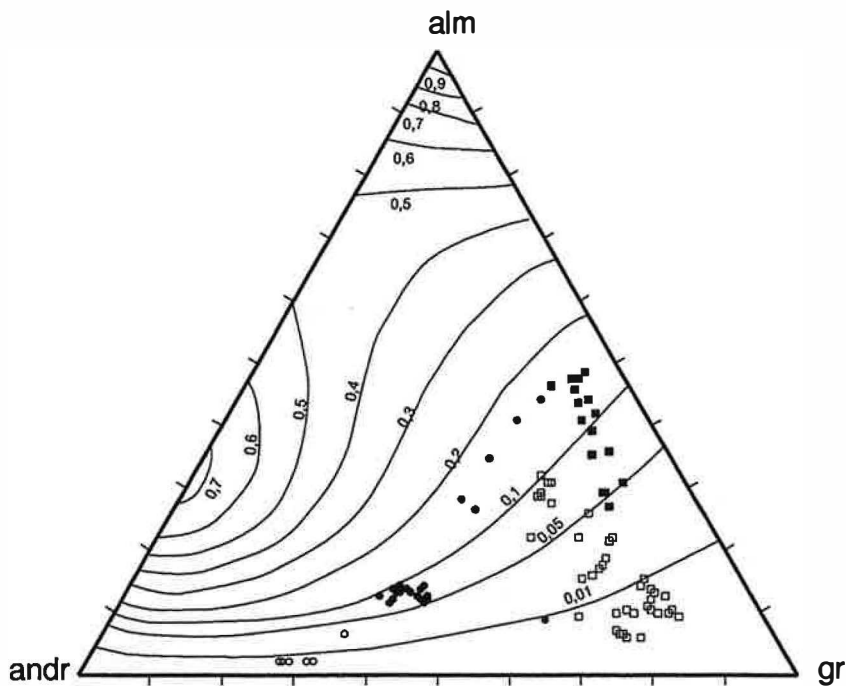


Figure 5.8: Composition des grenats et contours d'activité de l'almandin. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque.

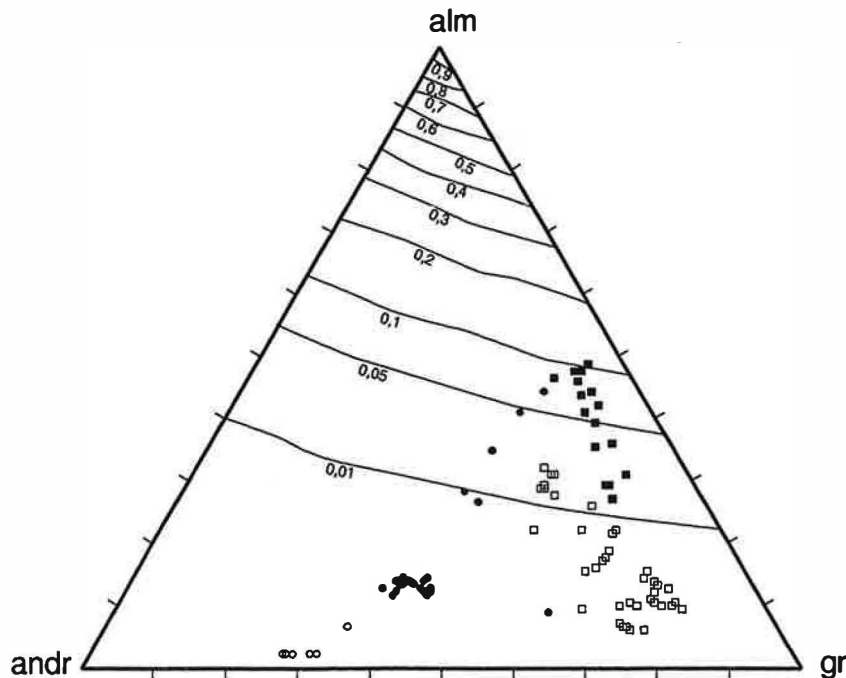


Figure 5.9: Composition des grenats et contours d'activité de l'almandin. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque.

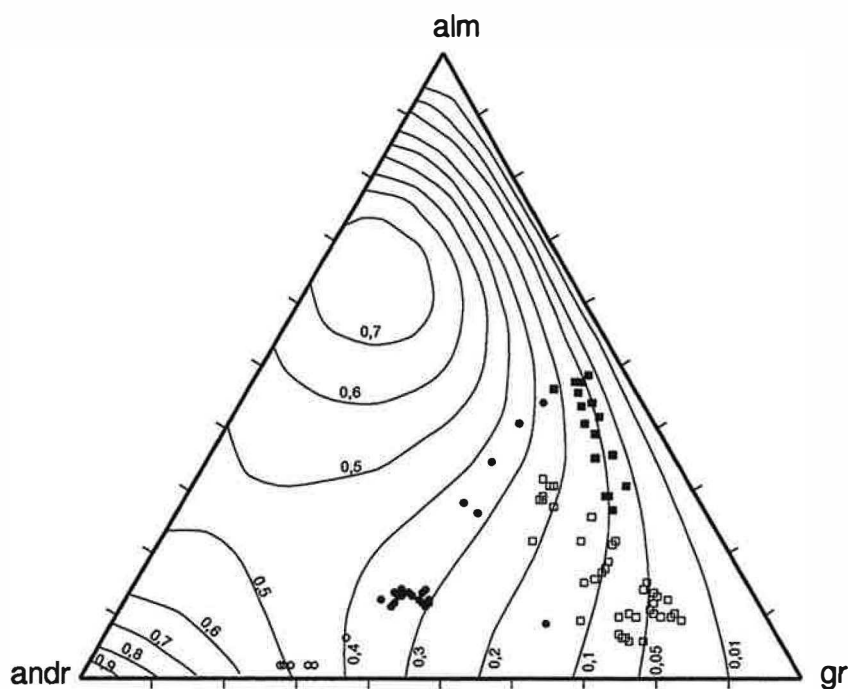


Figure 5.10: Composition des grenats et contours d'activité de l'andradite. Le cas du modèle tenant compte du terme de réaction réciproque.

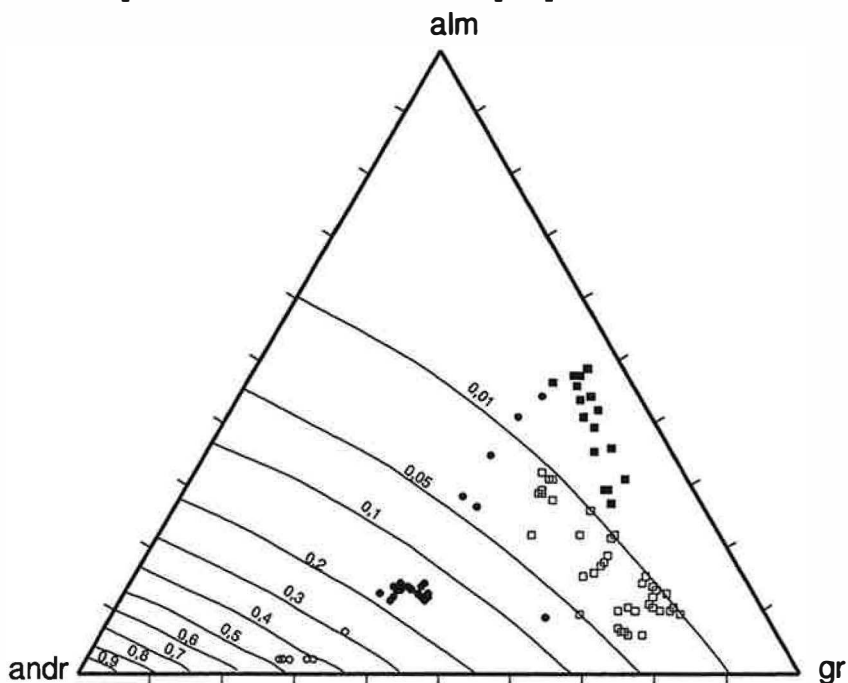


Figure 5.11: Composition des grenats et contours d'activité de l'andradite. Le cas du modèle négligeant le terme de réaction réciproque.

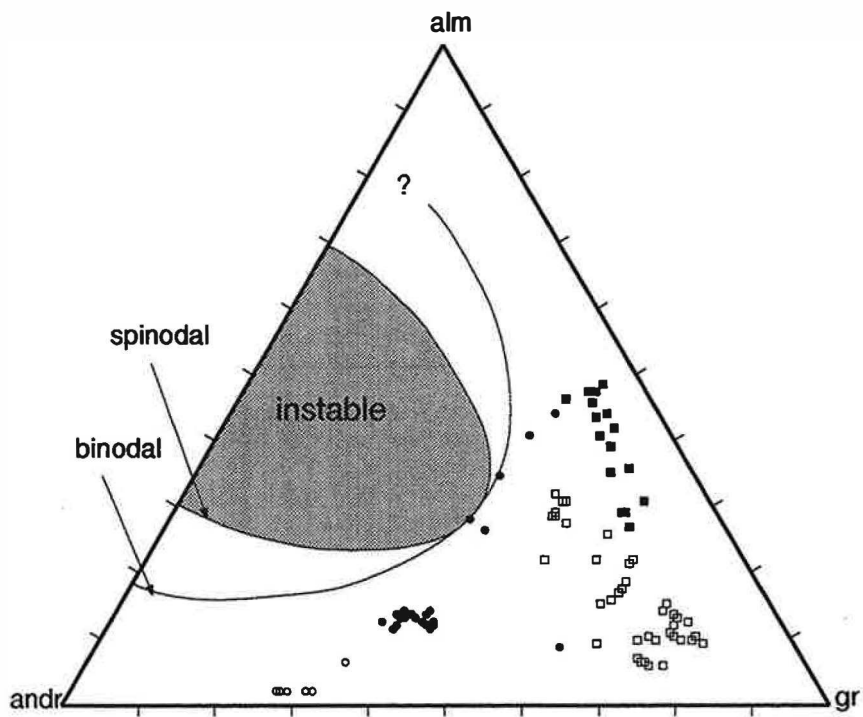


Figure 5.12: Ligne spinodale et domaine d'instabilité de la solution solide grenat.

### 5.3 Une hypothèse sur la déviation des coefficient de partage entre le grenat et l'épidote à l'équilibre

$\text{Fe}^{3+}$  et Al sont distribués dans les site  $M_1$  et  $M_3$  de l'épidote selon le degré d'ordre qui dépend de la température. Si l'épidote est en état de désordre hors équilibre, le point représentant le couple correspondant décalera la droite de régression. Nous pouvons estimer cet effet dans le cas d'un désordre complet. La différence de constante d'équilibre entre l'épidote ordonnée et l'épidote complètement désordonnée est obtenue par l'équation (50) de Bird et Helgeson ( 1980 ) avec  $\sigma = 0$  ( désordre complet ). La constante d'équilibre de la réaction ( 5.1) pour l'épidote en désordre complet à 470°C est estimée en ajoutant cette différence à la constante d'équilibre de la réaction ( 5.1) pour l'épidote ordonnée à 470°C (  $\ln K_{\text{ordre}} = 1,49$  ) comme suit:

$$1,49 + 2 \times 2 (\ln 2 - \text{arctanh}0) = 4,26 \quad (5.20)$$

Cette valeur de 4,26 est l'intersection de l'axe des y avec la droite marquée 'désordre complet métastable' ( nous avons supposé une pente identique à celle du désordre à l'équilibre ) sur la figure 5.13. Nous remarquons que presque tous les points sont distribués entre les deux droites. Nous proposons donc l'hypothèse que le décalage des points provient d'un désordre métastable plutôt qu'à l'équilibre. La tendance à un décalage vers le désordre sera probable pour une skarnification rapide. Cet effet est aussi mentionné dans les expériences de Holdaway (1972) par Kitamura (1975) et par Bird et Helgeson (1981). La détermination d'une teneur en fer dans les site  $M_1$  et  $M_3$  de l'épidote pour vérifier cet hypothèse sera nécessaire dans une étude future.

## 5.4 Considérations sur la paragenèse des skarns alumineux à grenat riche en almandin avec le ferropargasite de Boutadiol

### 5.4.1 Considérations pétrographiques

Les skarns hydrothermaux de Boutadiol contiennent par endroits des grenats et des amphiboles. Dans le chapitre précédent, nous avons séparé les grenats en deux types: ceux associés à de l'amphibole et ceux sans amphibole. Les premiers sont dans les skarns à clinopyroxène, dans les skarns alumineux extérieurs, ainsi que dans quelques skarns alumineux intérieurs. Ces grenats avec amphibole sont riches en almandin, et ils sont tous, à une exception près, plus riches en pyralspite que les grenats sans amphibole (Fig. 5.14). Ils sont tous localisés dans des skarns du secteur supérieur, secteur où on

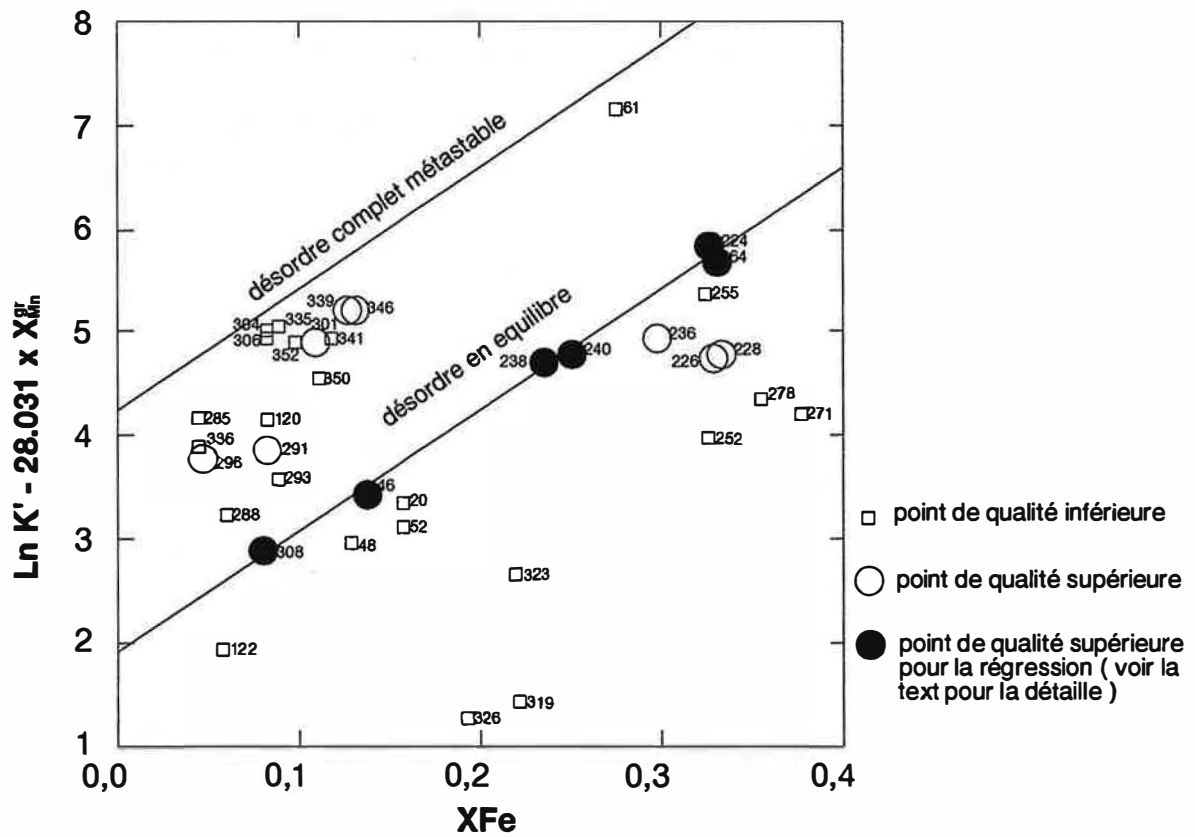


Figure 5.13: Effet d'un désordre complet métastable sur le coefficient de partage grenat épidote.

#### 5.4. CONSIDÉRATIONS SUR LA PARAGENÈSE DES SKARNS ALUMINEUX<sup>121</sup>

ne trouve pas de restes de calcaire; en effet, on ne trouve pas d'amphibole dans les skarns du secteur inférieur (Fig. 5.15).

L'apport d'alumine et un milieu réducteur sont, d'après Fonteilles et Garcia (1985), des conditions importantes pour expliquer la présence, dans les skarns à tungstène, de grenat à haute teneur en almandin - spessartine. D'autre part, l'épuisement de CaO, à la suite de la consommation complète des restes de calcaire, serait, d'après ce qu'ont observé Kase et al. (1993) dans les skarns de la mine de Cu-W de Kuga (Japon), un facteur important de la genèse de ce type de grenat. De même, Uchida(1993) a proposé, à partir de données sur l'échange ionique entre grenat et solution, qu'un faible rapport  $Ca/(Fe^{2+} + Mn^{2+})$  dans les solutions hydrothermales tardives entraîne l'occurrence de grenat à haute teneur d'almandin- spessartine.

Compte tenu de ce que la minéralisation en magnétite (qui impose une haute teneur en fer) et l'encaissant granitique (qui contrôle le comportement de l'alumine) sont identiques dans les deux secteurs de skarns, et que la seule différence significative entre ces secteurs est l'absence de reste de calcaire dans le secteur supérieur, il apparaît que c'est le faible niveau du potentiel chimique de CaO qui est important pour expliquer ce type de grenat à Boutadiol. Un grenat riche en almandin n'est pas stable sous haut potentiel chimique de CaO, tandis que, sous faible potentiel chimique de CaO, l'amphibole est stable à place du clinopyroxène. Nous remarquons sur la figure 5.16 que les échantillons comprenant de l'amphibole (tous les skarns alumineux extérieurs et tous les skarns à clinopyroxène) se projettent, par rapport aux skarns alumineux intérieur, du côté du pôle Fe + Mg + Mn et sont loin du pôle CaO. Cela confirme que les skarns comprenant amphibole et grenat riche en almandin se forment dans une ambiance de bas potentiel chimique de CaO.

Nous proposons donc l'hypothèse que le skarn du secteur supérieur est passé par un stade de bas potentiel chimique de CaO qui a favorisé la stabilité du grenat riche en almandin et de l'amphibole à la place de la grandite et du clinopyroxène. Cette faiblesse du potentiel chimique de CaO aurait été provoquée par l'épuisement complet du calcaire au cours de la skarnification, et cela concorde avec le fait que certains grenats avec amphiboles sont, d'après leurs textures, tardifs: en effet, la consommation complète du calcaire est nécessairement un phénomène tardif de la skarnification.

##### 5.4.2 Considérations par les diagrammes en potentiels chimiques

Nous allons discuter la stabilité du grenat riche en almandin et de l'amphibole sur un diagramme en potentiels. D'abord nous allons estimer les potentiels chimiques des constituants FeO, MgO, Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O par la méthode de 'SOLGASMIX' (Eriksson, 1973), dont le détail est décrit dans le chapitre 6. Avec cette méthode, nous pouvons obtenir l'assemblage minéral molaire, la composition du gaz et le potentiel chimique

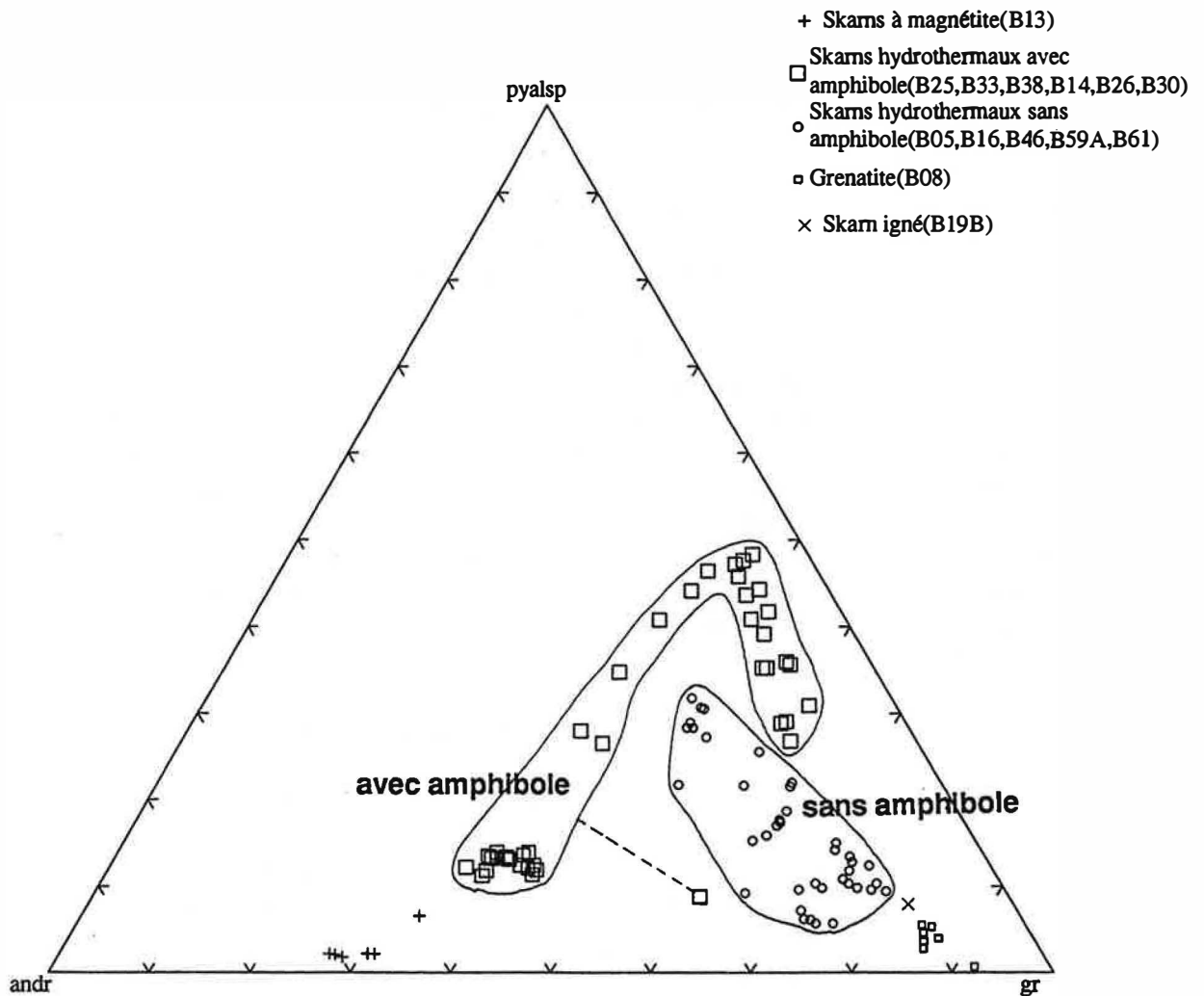


Figure 5.14: Composition des grenats dans les skarns de Boutadiol et liaison avec la présence d'amphibole.

Les grenats dans les skarns hydrothermaux avec amphibole sont plus almandineux que ceux sans amphibole.

5.4. CONSIDÉRATIONS SUR LA PARAGÈNESE DES SKARNS ALUMINEUX<sup>123</sup>

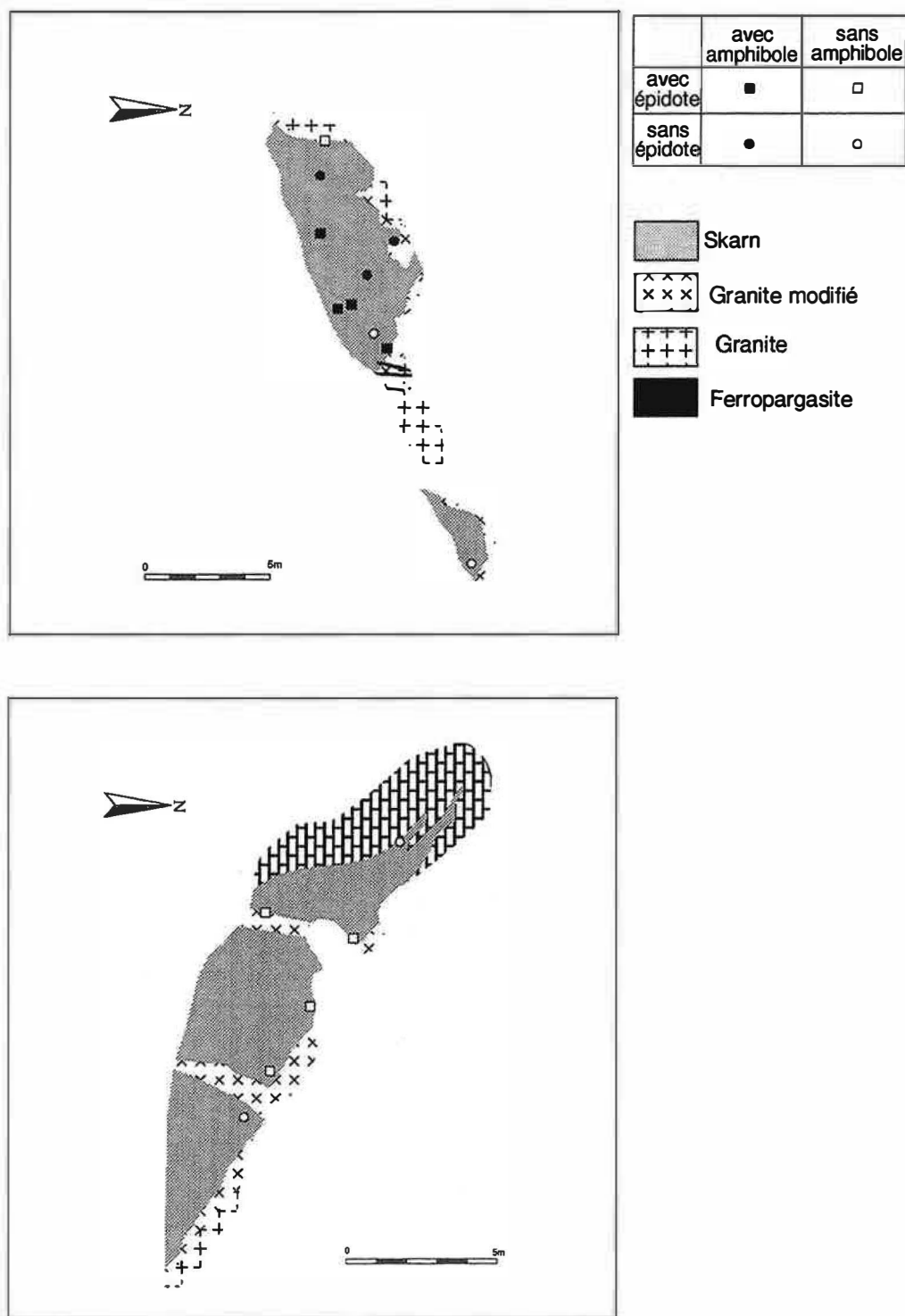


Figure 5.15: Distribution des échantillons contenant de la ferropargasite.

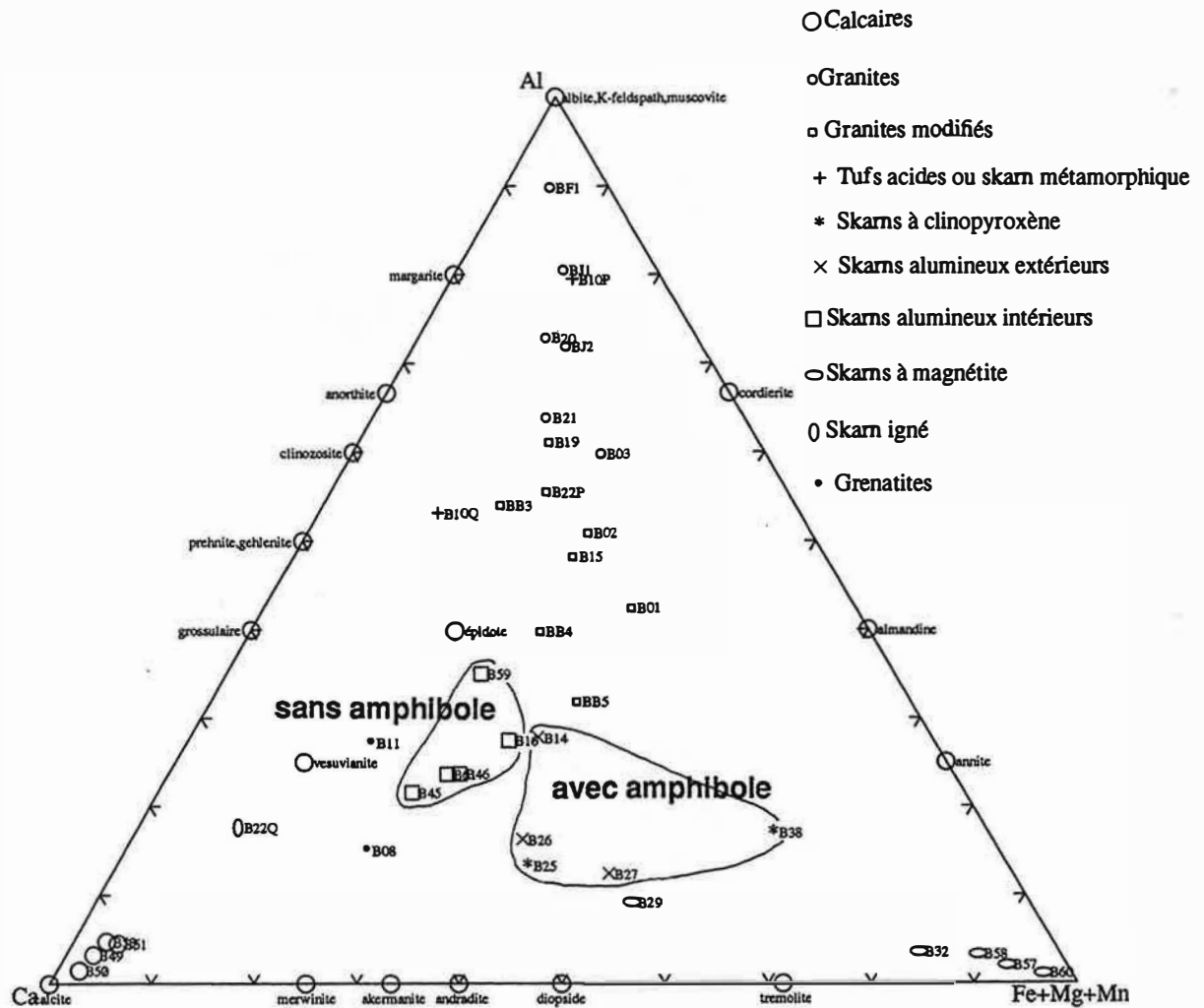


Figure 5.16: Composition des skarns hydrothermaux de Boutadiol et relation avec la présence d'amphibole dans un diagramme triangulaire Al/Fe+Mg+Mn/Ca.

#### 5.4. CONSIDÉRATIONS SUR LA PARAGENÈSE DES SKARNS ALUMINEUX 125

des constituants en se donnant la composition chimique de chaque roche. Nous avons fait ce calcul sous les conditions (470°C, 0,22 GPa) et composition gazeuse arbitraire. Les résultats avec la composition initiale du système ( roche + fluide ), sont présentés dans le tableau 5.3.

Pour le calcul, nous avons utilisé les données thermodynamiques de Holland et Powell (1990). Nous avons pris en compte un modèle de solution solide de grenat comme décrit dans les équations ( 5.14)- ( 5.16) avec  $\Delta G_1$  estimé. Mais les autres minéraux de solution solide sont traités comme idéaux. La non- idéalité du mélange des gaz est approximée par le logiciel SUPERFLUID (Belonoshko et al., 1992). Les conditions thermodynamiques du calcul des diagrammes de potentiels chimiques sont aussi les mêmes. Nous avons déterminé les minéraux stables dans le diagramme de potentiel chimique à partir de tous les minéraux dont des données thermodynamiques sont disponibles dans Holland et Powell (1990).

A partir de ce tableau, nous avons extrait les valeurs maximale et minimale de potentiel chimique dans le tableau 5.4, et nous avons fixé les potentiels chimiques, dans quatre cas, de FeO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O entre ces valeurs, ainsi que ceux de H<sub>2</sub>O et f<sub>O<sub>2</sub></sub>.

**Cas 1:**  $\mu_{\text{FeO}}$  bas,  $\mu_{\text{MgO}}$  haut,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  pur et f<sub>O<sub>2</sub></sub> ambiance oxydante

**Cas 2:**  $\mu_{\text{FeO}}$  haut,  $\mu_{\text{MgO}}$  bas,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  pur et f<sub>O<sub>2</sub></sub> ambiance oxydante

**Cas 3:**  $\mu_{\text{FeO}}$  haut,  $\mu_{\text{MgO}}$  bas,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  pur et f<sub>O<sub>2</sub></sub> ambiance réductrice

**Cas 4:**  $\mu_{\text{FeO}}$  haut,  $\mu_{\text{MgO}}$  bas,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  bas et f<sub>O<sub>2</sub></sub> ambiance réductrice

Les valeurs exactes des données sont compilées dans le tableau 5.4. Avec ces valeurs, nous pouvons construire un diagramme potentiel avec comme axes  $\mu_{\text{CaO}}$ ,  $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et  $\mu_{\text{SiO}_2}$ , dans chaque cas (Fig. 5.17).

Par rapport au cas 1, on observe dans le cas 2 ( potentiel chimique de FeO plus élevé) une augmentation de la teneur en almandin du grenat et de la teneur en fer des solution solide Fe-Mg. Dans le cas 3, la hornblende apparaît et la teneur en almandin du grenat croît beaucoup. Comme un pôle ferrique de pargasite n'est pas disponible dans Holland et Powell (1990), la ferropargasite n'apparaît pas sur ce diagramme. Nous avons donc marqué la hornblende à place de la ferropargasite. Le potentiel chimique de ce domaine est plus bas que celui du grenat banal (grossulaire-andradite). Dans le cas 4 d'une réduction de potentiel chimique de l'eau, cette tendance s'intensifie et la teneur d'almandin dans le grenat est 40 mol%. De plus, dans ce cas, à place d'épidote + diopside, l'amphibole + grenat est stable. Cette situation est presque la même que celle de Boutadiol.

Ces diagrammes en potentiels chimiques nous font déduire les facteurs qui favorisent l'apparition de l'amphibole et de grenat riche en almandin. Ce sont 1) bas potentiel



#### 5.4. CONSIDÉRATIONS SUR LA PARAGENÈSE DES SKARNS ALUMINEUX<sup>127</sup>

Tableau 5.4: Quatre cas d'ensemble de potentiel chimique des oxides (KJ) et de fugacité d'oxygène

pour les diagrammes de potentiel chimique. Les colonnes de maximum et minimum sont les valeurs de référence estimés par la methode de SOLGASMIX. La signe '=' indique la valeur égale celle de gauche.

|                                | maximum  | minimum  | cas1    | cas2    | cas3  | cas4    |
|--------------------------------|----------|----------|---------|---------|-------|---------|
| SiO <sub>2</sub>               | -949,27  | -957,36  |         |         |       |         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -1747,15 | -1753,45 |         |         |       |         |
| FeO                            | -330,94  | -340,52  | -340,52 | -333,00 | =     | =       |
| MgO                            | -672,57  | -682,15  | -672,57 | -682,15 | =     | =       |
| CaO                            | -760,25  | -775,58  |         |         |       |         |
| Na <sub>2</sub> O              | -767,48  | -815,68  | -815,68 | =       | =     | =       |
| K <sub>2</sub> O               | -872,71  | -885,56  | -885,56 | =       | =     | =       |
| H <sub>2</sub> O               | -349,97  | -349,97  | -349,91 | =       | =     | -352,00 |
| f <sub>O<sub>2</sub></sub>     |          |          | -24,5   | =       | -27,5 | =       |

chimique de CaO, 2) haut potentiel chimique de FeO, 3) ambiance reductrice, 4) reduction du potentiel chimique de l'eau. La réduction d'une potentiel chimique de l'eau peut provenir de

1. une fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le fluide,
2. une fraction molaire de sel ( NaCl etc) dans le fluide
3. une pression hydrostatique inférieur à la pression lithostatique.

Dans le secteur de Boutadiol, une faible concentration de CO<sub>2</sub> et une forte concentration (20 % en poids environ) de sel ont été indiquées par l'étude des inclusions fluides (Toulhoat, 1982). Nous n'avons pas pu estimer la quantité précise d'une reduction d'activité d'eau, mais deux exemples, bien que dans d'autres conditions physiques, sont cités dans la figure 5.18. Cela nous indique que l'effet de la salinité n'est pas négligeable.

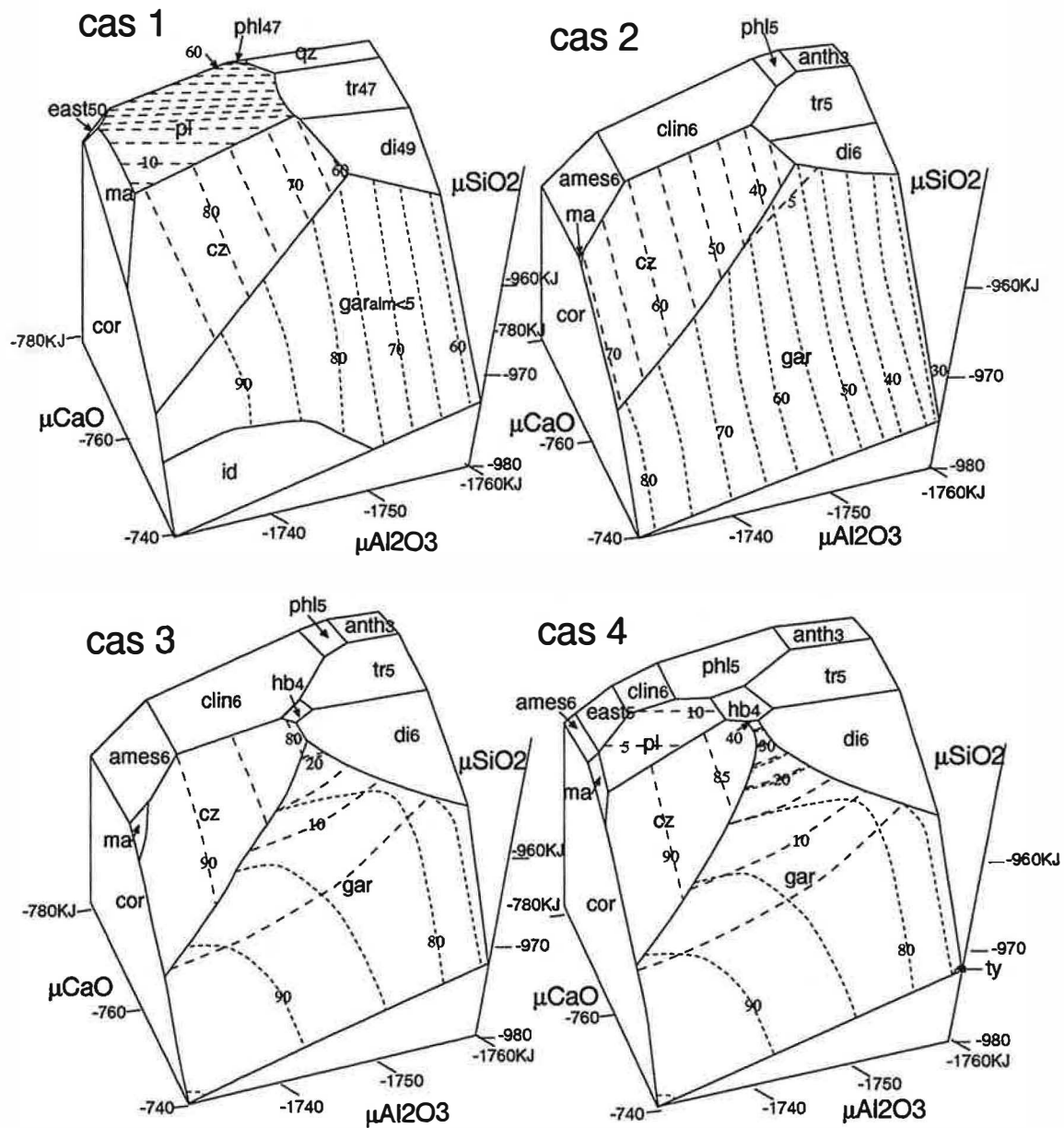


Figure 5.17: Diagrammes en potentiels chimiques dans quatre cas de conditions chimiques.

Le chiffre suivant le nom du minéral indique la teneur (en mole solide). Les contours sont comme suit; sur la face 'pl' : teneur en albite, sur la face 'cz' : teneur en clinozoisite sur clinozoisite ( $\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ) plus épidote ( $\text{Ca}_2\text{FeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ ), i.e. la fraction Al dans un site  $M_3$ , sur la face 'gar' ; tiret long : teneur en almandin, tiret court : teneur en grossulaire.

5.4. CONSIDÉRATIONS SUR LA PARAGENÈSE DES SKARNS ALUMINEUX 129

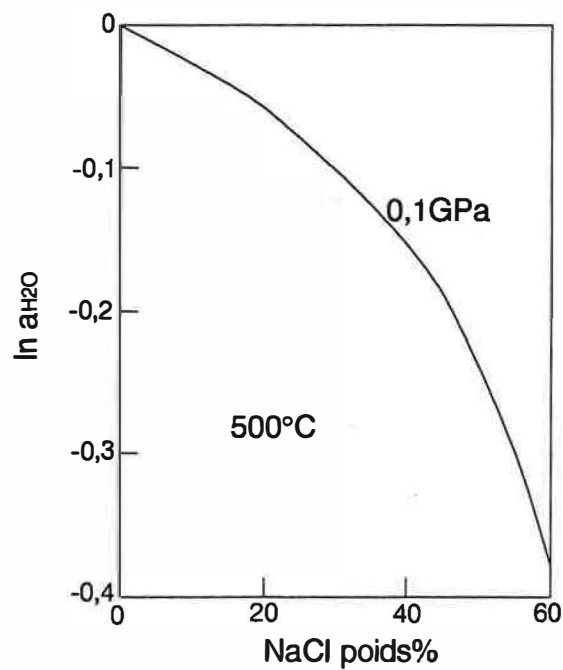
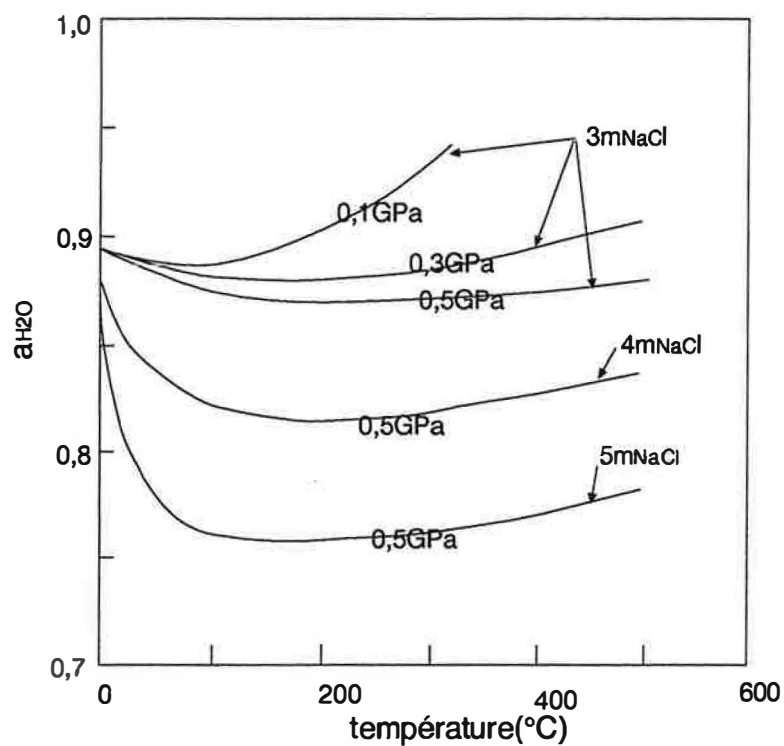


Figure 5.18: Activité de l'eau en fonction de la teneur en soluté NaCl. Haut : d'après Helgeson (1981), Bas : d'après Tanger et Pitzer (1989).



## Chapitre 6

# Etude paragénétique et thermodynamique des skarns de Soucarat

### 6.1 Deux approches d'analyse thermodynamique et cadre physico-chimique

Nous allons prendre deux approches pour examiner la stabilité des minéraux dans les skarns et dans les pélites. La première approche fait appel aux diagrammes de phase. Une autre approche, le calcul d'équilibre du système, utilise la méthode de calcul thermodynamique consistant à minimiser l'énergie libre de Gibbs d'un système dont on se donne la composition chimique (ici, celle de chaque échantillon de skarn ou de protolithe considéré).

Le fait que l'on peut comprendre le domaine de stabilité de minéraux et estimer les variables physico-chimiques comme la pression, la température et la fraction des constituant est l'avantage de première approche . Toutefois le nombre croissant de constituants, compte tenu de la présence de solutions solides et de la composition compliquée du gaz nous amène à une complexité qui entraîne des difficultés de visualisation du résultat et de compréhension du diagramme de phase.

Par contre, la deuxième approche permet de mieux comprendre l'évolution du système en fonction des variables physico-chimiques comme la pression, la température, les potentiel chimiques et les teneurs des constituants. La complexité du système, la prise en compte de la présence de méthane dans la phase gazeuse et de l'existence de solutions solides dans les minéraux, qui dévalorise la première approche, ne détériore pas cette approche et la présentation des résultats. La première approche est décrite

dans le chapitre 6.2 et la deuxième approche dans le chapitre 6.3.

### 6.1.1 Estimation de la pression

Dans le chapitre précédent, nous avons estimé à 0,22 GPa la pression de formation des skarns de Boutadiol. Supposant que la différence d'altitude entre Soucarat et Boutadiol n'a pas varié depuis la mise en place du massif de Quérigut, on peut estimer simplement la pression à Soucarat en tenant compte de la pression lithostatique additionnelle produite par les 500 mètres de dénivelé entre Soucarat et Boutadiol:

$$500\text{m} \times 3100\text{kg/m}^3 \times 9,8\text{m/s}^2 \times 1\text{m}^2 = 0,015\text{GPa} \quad (6.1)$$

On a pris ici une densité moyenne des pélites de  $3100 \text{ kg/m}^3$ , et l'accélération de la pesanteur de  $9,8 \text{ m/s}^2$ . En ajoutant 0,015 GPa à la pression obtenue pour Boutadiol, on obtient 0,235 GPa environ pour Soucarat. Il est raisonnable, grâce à cette estimation toute simple, de prendre 0,2 GPa comme valeur d'approximation de la pression.

### 6.1.2 Composition du gaz réagissant avec les minéraux

Les compositions des gaz sont des paramètres importants dans les phénomènes de skarnification. Les constituants gazeux en relation avec la skarnification sont en général C, H, et O, et les espèces chimiques présentes en quantité appréciable sont variables suivant les conditions redox. Dans une ambiance réductrice, il s'agira de méthane ( $\text{CH}_4$ ), et Toulhoat (1982) a montré que des inclusions fluides dans des grenats de skarn rubané à grenat contiennent du méthane en quantité appréciable. Il a estimé que la quantité de  $\text{CH}_4$  vaut entre 3,4 et 5,68 % dans le fluide.

## 6.2 Stabilité des minéraux, pression et température de formation des skarns de Soucarat

Nous allons examiner la stabilité de l'idocrase et de quelques minéraux purs en utilisant les données thermodynamiques sur les minéraux de Holland et Powell (1990) et une équation d'état de gaz de type Redlich-Kwong modifié ( Jacobs et Kerrick, 1981 ) en négligeant le méthane.

### 6.2.1 Stabilité du corindon

Nous discuterons d'abord la stabilité de l'assemblage corindon + feldspath potassique dans les pélites et dans les skarns rubanés. Dans le stade de la skarnification primaire, c'est d'abord l'assemblage des minéraux du côté gauche de l'équation ( 6.2)

ci-dessous qui est stable, puis une réaction tardive, à température décroissante, entraîne le déplacement de l'équation vers le côté droit.



Cette réaction donne une relation température - pression illustrée par la figure 6.1. Une hypothèse sur la pression permet alors d'estimer la température. Nous arrivons ainsi à 700°C pour la température d'équilibre de la réaction (6.2) sous une pression de 0,2 GPa. Nous pensons que la température du métamorphisme de contact dû à la mise en place du granite est supérieure à cette température. L'addition de méthane déplacera une courbe de déshydratation telle que (6.2) vers une température plus basse.

### 6.2.2 Stabilité de la margarite

Comme l'illustrent les deux courbes reportées sur la figure 6.1, la stabilité de la margarite dépend de la présence de quartz dans l'assemblage minéral. Les observations en lame mince montrent qu'il n'y a pas de quartz avec la margarite. On obtient alors une température maximale de stabilité de la margarite de 500°C pour une pression de 0,2 GPa.

### 6.2.3 Stabilité de la prehnite

Le diagramme de phase du système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O-CO}_2$  (Fig. 6.2) permet de constater que la prehnite est stable pour une température inférieure à 380°C.

### 6.2.4 Stabilité de l'idocrase

Nous avons examiné la stabilité de l'idocrase en fonction de la température et du potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  pour les réactions données dans le tableau 6.2 ci-dessous. Les calculs ont été faits pour une pression de 0,2 GPa et pour des valeurs de  $X_{\text{CO}_2}$  de 0,01 et de 0,001, ce qui a donné les figure 6.3 et 6.5 respectivement, avec les détails des courbes univariantes et des points invariants présentés dans les figure 6.4 et 6.6 respectivement.

Sur la figure 6.3, nous remarquons que le domaine de stabilité de l'idocrase est très large vers les hautes températures en condition de sous-saturation en quartz, et que le décalage entre la courbe de saturation du quartz et le domaine de stabilité de l'idocrase est faible. Une faible valeur de  $X_{\text{CO}_2}$ , comme ici 0,001, déplace le domaine de stabilité de l'idocrase vers des températures plus basses et un potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  plus haut, ce qui fait que ce domaine recoupe la courbe de saturation du quartz à environ 390°C. Nous pouvons ainsi confirmer du point de vue thermodynamique notre modèle

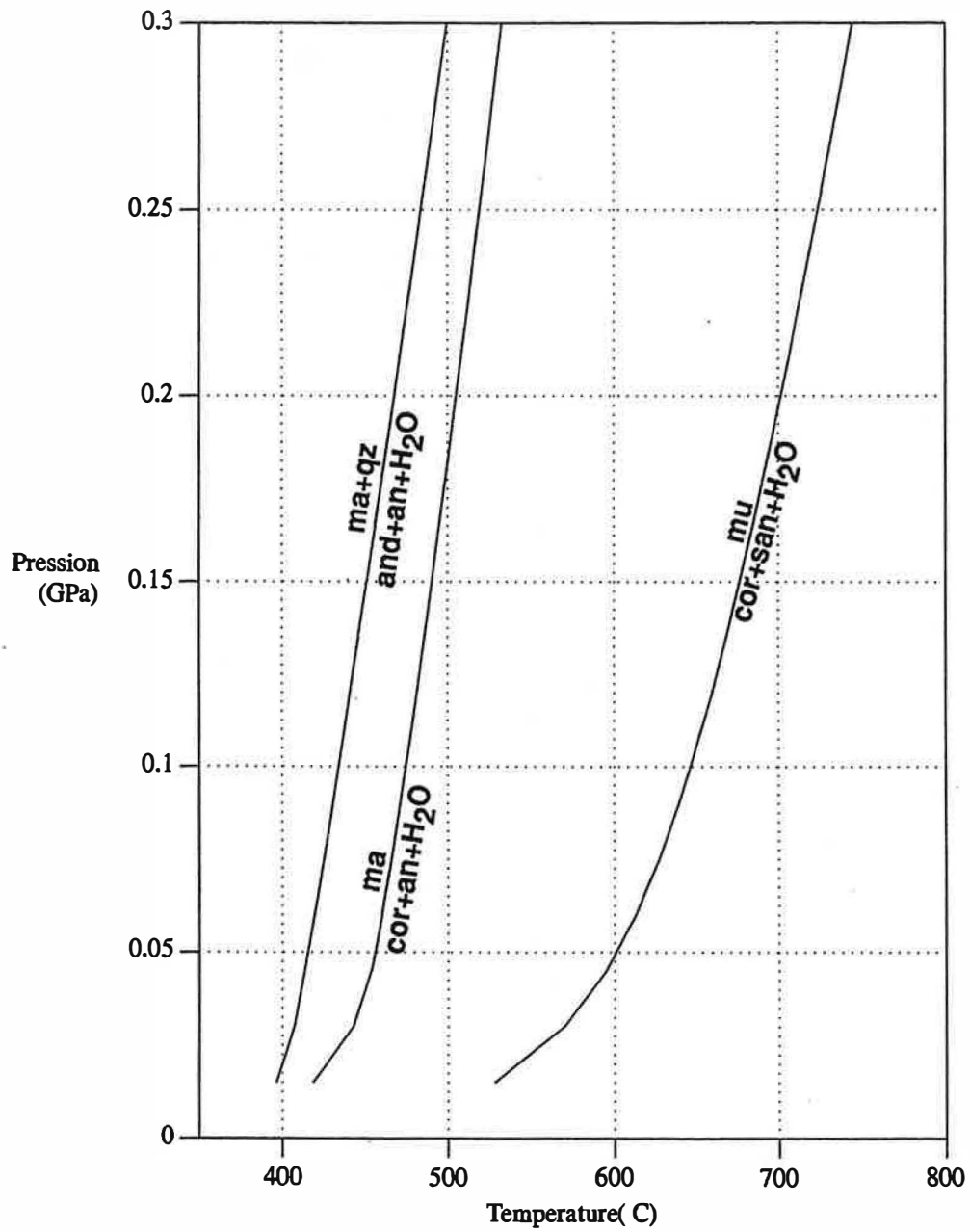


Figure 6.1: Courbe de stabilité de la muscovite et de la margarite.

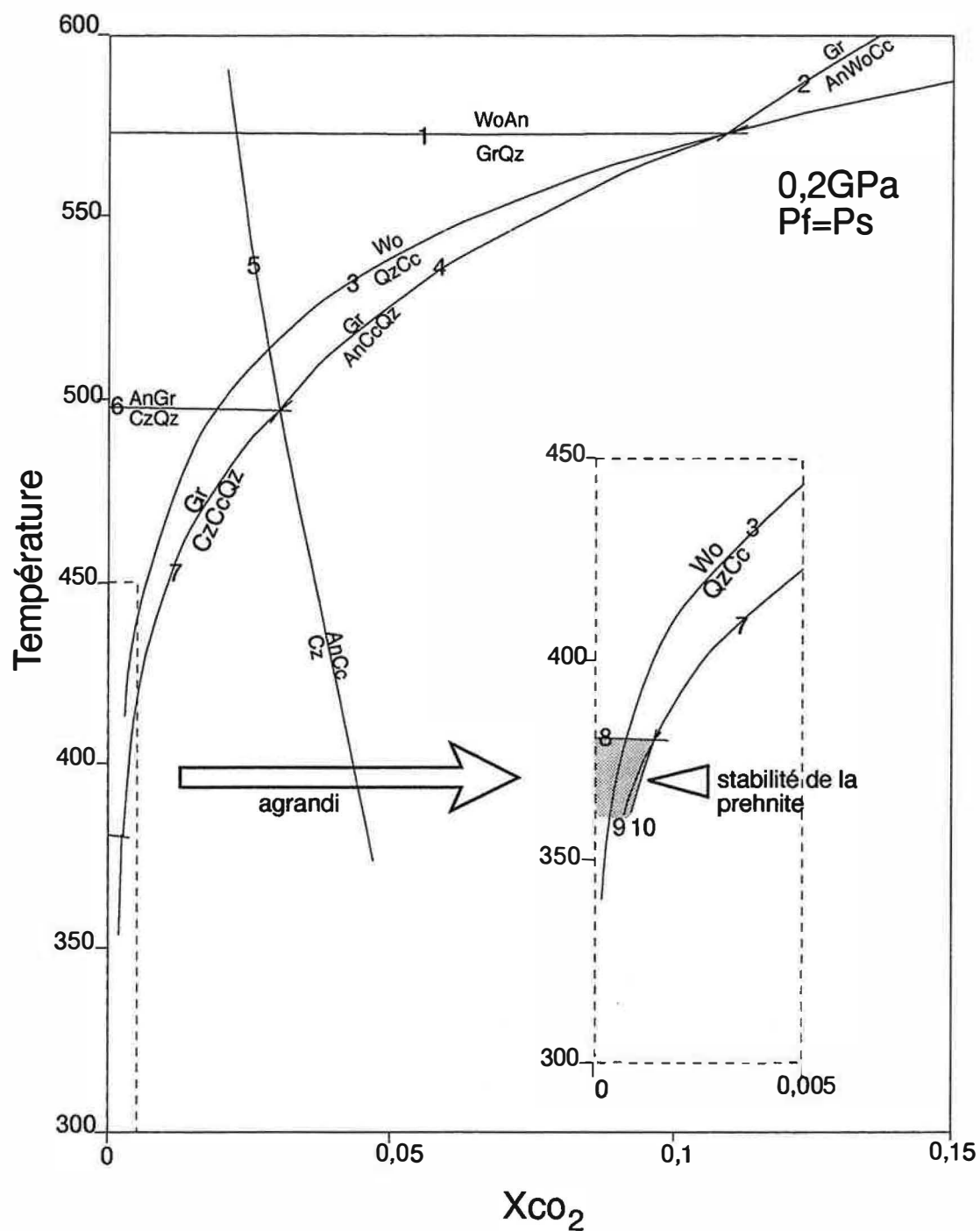


Figure 6.2: Diagramme de phase.  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  système pour la pression 0,2GPa (pression fluide = pression solide). Les différentes réactions sont décrites dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1: Les réaction dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-H}_2\text{O-CO}_2$ 

1.  $\text{gr} + \text{qz} = 2\text{wo} + \text{an}$
2.  $\text{gr} + \text{CO}_2 = \text{an} + \text{cc} + \text{wo}$
3.  $\text{qz} + \text{cc} = \text{wo} + \text{CO}_2$
4.  $\text{gr} + 2\text{CO}_2 = \text{an} + 2\text{cc} + \text{qz}$
5.  $3\text{an} + \text{cc} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{cz} + \text{CO}_2$
6.  $5\text{an} + \text{gr} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{cz} + \text{qz}$
7.  $3\text{gr} + 5\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{cz} + 5\text{cc} + 3\text{qz}$
8.  $5\text{pr} = 2\text{cz} + 2\text{gr} + 3\text{qz} + 4\text{H}_2\text{O}$
9.  $\text{gr} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{pr} + \text{cc}$
10.  $2\text{cc} + 2\text{cz} + 3\text{qz} + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{pr} + 2\text{CO}_2$

Tableau 6.2: Les réactions dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ 

1.  $3\text{SiO}_2 + 2\text{di} + 23\text{cz} = \text{id} + 29\text{an} + 7\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{SiO}_2 + \text{gr} = \text{an} + 2\text{wo}$
3.  $\text{SiO}_2 + 4\text{cz} = \text{gr} + 5\text{an} + 2\text{H}_2\text{O}$
4.  $9\text{SiO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{di} + 29\text{cc} + 11\text{cz} = 29\text{CO}_2 + \text{id}$
5.  $3\text{SiO}_2 + 2\text{cz} + 5\text{cc} = 3\text{gr} + 5\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$
6.  $3\text{SiO}_2 + \text{id} = 5.5\text{gr} + 2\text{di} + 0.5\text{wo} + 4.5\text{H}_2\text{O}$
7.  $14\text{SiO}_2 + 5\text{id} + \text{cz} = 29\text{gr} + 10\text{di} + 23\text{H}_2\text{O}$
8.  $2.75\text{SiO}_2 + \text{id} + 0.25\text{an} = 5.75\text{gr} + 2\text{di} + 4.5\text{H}_2\text{O}$
9.  $2.5\text{SiO}_2 + \text{id} + 0.5\text{CO}_2 = 5.5\text{gr} + 2\text{di} + 0.5\text{cc} + 4.5\text{H}_2\text{O}$



Figure 6.3: Stabilité de l'idocrase (aire grise) dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  pour la pression 0,2 GPa ( pression fluide = pression solide),  $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ .

Le détail du secteur rectangulaire est agrandi dans la Fig. 6.4.

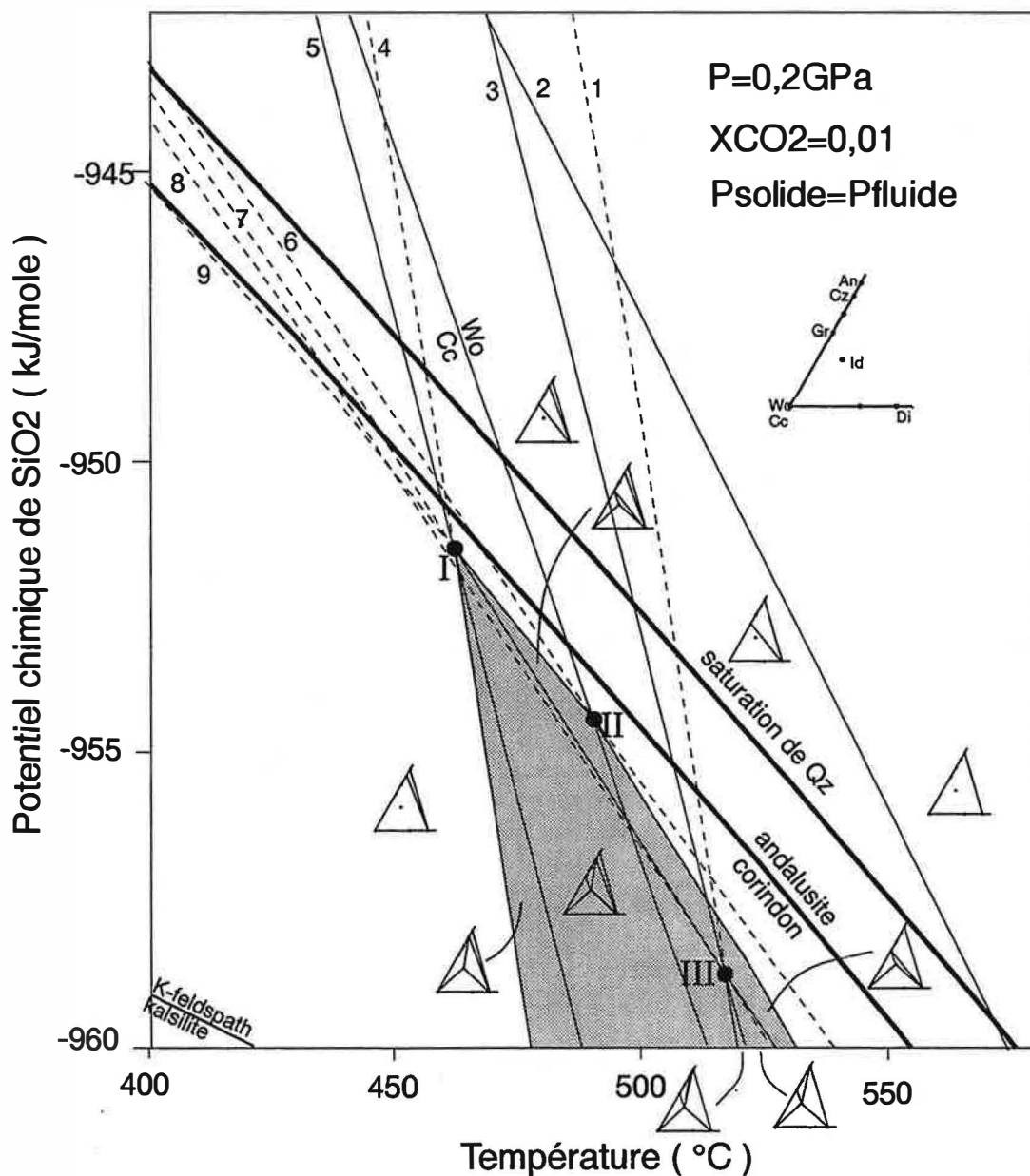


Figure 6.4: Détail de stabilité de l'idocarase dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  pour la pression 0,2 GPa ( pression fluide = pression solide),  $X_{\text{CO}_2} = 0,01$ .

Agrandissement du secteur rectangulaire de la Fig. 6.3. Les points noirs sont les points invariants (la relation schématique est représentée dans la Fig. 6.6). Les différentes réactions numérotées sont décrites dans le tableau 6.2.

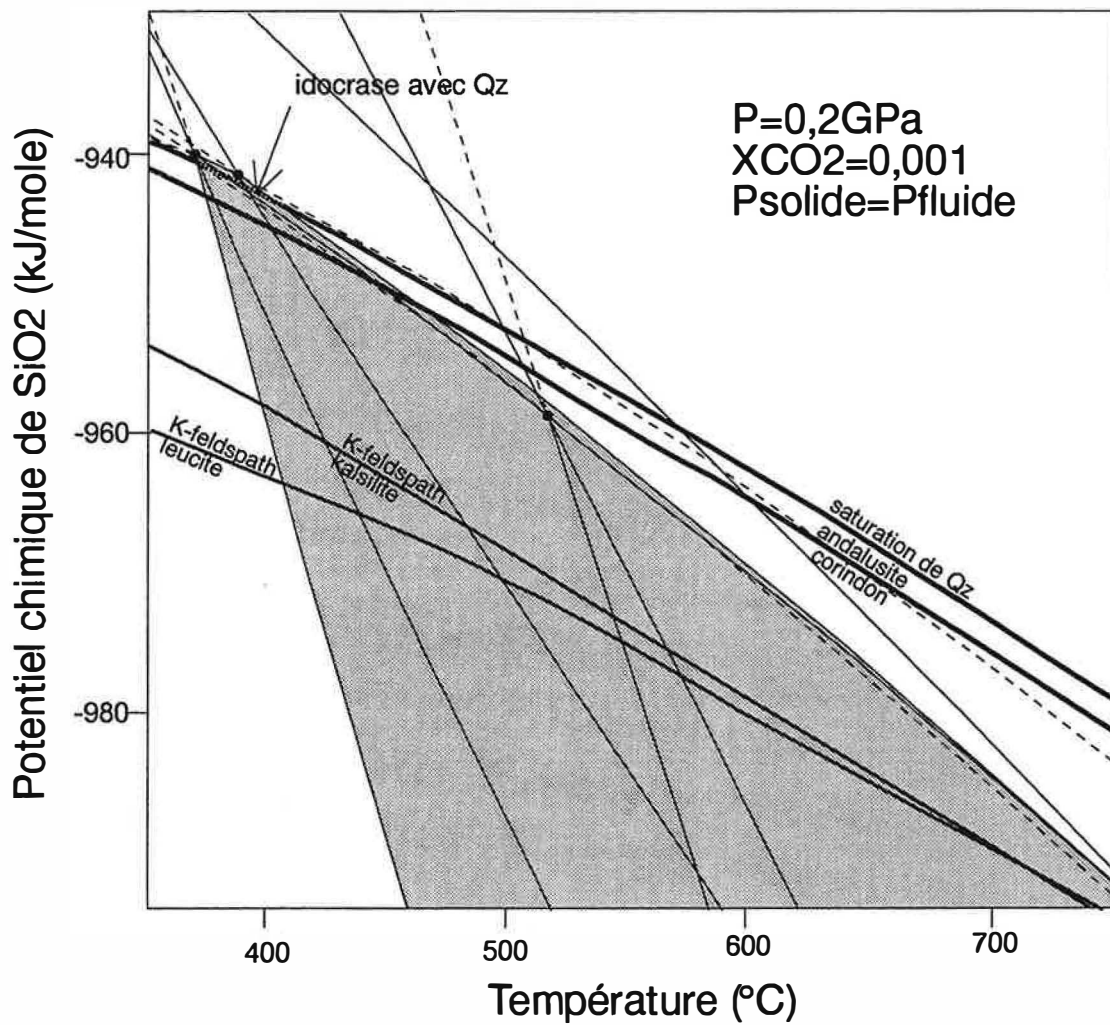


Figure 6.5: Stabilité de l'idocrase (aire grise) dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  pour la pression 0,2GPa ( pression fluide = pression solide),  $X_{\text{CO}_2} = 0,001$ .

Dans ce cas, le domaine de stabilité de l'idocrase croise la courbe de saturation de quartz.

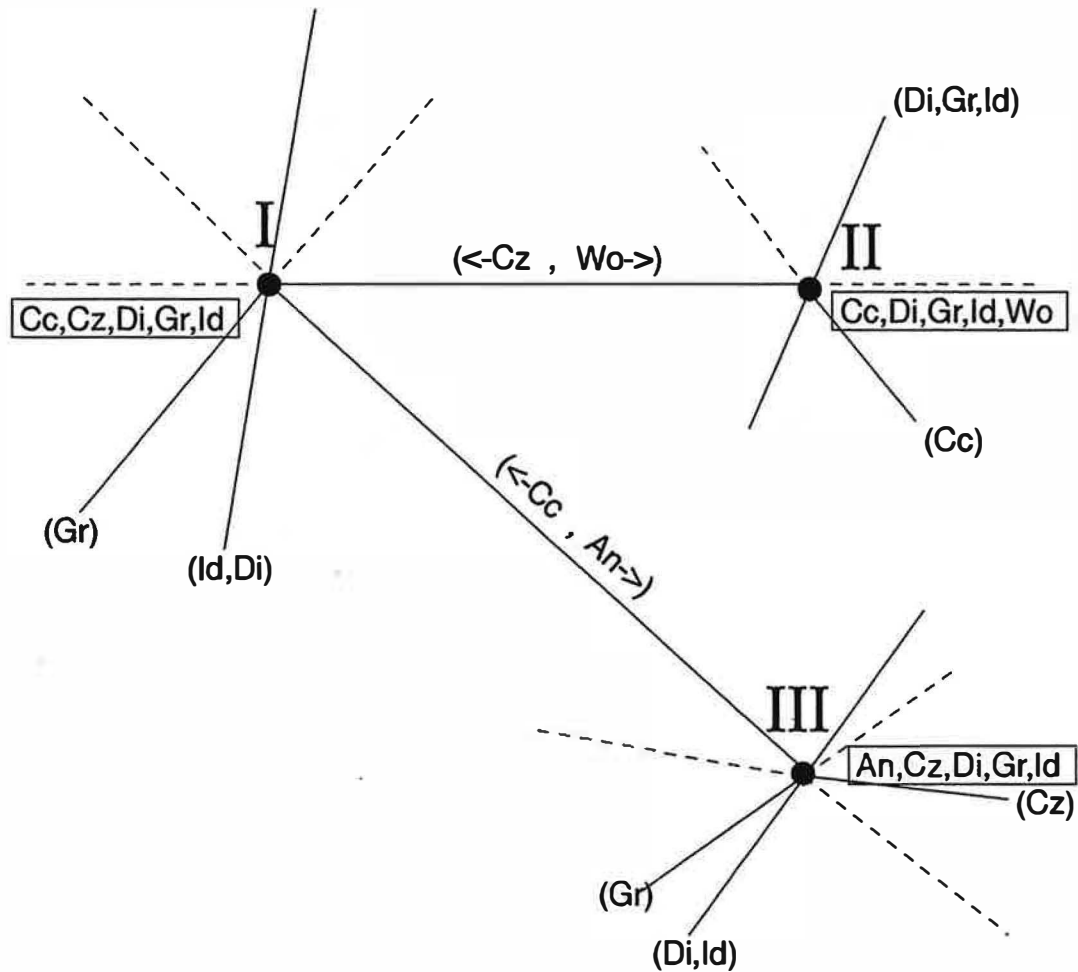


Figure 6.6: Schéma des relations entre les points invariants. Les minéraux dans le rectangle sont l'assemblage invariant. Les minéraux dans les parenthèses sont ceux qui rendent l'assemblage invariant univariant ( une ligne passant par le point invariant ).

suivant lequel, au début de la skarnification, l'idocrase se développe sur les calcaires en condition de faible potentiel de  $\text{SiO}_2$ , et la formation de l'idocrase fait chuter le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans la pélite par transfert de  $\text{SiO}_2$  vers le calcaire. Pour cette raison, le corindon apparaît dans la pélite, et l'idocrase se décompose, dans un stade ultérieur, en grenat, pyroxène et calcite ou wollastonite, par baisse de température ou par réaction avec des solutions saturées en quartz émises par le granite.

Toulhoat (1982) a mesuré, par microthermometrie des grenats de skarns rubanés, une température de  $515^\circ\text{C}$  sous  $0,2\text{ GPa}$  ( $567^\circ\text{C}$  sous  $0,24\text{ GPa}$  sur son diagramme p.147 ). Nous pouvons maintenant considérer cette température comme celle de la transformation de l'idocrase en grenat. Le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  est un facteur très important pour la formation de l'idocrase, et cela peut expliquer également l'existence sporadique de l'idocrase dans les grenatites rubanées de la Lisse d'Embarre. En effet, l'étude géochimique ayant démontré le caractère plus siliceux, parce que plus gréseux, des calcaires de la Lisse d'Embarre par rapport à ceux de Soucarat, on comprend que le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans la grenatite rubanée de la Lisse d'Embarre n'a pas partout été suffisamment bas pour la formation de l'idocrase.

### **6.3 Simulation numérique de l'évolution rétrograde isochimique des skarns rubanés par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs**

#### **6.3.1 Cadre géochimique**

Nous venons de discuter la stabilité de l'idocrase et le processus de sa formation en partant d'un point de vue géochimique assez général négligeant l'effet du méthane et utilisant seulement des minéraux stœchiométriques. Nous allons appliquer maintenant une méthode plus spécifique aux skarns de Soucarat. La méthode consiste à rechercher, par le calcul thermodynamique, les valeurs de potentiel chimique et de composition molaire des phase (y compris les minéraux en solution solide et les mélanges gazeux) qui donnent une valeur minimale à l'énergie libre de Gibbs du système. En bref, nous nous donnons une composition chimique de roche (comme celles des tableaux A.1 et A.2 de l'ANNEXE A) et nous cherchons à obtenir des valeurs de potentiel chimique et de composition molaire des phase telles que l'énergie libre de Gibbs est minimale (comme sur les figure A.3 et A.4 de l'ANNEXE A). Nous devons tout de même faire quelques hypothèses qui sont décrites dans le chapitre suivant. C'est le point de départ d'une interprétation quantitative, et on espère que les deux approches seront une première étape de la compréhension approfondie des processus de formation des skarns rubanés de Soucarat.

### 6.3.2 Méthode

La méthode utilisée est celle proposée par Eriksson (1971, 1975) et Eriksson et al. (1973). Le calcul est décrit en détail dans l'ANNEXE A. Nous effectuons une expérience numérique de roche mise en présence de fluide sous la température et la pression données et changeons la température isochimiquement (la composition du système est fixée) en observant l'évolution des paramètres du système: proportions molaires des minéraux, compositions des solutions solides, composition du gaz et potentiels chimiques des constituants. Nous utilisons des compositions de roches correspondant à chaque zone des skarns rubanés: calcaire (S20V), skarn rubané à grenat (S20U), skarn rubané à clinzoïsite (S20T) et pélite (S20S). En ce qui concerne les skarns, il faut faire attention au fait que leur composition chimique a pu être modifiée par des activités hydrothermales postérieures à leur formation. Dans le cas des skarns rubanés de Soucarat, cette activité hydrothermale provoquant la décomposition de l'idocrase en grenat pourrait avoir modifié les compositions, et la composition des assemblages primaires ne serait pas sûre. Mais, comme on a pu montrer que les transferts de matière dans les skarns rubanés lors de ce stade tardif ont été faibles, on pourra obtenir l'évolution rétrograde après formation de skarns rubanés. Les hypothèses faites pour le calcul sont les suivantes:

1. mélange idéal des constituants gazeux: nous traitons la phase gazeuse comme un mélange de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  et  $\text{O}_2$ .
2. Toutes les solutions solides de minéraux sont idéales. Nous utilisons les données thermodynamiques de Holland et Powell (1990) pour tous les minéraux stœchiométriques et les solutions solides suivant la formulation présentée dans l'ANNEXE A. Nous avons examiné la stabilité de tous les minéraux disponibles dans cette publication; aucun minéral n'est omis a priori. Nous représentons par exemple une solution solide comme suit.

- anorthite - albite
- grossulaire - almandin - andradite - pyrope

Le terme de réaction réciproque, dans ce cas, est négligé, car nous ne savons pas comment il dépend de la température.

- hedenbergite - diopside
- annite - phlogopite
- siderophyllite - eastonite

Les difficultés d'expression d'une solution par substitution de Tschermak nous obligent à séparer le minéral en deux séries de solutions solides comme ci-dessous.

- muscovite - celadonite - Fe celadonite
- spinelle - hercynite - ulvospinelle
- trémolite - Fe-trémolite
- hornblende - Fe-hornblende
- cordierite - Fe-cordierite
- épidote - clinozoïsite

Dans ce cas, tout le  $\text{Fe}^{3+}$  est attribué, pour simplifier, au site  $\text{M}_3$ .

3. L'idocrase est en fait une solution solide compliquée, mais les données thermodynamique dans Holland et Powell (1990) sont limitée à celle d'un minéral stœchiométrique. Cet effet entraînera une réduction du domaine de stabilité de l'idocrase par rapport au domaine réel.
4. Le système est entièrement à l'équilibre.
5. la composition reste constante, les transferts de matière pendant les changements de température ne sont pas pris en compte. Ce n'est pas là une limite essentielle à cette méthode, on est amené à faire cette hypothèse du fait de notre ignorance des transferts quantitatifs de matière.

Nous nous donnons les compositions de chaque zone des skarns rubanés en quantités molaires d'oxydes calculées à partir des analyses chimiques (% d'oxyde en poids) hors perte au feu. Nous tenons compte de la contrainte donnée par l'inclusion fluide piégée à 510°C dans le grenat (Toulhoat, 1982), ce qui signifie que l'idocrase est instable dans le skarn rubané à grenat à cette température; de plus, le fluide piégé est riche en méthane. Recherchant par approximations successives une composition gazeuse qui satisfait cette contrainte, on obtient une composition plausible mais non unique stricto sensu. On se donne des constituants gazeux abondants par rapport aux constituants entrant surtout dans les phases solides parce que, dans le cas où le gaz est présent en grande quantité, sa composition est moins fortement affectée par les réactions entre minéraux dans le système; le système tend alors à se comporter comme un système ouvert par rapport aux constituants du gaz. Cette hypothèse et ce traitement soulèvent des questions, mais on doit comprendre que la méthode proposée ici n'est qu'une première étape de notre connaissance encore limitée, d'un point de vue quantitatif, des processus de skarnification.

### 6.3.3 Résultats et discussion

Les calculs ont été menés en principe à des températures de 700°C, 650°C, 600°C, 550°C, 500°C et 450°C. Un problème de calcul numérique, peut-être dû à la forte singularité de l'équation, a entraîné un échec de convergence de la solution à quelques températures: 600°C, 550°C, 500°C pour la pépite et 450°C pour le skarn rubané à clinozoisite. Nous avons remplacé la solution à 450°C pour le skarn rubané à clinozoisite par celle à 453°C. Les résultats de ce calcul sont présentés dans les figures 6.7 à 6.10, dans lesquelles les points correspondant aux différentes températures sont simplement reliés par une droite.

Le gaz est constitué essentiellement de H<sub>2</sub>O et de 30% de méthane. CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont présents en faibles quantités, et CO et O<sub>2</sub> toujours en quantités négligeables (Fig. 6.7). L'idocrase apparaît à haute température dans le calcaire et dans le skarn rubané à grenat. Dans ce calcul, l'idocrase correspond au pôle Mg, tandis que l'idocrase est en réalité une solution solide variable. De ce fait, l'idocrase qu'on trouve à la place du grenat est plus abondant en réalité que la quantité calculée. Au fur et à mesure que la température baisse, l'idocrase devient de moins en moins abondant, et disparaît complètement à 500°C, tandis que, à la place de l'idocrase, grenat et clinopyroxène deviennent plus abondants. Dans le skarn rubané à clinozoisite, le plagioclase est le minéral dominant, et l'épidote et le quartz apparaissent à basse température. Les compositions calculées des solutions solides sont un peu différentes de celles observées en réalité. Le clinopyroxène du skarn rubané à grenat atteint  $hed_{27}$ , ce qui est proche de la teneur minimale observée sur l'échantillon. La composition du grenat dans le skarn rubané à grenat, qui est présentée sur la figure 6.8, est un peu plus andraditique que la composition réelle. Dans le skarn rubané à clinozoisite, le plagioclase est encore  $an_{80}$  à 453°C alors que le plagioclase observé est une albite. L'assemblage minéral calculé pour la pépite à 450°C est comparable à celui observé, à sanidine + muscovite + biotite + plagioclase, mais, contrairement à ce que laissent supposer les assemblages calculés à haute température, on n'observe pas dans la paragenèse actuelle des pépites de restes de cordierite ou de spinelle (composition mixte de spinelle stricto sensu, d'ulvospinelle et de hercynite).

Enfin notre calcul permet bien de prédire 1) l'apparition d'idocrase à haute température dans le calcaire et dans le skarn rubané à grenat; 2) la tendance au remplacement de l'idocrase par l'assemblage grenat + clinopyroxène dans le stade tardif; 3) la tendance au remplacement tardif du plagioclase par l'épidote; 4) l'apparition de corindon dans les pépites et son remplacement tardif par la muscovite.

Nous avons reporté les potentiels chimiques des constituants à 700°C dans la figure 6.9 et l'évolution du potentiel chimique de SiO<sub>2</sub> en fonction de la température dans la figure 6.10. Les potentiels chimiques ne varient pas entre le calcaire et le skarn rubané à grenat, ceux de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmentent ensuite vers la pépite, tandis que ceux de

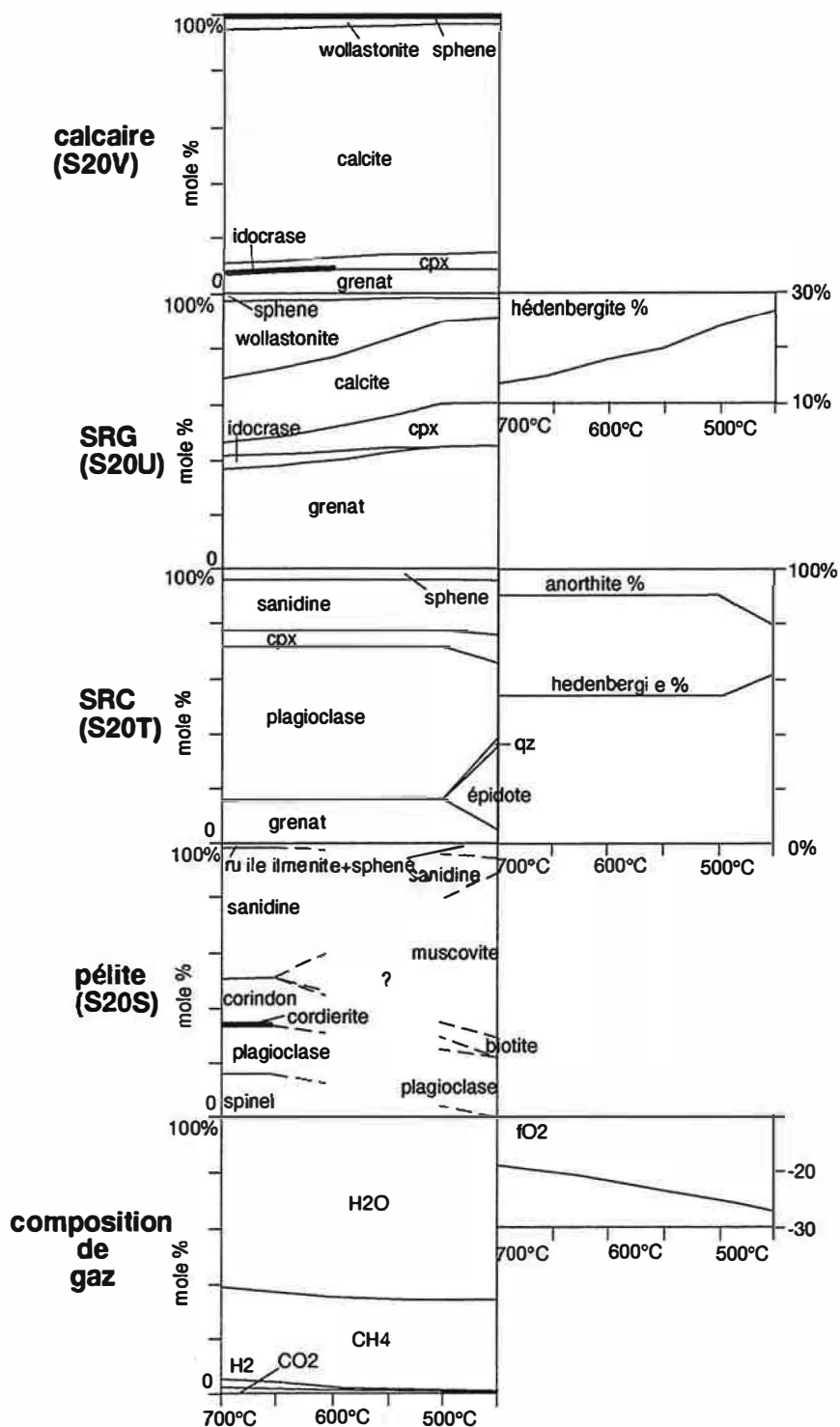


Figure 6.7: Variation de la composition modale des skarns rubanés avec la température sous 0,2 GPa.

Le calcul effectuée à 700, 650, 600, 550, 500 et 450°C.

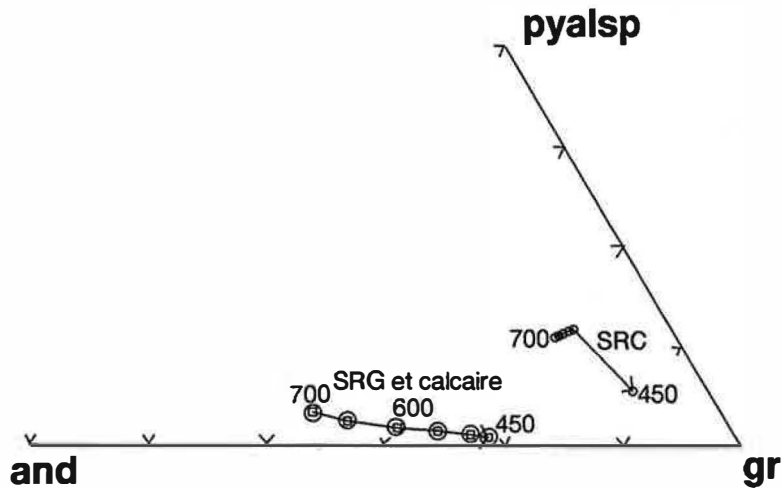


Figure 6.8: Changement de la composition des grenats dans les skarns rubanés.

CaO et FeO baissent.

Nous pouvons comparer l'évolution du potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans le skarn rubané avec le domaine de stabilité de l'idocrase calculé dans le chapitre précédent (Fig. 6.3). Bien que, du fait de petites différences de  $X_{\text{CO}_2}$  et  $X_{\text{H}_2\text{O}}$  et de l'effet de solution solide du grenat entre deux modèles, les deux graphiques ne peuvent pas être superposés strictement, on aperçoit facilement une relation entre l'évolution du potentiel chimique dans le skarn rubané et le domaine de stabilité d'idocrase. On peut constater que le potentiel chimique dans le skarn rubané à grenat et dans le calcaire est suffisamment bas pour que l'idocrase soit stable, et que l'instabilité de l'idocrase peut bien résulter d'une baisse de température.

A  $450^\circ\text{C}$ , le skarn à clinzoïsite est saturé par rapport au quartz alors qu'à plus haute température il est sous-saturé. Par contre les protolithes, calcaire et pélite, sont toujours sous-saturés vis-à-vis du quartz. Par conséquent, les évolutions du potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans le skarn rubané à clinzoïsite et dans la pélite se croisent à basse température. Nous pensons que cela est provoqué par l'apport de  $\text{SiO}_2$  externe dans le skarn rubané à clinzoïsite. L'apport de  $\text{SiO}_2$  par des solutions hydrothermales dans le skarn rubané à grenat aurait un rôle secondaire dans la décomposition de l'idocrase, il l'aurait favorisé.

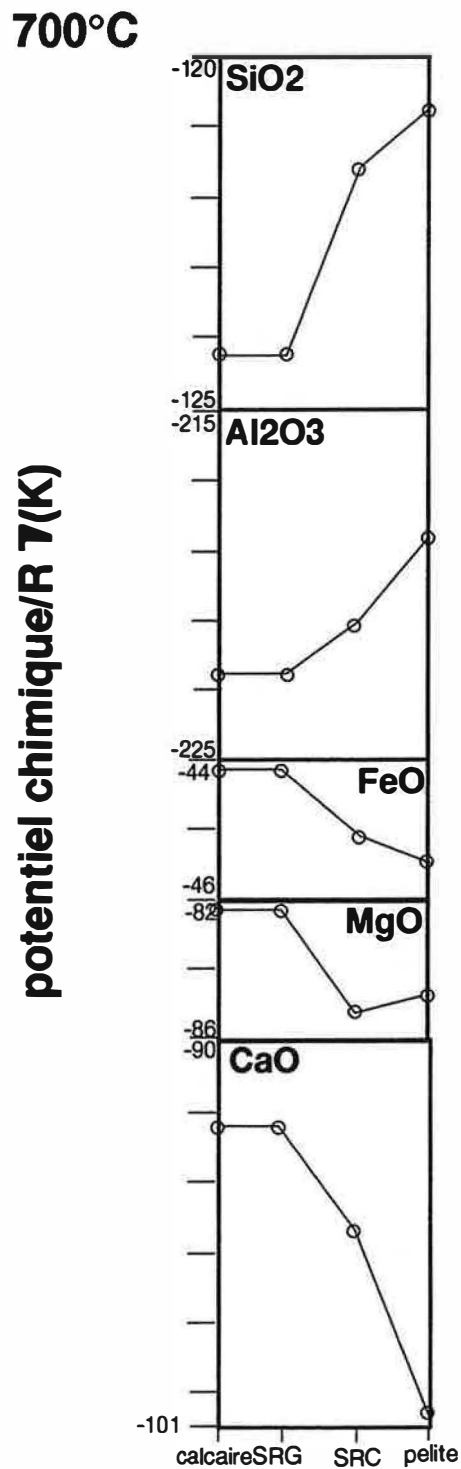


Figure 6.9: Potentiels chimiques de constituants dans les skarns rubanés à 700°C.

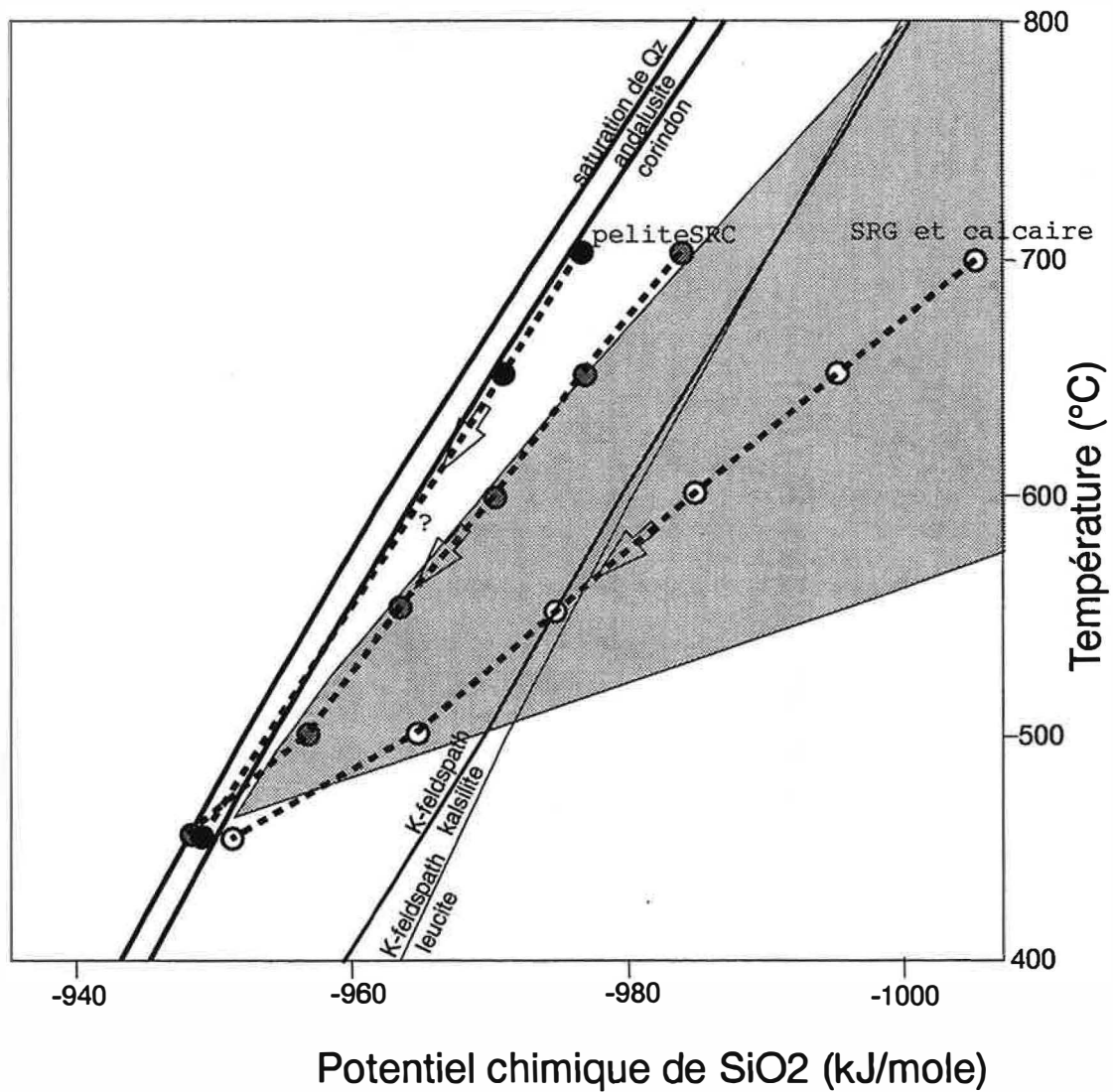


Figure 6.10: Variation du potentiel chimique de SiO<sub>2</sub> dans les skarns rubanés. 0,2GPa. L'ambiance gazeuse est la même que en Fig. 6.7. L'aire grise est le champ de stabilité de l'idocrase ( même que en Fig. 6.3). SRG : skarn rubané à grenat, SRC : skarn rubané à clinozoïsite.

## 6.4 Diagramme en potentiels chimiques du skarn rubané à 700°C et 0,2 GPa

Dans la section précédente, nous avons pu estimer le potentiel chimique des constituants à 700°C et 0,2GPa. Nous allons alors faire un diagramme de potentiel chimique avec ces valeurs estimées. Nous avons fixé le potentiel chimique ( $\mu$ ) de FeO et MgO entre ceux présentés dans la figure,  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}}$  et  $\mu_{\text{K}_2\text{O}}$  identique à ceux dans la pépite (S20S),  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$  identique à celui de  $\text{H}_2\text{O}$  pur sous cette pression, et  $\mu_{\text{H}_2}$  à une valeur arbitraire d'ambiance réductrice (en tous cas  $\mu_{\text{H}_2}$  a peu d'influence sur le diagramme en condition réductrice). Nous avons déterminé les minéraux stables à partir de tous les minéraux thermodynamiquement disponibles dans Holland et Powell (1990).

Nous avons ensuite fait le diagramme de potentiel chimique sur les axes  $\mu_{\text{CaO}}$ ,  $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  et  $\mu_{\text{SiO}_2}$  (Fig. 6.11). Dans cette figure, la surface de la sanidine sera remplacée par celle de l'annite avec une augmentation des potentiels chimiques de FeO et de MgO. La position de la surface de la calcite dépend de la fraction de  $\text{CO}_2$  dans le fluide. Le plant grisé est un exemple de surface de la calcite. Sur ce diagramme, au début de la skarnification, les potentiels chimiques du système correspondent aux conditions qz + san dans le protolithe pépite et wo + cc + id ou cc dans le protolithe calcaire. Un transfert de  $\text{SiO}_2$  vers le calcaire et de CaO vers la pépite, provoqué par le gradient de potentiel chimique, fait la zone d'anorthite + clinopyroxène (ultérieurement skarn rubané à clinozoïsite) et celle à idocrase (ultérieurement skarn rubané à grenat). Pendant cette skarnification,  $\text{SiO}_2$  a été épuisé, et corindon + sanidine est stable à la place de quartz + sanidine.

## 6.5 Paragenèse des skarns rubanés de Soucarat

La figure 6.12 montre l'évolution de la paragenèse des skarns rubanés. La mise en place du granite provoque d'abord un métamorphisme de contact des barrégiennes. Cette température étant au début supérieure à 700°C, l'assemblage de corindon + feldspath potassique est stable.

Ensuite, quand la température descend en dessous de 700°C, la muscovite est stable et remplace corindon + feldspath potassique (cette température de déshydratation devrait pourtant être plus basse, si la quantité de méthane est significative). L'assemblage primaire des skarns rubanés, qui consiste en skarn à idocrase et skarn à anorthite + clinopyroxène, et les pélites à corindon sont alors produites, sous faible potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$ . La baisse de température provoque ensuite la décomposition de l'idocrase en grenat + clinopyroxène + wollastonite et de l'anorthite en clinozoïsite. Des fluides aqueux saturés en quartz émis par le granite peuvent avoir favorisé cette réaction.

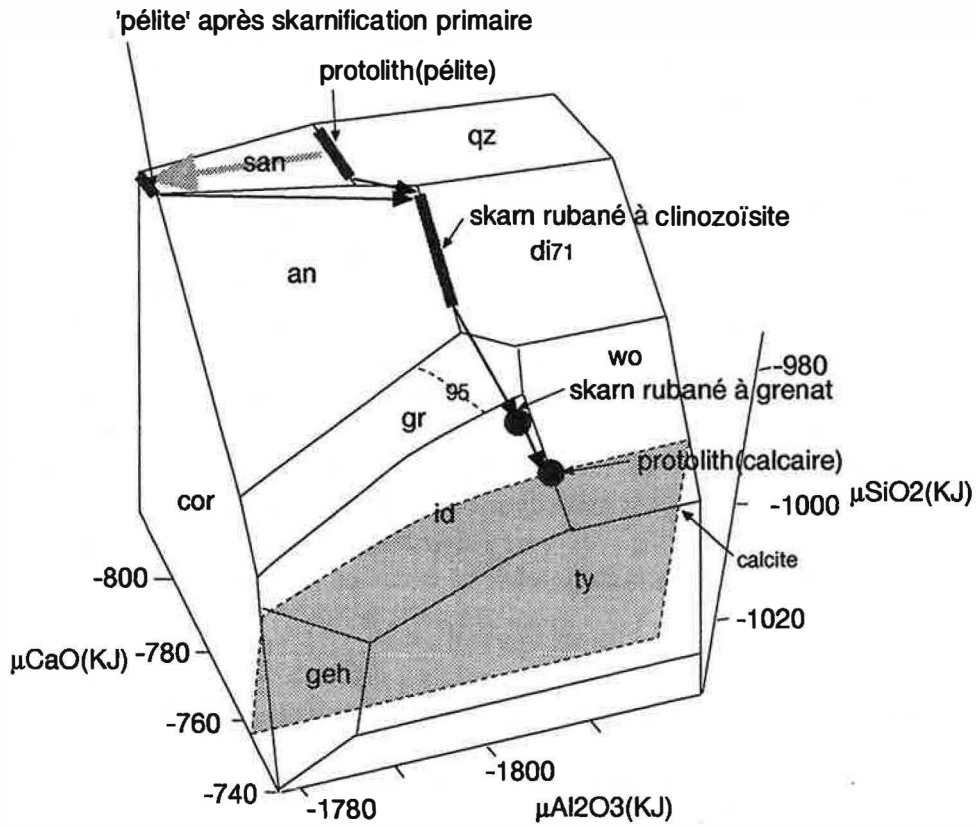
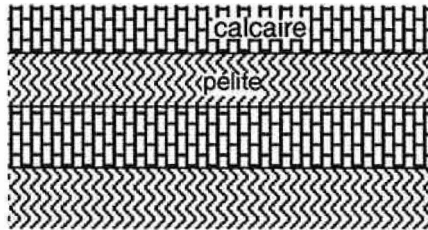


Figure 6.11: Diagramme en potentiels chimiques des skarns rubanés de Soucarat. Condition : 700°C, 0,2GPa,  $\mu_{\text{FeO}} = -368\text{KJ}$ ,  $\mu_{\text{MgO}} = -685\text{KJ}$ ,  $\mu_{\text{Na}_2\text{O}} = -894\text{KJ}$ ,  $\mu_{\text{K}_2\text{O}} = -935\text{KJ}$ ,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = -585\text{KJ}$ ,  $\mu_{\text{H}_2} = -104\text{KJ}$ .

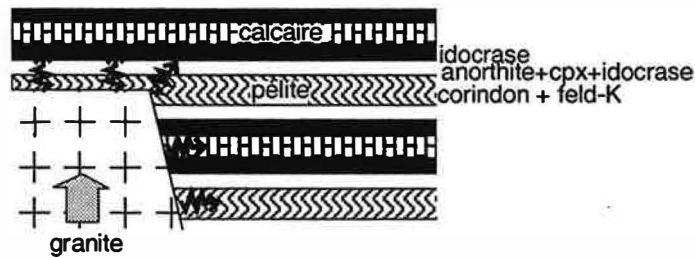
Enfin, des minéraux secondaires comme la clinozoïsite ou la prehnite se forment au cours d'un stade hydrothermal postérieur. La margarite se développe sur le corindon pendant le dernier épisode hydrothermal, peu avant l'arrêt des infiltrations à environ 500°C.

**0: Avant la mise en place du granite**



**1: Mise en place du granite et skarnification**

Bas potentiel chimique de SiO<sub>2</sub> dans les skarns  
 chauffage conductive ↕↔



**2: Altération avec baisse de température**

Infiltration de hydrothermal saturé avec quart emis du granite  
 grenat+cpx+wo

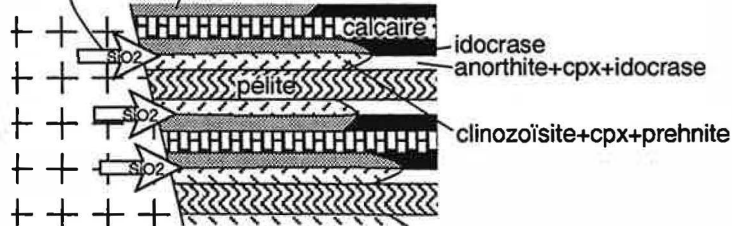


Figure 6.12: Modèle schématique de l'évolution des paragenèses des skarns rubanés.

## Chapitre 7

# Synthèse et conclusions

Nous avons fait progressé l'étude pétrographique et géochimique des skarns de Soucarat et de Boutadiol à partir du travail de Toulhoat (1982) sur les points suivants: 1) nouvelle interprétation texturale des skarns. 2) approfondissement de l'étude du comportement des éléments majeurs, mineurs et traces pendant la skarnification. 3) contrainte additionnelle sur la microthermométrie de son travail pour estimer les conditions génétiques de la skarnification à Boutadiol. 4) nouvelles données sur le comportement de solution solide de grenat. 5) modélisation thermodynamique de la skarnification à Soucarat et à Boutadiol.

### 7.1 Soucarat

Notre interprétation texturale des skarns diffère un peu de celle proposée par Toulhoat (1982). Nous proposons une nouvelle interprétation de la présence d'idocrase dans le skarn rubané à grenat à Soucarat: l'idocrase est un minéral primaire et le grenat un minéral secondaire. Cette interprétation est confirmée par la composition chimique du skarn rubané à grenat, qui est identique à celle d'un idocrase. La forme de la réaction entre idocrase et clinopyroxène + grenat indique l'importance du potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans la stabilité de l'idocrase, et des considérations thermodynamiques sur le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-H}_2\text{O-CO}_2$  permettent de mettre en évidence l'existence, aussi à haute température, d'un vaste domaine de stabilité de l'idocrase en condition de sous-saturation en quartz. L'analyse statistique des compositions chimiques des skarns rubanés suggère que Ti, Al, Zr, Nb et Ga sont inertes. La méthode de Gresens, avec une hypothèse d'immobilité de CaO par rapport au milieu extérieur, permet de montrer que Ti, Al, Zr, Nb et Ga sont inertes, Si, Sn et Be apportés, et K, Rb, Pb, Li, Cu et Ba lessivés. En général, les transferts de matière avec le milieu extérieur sont très faibles.

A la suite de ces conclusions, nous avons examiné l'évolution isochimique rétrograde des skarns rubanés en utilisant une méthode de calcul par minimisation de l'énergie libre du système. Le calcul sur un échantillon de skarn rubané, dans le système  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-C-H-O}$ , a révélé que le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  est suffisamment bas dans le calcaire et dans le skarn rubané pour expliquer l'existence d'idocrase. Un transfert interne de silice de la pélite vers le calcaire pour la production d'idocrase provoque une réduction de  $\text{SiO}_2$  dans la pélite ce qui stabilise le corindon. Une baisse de température suffit à entraîner la décomposition de l'idocrase en clinopyroxène et grenat. La baisse de la température provoque aussi le remplacement du plagioclase par l'épidote dans le skarn rubané à clinozoïsite. Le potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  dans ce skarn augmente jusqu'à une saturation de quartz à un niveau plus haut que celui calculé pour les deux protolithes, calcaire et pélite, à  $450^\circ\text{C}$ . Cela démontre qu'il y a apport de  $\text{SiO}_2$  dans le skarn rubané à clinozoïsite. Nous concluons que, pendant la suite du processus de skarnification, la baisse de la température est un facteur important pour l'apparition du grenat, mais qu'une augmentation du potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  du fait de cet apport favorise aussi l'apparition de grenat en remplacement de l'idocrase. Ce phénomène d'apport serait lié à la mise en place du granite.

## 7.2 Boutadiol

Nous avons distingué dans le secteur de Boutadiol deux types de skarn alumineux: skarn alumineux extérieur et skarn alumineux intérieur. On a montré, par une discussion sur les compositions chimiques de ces skarns, que les skarns alumineux extérieurs ont un protolithe calcaire, et les skarns alumineux intérieurs un protolithe granitique (granite ou peut-être granite modifié), et que l'alumine est apporté dans les skarns alumineux extérieurs. L'amphibole existe, dans les skarns alumineux intérieurs et extérieurs, dans les skarns à clinopyroxène du secteur supérieur, celui où les restes de calcaire sont absents. Ayant noté que le grenat associé à l'amphibole est un grossulaire plus riche en almandin que celui sans amphibole associée, nous concluons que la différence entre grenat almandineux associé à de l'amphibole et grenat banal reflète une différence de potentiel chimique de  $\text{CaO}$ , qui est plus élevé là où existent des restes de calcaire.

Des considérations sur les diagramme en potentiels chimiques montrent que de plus 1) haut potentiel chimique de  $\text{FeO}$ , 2) ambiance réductrice, 3) bas potentiel chimique de  $\text{H}_2\text{O}$  favorisent l'apparition de grenat riche en almandin et d'amphibole ferropargasitique.

Nous avons démontré que le coefficient de partage de Fe entre grenat et épidote dépend de la teneur du grenat en almandin, et ces discussions sur ce partage nous ont permis d'estimer la pression et la température de genèse des skarns alumineux de

Boutadiol à 470°C et 0,22 GPa.

### 7.3 Remarques synthétiques

Tous les deux secteurs, Soucarat et Boutadiol, présentent deux stades de minéralisation; à Soucarat, skarnification et altération tardive, puis à Boutadiol, stade primaire et stade secondaire. La skarnification de Soucarat est caractérisé par bas potentiel chimique de  $\text{SiO}_2$  et transfert interne. Par contre, la minéralisation du stade primaire de Boutadiol est caractérisé par la grande quantité de minéraux en clinopyroxène, grenat et épidote. Bien que l'altération tardive de Soucarat est provoqué par la chute de la température, développement de circulation hydrothermale a entraîné l'infiltration de solution saturé en quartz, cela a favorisé l'altération des minéraux de stade skarnification et amené apport de Si. La minéralisation du stade secondaire de Boutadiol est provoqué par la haute teneur en fer et la forte salinité de la solution hydrothermale. Le transfert externe comme ensemble de deux stades (nous n'avons pas pu séparé isolement le transfert de deux stade) est tel grande que Fe, Si, Al, Ga, Sn et Zn ont été apportés. Ces caractères différents entre deux secteur nous fait imaginer que caractères contrastés de solution hydrothermale comme; 1) immaturité de la circulation hydrothermale et faible salinité de la solution hydrothermale. 2) maturité precoce de la circulation hydrothermale et forte salinité de la solution hydrothermale. Cela nous fait remarquer les différence de granite et de relation locale avec granite. Secteur de Soucarat est localisé à paroi de complex granodioritique, et secteur de Boutadiol est localisé à pendentif de complex granitique. Ces observations mettent des interrogations basiques, problème futur, sur la relation entre le granite et la minéralisation.



# 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 de Pyrénées orientales. Bull. Soc. géol. de France (7), XII, 673- 731.
- Belonoshko, A. B. et Saxena, S. K. (1992) SUPERFLUID: A FORTRAN-77 program for calculation of Gibbs free energy and volume of C-H-O-N-S-Ar mixtures. Computers and Geosciences, 18, 1267- 1269.
- Berman, R. G. (1990) Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. Am. Min., 75, 328-344.
- Bird D. K. et Helgeson H. G. (1980) Chemical interaction of aqueous solutions with epidote-feldspar mineral assemblages in geologic systems. 1. Thermodynamic analysis of phase relations in the system CaO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. Am. Jour. Sci., 280, 907-941.
- Casteras, M., Cavet, J., Fonteilles, M. et Raguin, E. (1967) Carte géologique détaillée de la France à 1/80000 : feuille Quillan 3ème édition.
- Cavet, P. (1957) Le Paléozoïque de la zone axiale des Pyrénées Orientales françaises entre le Roussillon et l'Andorre (étude stratigraphique et paléontologique). Bull. Serv. carte géol. Fr, no.254, 55, 216p.
- Cavet, P. (1960) L'Ordovicien supérieur et la série Paléozoïque au Nord du granite de Quérigut (Pyrénées de l'Aude). Bull. Soc. Géol. Fr (7), II, 847-853.
- Eriksson, G. (1971) Thermodynamic studies of high temperature equilibria. III. SOL-GAS, a computer program for calculating the composition and heat condition of an equilibrium mixture. Acta Chemica Scandinavica, 25, 2651-2658.

- Eriksson, G. (1975) Thermodynamic studies of high temperature equilibria. XII. SOL-GASMIX, a computer program for calculation of equilibrium composition in multiphase systems. *Chemica Scripta*, 8, 100-103.
- Eriksson, G. et Rosén, E. (1973) Thermodynamic studies of high temperature equilibria. VIII. General equations for the calculation of equilibria in multiphase systems. *Chemica Scripta*, 4, 193-194.
- Evans, B.W., Frost, B.R. (1975) Chrome-spinel in progressive metamorphism - a preliminary analysis. *G.C.A.*, 39, 959- 972.
- Fontaine, D. (1980) Etude structurale, pétrographique et géochimique de cornéennes au contact du complexe granitique de Quérigut. travail personnel d'option du Département Géologie de l'Ecole des Mines de Saint- Etienne, 56p.
- Fontelles, M. et Garcia, D. (1985) Le grenat mixte grossulaire-almandin ( spessartine ) comme indicateur d'une source magmatique proche dans les gîtes de type skarns à tungstène. *Acad. Sci. Comptes Rendues*, 300, 807- 810.
- Fourcade, S, Allegre, C. J. (1981) Trace elements behavior in granite gneiss: a case study. the calc-alkaline plutonic association from the Querigut complex ( Pyrénées, France ). *Contrib. Mineral. Petrol.*, 76, 177-195.
- Ganguly, J. (1976) The energetics of natural garnet solid solution. II. mixing of calcium silicate end-members. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 55, 81-90.
- Garcia, D., Coelho, J., Perrin, M. (1991) Fractionation between  $TiO_2$  and Zr as a measure of sorting within shale and sandstone series (Northern Portugal). *European J. Mineral.*, 3, 401- 414.
- Gresens, R. L. (1967) Composition-volume relationships of metasomatism., *Chcm. Geol.*, 2, 47-65.
- Helgeson, H. C. (1981) Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at high pressures and temperatures. dans *Chemistry and Geochemistry of solutions at high temperature and pressure* (Rickard, D. et Wickman, F. *ed.*). Proceedings of a Nobel symposium organized by the Royal Swedish Academy of Sciences and held at Bjorkborns Herrgard, Karlskoga, 133-177. Pergamon Press, 562p.
- Helgeson H. C., Delany J.M., Nesbitt H.W., and Bird D. K., (1978) Summary and critique of the thermodynamic properties of rock- forming minerals. *Am. Jour. Sci.*, 278-A, 229p.

- Holland, J. T. B. et Powelle, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $K_2O$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $MnO$ - $FeO$ - $Fe_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$ - $C$ - $H_2$ - $O_2$ . *J. Metamorphic Geol.*, 8, 89-124.
- Holdaway, M. J. (1972) Thermal stability of Al-Fe epidote as a function of  $fO_2$  and Fe content. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 37, 307-340.
- Jacobs G. K., Kerrick D. M. (1981) APL and FORTRAN programs for a new equation of state for  $H_2O$ ,  $CO_2$ , and their mixtures at supercritical conditions. *Computer and Geosciences*, 7, 131.
- Kase, K., Natori, J. et Shimazaki, H. (1993) Mineralogical study of skarn-type Cu-W deposit at the Kuga mine, Yamaguchi Prefecture, Japan. *Resource geology*, 43, 255-266.
- Kerrick D. M., Jacobs G. K. (1981) A Modified Redlich-Kwong equation for  $H_2O$ ,  $CO_2$ , and  $H_2O$ - $CO_2$  mixtures at elevated pressures and temperatures. *Am. Jour. Sci.*, 281, 735-767.
- Kitamura, K. (1975) Al-Fe partitioning between garnet and epidote from the contact metasomatic copper deposits of the Chichibu mine, Japan. *Econ. Geol.*, 70, 725-738.
- Koziol, A. M. (1990) Activity-composition relationships of binary Ca-Fe and Ca-Mn garnets determined by reversed, displaced equilibrium experiments., *Am. Min.*, 75, 319-327.
- Lacroix A. (1899, 1900) Le granite des Pyrénées et ses phénomènes de contact. *Bull. Serv. Carte. géol. Fr.*, Paris, No. 64, 71.
- Leterrier, J. (1972) Etude pétrographique et géochimique du massif granitique de Quérigut (Ariège). *Thèse Sci. Nancy, Fr. Sci. Terre Mem.* 23.
- Leterrier, J. et Prédali, J. (1968) Evolution métamorphique de micaschistes en septa dans le massif granitique de Quérigut (Ariège). *Sciences de la terre*, 13, 55-64.
- Prigogine, I. et Defay, R. (1950) *Thermodynamique chimique*, Editions Desoer, Liège (traduction en japonais, 1966, Misuzu shobo, Tokyo).
- Raguin, E. (1977) Le massif de l'Aston dans les Pyrénées de l'Ariège. *Bull. BRGM, Sect 1 (2)*, 98-111.

- Reed, M. H. (1982) Calculation of multi-component equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513-528.
- Saxena, S. K. et Fei, Y. (1987) Fluids at crustal pressures and temperatures. I. Pure species. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 370-375.
- Tanger IV J. C. et Pitzer, K. S. (1989) Thermodynamics of NaCl-H<sub>2</sub>O: A new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 973-987.
- Toulhoat P. (1982) Pétrographie et géochimie des isotopes stables (D/H, 18O/16O, 13C/12C, 34S/32S) des skarns du Quérigut comparaison avec les skarns à scheelite des Pyrénées. Thèse 3<sup>e</sup> cycle de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 268p.
- Uchida, E. (1993) Estimation of relative concentrations of cations in the skarn-forming solutions based on experimental data of ion exchange equilibria. *Resource geology*, 43, 301-310 (texte en japonais et résumé en anglais).
- Uchida, E. (1981) The physico-chemical study of the skarnization in the Shinyama ore deposit of the Kamaishi mine, northeastern Japan. Thèse de Master of Science à l'Université de Tokyo, 160p.
- Watters, W. A. (1958) Some zoned skarns from granite-marble contacts near Puyvalador, in the Quérigut area, eastern Pyrenees, and their petrogenesis. *Mineralogical Magazine*, 240, 703-725.
- Wood, B. J., Nicholls, J. (1978) The thermodynamic properties of reciprocal solid solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 66, 389-400.
- Woodland, A. B. et O'Neil, H. St.C. (1993) Synthesis and stability of Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> garnet and phase relations with Fe<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> - Fe<sub>3</sub><sup>2+</sup>Fe<sub>2</sub><sup>3+</sup>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> solutions. *Am. Min.*, 78, 1002-1015.
- Zahm A. (1987) Pétrologie, minéralogie et géochimie des cornéennes calciques et des skarns minéralisés dans le gisement de scheelite de Salau (Ariège, France). Thèse de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris, 383p.

## Annexe A

# La méthode SOLGASMIX

### A.1 Les équations principales

Il est un principe thermodynamique que l'assemblage minéralogique stable est celui par lequel l'énergie libre de Gibbs est minimale. Une manière de déterminer quel est cet assemblage est présentée par Eriksson (1973) avec une méthode mathématique très puissante pour la résolution des équations. Nous avons utilisé cette méthode pour l'analyse des paragenèse des skarns. Nous présentons ci-dessous cette méthode suivant Eriksson (1973). L'énergie libre totale  $G$  s'écrit

$$G = \sum_i n_i g_i = \sum_i n_i (g_i^\circ + RT \ln \alpha_i) \quad (\text{A.1})$$

$n_i$ ,  $g_i$ ,  $g_i^\circ$ ,  $\alpha_i$  désignant respectivement, pour une espèce chimique donnée  $i$ , le nombre de moles, l'énergie libre molaire de Gibbs, l'énergie libre de Gibbs de l'espèce chimique pure, et l'activité, sous la pression  $P$  et à la température  $T$  (absolue).  $R$  est la constante des gaz.

Nous allons considérer un système dont les phases sont une phase gazeuse,  $q$  minéraux de solution solide et  $s$  minéraux purs (minéraux stœchiométriques). Nous allouons des indices aux variables chimiques de la manière suivante:

La phase numéro 1 est toujours la phase gazeuse; elle comprend  $m_1$  espèces gazeuses. Les phases indicées de 2 à  $1+q$  sont des minéraux de solution solide qui comprennent chacun  $m_p$  pôles de solution solide (pour chaque minéral de solution solide). Les phases numérotées de  $1+q+1$  à  $1+q+s$  sont des minéraux purs. Avec ces notations, nous allons exprimer les propriétés chimiques de la manière suivante:

$n_{pi}$  est le nombre de moles de la  $i^e$  espèce dans la  $p^e$  phase. Par exemple,  $n_{1i}$  indique  $i^e$  espèce gazeuse de la phase gaz.  $n_{pi}$  ( $p = 2, \dots, 1+q$ ) indique le  $i^e$  pôle du  $p^e$  minéral

en solution solide.  $n_{p1}$  ( $p = 1 + q + 1, \dots, 1 + q + s$ ) indique le  $p^e$  minéral pur, et dans ce cas, le minéral pur s'exprime nominalement comme une solution solide d'un seul pôle.  $g_{pi}^o$  et  $a_{pij}$  sont définis pareillement, c'est à dire que  $g_{pi}^o$  est l'énergie libre de Gibbs de la  $i^e$  espèce chimique pure dans la  $p^e$  phase à l'état de référence: pour le gaz; 1000 hPa et la température considérée, et pour les minéraux la pression et la température considérée. De même,  $a_{pij}$  est le coefficient stœchiométrique du  $j^e$  constituant dans la  $i^e$  espèce chimique de la  $p^e$  phase.

Nous pouvons réécrire l'équation ( A.1) concrètement de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \frac{G}{RT} = & \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} \left( \frac{g_{1i}^o}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{n_{1i}}{N_1} \right) \right) + \\ & \sum_{p=2}^{q+1} \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \left( \frac{g_{pi}^o}{RT} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left( \frac{n_{pi}}{N_p} \right) \right) + \sum_{p=2+q}^{1+q+s} n_{p1} \frac{g_{p1}^o}{RT} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

où

$$N_1 = \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} \quad (\text{A.3})$$

$$N_p = \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \quad (\text{A.4})$$

$\phi_i$  et  $\gamma_{pi}$  sont respectivement le coefficient de fugacité de l'espèce gazeuse  $i$  et le coefficient d'activité du  $i^e$  pôle du  $p^e$  minéral de solution solide.

Le premier terme est pour la phase gazeuse, le deuxième terme pour les phases en solutions solides et le dernier terme pour minéraux purs.

La composition du système est donnée par:

$$\sum_{p=1}^{1+q+s} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (\text{A.5})$$

$b_j$  est le nombre total de moles du constituant  $j$  dans le système.

Ce que nous cherchons est un ensemble de valeurs  $n_{pi}$  qui minimise la valeur  $G$  dans l'équation ( A.2) sous les contraintes données par les équations ( A.5). Nous allons passer des équations avec contraintes ( A.5) à d'autres équations sans contraintes en utilisant des multiplicateurs de Lagrange indéterminés.

Le lagrangien est introduit par:

$$L = \frac{G}{RT} - \sum_{j=1}^l \pi_j \left( \sum_{p=1}^{1+q+s} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} - b_j \right) \quad (\text{A.6})$$

et

$$\frac{\partial L}{\partial n_{pi}} = 0 \quad (\text{A.7})$$

$\pi_j$  est le potentiel chimique du constituant  $j$ . Finalement, les équations ( A.5) et ( A.7) sont celles qui sont à résoudre, et nous mettons concrètement ces équations sous la forme complète ci-dessous.

(phase gazeuse)

$$\frac{g_{1i}^\circ}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{n_{1i}}{N_1} \right) - \sum_{j=1}^l \pi_j a_{1ij} = 0 \quad (i = 1, \dots, m_1) \quad (\text{A.8})$$

où

$$N_1 = \sum_{i=1}^{m_1} n_{1i} \quad (\text{A.9})$$

(minéraux en solution solide)

$$\frac{g_{pi}^\circ}{RT} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left( \frac{n_{pi}}{N_p} \right) - \sum_{j=1}^l \pi_j a_{pij} = 0 \quad (p = 2, \dots, 1+q \text{ et } i = 1, \dots, m_p) \quad (\text{A.10})$$

où

$$N_p = \sum_{i=1}^{m_p} n_{pi} \quad (\text{A.11})$$

(minéraux purs)

$$\frac{g_{p1}^\circ}{RT} - \sum_{j=1}^l \pi_j a_{p1j} = 0 \quad (p = 1+q+1, \dots, 1+q+s) \quad (\text{A.12})$$

(bilans de matière) les mêmes que ( A.5)

$$\sum_{p=1}^{1+q+s} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} = b_j \quad (j = 1, 2, \dots, l) \quad (\text{A.13})$$

Nous allons nous assurer de ce que le nombre des inconnus correspond au nombre des équations. Le nombre des inconnus est  $m_1 + m_2 + \dots + m_{p+s}$  pour  $n_{pi}$  et  $l$  pour  $p_j$ , et le nombre des équations est  $m_1$  pour l'équation (A.8),  $m_2 + \dots + m_p$  pour l'équation (A.10),  $s$  pour l'équation (A.12) et  $l$  pour l'équation (A.13).

Nous allons transformer les équations par leurs développements en série de Taylor au point  $y_{pi}$  ( $p = 1, \dots, 1+q+s$  et  $i = 1, \dots, m_p$ ) en négligeant les termes de degré supérieur à 2.

L'expansion de Taylor de l'équation (A.8) mène à

$$y_{1i} \left[ \frac{g_{1i}^\circ}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{y_{1i}}{Y_1} \right) \right] = y_{1i} \sum_{j=1}^l \pi_j a_{1ij} + \frac{y_{1i} N_1 - n_{1i} Y_1}{Y_1} \quad (\text{A.14})$$

Nous sommions les deux côtés de l'équation (A.14) sur tout  $i$  de 1 à  $m_1$

$$\sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} \left[ \frac{g_{1i}^\circ}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{y_{1i}}{Y_1} \right) \right] = \sum_{j=1}^l \pi_j \sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} a_{1ij} \quad (\text{A.15})$$

L'expansion de Taylor de l'équation (A.10) mène à

$$y_{pi} \left[ \frac{g_{pi}^\circ}{RT} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) \right] = y_{pi} \sum_{j=1}^l \pi_j a_{pij} + \frac{y_{pi} N_p - n_{pi} Y_p}{Y_p} \quad (\text{A.16})$$

Nous sommions les deux cotés de l'équation (A.16) sur tout  $i$  de 1 à  $m_p$

$$\sum_{i=1}^{m_p} y_{pi} \left[ \frac{g_{pi}^\circ}{RT} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) \right] = \sum_{j=1}^l \pi_j \sum_{i=1}^{m_p} y_{pi} a_{pij} \quad (\text{A.17})$$

En utilisant les équations (A.14) et (A.16), nous éliminons  $n_{1i}$  et  $n_{pi}$  dans l'équation (A.13),

$$\sum_{p=1}^{1+q} \sum_{k=1}^l \pi_k r_{pk} + \sum_{p=1}^{1+q} \left[ \left( \frac{N_p}{Y_p} - 1 \right) \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} y_{pi} \right] + \sum_{p=1+q+1}^{1+q+s} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} n_{pi} = \sum_{p=1}^{1+q} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} (\varphi_{pi} - y_{pi}) + b_j \quad (\text{A.18})$$

où

$$\tau_{pij} = \sum_{i=1}^{m_p} a_{pij} a_{pik} y_{pi} \quad (\text{A.19})$$

$$\varphi_{pi} = y_{pi} \left( \frac{g^{\circ}_{pi}}{RT} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) + \ln P + \ln \phi_i \right) \quad (p = 1) \quad (\text{A.20})$$

$$\varphi_{pi} = y_{pi} \left( \frac{g^{\circ}_{pi}}{RT} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) + \ln \gamma_i \right) \quad (p = 2, \dots, 1 + q) \quad (\text{A.21})$$

En plus de l'équation ( A.18), les équations ( A.12), ( A.15) et ( A.17) rappelées ci-dessous sont nécessaires.

$$\frac{g^{\circ}_{p1}}{RT} - \sum_{j=1}^l \pi_j a_{p1j} = 0 \quad (p = 1 + q + 1, \dots, 1 + q + s) \quad (\text{A.22})$$

$$\sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} \left[ \frac{g^{\circ}_{1i}}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{y_{1i}}{Y_1} \right) \right] = \sum_{j=1}^l \pi_j \sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} a_{1ij} \quad (\text{A.23})$$

$$\sum_{i=1}^{m_p} y_{pi} \left[ \frac{g^{\circ}_{pi}}{RT} + \ln \gamma_{pi} + \ln \left( \frac{y_{pi}}{Y_p} \right) \right] = \sum_{j=1}^l \pi_j \sum_{i=1}^{m_p} y_{pi} a_{pij} \quad (\text{A.24})$$

Nous allons nous assurer encore du nombre des inconnus et du nombre des équations. Le nombre des inconnus est  $1 + q + s$  pour  $N_p$  ( phase gazeuse et minéraux en solution solide ) et  $n_{pi}$  ( minéraux purs ) et  $l$  pour  $\pi_j$ . Par contre, le nombre des équations est  $s$  pour les équations ( A.22), 1 pour l'équation ( A.23),  $q$  pour les équations ( A.24) et  $l$  pour les équations ( A.18). Nous écrivons autrement les équations sous une forme matricielle (Fig. A.1). Un calcul itératif de cette matrice mène à une solution convergente. Cependant, quand le calcul comprend plusieurs solutions solides de FeO - MgO, il peut y avoir parfois échec de la convergence par suite de la forte singularité de la matrice. C'est un problème mathématique à résoudre dans le futur.

## A.2 Les données thermodynamiques utilisées

Pour les minéraux, nous avons utilisé les données thermodynamiques de Holland et Powell (1990). Les coefficients de fugacités de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> sont estimés par l'équation de Redlich-Kwong modifiée proposée par Kerrick et Jacobs (1981). Les fugacités des autres espèces gazeuses sont calculées suivant la méthode de Saxena et Fei (1988).

$$\begin{bmatrix}
 a_{111} & \dots & a_{11l} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 a_{s1j} & \dots & a_{s1l} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} a_{1i1} \dots \sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} a_{1il} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \sum_{i=1}^{m_2} y_{2i} a_{2i1} \dots \sum_{i=1}^{m_2} y_{2i} a_{2il} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \sum_{i=1}^{m_q} y_{qi} a_{qi1} \dots \sum_{i=1}^{m_q} y_{qi} a_{qil} & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\
 \sum_{p=1}^{1+q} r_{p11} \dots \sum_{p=1}^{1+q} r_{p1l} \sum_{i=1}^{m_1} a_{1i1} y_{1i} \sum_{i=1}^{m_2} a_{2i1} y_{2i} \dots \sum_{i=1}^{m_{1+q}} a_{1+qi1} y_{1+qi} \sum_{i=1}^{m_{1+q+1}} a_{1+q+1i1} \dots \sum_{i=1}^{m_{1+q+s}} a_{1+q+si1} \\
 \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots \\
 \sum_{p=1}^{1+q} r_{p11} \dots \sum_{p=1}^{1+q} r_{p1l} \sum_{i=1}^{m_1} a_{1i1} y_{1i} \sum_{i=1}^{m_2} a_{2i1} y_{2i} \dots \sum_{i=1}^{m_{1+q}} a_{1+qi1} y_{1+qi} \sum_{i=1}^{m_{1+q+1}} a_{1+q+1i1} \dots \sum_{i=1}^{m_{1+q+s}} a_{1+q+si1}
 \end{bmatrix}
 \times
 \begin{bmatrix}
 \pi_1 \\
 \vdots \\
 \pi_l \\
 \widehat{N}_1 \\
 \widehat{N}_2 \\
 \vdots \\
 \widehat{N}_{1+q} \\
 n_{1+q+1} \\
 \vdots \\
 n_{1+q+s}
 \end{bmatrix}
 = B \quad \left( \widehat{N}_p = \frac{N_p}{Y_p} - 1 \right) \quad (\text{A.25})$$

$$B = \begin{bmatrix}
 \frac{g_{11}^0}{RT} \\
 \vdots \\
 \frac{g_{s1}^0}{RT} \\
 \sum_{i=1}^{m_1} y_{1i} \left[ \frac{g_{1i}^0}{RT} + \ln \phi_i + \ln P + \ln \left( \frac{y_{1i}}{Y_1} \right) \right] \\
 \sum_{i=1}^{m_2} y_{2i} \left[ \frac{g_{2i}^0}{RT} + \ln \gamma_{2i} + \ln \left( \frac{y_{2i}}{Y_2} \right) \right] \\
 \vdots \\
 \sum_{i=1}^{m_{1+q}} y_{1+qi} \left[ \frac{g_{1+qi}^0}{RT} + \ln \gamma_{1+qi} + \ln \left( \frac{y_{1+qi}}{Y_{1+q}} \right) \right] \\
 \sum_{p=1}^{1+q} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pi1} (\varphi_{pi} - y_{pi}) + b_1 \\
 \vdots \\
 \sum_{p=1}^{1+q} \sum_{i=1}^{m_p} a_{pil} (\varphi_{pi} - y_{pi}) + b_l
 \end{bmatrix} \quad (\text{A.26})$$

Figure A.1: Matrice pour le calcul itératif

### A.3 Le modèle de solution solide

Nous avons supposé que les solutions solide ont un comportement idéal. Pour simplifier les calculs, les formules structurales 'normales' des minéraux à solution solide ont été divisées, dans plusieurs cas, par un facteur indiqué dans le tableau A.4, suivant l'exemple suivant:

forsterite-fayalite

La formule structurale 'normale'  $(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$  est divisé par un facteur 2, ce qui mène à  $(\text{Mg, Fe})\text{Si}_{0,5}\text{O}_2$ . Ce traitement modifie l'équation de  $g$ :

$$g = g^\circ + RT \ln X^2, (a = X^2) \quad (\text{A.27})$$

en

$$g/2 = g^\circ/2 + RT \ln X, (a = X) \quad (\text{A.28})$$

Cette expression de l'équation est meilleure pour la matrice de la figure A.1.

### A.4 Choix de l'assemblage minéral et de la solution finale

La solution finale doit satisfaire les conditions suivantes: 1) toutes les masses de minéraux de l'assemblage sont positives et 2) d'autres minéraux (autrement dit ceux hors assemblage) ne sont pas stables avec les potentiels chimiques de la solution.

Si un minéral a une masse négative, il faut éliminer ce minéral de l'assemblage et refaire le calcul. Si l'énergie libre calculée avec les potentiels chimiques de la solution et la stœchiométrie d'un minéral non compris dans l'assemblage est plus basse que celle calculée avec les minéraux de l'assemblage, ce minéral est stable dans ce système (voir figure A.2), il faut modifier l'assemblage minéral en ajoutant ce minéral et refaire le calcul.

Pour ce qui est des solutions solides, nous calculons d'abord l'énergie libre  $G_1$  de pôle de solution solide à partir des potentiels chimiques et de la stœchiométrie. La fraction molaire imaginaire  $X$  est calculée comme suit;

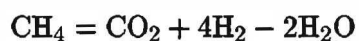
$$X = \exp[(G_1 - G_2)/RT]/\gamma \quad (\text{A.29})$$

$G_2$  est l'énergie libre de Gibbs de ce minéral, et  $\gamma$  est le coefficient d'activité, qui est fonction de  $T$ ,  $P$  et de  $X$  lui même. Dans certains cas, l'équation donnant  $X$  ne peut pas être résolue par une méthode analytique et doit être résolue par une méthode numérique. Si la somme des  $X$  de tous les pôles de solution solide est inférieure à 1,0,

cette solution solide est stable, et il faut donc modifier l'assemblage minéral en ajoutant cette solution solide à l'assemblage des minéraux. Cette méthode est analogue à celle proposé par Reed (1982).

### A.5 Note à propos de quelques points

Dans ce calcul, nous avons choisi les constituants suivants:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ . Ce choix fait que certains constituants ont des coefficients stœchiométriques négatifs, comme par exemple:



Cela ne pose pas de problème du point de vue thermodynamique. On note par ailleurs qu'avec ce choix  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est pas un constituant indépendant.

Les résultats de deux exemples de calcul sont donnés dans les tableaux A.1 et A.2 et présentés dans les figures A.3 et A.4.

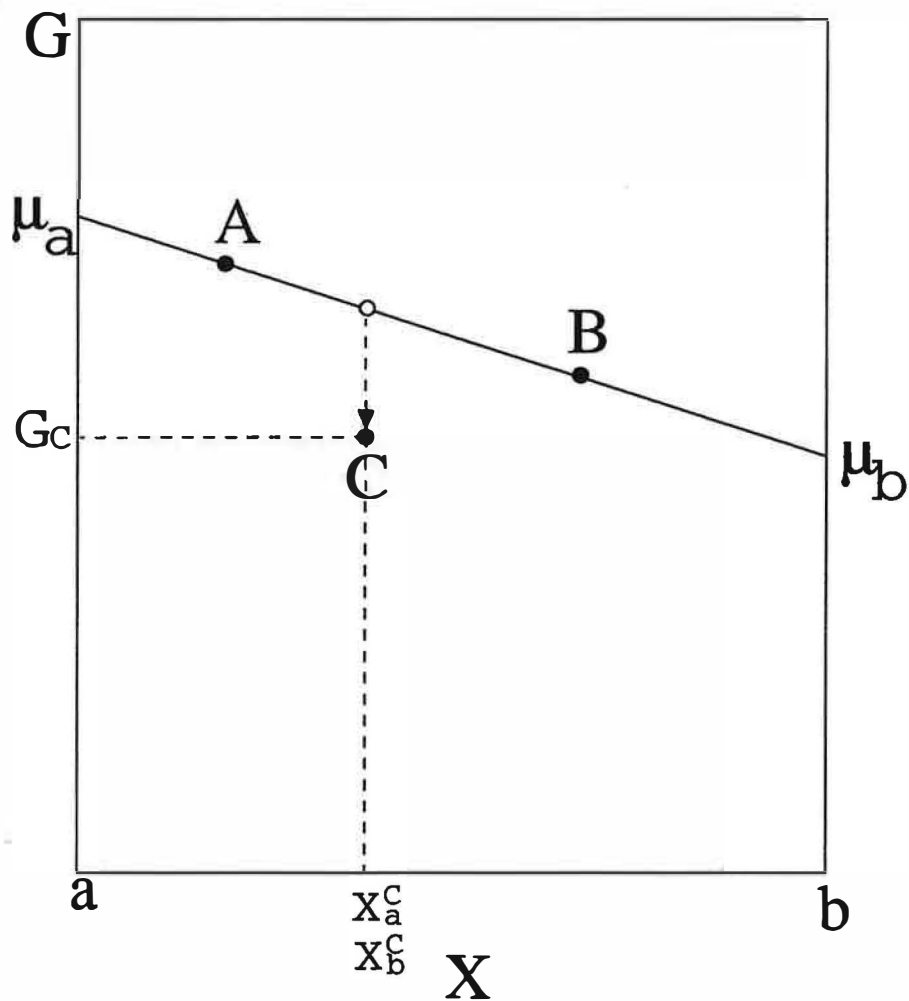


Figure A.2: Décision de la stabilité de la troisième phase.  
Troisième phase C rend l'énergie libre de Gibbs du système plus bas. C'est décidé par  
l'équation  $G_c < X_a^C \mu_a + X_b^C \mu_b$

Tableau A.1: Les données pour un exemple du calcul 1: S20U skarn rubané à grenat température 600°C pression 0,2 GPa

|                                |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0,563 | moles |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,12  |       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,007 |       |
| FeO                            | 0,064 |       |
| MgO                            | 0,038 |       |
| CaO                            | 0,611 |       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,0   |       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,0   |       |
| CO <sub>2</sub>                | 2110  |       |
| H <sub>2</sub> O               | -230  |       |
| H <sub>2</sub>                 | 8250  |       |

Tableau A.2: Les données pour un exemple du calcul 2: S20S pélite température 450°C pression 0,2 GPa

|                                |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0,751 | moles |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,298 |       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,015 |       |
| FeO                            | 0,058 |       |
| MgO                            | 0,02  |       |
| CaO                            | 0,069 |       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,003 |       |
| K <sub>2</sub> O               | 0,098 |       |
| CO <sub>2</sub>                | 2110  |       |
| H <sub>2</sub> O               | -230  |       |
| H <sub>2</sub>                 | 8250  |       |

A.5. NOTE À PROPOS DE QUELQUES POINTS

1 S20S  
 T= 450.00c p= 2000.00x10\*\*5pascal

|                         |                       | siO2      | al2O3      | tiO2       | FeO        | MgO         | CaO       | Na2O       | K2O     | CO2       | H2O    | H2     |        |        |
|-------------------------|-----------------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|-----------|------------|---------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| moles of component      |                       | 0.7510    | 0.2980     | 0.0150     | 0.0580     | 0.0200      | 0.0690    | 0.0030     | 0.0980  | 2110      | -230   | 8250   | 0.0000 | 0.0000 |
| chemical potential      |                       | -157.87   | -289.51    | -165.06    | -56.05     | -112.09     | -128.36   | -138.29    | -145.49 | -89.58    | -58.29 | -13.97 | 0.0000 | 0.0000 |
| idx                     | name                  | moles     | moles      | c-p.       | g-ap       | c-p.-g/(rt) | f(bar)    | fcoef      | p(bar)  |           |        |        |        |        |
| gas species             |                       |           |            |            |            |             |           |            |         |           |        |        |        |        |
| 1                       | H2O                   | 3919.8574 | 3.9199e+03 | -58.2865   | -64.1615   |             | 5.8749    | 3.5600e+02 | 0.2733  | 1302.4897 |        |        |        |        |
| 1                       | CO2                   | 34.9021   | 3.4902e+01 | -89.5849   | -92.6459   |             | 3.0610    | 2.1348e+01 | 1.8409  | 11.5973   |        |        |        |        |
| 1                       | CH4                   | 28.1580   | 2.8158e+01 | -13.9705   | -16.7626   |             | 2.7921    | 1.6315e+01 | 1.7437  | 9.3564    |        |        |        |        |
| 1                       | CH4                   | 2035.9017 | 2.0359e+03 | -28.8939   | -36.3340   |             | 7.4401    | 1.7029e+03 | 2.5172  | 676.4943  |        |        |        |        |
| 1                       | CO                    | 1.5731    | 1.5732e+01 | -45.2689   | -43.2122   |             | -2.0567   | 1.2788e+01 | 2.4464  | 0.0523    |        |        |        |        |
| 1                       | CO                    | 0.0000    | 0.0000e+00 | -88.6320   | -85.7699   |             | -62.8621  | 5.0042e-28 | 2.0347  | 0.0000    |        |        |        |        |
| solid solution          |                       |           |            |            |            |             |           |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                       | almandine             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -186.2590  | -185.5440  |             | -0.7151   |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                       | pyrope                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -219.8769  | -217.4251  |             | -2.4538   |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                       | grossular             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -229.6415  | -228.9258  |             | -0.7157   |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                       | andradite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -203.0241  | -201.3030  |             | -1.7212   |            |         |           |        |        |        |        |
| *                       | 3 annite              | 0.0389    | 3.8911e-02 | -305.8573  | -305.4932  |             | -4.0241   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| *                       | 3 chalcophyllite      | 0.0171    | 1.7089e-02 | -361.8904  | -360.7034  |             | -1.1869   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 4                       | eastonite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -552.6100  | -550.8298  |             | -1.7802   |            |         |           |        |        |        |        |
| 4                       | siderophyllite        | 0.0000    | 0.0000e+00 | -496.5769  | -495.6623  |             | -0.9145   |            |         |           |        |        |        |        |
| 5                       | clinoclchlore         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -311.3429  | -309.9558  |             | -1.3874   |            |         |           |        |        |        |        |
| 5                       | daphnite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -255.3098  | -254.5336  |             | -0.7761   |            |         |           |        |        |        |        |
| 6                       | amesite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -394.0658  | -392.0816  |             | -1.9842   |            |         |           |        |        |        |        |
| 6                       | ferrosite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -338.0327  | -336.7327  |             | -1.2999   |            |         |           |        |        |        |        |
| 7                       | Fe-talc               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -342.0151  | -340.3767  |             | -1.6385   |            |         |           |        |        |        |        |
| 7                       | Fe-talc               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -285.9820  | -284.4918  |             | -1.4902   |            |         |           |        |        |        |        |
| 8                       | Tschermak talc        | 0.0000    | 0.0000e+00 | -522.7971  | -518.8435  |             | -3.9532   |            |         |           |        |        |        |        |
| 8                       | Fe-Tschermak talc     | 0.0000    | 0.0000e+00 | -466.7640  | -462.8590  |             | -3.8050   |            |         |           |        |        |        |        |
| 9                       | tremolite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -427.6866  | -426.2104  |             | -1.4762   |            |         |           |        |        |        |        |
| 9                       | Fe-tremolite          | 0.0000    | 0.0000e+00 | -371.6535  | -370.9935  |             | -0.6600   |            |         |           |        |        |        |        |
| 10                      | hornblende            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -539.4955  | -537.6973  |             | -1.7985   |            |         |           |        |        |        |        |
| 10                      | Fe-hornblende         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -483.4624  | -482.9215  |             | -0.5409   |            |         |           |        |        |        |        |
| *                       | 11 muscovite          | 0.1418    | 1.4175e-01 | -1038.9209 | -1038.7843 |             | -0.1366   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 11                      | ceadonite             | 0.0029    | 2.9112e-03 | -1019.3721 | -1015.3500 |             | -4.0221   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 11                      | Fe-ceadonite          | 0.0178    | 1.7842e-02 | -963.3390  | -961.1298  |             | -2.2092   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 12                      | spinel                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -401.5970  | -396.4679  |             | -5.1291   |            |         |           |        |        |        |        |
| 12                      | alvospinel            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -277.1633  | -275.1639  |             | -1.9995   |            |         |           |        |        |        |        |
| 12                      | clinoclchlore         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -345.6639  | -343.0180  |             | -2.5460   |            |         |           |        |        |        |        |
| *                       | 13 equilibrium albite | 0.0060    | 6.0000e-03 | -687.5246  | -685.2014  |             | -2.3232   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 13                      | ancorhite             | 0.0552    | 5.5247e-02 | -733.6173  | -733.5142  |             | -0.1031   | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 14                      | clinoclchlore         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1193.7481 | -1193.0430 |             | -0.7051   |            |         |           |        |        |        |        |
| 14                      | apodite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1127.2047 | -1124.6095 |             | -2.5952   |            |         |           |        |        |        |        |
| 15                      | dioapside             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -556.1939  | -554.2272  |             | -1.9667   |            |         |           |        |        |        |        |
| 15                      | hedenbergite          | 0.0000    | 0.0000e+00 | -500.1608  | -498.5269  |             | -1.2238   |            |         |           |        |        |        |        |
| 16                      | enstatite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -269.3614  | -267.8873  |             | -2.6741   |            |         |           |        |        |        |        |
| 16                      | ferrosite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -213.9283  | -212.6775  |             | -1.2509   |            |         |           |        |        |        |        |
| 17                      | forsterite            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -191.0241  | -187.8951  |             | -3.0290   |            |         |           |        |        |        |        |
| 17                      | fayalite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -134.8910  | -134.0404  |             | -0.9807   |            |         |           |        |        |        |        |
| 18                      | glaucofane            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -695.1151  | -690.8396  |             | -4.2755   |            |         |           |        |        |        |        |
| 18                      | Fe-glaucofane         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -639.0820  | -635.6036  |             | -3.4784   |            |         |           |        |        |        |        |
| 19                      | anthophyllite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -308.8416  | -308.5000  |             | -2.7660   |            |         |           |        |        |        |        |
| 19                      | Fe-anthophyllite      | 0.0000    | 0.0000e+00 | -244.8085  | -244.0459  |             | -0.7626   |            |         |           |        |        |        |        |
| 20                      | cordierite            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -796.2836  | -792.5592  |             | -3.7244   |            |         |           |        |        |        |        |
| 20                      | Fe-cordierite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -740.2505  | -736.9965  |             | -3.2540   |            |         |           |        |        |        |        |
| 21                      | dolomite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -418.6144  | -409.8503  |             | -9.6641   |            |         |           |        |        |        |        |
| 21                      | Fe-dolomite           | 0.0000    | 0.0000e+00 | -363.5813  | -354.4846  |             | -9.0967   |            |         |           |        |        |        |        |
| 22                      | Mg-carpholite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -833.9194  | -829.2656  |             | -4.6538   |            |         |           |        |        |        |        |
| 22                      | Fe-carpholite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -777.8863  | -773.7231  |             | -1.1632   |            |         |           |        |        |        |        |
| 23                      | Mg-chloritoid         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -617.7582  | -613.7883  |             | -3.9699   |            |         |           |        |        |        |        |
| 23                      | Fe-chloritoid         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -561.7251  | -559.8994  |             | -1.8257   |            |         |           |        |        |        |        |
| 24                      | Mg-staurolite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1068.6430 | -1061.0294 |             | -7.6136   |            |         |           |        |        |        |        |
| 24                      | Fe-staurolite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1032.6099 | -1026.2531 |             | -4.3568   |            |         |           |        |        |        |        |
| 25                      | cummingtonite         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -300.8416  | -298.9302  |             | -1.9114   |            |         |           |        |        |        |        |
| 25                      | Fe-cummingtonite      | 0.0000    | 0.0000e+00 | -244.8085  | -243.8567  |             | -0.9518   |            |         |           |        |        |        |        |
| stoichiometric minerals |                       |           |            |            |            |             |           |            |         |           |        |        |        |        |
| 26                      | annite                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -463.1065  | -455.3221  |             | -7.7844   |            |         |           |        |        |        |        |
| 27                      | akermanite            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -694.5517  | -673.4415  |             | -11.1102  |            |         |           |        |        |        |        |
| 28                      | andradite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -447.3849  | -445.5605  |             | -1.8243   |            |         |           |        |        |        |        |
| 29                      | aravenite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -217.9427  | -213.7210  |             | -4.2217   |            |         |           |        |        |        |        |
| 30                      | beta-quartz           | 0.0000    | 0.0000e+00 | -157.8746  | -157.5814  |             | -0.2933   |            |         |           |        |        |        |        |
| 31                      | brucite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -170.3733  | -163.9675  |             | -6.4058   |            |         |           |        |        |        |        |
| 32                      | Ca-Tschermak pyroxene | 0.0000    | 0.0000e+00 | -575.7427  | -571.2938  |             | -4.4489   |            |         |           |        |        |        |        |
| 33                      | calcite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -217.9427  | -214.1009  |             | -3.8418   |            |         |           |        |        |        |        |
| 34                      | enstatite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -269.3614  | -267.8873  |             | -9.0511   |            |         |           |        |        |        |        |
| 35                      | coesite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -157.8746  | -156.8710  |             | -0.9036   |            |         |           |        |        |        |        |
| 36                      | corundum              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -289.5102  | -287.4255  |             | -2.0848   |            |         |           |        |        |        |        |
| 37                      | diopside              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -3327.8428 | -3294.9743 |             | -32.8685  |            |         |           |        |        |        |        |
| 38                      | Mg-calcopside         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -651.9139  | -643.7652  |             | -2.4287   |            |         |           |        |        |        |        |
| 39                      | glaucofane            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -173.8984  | -172.2781  |             | -1.6203   |            |         |           |        |        |        |        |
| 40                      | diopside              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -9.9529    | -9.1999    |             | -0.7531   |            |         |           |        |        |        |        |
| 41                      | enstatite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2194.4592 | -2184.4133 |             | -10.0459  |            |         |           |        |        |        |        |
| 42                      | Ca-enstatite          | 0.0000    | 0.0000e+00 | -539.9228  | -533.8558  |             | -6.0671   |            |         |           |        |        |        |        |
| 43                      | schreibite            | 0.0000    | 0.0000e+00 | -704.1005  | -692.4816  |             | -11.6189  |            |         |           |        |        |        |        |
| 44                      | graphite              | 39.0389   | 3.9039e+01 | -0.9529    | -0.9529    |             | 0.0000    |            |         |           |        |        |        |        |
| 45                      | hematite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -156.8234  | -150.4546  |             | -5.9688   |            |         |           |        |        |        |        |
| 46                      | ilmeneite             | 0.0012    | 1.2472e-03 | -221.1096  | -221.1096  |             | 0.0000    |            |         |           |        |        |        |        |
| 47                      | iron                  | 0.0000    | 0.0000e+00 | -11.7377   | -3.9522    |             | -7.7855   |            |         |           |        |        |        |        |
| 48                      | jadeite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -529.6499  | -524.7372  |             | -4.9127   |            |         |           |        |        |        |        |
| 49                      | kalsilite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -375.3749  | -370.7236  |             | -4.6513   |            |         |           |        |        |        |        |
| 50                      | equilibrium K-feldsp  | 0.0000    | 0.0000e+00 | -691.1242  | -690.9601  |             | -0.1641   |            |         |           |        |        |        |        |
| 51                      | kyanite               | 0.0000    | 0.0000e+00 | -447.3849  | -445.3876  |             | -1.9972   |            |         |           |        |        |        |        |
| 52                      | lawsonite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -850.1904  | -845.8910  |             | -4.2994   |            |         |           |        |        |        |        |
| 53                      | tschermakite          | 0.0000    | 0.0000e+00 | -533.2495  | -530.2718  |             | -2.9777   |            |         |           |        |        |        |        |
| 54                      | ilmeneite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -128.3578  | -111.1784  |             | -17.1794  |            |         |           |        |        |        |        |
| 55                      | margarite             | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1081.4141 | -1079.5058 |             | -1.9083   |            |         |           |        |        |        |        |
| 56                      | annite                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -201.6717  | -195.1755  |             | -6.4962   |            |         |           |        |        |        |        |
| 57                      | melonite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2418.7946 | -2412.4830 |             | -6.3116   |            |         |           |        |        |        |        |
| 58                      | annite                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -812.9095  | -792.4329  |             | -20.4765  |            |         |           |        |        |        |        |
| 59                      | Mg-Tschermak pyroxene | 0.0000    | 0.0000e+00 | -559.4717  | -551.1370  |             | -8.3346   |            |         |           |        |        |        |        |
| 60                      | melonite              | 0.0000    | 0.0000e+00 | -398.3192  | -390.6394  |             | -7.6798   |            |         |           |        |        |        |        |
| 61                      | Mg-calcopside         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2085.3453 | -1935.3191 |             | -150.0262 |            |         |           |        |        |        |        |
| 62                      | annite                | 0.0000    | 0.0000e+00 | -212.4771  | -207.5808  | </          |           |            |         |           |        |        |        |        |

1. S20S  
 T= 450.00c p= 2000.00x10\*\*5pascal

|                                |                        | siO2    | al2O3     | tiO2       | FeO        | MgO        | CaO         | Na2O       | K2O     | CO2       | H2O    | H2     | 0.0000 | 0.0000 |
|--------------------------------|------------------------|---------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|---------|-----------|--------|--------|--------|--------|
| moles of components            |                        | 0.7510  | 0.2980    | 0.0150     | 0.0580     | 0.0200     | 0.0690      | 0.0030     | 0.0980  | 0.2110    | -230   | 8250   | 0.0000 | 0.0000 |
| chemical potential             |                        | -157.87 | -289.51   | -165.06    | -56.05     | -112.09    | -128.36     | -138.29    | -145.49 | -89.58    | -58.29 | -13.97 | 0.00   | 0.00   |
| idx                            | gas species            | name    | moles     | moles      | c.p.       | g*ap       | c.p.-g/(rt) | f(bar)     | fcoef   | p(bar)    |        |        |        |        |
| 1                              | H2O                    |         | 3919.8574 | 3.9199e+03 | -58.2865   | -64.1615   | 5.8749      | 3.5600e+02 | 0.2733  | 1302.4997 |        |        |        |        |
| 1                              | CO2                    |         | 34.9021   | 3.4902e+01 | -89.5849   | -92.6459   | 3.0610      | 2.1349e+01 | 1.8409  | 11.5973   |        |        |        |        |
| 1                              | CH4                    |         | 28.1580   | 2.8158e+01 | -13.9705   | -16.7626   | 2.7921      | 1.6315e+01 | 1.7437  | 9.3564    |        |        |        |        |
| 1                              | CO                     |         | 2035.9017 | 2.0359e+03 | 26.8939    | -36.3340   | -7.4401     | 1.7025e+03 | 2.5172  | 676.4943  |        |        |        |        |
| 1                              | SO2                    |         | 0.1573    | 1.5732e-01 | -45.2689   | -43.2122   | -2.0567     | 1.2768e-01 | 2.4464  | 0.0523    |        |        |        |        |
| 1                              | O2                     |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -88.6320   | -25.7699   | -62.8621    | 5.0042e-28 | 2.0347  | 0.0000    |        |        |        |        |
| <b>solid solution</b>          |                        |         |           |            |            |            |             |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                              | Almandine              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -186.2590  | -185.5440  | -0.7151     |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                              | Pyrope                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -219.8789  | -217.4251  | -2.4538     |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                              | Grossular              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -229.6415  | -228.9258  | -0.7157     |            |         |           |        |        |        |        |
| 2                              | Andradite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -203.0241  | -201.3036  | -1.7212     |            |         |           |        |        |        |        |
| 3                              | Ansite                 |         | 0.0389    | 3.8911e-02 | -305.8573  | -305.4932  | -0.3641     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 3                              | Phlogopite             |         | 0.0171    | 1.7089e-02 | -361.8904  | -360.7034  | -1.1869     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 4                              | Calcite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -552.6100  | -550.8298  | -1.7802     |            |         |           |        |        |        |        |
| 4                              | Siderophyllite         |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -496.5769  | -495.6623  | -0.9145     |            |         |           |        |        |        |        |
| 5                              | Silicofluorite         |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -311.3429  | -309.9555  | -1.3874     |            |         |           |        |        |        |        |
| 5                              | Garnet                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -255.3098  | -254.5336  | -0.7761     |            |         |           |        |        |        |        |
| 6                              | Enstatite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -394.0658  | -392.0816  | -1.9842     |            |         |           |        |        |        |        |
| 6                              | Fe-enstatite           |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -338.0327  | -336.7327  | -1.2999     |            |         |           |        |        |        |        |
| 7                              | Talc                   |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -342.0151  | -340.3767  | -1.6385     |            |         |           |        |        |        |        |
| 7                              | Fe-talc                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -285.9820  | -284.4918  | -1.4902     |            |         |           |        |        |        |        |
| 8                              | Tschermaks talc        |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -522.7971  | -518.8439  | -3.9532     |            |         |           |        |        |        |        |
| 8                              | Fe-Tschermaks talc     |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -466.7640  | -462.9590  | -3.8050     |            |         |           |        |        |        |        |
| 9                              | Wollastonite           |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -427.6966  | -426.2104  | -1.4762     |            |         |           |        |        |        |        |
| 9                              | Fe-wollastonite        |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -371.6535  | -370.9935  | -0.6600     |            |         |           |        |        |        |        |
| 10                             | Nornblende             |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -539.4955  | -537.6970  | -1.7985     |            |         |           |        |        |        |        |
| 10                             | Fe-Nornblende          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -483.4624  | -482.9215  | -0.5409     |            |         |           |        |        |        |        |
| 11                             | Clinochlore            |         | 0.0148    | 1.4151e-01 | -1038.9259 | -1038.7843 | -1.1760     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 11                             | Clinochlore            |         | 0.0029    | 2.9112e-03 | -1019.3721 | -1015.3500 | -4.0221     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 11                             | Fe-clinochlore         |         | 0.0178    | 1.7842e-02 | -963.3390  | -961.1298  | -2.2092     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 12                             | Wivernite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -101.5370  | -99.4679   | -2.0744     |            |         |           |        |        |        |        |
| 12                             | Wivernite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -277.1633  | -275.1639  | -1.9995     |            |         |           |        |        |        |        |
| 12                             | Bercynite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -345.5639  | -343.0180  | -2.5460     |            |         |           |        |        |        |        |
| 15                             | Equilibrium albite     |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -687.5246  | -685.2014  | -2.3232     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 13                             | Anorthite              |         | 0.0552    | 5.5247e-02 | -733.6173  | -733.5142  | -0.1031     | 1.0000     |         |           |        |        |        |        |
| 14                             | Clinozoisite           |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1193.7481 | -1193.0430 | -0.7051     |            |         |           |        |        |        |        |
| 14                             | Enfite                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1127.2047 | -1124.6095 | -2.5952     |            |         |           |        |        |        |        |
| 15                             | Diopside               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -556.1939  | -554.2272  | -1.9677     |            |         |           |        |        |        |        |
| 15                             | Hedenbergite           |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -500.1608  | -498.9369  | -1.2238     |            |         |           |        |        |        |        |
| 16                             | Enstatite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -269.9614  | -267.2873  | -2.6741     |            |         |           |        |        |        |        |
| 16                             | Fe-enstatite           |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -213.9883  | -212.6775  | -1.3209     |            |         |           |        |        |        |        |
| 17                             | Forsterite             |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -191.0241  | -187.9951  | -3.0290     |            |         |           |        |        |        |        |
| 17                             | Fayalite               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -134.9910  | -134.0104  | -0.9807     |            |         |           |        |        |        |        |
| 18                             | Glaucophane            |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -695.1151  | -690.6396  | -4.4755     |            |         |           |        |        |        |        |
| 18                             | Fe-glaucophane         |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -639.0820  | -635.6036  | -3.4784     |            |         |           |        |        |        |        |
| 19                             | Anthophyllite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -300.8416  | -298.5656  | -2.2760     |            |         |           |        |        |        |        |
| 19                             | Fe-anthophyllite       |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -244.8085  | -244.0459  | -0.7626     |            |         |           |        |        |        |        |
| 20                             | Cordierite             |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -796.2836  | -792.5592  | -3.7244     |            |         |           |        |        |        |        |
| 20                             | Fe-cordierite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -740.2505  | -736.9965  | -3.2540     |            |         |           |        |        |        |        |
| 21                             | Dolomite               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -419.6144  | -409.9503  | -9.8641     |            |         |           |        |        |        |        |
| 21                             | Fe-dolomite            |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -361.5813  | -354.4864  | -8.0967     |            |         |           |        |        |        |        |
| 22                             | Mg-carpholite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -833.9194  | -829.2656  | -4.6538     |            |         |           |        |        |        |        |
| 22                             | Fe-carpholite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -777.8863  | -773.7231  | -4.1632     |            |         |           |        |        |        |        |
| 23                             | Mg-chloritoid          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -617.7582  | -613.7883  | -3.9699     |            |         |           |        |        |        |        |
| 23                             | Fe-chloritoid          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -561.7251  | -559.8994  | -1.8257     |            |         |           |        |        |        |        |
| 24                             | Mg-staurolite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1088.6430 | -1081.0294 | -7.6136     |            |         |           |        |        |        |        |
| 24                             | Fe-staurolite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1032.6099 | -1028.2531 | -4.3568     |            |         |           |        |        |        |        |
| 25                             | Annite                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -300.8416  | -298.9302  | -1.9311     |            |         |           |        |        |        |        |
| 25                             | Quartz                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -244.8085  | -243.8567  | -0.9518     |            |         |           |        |        |        |        |
| <b>stoichiometric minerals</b> |                        |         |           |            |            |            |             |            |         |           |        |        |        |        |
| 26                             | Annite                 |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -463.1065  | -455.3221  | -7.7844     |            |         |           |        |        |        |        |
| 27                             | Akermanite             |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -684.5517  | -673.4415  | -11.1102    |            |         |           |        |        |        |        |
| 28                             | Andalbite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -447.3849  | -445.5605  | -1.8243     |            |         |           |        |        |        |        |
| 29                             | Andradite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -217.9427  | -213.7210  | -4.2127     |            |         |           |        |        |        |        |
| 30                             | Biotite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -157.8746  | -157.5814  | -0.2933     |            |         |           |        |        |        |        |
| 31                             | Brucite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -170.3733  | -163.9675  | -6.4058     |            |         |           |        |        |        |        |
| 32                             | Ca-Tschermaks pyroxene |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -575.7427  | -571.2938  | -4.4489     |            |         |           |        |        |        |        |
| 32                             | Calcite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -217.9427  | -214.1009  | -3.8418     |            |         |           |        |        |        |        |
| 34                             | Chrysothile            |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -768.5827  | -759.5316  | -9.0511     |            |         |           |        |        |        |        |
| 35                             | Coebite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -157.8746  | -156.9710  | -0.9036     |            |         |           |        |        |        |        |
| 36                             | Cordierite             |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -289.5102  | -287.4255  | -2.0884     |            |         |           |        |        |        |        |
| 37                             | Deerite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -3327.8428 | -3294.9743 | -32.8665    |            |         |           |        |        |        |        |
| 38                             | Fe-diopside            |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -556.1939  | -553.7652  | -2.4287     |            |         |           |        |        |        |        |
| 39                             | Diopside               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -173.8984  | -172.2761  | -1.6203     |            |         |           |        |        |        |        |
| 40                             | Diannite               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -0.9529    | -0.1998    | -0.7531     |            |         |           |        |        |        |        |
| 41                             | Edenite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2194.4592 | -2184.4133 | -10.0459    |            |         |           |        |        |        |        |
| 42                             | Ca/Fe-anatite          |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -539.9228  | -533.8558  | -6.0671     |            |         |           |        |        |        |        |
| 43                             | Gehlenite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -704.1005  | -692.4816  | -11.6189    |            |         |           |        |        |        |        |
| 44                             | Enstatite              |         | 39.0389   | 3.9039e+01 | -0.9529    | -0.9529    | 0.0000      |            |         |           |        |        |        |        |
| 45                             | Enstatite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -156.4234  | -150.4546  | -5.9688     |            |         |           |        |        |        |        |
| 46                             | Ilmenite               |         | 0.0012    | 1.2472e-03 | -221.1096  | -221.1096  | 0.0000      |            |         |           |        |        |        |        |
| 47                             | Iron                   |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -11.7377   | -3.9522    | -7.7855     |            |         |           |        |        |        |        |
| 48                             | Jadewite               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -529.6499  | -524.7372  | -4.9127     |            |         |           |        |        |        |        |
| 49                             | Kyanite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -375.3749  | -370.7236  | -4.6513     |            |         |           |        |        |        |        |
| 50                             | Equilibrium K-feldsp   |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -691.1242  | -690.9601  | -0.1641     |            |         |           |        |        |        |        |
| 51                             | Kyanite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -447.3849  | -445.3876  | -1.9972     |            |         |           |        |        |        |        |
| 52                             | Jawsonite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -850.1904  | -845.8910  | -4.2994     |            |         |           |        |        |        |        |
| 53                             | Kyanite                |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -532.2495  | -530.2718  | -2.9777     |            |         |           |        |        |        |        |
| 54                             | Ilmenite               |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -128.3578  | -111.1784  | -17.1794    |            |         |           |        |        |        |        |
| 55                             | Margarite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -1081.4141 | -1079.5058 | -1.9083     |            |         |           |        |        |        |        |
| 56                             | Magnesite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -201.6717  | -195.1755  | -6.4962     |            |         |           |        |        |        |        |
| 57                             | Muscovite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2418.7946 | -2412.4830 | -6.3116     |            |         |           |        |        |        |        |
| 58                             | Muscovite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -812.9095  | -792.4329  | -20.4765    |            |         |           |        |        |        |        |
| 59                             | Mg-Tschermaks pyroxene |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -559.4717  | -551.1370  | -8.3446     |            |         |           |        |        |        |        |
| 60                             | Muscovite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -398.3192  | -390.6394  | -7.6798     |            |         |           |        |        |        |        |
| 61                             | Magnesian riebeckite   |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -2085.3453 | -1935.3191 | -150.0262   |            |         |           |        |        |        |        |
| 62                             | Muscovite              |         | 0.0000    | 0.0000e+00 | -212.4771  | -2         |             |            |         |           |        |        |        |        |

Tableau A.3: Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs formules chimiques

| No. | code | symbole | nom                    | formule chimique  |
|-----|------|---------|------------------------|---|
| 1   | 1    | ab      | equilibrium albite     | Na[AlSi <sub>3</sub> ]O <sub>8</sub>  |
| 2   | 2    | abh     | high albite            | Na[AlSi <sub>3</sub> ]O <sub>8</sub>  |
| 3   | 91   | acm     | acmite                 | NaFe[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 4   | 3    | ak      | akermanite             | Ca <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> Mg]O <sub>7</sub>  |
| 5   | 4    | alm     | almandine              | Fe <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  |
| 6   | 92   | ames    | amesite                | Mg <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>                     |
| 7   | 5    | an      | anorthite              | Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> ]O <sub>8</sub>  |
| 8   | 6    | and     | andalusite             | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>  |
| 9   | 61   | andr    | andradite              | Ca <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  |
| 10  | 62   | ann     | annite                 | KFe(Fe <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> [SiAl]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  |
| 11  | 7    | anth    | anthophyllite          | VMg <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Mg <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>    |
| 12  | 8    | arag    | aragonite              | CaCO <sub>3</sub>   |
| 13  | 9    | bq      | beta-quartz            | SiO <sub>2</sub>  |
| 14  | 10   | br      | brucite                | Mg(OH) <sub>2</sub>   |
| 15  | 11   | cats    | Ca-Tschermaks pyroxene | CaAl[SiAl]O <sub>6</sub>  |
| 16  | 12   | cc      | calcite                | CaCO <sub>3</sub>   |
| 17  | 93   | cel     | celadonite             | KV(MgAl)Si <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>   |
| 18  | 13   | chr     | chrysotile             | Mg <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>  |
| 19  | 63   | clin    | clinochlore            | Mg <sub>4</sub> (MgAl)Si <sub>2</sub> [AlSi]O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   |
| 20  | 14   | coe     | coesite                | SiO <sub>2</sub>  |
| 21  | 15   | cor     | corundum               | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  |
| 22  | 64   | crd     | cordierite             | Mg <sub>2</sub> [Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> ]O <sub>18</sub>   |
| 23  | 94   | cumm    | cummingtonite          | VMg <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Mg <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>    |
| 24  | 65   | cz      | clinozoisite           | Ca <sub>2</sub> AlAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)  |
| 25  | 66   | czl     | clinozoisite 1         | Ca <sub>2</sub> AlAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)  |
| 26  | 95   | daph    | daphnite               | Fe <sub>4</sub> (FeAl)Si <sub>2</sub> [AlSi]O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>   |
| 27  | 96   | deer    | deerite                | Fe <sub>12</sub> (Fe <sub>6</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>40</sub> (OH) <sub>10</sub>                                     |
| 28  | 16   | di      | diopside               | CaMg[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 29  | 67   | di.o    | Pbca-diopside          | CaMg[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 30  | 17   | dia     | diaspore               | AlOOH   |
| 31  | 18   | diam    | diamond                | C   |
| 32  | 19   | dol     | dolomite               | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| 33  | 97   | east    | eqstnite               | KMg(MgAl)Si <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  |
| 34  | 98   | ed      | edenite                | NaCa <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Mg <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>3</sub> Al]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| 35  | 20   | en      | enstatite              | MgMg[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 36  | 68   | en.c    | C2/c-enstatite         | MgMg[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 37  | 69   | ep      | epidote                | Ca <sub>2</sub> FeAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)  |
| 38  | 21   | fa      | fayalite               | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  |
| 39  | 99   | fame    | Fe-amesite             | Fe <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>                     |
| 40  | 100  | fath    | Fe-anthophyllite       | VFe <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>    |

| No. | code | symbole | nom                    | formule chimique   |
|-----|------|---------|------------------------|--|
| 41  | 101  | fcar    | Fe-carpholite          | FeAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub>   |
| 42  | 102  | fcel    | Fe-celadonite          | KV(FeAl)Si <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  |
| 43  | 103  | fcrd    | Fe-cordierite          | Fe <sub>2</sub> [Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> ]O <sub>18</sub>  |
| 44  | 70   | fctd    | Fe-chloritoid          | FeAl <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>   |
| 45  | 71   | fdol    | Fe-dolomite            | CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |
| 46  | 104  | fgl     | Fe-glaucophane         | VNa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| 47  | 105  | fhh     | Fe-hornblende          | VCa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (FeAl)Si <sub>4</sub> [Si <sub>3</sub> Al]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>           |
| 48  | 22   | fo      | forsterite             | Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   |
| 49  | 23   | fs      | ferrosirite            | FeFe[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>   |
| 50  | 106  | fst     | Fe-stauroilite         | Fe <sub>4</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>7.5</sub> O <sub>48</sub> H <sub>4</sub>                                      |
| 51  | 107  | fta     | Fe-talc                | Fe <sub>2</sub> FeSi <sub>2</sub> [Si <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                                  |
| 52  | 108  | ftat    | Fe-Tschermaks talc     | Fe <sub>2</sub> AlSi <sub>2</sub> [SiAl]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>  |
| 53  | 109  | fttr    | Fe-tremolite           | VCa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| 54  | 72   | geh     | gehlenite              | Ca <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> Si]O <sub>7</sub>   |
| 55  | 73   | gl      | glaucophane            | VNa <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| 56  | 24   | gph     | graphite               | C  |
| 57  | 25   | gr      | grossular              | Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>   |
| 58  | 110  | grun    | grunerite              | VFe <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |
| 59  | 74   | hb      | hornblende             | VCa <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (MgAl)Si <sub>4</sub> [Si <sub>3</sub> Al]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub>           |
| 60  | 26   | hed     | hedenbergite           | CaFe[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>   |
| 61  | 27   | hem     | hematite               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   |
| 62  | 75   | herc    | hercynite              | FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   |
| 63  | 28   | ilm     | ilmenite               | FeTiO <sub>3</sub>   |
| 64  | 29   | iron    | iron                   | Fe   |
| 65  | 30   | jd      | jadeite                | NaAl[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>   |
| 66  | 76   | kals    | kalsilite              | K[AlSi]O <sub>4</sub>  |
| 67  | 31   | ksp     | equilibrium K-feldspar | K[AlSi <sub>3</sub> ]O <sub>8</sub>  |
| 68  | 32   | ky      | kyanite                | Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>   |
| 69  | 33   | law     | lawsonite              | CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O                                    |
| 70  | 77   | lc      | leucite                | K[AlSi <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>  |
| 71  | 34   | lime    | lime                   | CaO  |
| 72  | 35   | ma      | margarite              | CaV(Al <sub>2</sub> )Si <sub>2</sub> [Al <sub>2</sub> ]O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>                               |
| 73  | 36   | mag     | magnesite              | MgCO <sub>3</sub>  |
| 74  | 37   | mang    | manganosite            | MnO  |
| 75  | 78   | mcar    | Mg-carpholite          | MgAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub>   |
| 76  | 79   | mctd    | Mg-chloritoid          | MgAl <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>   |
| 77  | 80   | me      | meionite               | Ca <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> [Si <sub>6</sub> Al <sub>6</sub> ]O <sub>24</sub>                                      |
| 78  | 38   | merw    | merwinite              | Ca <sub>3</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub>   |
| 79  | 81   | mgts    | Mg-Tschermaks pyroxene | MgAl[SiAl]O <sub>6</sub>   |
| 80  | 39   | mont    | monticellite           | CaMgSiO <sub>4</sub>   |

| No. | code | symbole | nom                 | formule chimique                             |
|-----|------|---------|---------------------|--|
| 81  | 111  | mrb     | magnesioriebeckite  | $VNa_2Mg_3(Al_2)Si_4[Si_4]O_{22}(OH)_2$      |
| 82  | 82   | mst     | Mg-stauroilite      | $Mg_4Al_{18}Si_{7.5}O_{48}H_4$               |
| 83  | 40   | mt      | magnetite           | $FeFe_2O_4$                                  |
| 84  | 41   | mu      | muscovite           | $KV(Al_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$             |
| 85  | 112  | naph    | Na-phlogopite       | $NaMg(Mg_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$           |
| 86  | 83   | ne      | nepheline           | $Na[AlSi]O_4$                                |
| 87  | 42   | pa      | paragonite          | $NaV(Al_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$            |
| 88  | 113  | parg    | pargasite           | $NaCa_2Mg_3(MgAl)Si_4[Si_2Al_2]O_{22}(OH)_2$ |
| 89  | 43   | per     | periclase           | $MgO$  |
| 90  | 84   | phl     | phlogopite          | $KMg(Mg_2)Si_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$            |
| 91  | 85   | pre     | prehnite            | $Ca_2AlSi_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$               |
| 92  | 44   | pswo    | pseudo-wollastonite | $CaSiO_3$                                    |
| 93  | 114  | pump    | pumpellyite         | $Ca_4Al_4(MgAl)Si_6O_{21}(OH)_7$             |
| 94  | 45   | pxmn    | pyroxmangite        | $MnSiO_3$                                    |
| 95  | 46   | py      | pyrope              | $Mg_3Al_2Si_3O_8$                            |
| 96  | 47   | pyhl    | pyrophyllite        | $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$                       |
| 97  | 48   | q       | alpha-quartz        | $SiO_2$                                      |
| 98  | 49   | rhc     | rhodochrosite       | $MnCO_3$                                     |
| 99  | 50   | rhod    | rhodonite           | $MnSiO_3$                                    |
| 100 | 86   | rnk     | rankinite           | $Ca_3Si_2O_7$                                |
| 101 | 51   | ru      | rutile              | $TiO_2$                                      |
| 102 | 52   | san     | sanidine            | $K[AlSi_3]O_8$                               |
| 103 | 115  | sdph    | siderophyllite      | $KFe(FeAl)Si_2[Al_2]O_{10}(OH)_2$            |
| 104 | 87   | sid     | siderite            | $FeCO_3$                                     |
| 105 | 53   | sill    | sillimanite         | $Al_2SiO_5$                                  |
| 106 | 54   | sp      | spinel              | $MgAl_2O_4$                                  |
| 107 | 88   | sph     | sphene              | $CaTiSiO_5$                                  |
| 108 | 89   | spu     | spurrite            | $Ca_4Si_2O_8CaCO_3$                          |
| 109 | 55   | ta      | talc                | $Mg_2MgSi_2[Si_2]O_{10}(OH)_2$               |
| 110 | 116  | tats    | Tschermaks talc     | $Mg_2AlSi_2[SiAl]O_{10}(OH)_2$               |
| 111 | 56   | teph    | tephroite           | $Mn_2SiO_4$                                  |
| 112 | 57   | tr      | tremolite           | $VCa_2Mg_3(Mg_2)Si_4[Si_4]O_{22}(OH)_2$      |
| 113 | 90   | ty      | tilleyite           | $Ca_3Si_2O_7(CaCO_3)_2$                      |
| 114 | 58   | usp     | ulvospinel          | $Fe(FeTi)O_4$                                |
| 115 | 117  | id      | idocrase            | $Ca_{19}Mg(MgAl_7)Al_4Si_{18}O_{69}(OH)_9$   |
| 116 | 59   | wo      | wollastonite        | $CaSiO_3$                                    |
| 117 | 60   | zo      | zoisite             | $Ca_2AlAl_2Si_3O_{12}(OH)$                   |
| 118 | 118  | k2o     | k2o                 | $K_2O$                                       |
| 119 | 119  | na2o    | na2o                | $Na_2O$                                      |
| 120 | 305  | ch4     | ch4                 | $CH_4$                                       |

| No. | code | symbole | nom | formule chimique |
|-----|------|---------|-----|------------------|
| 121 | 307  | co      | co  | CO               |
| 122 | 304  | co2     | co2 | CO <sub>2</sub>  |
| 123 | 306  | h2      | h2  | H <sub>2</sub>   |
| 124 | 301  | h2o     | h2o | H <sub>2</sub> O |
| 125 | 308  | o2      | o2  | O <sub>2</sub>   |

Tableau A.4: Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs stœchiométries.  
Les facteurs sont expliqué dans le texte.

| No.           | code1 | code2 | symbole | facteur | nom            | formule chimique |      |                            |     |      |      |     |
|---------------|-------|-------|---------|---------|----------------|------------------|------|----------------------------|-----|------|------|-----|
| stœchiométrie |       |       |         |         |                |                  |      |                            |     |      |      |     |
| sio2          | al2o3 | tio2  | feo     | mno     | mgo            | cao              | na2o | k2o                        | co2 | h2o  | h2   | n2  |
| 122           | 301   | 1     | h2o     |         | h2o            |                  |      | H2O                        |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 120           | 304   | 2     | co2     |         | co2            |                  |      | CO2                        |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 1.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 121           | 306   | 3     | h2      |         | h2             |                  |      | H2                         |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 0.0  | 1.0  | 0.0 |
| 118           | 305   | 4     | ch4     |         | ch4            |                  |      | CH4                        |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 1.0 | -2.0 | 4.0  | 0.0 |
| 119           | 307   | 5     | co      |         | co             |                  |      | CO                         |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 1.0 | -1.0 | 1.0  | 0.0 |
| 123           | 308   | 6     | o2      |         | o2             |                  |      | O2                         |     |      |      |     |
| 0.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 2.0  | -2.0 | 0.0 |
| 5             | 4     | 1     | alm     | 5       | almandine      |                  |      | Fe3Al2Si3O12               |     |      |      |     |
| 3.0           | 1.0   | 0.0   | 3.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 95            | 46    | 2     | py      | 5       | pyrope         |                  |      | Mg3Al2Si3O12               |     |      |      |     |
| 3.0           | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 3.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 57            | 25    | 3     | gr      | 5       | grossular      |                  |      | Ca3Al2Si3O12               |     |      |      |     |
| 3.0           | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0            | 3.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 9             | 61    | 4     | andr    | 5       | andradite      |                  |      | Ca3Fe2Si3O12               |     |      |      |     |
| 3.0           | 0.0   | 0.0   | 2.0     | 0.0     | 0.0            | 3.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 1.0  | -1.0 | 0.0 |
| 10            | 62    | 1     | ann     | 3       | annite         |                  |      | KFe(Fe2)Si2[SiAl]O10(OH)2  |     |      |      |     |
| 3.0           | 0.5   | 0.0   | 3.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.5                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 90            | 84    | 2     | phl     | 3       | phlogopite     |                  |      | KMg(Mg2)Si2[SiAl]O10(OH)2  |     |      |      |     |
| 3.0           | 0.5   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 3.0            | 0.0              | 0.0  | 0.5                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 33            | 97    | 1     | east    | 2       | eastnite       |                  |      | KMg(MgAl)Si2[Al2]O10(OH)2  |     |      |      |     |
| 2.0           | 1.5   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 2.0            | 0.0              | 0.0  | 0.5                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 103           | 115   | 2     | sdph    | 2       | siderophyllite |                  |      | KFe(FeAl)Si2[Al2]O10(OH)2  |     |      |      |     |
| 2.0           | 1.5   | 0.0   | 2.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.5                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 19            | 63    | 1     | clin    | 5       | clinocllore    |                  |      | Mg4(MgAl)Si2[AlSi]O10(OH)8 |     |      |      |     |
| 3.0           | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 5.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 4.0  | 0.0  | 0.0 |
| 26            | 95    | 2     | daph    | 5       | daphnite       |                  |      | Fe4(FeAl)Si2[AlSi]O10(OH)8 |     |      |      |     |
| 3.0           | 1.0   | 0.0   | 5.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 4.0  | 0.0  | 0.0 |
| 6             | 92    | 1     | ames    | 4       | amesite        |                  |      | Mg4(Al2)Si2[Al2]O10(OH)8   |     |      |      |     |
| 2.0           | 2.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 4.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 4.0  | 0.0  | 0.0 |
| 39            | 99    | 2     | fame    | 4       | Fe-amesite     |                  |      | Fe4(Al2)Si2[Al2]O10(OH)8   |     |      |      |     |
| 2.0           | 2.0   | 0.0   | 4.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 4.0  | 0.0  | 0.0 |
| 109           | 55    | 1     | ta      | 3       | talc           |                  |      | Mg2MgSi2[Si2]O10(OH)2      |     |      |      |     |
| 4.0           | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 3.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 51            | 107   | 2     | fta     | 3       | Fe-talc        |                  |      | Fe2FeSi2[Si2]O10(OH)2      |     |      |      |     |
| 4.0           | 0.0   | 0.0   | 3.0     | 0.0     | 0.0            | 0.0              | 0.0  | 0.0                        | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |



| No.            | code1 | code2 | symbole | facteur | nom              | formule chimique   |      |     |     |     |      |     |
|----------------|-------|-------|---------|---------|------------------|--|------|-----|-----|-----|------|-----|
| stoechiométrie |       |       |         |         |                  |  |      |     |     |     |      |     |
| sio2           | al2o3 | tio2  | feo     | mno     | mgo              | cao  | na2o | k2o | co2 | h2o | h2   | n2  |
| 48             | 22    | 1     | fo      | 2       | forsterite       | Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 2.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 38             | 21    | 2     | fa      | 2       | fayalite         | Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 2.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 55             | 73    | 1     | gl      | 3       | glaucophane      | VNa <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 3.0              | 0.0  | 1.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 46             | 104   | 2     | fgl     | 3       | Fe-glaucophane   | VNa <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 1.0   | 0.0   | 3.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 1.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 11             | 7     | 1     | anth    | 7       | anthophyllite    | VMg <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Mg <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 7.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 40             | 100   | 2     | fath    | 7       | Fe-anthophyllite | VFe <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 0.0   | 0.0   | 7.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 22             | 64    | 1     | crd     | 2       | cordierite       | Mg <sub>2</sub> [Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> ]O <sub>18</sub>  |      |     |     |     |      |     |
| 5.0            | 2.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 2.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 43             | 103   | 2     | fcrd    | 2       | Fe-cordierite    | Fe <sub>2</sub> [Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> ]O <sub>18</sub>  |      |     |     |     |      |     |
| 5.0            | 2.0   | 0.0   | 2.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 32             | 19    | 1     | dol     | 1       | dolomite         | CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |      |     |     |     |      |     |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 1.0              | 1.0  | 0.0  | 0.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 45             | 71    | 2     | fdol    | 1       | Fe-dolomite      | CaFe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>  |      |     |     |     |      |     |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 1.0     | 0.0     | 0.0              | 1.0  | 0.0  | 0.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 75             | 78    | 1     | mcar    | 1       | Mg-carpholite    | MgAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 2.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 1.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 |
| 41             | 101   | 2     | fcar    | 1       | Fe-carpholite    | FeAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 2.0            | 1.0   | 0.0   | 1.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 |
| 76             | 79    | 1     | mctd    | 1       | Mg-chloritoid    | MgAl <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 1.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 44             | 70    | 2     | fctd    | 1       | Fe-chloritoid    | FeAl <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> (OH) <sub>2</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 1.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 82             | 82    | 1     | mst     | 4       | Mg-staurolite    | Mg <sub>4</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>7.5</sub> O <sub>48</sub> H <sub>4</sub>                                      |      |     |     |     |      |     |
| 7.5            | 9.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 4.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 |
| 50             | 106   | 2     | fst     | 4       | Fe-staurolite    | Fe <sub>4</sub> Al <sub>18</sub> Si <sub>7.5</sub> O <sub>48</sub> H <sub>4</sub>                                      |      |     |     |     |      |     |
| 7.5            | 9.0   | 0.0   | 4.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 |
| 23             | 94    | 1     | cumm    | 7       | cumingtonite     | VMg <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (Mg <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 7.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| 58             | 110   | 2     | grun    | 7       | grunerite        | VFe <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> (Fe <sub>2</sub> )Si <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> ]O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |      |     |     |     |      |     |
| 8.0            | 0.0   | 0.0   | 7.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 |
| c2             | 2     | 1     | abh     |         | high albite      | Na[AlSi <sub>3</sub> ]O <sub>8</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| c3.0           | 0.5   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.5  | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 |
| 3              | 91    | 1     | acm     |         | acmite           | NaFe[Si <sub>2</sub> ]O <sub>6</sub>   |      |     |     |     |      |     |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 1.0     | 0.0     | 0.0              | 0.0  | 0.5  | 0.0 | 0.0 | 0.5 | -0.5 | 0.0 |

| No.            | code1 | code2 | symbolefacteur |     |     |     |      | nom |     |      |      |     |  | formule chimique |  |  |  |  |  |
|----------------|-------|-------|----------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|------|------|-----|--|------------------|--|--|--|--|--|
| stoéchiométrie |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| sio2           | al2o3 | tio2  | feo            | mno | mgo | cao | na2o | k2o | co2 | h2o  | h2   | n2  |  |                  |  |  |  |  |  |
| 4              | 3     | 1     | ak             |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 1.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 8              | 6     | 1     | and            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 12             | 8     | 1     | arag           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 13             | 9     | 1     | bq             |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 14             | 10    | 1     | br             |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 15             | 11    | 1     | cats           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 16             | 12    | 1     | cc             |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 18             | 13    | 1     | chr            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 3.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 2.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 20             | 14    | 1     | coe            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 21             | 15    | 1     | cor            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| c25            | 66    | 1     | czl            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| c3.0           | 1.5   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 27             | 96    | 1     | deer           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 12.0           | 0.0   | 0.0   | 18.0           | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 8.0  | -3.0 | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 29             | 67    | 1     | di.o           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 30             | 17    | 1     | dia            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.5   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 31             | 18    | 1     | diam           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 1.0 | -2.0 | 2.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 34             | 98    | 1     | ed             |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 7.0            | 0.5   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 5.0 | 2.0 | 0.5  | 0.0 | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 36             | 68    | 1     | en.c           |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 2.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 54             | 72    | 1     | geh            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 56             | 24    | 1     | gph            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 1.0 | -2.0 | 2.0  | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |
| 61             | 27    | 1     | hem            |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
|                |       |       |                |     |     |     |      |     |     |      |      |     |  |                  |  |  |  |  |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 2.0            | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0 | 0.0 | 1.0  | -1.0 | 0.0 |  |                  |  |  |  |  |  |

| No.  | code1 code2    |      | symbolefacteur nom |     |     |     |      | formule chimique |     |      |      |     |
|------|----------------|------|--------------------|-----|-----|-----|------|------------------|-----|------|------|-----|
|      | stoechiométrie |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| sio2 | al2o3          | tio2 | feo                | mno | mgo | cao | na2o | k2o              | co2 | h2o  | h2   | n2  |
| 63   | 28             | 1    | ilm                |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 1.0  | 1.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 64   | 29             | 1    | iron               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 0.0  | 1.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | -1.0 | 1.0  | 0.0 |
| 65   | 30             | 1    | jd                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 2.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 66   | 76             | 1    | kals               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 1.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.5              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 67   | 31             | 1    | ksp                |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 3.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.5              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 68   | 32             | 1    | ky                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 1.0  | 1.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 69   | 33             | 1    | law                |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 2.0  | 1.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 2.0  | 0.0  | 0.0 |
| 70   | 77             | 1    | lc                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 2.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.5              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 71   | 34             | 1    | lime               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 72   | 35             | 1    | ma                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 2.0  | 2.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 73   | 36             | 1    | mag                |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 1.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 74   | 37             | 1    | mang               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 0.0  | 0.0                | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 77   | 80             | 1    | me                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 6.0  | 3.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 4.0 | 0.0  | 0.0              | 1.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 78   | 38             | 1    | merw               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 2.0  | 0.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 3.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 79   | 81             | 1    | mgts               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 1.0  | 1.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 80   | 39             | 1    | mont               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 1.0  | 0.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |
| 81   | 111            | 1    | mrbr               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 8.0  | 1.0            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 3.0 | 0.0 | 1.0  | 0.0              | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 83   | 40             | 1    | mt                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 0.0  | 0.0            | 0.0  | 3.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 1.0  | -1.0 | 0.0 |
| 85   | 112            | 1    | naph               |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 3.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 3.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0              | 0.0 | 1.0  | 0.0  | 0.0 |
| 86   | 83             | 1    | ne                 |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
|      |                |      |                    |     |     |     |      |                  |     |      |      |     |
| 1.0  | 0.5            | 0.0  | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0              | 0.0 | 0.0  | 0.0  | 0.0 |

| No.            | code1 | code2 | symbolefacteur nom |     |     |     |      | formule chimique |     |     |     |     |  |
|----------------|-------|-------|--------------------|-----|-----|-----|------|------------------|-----|-----|-----|-----|--|
| stoéchiométrie |       |       |                    |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| sio2           | al2o3 | tio2  | feo                | mno | mgo | cao | na2o | k2o              | co2 | h2o | h2  | n2  |  |
| 87             | 42    | 1     | pa                 |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 3.0            | 1.5   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.5  | 0.0              | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 88             | 113   | 1     | parg               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 6.0            | 1.5   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 4.0 | 2.0 | 0.5  | 0.0              | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 89             | 43    | 1     | per                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 91             | 85    | 1     | pre                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 3.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 2.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 92             | 44    | 1     | pswo               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 93             | 114   | 1     | pump               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 6.0            | 2.5   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 1.0 | 4.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 3.5 | 0.0 | 0.0 |  |
| 94             | 45    | 1     | pxmn               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 96             | 47    | 1     | pyhl               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 4.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 1.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 97             | 48    | 1     | q                  |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 98             | 49    | 1     | rhc                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 99             | 50    | 1     | rhod               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 100            | 86    | 1     | rnk                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 3.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 101            | 51    | 1     | ru                 |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 0.0            | 0.0   | 1.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 102            | 52    | 1     | san                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 3.0            | 0.5   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.5              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 104            | 87    | 1     | sid                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 1.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 105            | 53    | 1     | sill               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 1.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 107            | 88    | 1     | sph                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 1.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 1.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 108            | 89    | 1     | spu                |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0  | 0.0              | 1.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 111            | 56    | 1     | teph               |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0  | 0.0              | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |
| 113            | 90    | 1     | ty                 |     |     |     |      |                  |     |     |     |     |  |
| 2.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0                | 0.0 | 0.0 | 5.0 | 0.0  | 0.0              | 2.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |  |

| No.            | code1 | code2 | symbole | facteur | nom          | formule chimique |      |                              |     |     |     |     |
|----------------|-------|-------|---------|---------|--------------|------------------|------|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| stoechiométrie |       |       |         |         |              |                  |      |                              |     |     |     |     |
| sio2           | al2o3 | tio2  | feo     | mno     | mgo          | cao              | na2o | k2o                          | co2 | h2o | h2  | n2  |
| 115            | 117   | 1     | id      |         | idocrase     |                  |      | Ca19Mg(MgAl7)Al4Si18O69(OH)9 |     |     |     |     |
| 18.0           | 5.5   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 2.0          | 19.0             | 0.0  | 0.0                          | 0.0 | 4.5 | 0.0 | 0.0 |
| 116            | 59    | 1     | wo      |         | wollastonite |                  |      | CaSiO3                       |     |     |     |     |
| 1.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0          | 1.0              | 0.0  | 0.0                          | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 117            | 60    | 1     | zo      |         | zoisite      |                  |      | Ca2AlAl2Si3O12(OH)           |     |     |     |     |
| 3.0            | 1.5   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0          | 2.0              | 0.0  | 0.0                          | 0.0 | 0.5 | 0.0 | 0.0 |
| 118            | 118   | 1     | k2o     |         | k2o          |                  |      | K2O                          |     |     |     |     |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0          | 0.0              | 0.0  | 1.0                          | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 119            | 119   | 1     | na2o    |         | na2o         |                  |      | Na2O                         |     |     |     |     |
| 0.0            | 0.0   | 0.0   | 0.0     | 0.0     | 0.0          | 0.0              | 1.0  | 0.0                          | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |

Tableau A.5: Minéraux et espèces gazeuses pris en compte et leurs paramètres thermo-

dynamiques

d'après table 7 de Holland et Powell (1990) (units:kJ,K,kbar)

| No | symbole | $\Delta H_f$ | $\sigma^{1)}$ | $S^{2)}$ | $V$    | $a$     | $b^{3)}$ | $c$     | $d$      | $\alpha V^{4)}$ | $\beta V^{5)}$ |
|----|---------|--------------|---------------|----------|--------|---------|----------|---------|----------|-----------------|----------------|
| 1  | ab      | -3937.86     | 3.72          | 207.40   | 10.007 | 0.4520  | -1.3364  | -1275.9 | -3.9536  | 27.0            | 16.0           |
| 2  | abh     | -3929.13     | 3.71          | 220.00   | 10.043 | 0.4520  | -1.3364  | -1275.9 | -3.9536  | 27.0            | 16.0           |
| 3  | ak      | -3862.36     | 2.61          | 212.00   | 9.254  | 0.3854  | 0.3209   | -247.5  | -2.8899  | 28.0            | 6.2            |
| 4  | alm     | -5267.85     | 3.20          | 342.00   | 11.511 | 0.7230  | -2.6775  | -1992.1 | -6.0436  | 28.3            | 6.6            |
| 5  | an      | -4232.74     | 1.98          | 199.30   | 10.079 | 0.3914  | 1.2556   | -3036.2 | -2.5832  | 14.3            | 13.0           |
| 6  | and     | -2591.27     | 1.24          | 91.40    | 5.153  | 0.2904  | -1.0520  | -1109.0 | -2.6280  | 12.7            | 2.8            |
| 7  | anth    | -12064.14    | 7.85          | 537.00   | 26.540 | 1.2773  | 2.5825   | -9704.6 | -9.0747  | 74.0            | 33.0           |
| 8  | arag    | -1208.16     | 1.11          | 88.00    | 3.415  | 0.0842  | 4.2844   | -1397.5 | 0.0000   | 8.3             | 5.3            |
| 9  | bq      | -909.07      | 0.74          | 43.54    | 2.367  | 0.0979  | -0.3350  | -636.2  | -0.7740  | 0.0             | 2.6            |
| 10 | br      | -925.50      | 0.57          | 63.00    | 2.463  | 0.1584  | -0.4076  | -1052.3 | -1.1713  | 7.0             | 2.6            |
| 11 | cats    | -3305.64     | 1.61          | 138.00   | 6.356  | 0.3476  | -0.6974  | -1781.6 | -2.7575  | 16.6            | 5.3            |
| 12 | cc      | -1207.77     | 1.11          | 91.70    | 3.689  | 0.1847  | -0.1226  | 513.9   | -1.8486  | 9.0             | 5.3            |
| 13 | chr     | -4358.11     | 2.80          | 221.30   | 10.746 | 0.6247  | -2.0770  | -1721.8 | -5.6194  | 30.0            | 20.0           |
| 14 | coe     | -908.17      | 0.74          | 39.00    | 2.064  | 0.1087  | -0.4387  | 0.0     | -1.0725  | 2.2             | 2.0            |
| 15 | cor     | -1675.73     | 1.08          | 50.90    | 2.558  | 0.1574  | 0.0719   | -1896.9 | -0.9880  | 6.4             | 0.9            |
| 16 | di      | -3200.15     | 1.90          | 142.70   | 6.619  | 0.3145  | 0.0041   | -2745.9 | -2.0201  | 22.0            | 5.5            |
| 17 | dia     | -999.63      | 0.81          | 35.31    | 1.776  | 0.0515  | 5.4503   | -1276.6 | 0.0000   | 5.3             | 1.1            |
| 18 | diam    | 2.18         | 0.04          | 2.38     | 0.342  | 0.0243  | 0.6272   | -377.4  | -0.2734  | 0.3             | 0.1            |
| 19 | dol     | -2325.72     | 1.26          | 155.20   | 6.434  | 0.3581  | -0.5581  | 0.0     | -3.4347  | 24.4            | 6.6            |
| 20 | en      | -3089.38     | 2.08          | 132.50   | 6.262  | 0.3562  | -0.2990  | -596.9  | -3.1853  | 18.0            | 4.6            |
| 21 | fa      | -1478.80     | 1.63          | 151.00   | 4.630  | 0.0599  | 7.0620   | -5743.7 | 2.0121   | 14.1            | 4.0            |
| 22 | fo      | -2171.87     | 1.62          | 94.10    | 4.366  | 0.2349  | 0.1069   | -542.9  | -1.9064  | 16.0            | 3.2            |
| 23 | fs      | -2388.19     | 2.04          | 192.00   | 6.592  | 0.3574  | -0.2756  | -711.1  | -2.9926  | 24.0            | 5.8            |
| 24 | gph     | 0.00         | 0.00          | 5.74     | 0.530  | 0.0510  | -0.4428  | 488.6   | -0.8055  | 1.5             | 1.4            |
| 25 | gr      | -6638.30     | 3.91          | 256.00   | 12.535 | 0.7286  | -4.0986  | -3128.0 | -6.0774  | 30.0            | 7.9            |
| 26 | hed     | -2843.45     | 1.93          | 175.00   | 6.795  | 0.3104  | 1.2570   | -1846.0 | -2.0400  | 26.4            | 5.6            |
| 27 | hem     | -822.54      | 1.41          | 87.40    | 3.027  | 0.1740  | -0.3479  | -1849.5 | -0.8978  | 11.6            | 1.4            |
| 28 | ilm     | -1233.26     | 1.34          | 108.50   | 3.169  | -0.0030 | 6.5050   | -5105.7 | 2.4266   | 9.4             | 1.8            |
| 29 | iron    | 0.00         | 0.00          | 27.28    | 0.709  | 0.0387  | 0.5944   | 415.7   | -0.3726  | 2.9             | 0.4            |
| 30 | jd      | -3029.94     | 3.62          | 133.50   | 6.040  | 0.3011  | 1.0143   | -2239.3 | -2.0551  | 17.0            | 4.5            |
| 31 | ksp     | -3969.62     | 2.60          | 214.00   | 10.880 | 0.4488  | -1.0075  | -1007.3 | -3.9731  | 20.6            | 20.0           |
| 32 | ky      | -2595.33     | 1.24          | 82.30    | 4.414  | 0.3039  | -1.3390  | -895.2  | -2.9040  | 11.2            | 1.9            |
| 33 | law     | -4868.07     | 2.08          | 230.00   | 10.132 | 0.9501  | -11.3211 | 6645.6  | -12.3180 | 25.0            | 9.0            |
| 34 | lime    | -634.26      | 1.10          | 38.10    | 1.676  | 0.0524  | 0.3679   | -752.0  | -0.0500  | 6.7             | 1.7            |
| 35 | ma      | -6241.64     | 2.62          | 265.00   | 12.964 | 0.7444  | -1.6800  | -2074.4 | -6.7832  | 36.0            | 13.0           |
| 36 | mag     | -1112.48     | 0.81          | 65.10    | 2.803  | 0.1947  | -0.6081  | 287.4   | -2.0738  | 10.6            | 3.0            |
| 37 | mang    | -385.22      | 0.79          | 59.70    | 1.322  | 0.0598  | 0.3600   | -31.4   | -0.2826  | 5.4             | 0.8            |
| 38 | merw    | -4539.72     | 3.59          | 253.10   | 9.847  | 0.4416  | 0.2228   | -2002.9 | -2.8882  | 35.0            | 7.9            |
| 39 | mont    | -2250.36     | 1.43          | 108.10   | 5.148  | 0.2507  | -1.0433  | -797.2  | -1.9961  | 19.0            | 4.4            |
| 40 | mt      | -1115.81     | 2.10          | 146.10   | 4.452  | 0.2548  | -0.6385  | -2454.7 | -1.4263  | 18.3            | 2.5            |

1)=  $\sigma(\Delta H_f)$ , 2) $\times 10^{-3}$ , 3) $\times 10^{-5}$ , 4) $\times 10^{-5}$ , 5) $\times 10^{-3}$

| No | symbole | $\Delta H_f$ | $\sigma^{1)}$ | $S^{2)}$ | $V$    | $a$     | $b^{3)}$ | $c$      | $d$      | $\alpha V^{4)}$ | $\beta V^{5)}$ |
|----|---------|--------------|---------------|----------|--------|---------|----------|----------|----------|-----------------|----------------|
| 41 | mu      | -5981.63     | 2.81          | 289.00   | 14.083 | 0.7564  | -1.9840  | -2170.0  | -6.9792  | 39.0            | 15.0           |
| 42 | pa      | -5948.15     | 3.84          | 276.00   | 13.198 | 0.8030  | -3.1580  | 217.0    | -8.1510  | 42.0            | 17.0           |
| 43 | per     | -601.41      | 0.48          | 26.90    | 1.125  | 0.0652  | -0.1270  | -461.9   | -0.3872  | 4.6             | 0.7            |
| 44 | pswo    | -1630.09     | 1.29          | 84.50    | 4.008  | 0.1071  | 1.7481   | -2296.5  | 0.0000   | 10.0            | 3.0            |
| 45 | pxmn    | -1321.74     | 1.47          | 100.60   | 3.434  | 0.0990  | 1.9145   | -3040.7  | 0.2745   | 8.3             | 3.1            |
| 46 | py      | -6283.32     | 3.23          | 266.30   | 11.318 | 0.5450  | 2.0680   | -8331.2  | -2.2830  | 29.8            | 6.3            |
| 47 | pyhl    | -5640.96     | 3.18          | 239.40   | 12.810 | 0.7845  | -4.2948  | 1251.0   | -8.4959  | 11.0            | 20.0           |
| 48 | q       | -910.80      | 0.74          | 41.50    | 2.269  | 0.0979  | -0.3350  | -636.2   | -0.7740  | 8.0             | 5.9            |
| 49 | rhc     | -891.38      | 1.07          | 98.00    | 3.107  | 0.1497  | 1.8760   | 141.7    | -1.3142  | 7.6             | 3.1            |
| 50 | rhod    | -1320.51     | 1.47          | 102.50   | 3.471  | 0.0990  | 1.9145   | -3040.7  | 0.2745   | 8.3             | 3.1            |
| 51 | ru      | -944.75      | 1.09          | 50.30    | 1.882  | 0.0631  | 1.1307   | -986.3   | -0.0056  | 5.0             | 0.9            |
| 52 | san     | -3959.06     | 2.58          | 230.00   | 10.892 | 0.4488  | -1.0075  | -1007.3  | -3.9731  | 20.6            | 20.0           |
| 53 | sill    | -2586.67     | 1.24          | 96.00    | 5.003  | 0.2261  | 1.4070   | -2440.0  | -1.3760  | 7.2             | 3.1            |
| 54 | sp      | -2303.57     | 1.40          | 81.00    | 3.978  | 0.2229  | 0.6127   | -1685.7  | -1.5512  | 10.3            | 1.9            |
| 55 | ta      | -5895.23     | 3.70          | 260.80   | 13.625 | 0.5343  | 3.7416   | -8805.2  | -2.1532  | 39.0            | 23.0           |
| 56 | teph    | -1732.74     | 2.44          | 155.90   | 4.861  | 0.2613  | -1.3780  | 0.0      | -2.2177  | 14.8            | 4.2            |
| 57 | tr      | -12302.50    | 7.06          | 550.00   | 27.270 | 1.2144  | 2.6528   | -12362.0 | -7.3885  | 84.5            | 36.0           |
| 58 | usp     | -1507.33     | 1.97          | 168.90   | 4.682  | -0.1026 | 14.2520  | -9144.5  | 5.2707   | 19.2            | 2.6            |
| 59 | wo      | -1633.15     | 1.29          | 81.70    | 3.993  | 0.1651  | -0.1841  | -793.3   | -1.1998  | 9.6             | 3.6            |
| 60 | zo      | -6896.18     | 3.27          | 295.00   | 13.558 | 0.6975  | 1.3263   | -3794.1  | -5.3179  | 34.5            | 8.0            |
| 61 | andr    | -5761.60     | 4.31          | 316.40   | 13.204 | 0.8092  | -7.0250  | -678.9   | -7.4030  | 32.0            | 8.3            |
| 62 | ann     | -5149.32     | 3.61          | 414.00   | 15.432 | 0.8157  | -3.4861  | 19.8     | -7.4667  | 43.0            | 15.0           |
| 63 | clin    | -8919.25     | 4.38          | 421.00   | 21.090 | 1.1618  | 1.0133   | -7657.3  | -9.6909  | 59.0            | 38.0           |
| 64 | crd     | -9166.50     | 4.39          | 407.50   | 23.322 | 0.8213  | 4.3339   | -8211.2  | -5.0000  | 14.5            | 40.0           |
| 65 | cz      | -6900.99     | 3.27          | 291.00   | 13.673 | 0.6975  | 1.3263   | -3794.1  | -5.3179  | 35.0            | 8.0            |
| 66 | czl     | -6896.98     | 3.43          | 291.00   | 13.673 | 0.6975  | 1.3263   | -3794.1  | -5.3179  | 35.0            | 8.0            |
| 67 | di.o    | -3192.79     | 3.93          | 148.50   | 6.425  | 0.3145  | 0.0041   | -2745.9  | -2.0201  | 22.0            | 5.5            |
| 68 | en.c    | -3083.25     | 4.03          | 135.00   | 6.262  | 0.3562  | -0.2990  | -596.9   | -3.1853  | 18.0            | 4.6            |
| 69 | ep      | -6462.05     | 3.20          | 326.00   | 13.920 | 0.6979  | -0.9993  | -5105.3  | -4.7101  | 35.0            | 8.0            |
| 70 | fctd    | -3211.38     | 1.48          | 162.00   | 6.980  | 0.4846  | -1.3808  | -198.9   | -4.7622  | 19.0            | 7.5            |
| 71 | fdol    | -1969.30     | 1.97          | 185.60   | 6.572  | 0.4421  | -4.7430  | 2037.0   | -4.9310  | 16.0            | 8.2            |
| 72 | geh     | -3977.26     | 2.50          | 212.00   | 9.024  | 0.4057  | -0.7099  | -1188.3  | -3.1744  | 23.0            | 8.0            |
| 73 | gl      | -11963.86    | 8.16          | 535.00   | 26.050 | 1.7175  | -12.1070 | 7075.0   | -19.2720 | 70.0            | 29.0           |
| 74 | hb      | -12420.29    | 6.36          | 551.00   | 26.990 | 1.2296  | 2.5438   | -12163.5 | -7.7503  | 83.0            | 35.0           |
| 75 | herc    | -1956.00     | 1.45          | 116.00   | 4.075  | 0.2380  | 0.6820   | -903.1   | -1.8627  | 9.4             | 2.1            |
| 76 | kals    | -2114.50     | 3.09          | 134.00   | 6.040  | 0.2420  | -0.4482  | -895.8   | -1.9358  | 20.0            | 10.0           |
| 77 | lc      | -3020.72     | 2.72          | 202.20   | 9.117  | 0.3698  | -1.6332  | 684.7    | -3.6831  | 31.0            | 14.0           |
| 78 | mcar    | -4794.81     | 1.90          | 194.00   | 10.590 | 0.6678  | -1.2559  | -1167.1  | -6.4400  | 31.0            | 19.0           |
| 79 | mctd    | -3557.95     | 1.48          | 132.00   | 6.875  | 0.4644  | -1.2654  | -1147.2  | -4.3410  | 20.0            | 5.9            |
| 80 | me      | -13871.25    | 6.51          | 720.00   | 34.040 | 1.3160  | 6.4990   | -8963.0  | -8.9320  | 48.0            | 48.0           |

1) =  $\sigma(\Delta H_f)$ , 2)  $\times 10^{-3}$ , 3)  $\times 10^{-5}$ , 4)  $\times 10^{-5}$ , 5)  $\times 10^{-3}$

| No  | symbole | $\Delta H_f$ | $\sigma^1)$ | $S^2)$  | $V$    | $a$    | $b^3)$   | $c$      | $d$      | $\alpha V^4)$ | $\beta V^5)$ |
|-----|---------|--------------|-------------|---------|--------|--------|----------|----------|----------|---------------|--------------|
| 81  | mgts    | -3192.61     | 1.51        | 127.00  | 5.890  | 0.3714 | -0.4082  | -398.4   | -3.5471  | 17.0          | 4.3          |
| 82  | mst     | -25118.49    | 11.14       | 890.00  | 44.260 | 2.8205 | -5.9366  | -13774.0 | -24.1260 | 12.0          | 32.0         |
| 83  | ne      | -2105.44     | 3.85        | 123.00  | 5.740  | 0.2727 | -1.2398  | 0.0      | -2.7631  | 26.0          | 11.5         |
| 84  | phl     | -6211.76     | 3.51        | 325.00  | 14.946 | 0.7703 | -3.6939  | -2328.9  | -6.5316  | 39.0          | 24.5         |
| 85  | pre     | -6199.86     | 3.09        | 292.80  | 14.026 | 0.7249 | -1.3865  | -2059.0  | -6.3239  | 42.0          | 16.0         |
| 86  | rnk     | -3721.07     | 8.48        | 197.20  | 9.651  | 0.6723 | -0.2893  | -2462.4  | -2.1813  | 36.0          | 9.6          |
| 87  | sid     | -761.18      | 0.91        | 95.50   | 2.938  | 0.2574 | -4.6200  | 1523.0   | -3.0819  | 7.2           | 2.9          |
| 88  | sph     | -2596.48     | 1.77        | 129.20  | 5.565  | 0.1767 | 2.3852   | -3990.5  | 0.0000   | 14.0          | 3.3          |
| 89  | spu     | -5840.20     | 5.72        | 330.00  | 14.697 | 0.6141 | -0.3508  | -2493.1  | -4.1680  | 55.0          | 14.7         |
| 90  | ty      | -6372.21     | 5.71        | 380.80  | 17.039 | 0.7417 | -0.5345  | -1434.6  | -5.8785  | 64.0          | 17.0         |
| 91  | acm     | -2584.42     | 4.07        | 170.60  | 6.459  | 0.3502 | 0.4154   | -453.0   | -3.0229  | 18.0          | 4.8          |
| 92  | ames    | -9046.04     | 3.96        | 400.00  | 20.920 | 1.1770 | 0.9041   | -7458.7  | -10.0530 | 58.0          | 38.0         |
| 93  | cel     | -5834.27     | 2.89        | 297.00  | 13.960 | 0.7412 | -1.8748  | -2368.8  | -6.6169  | 39.0          | 16.0         |
| 94  | cumm    | -12075.73    | 8.79        | 542.00  | 26.470 | 1.2773 | 2.5825   | -9704.6  | -9.0747  | 74.0          | 33.0         |
| 95  | daph    | -7148.44     | 4.50        | 559.00  | 21.340 | 1.2374 | 1.3594   | -3743.0  | -11.2500 | 59.0          | 38.0         |
| 96  | deer    | -18344.32    | 15.53       | 1650.00 | 55.950 | 3.1644 | -2.7883  | -5039.1  | -26.7210 | 168.0         | 56.0         |
| 97  | east    | -6336.56     | 3.78        | 315.00  | 14.751 | 0.7855 | -3.8031  | -2130.3  | -6.8937  | 38.0          | 24.0         |
| 98  | ed      | -12580.53    | 6.78        | 599.00  | 27.090 | 1.2649 | 2.4090   | -12560.0 | -7.7040  | 84.0          | 30.0         |
| 99  | fame    | -7629.39     | 4.43        | 513.00  | 21.120 | 1.2375 | 1.1810   | -4417.3  | -11.3003 | 58.0          | 38.0         |
| 100 | fath    | -9625.86     | 8.34        | 729.00  | 27.870 | 1.3831 | 3.0669   | -4224.7  | -11.2576 | 79.0          | 32.0         |
| 101 | fcar    | -4438.98     | 2.13        | 223.00  | 10.690 | 0.6748 | -1.0092  | -715.8   | -6.5545  | 30.0          | 0.0          |
| 102 | fcel    | -5484.96     | 2.91        | 328.00  | 14.000 | 0.7563 | -1.9147  | -1586.1  | -6.9287  | 39.5          | 16.9         |
| 103 | fcrd    | -8460.45     | 4.40        | 458.00  | 23.710 | 0.8515 | 4.4724   | -6645.0  | -5.6234  | 13.0          | 40.0         |
| 104 | fgl     | -10901.10    | 8.35        | 624.00  | 26.590 | 1.7629 | -11.8992 | 9423.7   | -20.2071 | 81.0          | 31.0         |
| 105 | fhb     | -10999.97    | 7.01        | 690.00  | 27.900 | 1.2900 | 2.8209   | -9031.9  | -8.9971  | 87.0          | 36.0         |
| 106 | fst     | -23745.11    | 11.04       | 1030.00 | 44.880 | 2.8800 | -5.6595  | -10642.0 | -25.3730 | 13.0          | 36.0         |
| 107 | fta     | -4816.02     | 4.14        | 358.00  | 14.790 | 0.5797 | 3.9494   | -6459.3  | -3.0881  | 42.0          | 25.0         |
| 108 | ftat    | -5276.36     | 3.52        | 323.80  | 14.067 | 0.5798 | 3.7709   | -7042.7  | -3.1386  | 41.0          | 25.0         |
| 109 | fttr    | -10527.10    | 7.66        | 705.00  | 28.280 | 1.2900 | 2.9991   | -8447.5  | -8.9470  | 88.0          | 37.0         |
| 110 | grun    | -9614.14     | 7.95        | 734.00  | 27.800 | 1.3831 | 3.0669   | -4224.7  | -11.2576 | 79.0          | 32.0         |
| 111 | mrbr    | -11087.79    | 9.11        | 602.00  | 27.130 | 1.7015 | -11.5650 | 7021.6   | -18.5336 | 73.0          | 30.0         |
| 112 | naph    | -6173.64     | 4.46        | 315.00  | 14.450 | 0.7735 | -4.0229  | -2597.9  | -6.5126  | 43.0          | 24.0         |
| 113 | parg    | -12719.83    | 6.05        | 591.00  | 27.210 | 1.2802 | 2.2997   | -12359.5 | -8.0658  | 84.0          | 30.0         |
| 114 | pump    | -14384.48    | 6.74        | 629.00  | 29.550 | 1.7208 | -2.4928  | -5998.7  | -14.6203 | 88.0          | 18.0         |
| 115 | sdph    | -5628.27     | 4.22        | 375.00  | 15.063 | 0.8158 | -3.6645  | -564.5   | -7.5171  | 41.0          | 18.0         |
| 116 | tats    | -5995.84     | 2.81        | 259.00  | 13.290 | 0.5495 | 3.6322   | -8606.6  | -2.5153  | 39.0          | 24.0         |
| 117 | id      | -42319.11    | 24.21       | 1890.00 | 85.200 | 4.4880 | -5.7952  | -22269.3 | -33.4780 | 239.0         | 48.0         |
| 118 | k2o     | -363.17      | 0.00        | 94.14   | 4.038  | 0.0493 | 4.6059   | -1324.9  | 0.6145   | 0.0           | 0.0          |
| 119 | na2o    | -414.82      | 0.00        | 75.27   | 2.588  | 0.1140 | 0.7486   | 0.0      | -0.8134  | 0.0           | 0.0          |
| 305 | ch4     | -74.81       | 0.59        | 186.26  | 0.000  | 0.1501 | 0.2062   | 3427.7   | -2.6504  | 0.0           | 0.0          |

1) =  $\sigma(\Delta H_f)$ , 2)  $\times 10^{-3}$ , 3)  $\times 10^{-5}$ , 4)  $\times 10^{-5}$ , 5)  $\times 10^{-3}$

| No  | symbole | $\Delta H_f$ | $\sigma^{1)}$ | $S^{2)}$ | $V$   | $a$    | $b^{3)}$ | $c$   | $d$     | $\alpha V^{4)}$ | $\beta V^{5)}$ |
|-----|---------|--------------|---------------|----------|-------|--------|----------|-------|---------|-----------------|----------------|
| 307 | co      | -110.53      | 0.29          | 197.67   | 0.000 | 0.0457 | -0.0097  | 662.7 | -0.4147 | 0.0             | 0.0            |
| 304 | co2     | -393.51      | 0.12          | 213.70   | 0.000 | 0.0878 | -0.2644  | 706.4 | -0.9989 | 0.0             | 0.0            |
| 306 | h2      | 0.00         | 0.00          | 130.70   | 0.000 | 0.0233 | 0.4627   | 0.0   | 0.0763  | 0.0             | 0.0            |
| 301 | h2o     | -241.81      | 0.03          | 188.80   | 0.000 | 0.0401 | 0.8656   | 487.5 | -0.2512 | 0.0             | 0.0            |
| 308 | o2      | 0.00         | 0.00          | 205.20   | 0.000 | 0.0483 | -0.0691  | 499.2 | -0.4207 | 0.0             | 0.0            |

1)=  $\sigma(\Delta H_f)$ , 2) $\times 10^{-3}$ , 3) $\times 10^{-5}$ , 4) $\times 10^{-5}$ , 5) $\times 10^{-3}$



## Annexe B

# Détermination du binodal dans un système ternaire

Nous allons obtenir le binodal par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Nous considérons qu'une composition en moles  $(X, Y, Z)$  dans un domaine immiscible se décompose en deux phases de compositions en moles  $(x_1, y_1, z_1)$  et  $(x_2, y_2, z_2)$ . L'énergie libre de Gibbs de ce système entier s'écrit:

$$G = \mu_{x_1}x_1 + \mu_{y_1}y_1 + \mu_{z_1}z_1 + \mu_{x_2}x_2 + \mu_{y_2}y_2 + \mu_{z_2}z_2 \quad (\text{B.1})$$

où

$$\mu_{x_1} = \mu_{x_1}^\circ + RT \ln a_{x_1} \quad (\text{B.2})$$

etc.

$a_{x_1}$  est une fonction de  $x_1, y_1$  et  $z_1$ .

Le bilan matière donne.

$$X = x_1 + x_2 \quad (\text{B.3})$$

$$Y = y_1 + y_2 \quad (\text{B.4})$$

$$Z = z_1 + z_2 \quad (\text{B.5})$$

Sous ces contraintes ( B.3)-( B.5), nous cherchons la valeur qui minimise l'équation ( B.1). Avec les multiplicateurs de Lagrange  $\lambda_x, \lambda_y$  et  $\lambda_z$ , ce problème se réécrit comme suit:

$$L = G + \lambda_x(x_1 + x_2 - X) + \lambda_y(y_1 + y_2 - Y) + \lambda_z(z_1 + z_2 - Z) \quad (\text{B.6})$$

190ANNEXE B. DÉTERMINATION DU BINODAL DANS UN SYSTÈME TERNAIRE

et

$$\frac{\partial L}{\partial x_1} = 0 \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial L}{\partial x_2} = 0 \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{\partial L}{\partial y_1} = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial L}{\partial y_2} = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial L}{\partial z_1} = 0 \quad (\text{B.11})$$

$$\frac{\partial L}{\partial z_2} = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_x} = 0 \quad (\text{B.13})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_y} = 0 \quad (\text{B.14})$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_z} = 0 \quad (\text{B.15})$$

Nous pouvons obtenir les compositions de deux phase  $(x_1, y_1, z_1)$  et  $(x_2, y_2, z_2)$  par résolution numérique des équations de ( B.7) à ( B.15).

## Annexe C

# Tableau des analyses chimiques des roches

SRG:skarn rubanée à grenat. SRC:skarn rubané à clinozoisite. GM:granite modifié. GMF:granite modifié avec ferropargasite. SA:skarn alumineux. SMT:skarn à magnétite. SPG:skarn à pyroxène et grenat. G:grenatite. SI:skarn igné. SM:skarn métamorphique SE:skarn à épidote. SP:skarn à pyroxène. SGE:skarn à grenat et épidote NI:non- identité. LDE:Lisse d'Embarre. D25:route D25

Les éléments non chiffrés sont les éléments non dosés. 0 veut dire en dessous de la limite de détection.

### Méthode

Les échantillons ont été broyés pour l'analyse par fluorescence X et en suite mis en solution pour l'analyse d'ICP par l'auteur.

**1<sup>e</sup> groupe de lignes:** Fluorescence X en éléments majeurs sur pertes par J. J. Gruffat. C. David et Y. Baud.

**2<sup>e</sup> groupe de lignes:** Fluorescence X en éléments traces sur pastille par J. J. Gruffat. C. David et Y. Baud.

**3<sup>e</sup> groupe de lignes:** ICP à spectromètre simultané par J Moutte.

**4<sup>e</sup> groupe de lignes:** ICP à spectromètre séquentiel par J. Moutte.

**5<sup>e</sup> groupe de lignes:** ICP à spectromètre séquentiel après séparation sur résine DOWEX 50 par J. Moutte.

Toutes les préparations et les analyses ont été effectuées au Département Géologie d'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

**Lab.No.** Localité: nature de la roche analysée

- 78-162** Col de Pailhères: Grano-diorite composé de biotite, quartz, plagioclase (partiellement séricitisé) et feldspath potassique. prélevé par Pierre Toulhoat.
- 78-164-1** Col de Pailhères: Skarn rubané à grenat. Fraction 1 de l'échantillon No.78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-2** Col de Pailhères: Skarn rubané à clinozoïsite. Fraction 2 de l'échantillon No. 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-3** Col de Pailhères: Skarn rubané à clinozoïsite. Fraction 3 de l'échantillon No. 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-4** Col de Pailhères: Skarn rubané à grenat. Fraction 4 de l'échantillon No. 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-5** Col de Pailhères: Calcaire. Fraction 5 de l'échantillon 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-6** Col de Pailhères: Skarn rubané à clinozoïsite. Fraction 6 de l'échantillon 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-7** Col de Pailhères: Skarn rubané à grenat. Fraction 7 de l'échantillon 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-8** Col de Pailhères: Skarn rubané à clinozoïsite. Fraction 8 de l'échantillon 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-164-9** Col de Pailhères: Pépite. Fraction 9 de l'échantillon 78-164 prélevé par Pierre Toulhoat. cf. Fig. 2.6.
- 78-166A** Boutadiol: Cornéenne prélevée par Pierre Toulhoat.
- A03** Route D25 Pas du Loup: cf. Fig. 2.2. Pépite schisteuse. Composée de chlorite, muscovite, quartz, épidote et pyrrhotine.
- A04** Route D25 après Col de Pailhères: cf. Fig. 2.2. Pépite schisteuse. Composée de muscovite, feldspath, actinote, chlorite, graphite et quartz.
- A05** Route D25 après Col de Pailhères: cf. Fig. 2.2. Pépite schisteuse. Composée de muscovite, feldspath, graphite.
- A06** Route D25 après Col de Pailhères: cf. Fig. 2.2. Pépite schisteuse. Composée de chlorite, muscovite quartz et albite.

- A07** Route D25 après Col de Pailhères: cf. Fig. 2.2. Pélite schisteuse. Composée de muscovite, feldspath, quartz, épidote et chlorite.
- A09** Route D25 entre Col de Pailhères et petite carrière de Soucarat: cf. Fig. 2.2. Pélite schisteuse avec veine concordante. Cette veine est enlevée pour l'analyse chimique. La veine est composée de muscovite, clinozoisite et quartz. La matrice est composée de muscovite, clinozoisite, albite, graphite et quartz.
- A12** Route D25 entre Col de Pailhères et petite carrière de Soucarat: cf. Fig. 2.1. et Fig. 2.2. Pélite composée de clinozoisite, chlorite, trémolite, calcite, muscovite et albite.
- A13Q** Route D25 carrière près de Mijanès: cf. Fig. 2.2. Fraction pélitique d'alternance de calcaire et pélite.
- A16Q** Route D25 entre Col de Pailhères et petite carrière de Soucarat: cf. Fig. 2.2. Fraction pélitique d'alternance de calcaire et pélite, avec veine de prehnite.
- AI1** Lisse d'Embarre: skarn à grenat, clinozoisite et pyroxène prélevé par Pierre Toulhoat.
- B01** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. granite modifié avec des filons de ferropargasite.
- B02** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Granite modifié contenant plagioclase, hornblende, biotite, feldspath potassique, sphène et quartz.
- B03** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Granite composé de biotite, hornblende, plagioclase, muscovite et quartz.
- B08** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Grenatite dans le calcaire contenant un fantôme de wollastonite remplacé par grenat anisotrope.
- B10P** Boutadiol: Fraction P (cornneene) d'échantillon B10 présentant des zones successives de cornneene, skarn métamorphique et calcaire.
- B10Q** Boutadiol: Fraction Q (skarn métamorphique) d'échantillon B10, idem.
- B11** Boutadiol: Grenatite dans le calcaire pur.
- B14** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. skarn alumineux extérieur. Skarn mélangé avec skarn à clinopyroxène.
- B15** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Granite modifié avec filons de ferropargasite.

- B16** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn alumineux intérieur. Zone entre granite modifié et skarn à clinopyroxène.
- B19** Boutadiol: Escarpement au-dessus de gisement de magnétite. cf. Fig. 3.1. Skarn igné. Skarn non ferrifère entre calcaire et granite modifié.
- B20** Boutadiol: Près de B19. cf. Fig. 3.1. Granite composé de biotite, plagioclase, feldspath potassique, quartz, hornblende, sphène, apatite, allanite et tourmaline.
- B21** Boutadiol: cf. Fig. 3.1. Granite faiblement modifié. Le clinopyroxène apparaît dans la hornblende.
- B22P** Boutadiol: cf. Fig. 3.1. Fraction P (granite modifié) de l'échantillon B22, ensemble de granite modifié et grenatite.
- B22Q** Boutadiol: cf. Fig. 3.1. Fraction Q (grenatite) de l'échantillon B22, idem.
- B25** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn à clinopyroxène et grenat avec veine d'amphibole. Clinopyroxène altéré en grenat et ensuite en amphibole.
- B26** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn à clinopyroxène et épidote. Skarn hétérogène.
- B27** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn alumineux.
- B29** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn à magnétite.
- B32** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn à magnétite.
- B38** Boutadiol: cf. Fig. 3.4. Skarn à clinopyroxène contenant grenat et pyrrhotine.
- B45** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn alumineux intérieur avec magnétite.
- B46** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn alumineux intérieur contenant grenat, épidote, clinopyroxène et sphène.
- B49** Boutadiol: calcaire contenant petite quantité de grenat, clinopyroxène et biotite.
- B50** Boutadiol: calcaire contenant petite quantité de grenat et clinopyroxène.
- B51** Boutadiol: calcaire, idem.
- B52** Boutadiol: calcaire, idem.
- B53** Boutadiol: calcaire, idem.
- B57** Boutadiol: Skarn à magnétite.

- B58** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn à magnétite.
- B59** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn alumineux.
- B60** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn à magnétite.
- B61** Boutadiol: cf. Fig. 3.5. Skarn alumineux.
- BB3** Boutadiol: Granite modifié prélevé par Pierre Toulhoat.
- BB4** Boutadiol: Granite modifié prélevé par Pierre Toulhoat.
- BB5** Boutadiol: Granite modifié prélevé par Pierre Toulhoat.
- BF1** Boutadiol: Granite composé de ferropargasite, biotite, quartz, feldspath potassique et grenat prélevé par Pierre Toulhoat.
- BJ1** Soucarat: Granite monzonitique prélevé par Pierre Toulhoat.
- BJ2** Soucarat: idem.
- L01P** Lisse d'Embarre: Fraction P (granite modifié) de l'échantillon L01, ensemble de granite modifié, cornnéene rubanée et skarn à clinopyroxène. cf. Fig. 2.16.
- L01Q** Lisse d'Embarre: Fraction Q (cornnéene rubanée) de l'échantillon L01. cf. Fig. 2.16.
- L01R** Lisse d'Embarre: Fraction R (skarn à clinopyroxène) de l'échantillon L01. cf. Fig. 2.16.
- L01S** Lisse d'Embarre: Fraction S de l'échantillon L01. Granite modifié. cf. Fig. 2.16.
- L02** Lisse d'Embarre: Granite aplitique composé de feldspath potassique, plagioclase, quartz et biotite. cf. Fig. 2.16.
- L03** Lisse d'Embarre: Granite aplitique, idem. cf. Fig. 2.16.
- L04** Lisse d'Embarre: Skarn à grenat contenant pyroxène, quartz, sphène et géode ou veine de calcite. cf. Fig. 2.16.
- L05P** Lisse d'Embarre: Fraction P (skarn) de l'échantillon L05, ensemble de skarn et calcaire. cf. Fig. 2.16.
- L05Q** Lisse d'Embarre: Fraction Q (calcaire) de l'échantillon L05, idem. cf. Fig. 2.16.

- L07P** Lisse d'Embarre: Fraction P (calcaire) de l'échantillon L07, ensemble de skarn et calcaire. cf. Fig. 2.16.
- L07Q** Lisse d'Embarre: Fraction Q (skarn) de l'échantillon L07, idem. cf. Fig. 2.16.
- L09** Lisse d'Embarre: Calc-pélite. cf. Fig. 2.16.
- L16** Lisse d'Embarre: Au-dessus de l'affleurement de skarns à scheelite. Calc-pélite.
- L17** Lisse d'Embarre: Au-dessus de l'affleurement de skarns à scheelite. Pélite.
- L18** Lisse d'Embarre: Skarn à clinopyroxène. cf. Fig. 2.16.
- L19** Lisse d'Embarre: Skarn à clinopyroxène. cf. Fig. 2.16.
- L21** Lisse d'Embarre: Lit pélitique dans les skarn à clinozoïsite.
- L22** Lisse d'Embarre: cf.Fig. 2.1 et Fig. 2.2. Cornnéene rubanée.
- L23** Lisse d'Embarre: cf.Fig. 2.1 et Fig. 2.2. Pélite.
- L24** Lisse d'Embarre: cf.Fig. 2.1 et Fig. 2.2. Pélite.
- L25** Lisse d'Embarre: cf.Fig. 2.1 et Fig. 2.2. Pélite.
- L26** Lisse d'Embarre: cf.Fig. 2.1 et Fig. 2.2. Calcaire.
- O1** Soucarat: Skarn rubané à grenat prélevé par Pierre Toulhoat.
- S02P** Soucarat: Fraction P (calcaire) de l'échantillon S02 (cornnéene rubané) contenant idocrase et grenat.
- S02Q** Soucarat: Fraction Q (calc-pélite) de l'échantillon S02, idem, contenant feldspath potassique, muscovite, biotite, clinozoïsite et sphène.
- S03P** Soucarat: cf. Fig. 2.3. Fraction P (sombre) de l'échantillon S03 (granite modifié) contenant clinopyroxène et plagioclase.
- S03Q** Soucarat: Fraction Q (clair) de l'échantillon S03 (idem.) contenant clinopyroxène et plagioclase. cf. Fig. 2.3
- S03R** Soucarat: Fraction R (filonet) de l'échantillon S03 (idem.) contenant clinopyroxène, plagioclase et feldspath potassique. cf. Fig. 2.3.
- S06P** Soucarat: Fraction P (calcaire) de l'échantillon S06 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.

- S06Q** Soucarat: Fraction Q (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S06R** Soucarat: Fraction R (skarn rubané à clinozoïsite) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S06S** Soucarat: Fraction S (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S06T** Soucarat: Fraction T (skarn rubané à clinozoïsite) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S06U** Soucarat: Fraction U (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S06V** Soucarat: Fraction V (calcaire) de l'échantillon S06 (idem.). cf. Fig. 2.6.
- S07** Soucarat: Pélite contenant graphite.
- S08** Soucarat: Pélite composée de quartz, muscovite, clinozoïsite et biotite.
- S09** Soucarat: calcaire.
- S14** Soucarat: granite composé de plagioclase, quartz, hornblende et biotite. cf. Fig. 2.3.
- S18** Soucarat: Pélite. cf. Fig. 2.3.
- S20P** Pile de cailloux à la petite carrière de Soucarat. Fraction P (calcaire) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.
- S20Q** idem: Fraction Q (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.
- S20R** idem: Fraction R (skarn rubané à clinozoïsite) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.
- S20S** idem: Fraction S (pélite) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.
- S20T** idem: Fraction T (skarn rubané à clinozoïsite) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.
- S20U** idem: Fraction U (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.

**S20V** idem: Fraction V (calcaire) de l'échantillon S20 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.

**S21P** idem: Fraction P (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S21 (skarn rubané).  
cf. Fig. 2.6.

**S21Q** idem: Fraction Q (skarn rubané à clinzoïsite) de l'échantillon S21 (skarn rubané).  
cf. Fig. 2.6.

**S21R** idem: Fraction R (pélite) de l'échantillon S21 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.

**S21S** idem: Fraction S (skarn rubané à clinzoïsite) de l'échantillon S21 (skarn rubané).  
cf. Fig. 2.6.

**S21T** idem: Fraction T (skarn rubané à grenat) de l'échantillon S21 (skarn rubané).  
cf. Fig. 2.6.

**S21U** idem: Fraction U (calcaire) de l'échantillon S21 (skarn rubané). cf. Fig. 2.6.

**S22** Soucarat: Granite composé de biotite, hornblende, plagioclase, quartz et feldspath  
potassique.

**W4** Counozouls: Calcaire prélevé par Pierre Toulhoat.

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | 78-162<br>Col de P.<br>granite | 78-164-1<br>Soucarat<br>SRG | 78-164-2<br>Soucarat<br>SRC | 78-164-3<br>Soucarat<br>SRC | 78-164-4<br>Soucarat<br>SRG |
|---------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 64.62                          | 33.8                        | 40.25                       | 44.2                        | 41.63                       |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.517                          | 0.555                       | 1.179                       | 0.913                       | 0.542                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 17.57                          | 12.37                       | 26.37                       | 22.48                       | 13.2                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.82                           | 5.13                        | 4.41                        | 3.95                        | 7.57                        |
| MnO                             | 0.057                          | 0.17                        | 0.065                       | 0.073                       | 0.193                       |
| MgO                             | 1.2                            | 1.65                        | 0.11                        | 0.6                         | 2.75                        |
| CaO                             | 4.37                           | 34.51                       | 22.39                       | 21.45                       | 30.3                        |
| Na <sub>2</sub> O               | 3.85                           | 0.48                        | 0.39                        | 0.4                         | 0.3                         |
| K <sub>2</sub> O                | 3.16                           | 0.43                        | 1.06                        | 2.71                        | 0.22                        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.15                           | 0.09                        | 0.22                        | 0.2                         | 0.12                        |
| PF                              | 1.3                            | 10.58                       | 2.63                        | 3.25                        | 3.75                        |
| Somme                           | 100.62                         | 99.77                       | 99.06                       | 100.24                      | 100.58                      |
| Sn                              | 0                              | 21.6                        | 7                           | 12.9                        | 27.1                        |
| Zn                              | 48.8                           | 76.2                        | 10.6                        | 24.9                        | 154.5                       |
| Ga                              | 19.5                           | 14.4                        | 35.3                        | 26.9                        | 16.1                        |
| Rb                              | 111.6                          | 22.8                        | 47.4                        | 105.4                       | 12.2                        |
| Sr                              | 221.9                          | 131.9                       | 1023.3                      | 743.2                       | 123.8                       |
| Zr                              | 169.7                          | 97.6                        | 167                         | 154                         | 98.2                        |
| W                               | 4                              | 8.9                         | 6.2                         | 3.3                         | 4.1                         |
| Pb                              | 13.9                           | 6.7                         | 23.2                        | 19.2                        | 0                           |
| U                               | 5                              | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| MnO                             | 0.037                          | 0.149                       | 0.025                       | 0.038                       | 0.174                       |
| Na <sub>2</sub> O               | 3.45                           | 0.338                       | 0.155                       | 0.177                       | 0.146                       |
| Li                              | 33.5                           | 0                           | 0                           | 0                           | 0                           |
| Sc                              | 8.55                           | 11.5                        | 24.3                        | 19.9                        | 12.3                        |
| V                               | 50.9                           | 128                         | 251                         | 184                         | 131                         |
| Cr                              | 4.19                           | 34                          | 174                         | 124                         | 47.9                        |
| Ni                              | 9.23                           | 55.7                        | 44.1                        | 41.4                        | 68.7                        |
| Cu                              | 1.28                           | 15.1                        | 4.87                        | 6.04                        | 7.66                        |
| Ba                              | 872                            | 122                         | 304                         | 649                         | 70.6                        |
| Be                              | 3.05                           | 5.27                        | 2.14                        | 4.52                        | 3.61                        |
| Th                              | 11.40                          | 8.13                        | 13.10                       | 14.90                       | 7.68                        |
| Nb                              | 11.20                          | 15.50                       | 27.10                       | 19.30                       | 12.30                       |
| La                              | 54.00                          | 43.10                       | 66.40                       | 62.80                       | 29.40                       |
| Ce                              | 102.00                         | 80.60                       | 114.00                      | 117.00                      | 61.80                       |
| Nd                              | 38.60                          | 41.50                       | 52.30                       | 52.70                       | 32.20                       |
| Eu                              | 1.52                           | 0.95                        | 1.23                        | 1.21                        | 1.19                        |
| Dy                              | 3.88                           | 5.55                        | 3.97                        | 4.32                        | 5.26                        |
| Y                               | 21.70                          | 28.00                       | 20.40                       | 23.20                       | 28.10                       |
| Yb                              | 1.56                           | 1.93                        | 1.67                        | 1.70                        | 1.58                        |

| LabNo                          | 78-164-5 | 78-164-7 | 78-164-8 | 78-164-9 | 78-166A   |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| Localité                       | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Boutadiol |
| Lithologie                     | calcaire | SRG      | SRC      | pélite   | SC        |
| SiO <sub>2</sub>               | 24.56    | 37.71    |          |          | 45.52     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.179    | 0.365    |          |          | 0.604     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.27     | 10.92    |          |          | 17.34     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.37     | 6.94     |          |          | 6.02      |
| MnO                            | 0.158    | 0.179    |          |          | 0.116     |
| MgO                            | 2.5      | 1.78     |          |          | 1.75      |
| CaO                            | 40.96    | 30.85    |          |          | 24.73     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.25     | 0.08     |          |          | 1         |
| K <sub>2</sub> O               | 0.02     | 0.13     |          |          | 0.02      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.05     | 0.11     |          |          | 0.14      |
| PF                             | 21.48    | 7.22     |          |          | 3.12      |
| Somme                          | 100.81   | 96.29    |          |          | 100.35    |
| Sn                             | 8.3      | 19.4     |          |          | 10.2      |
| Zn                             | 68.9     | 122.1    |          |          | 106       |
| Ga                             | 6.2      | 14.1     |          |          | 19.8      |
| Rb                             | 6.4      | 12.3     |          |          | 4.6       |
| Sr                             | 327.2    | 148.3    |          |          | 205.5     |
| Zr                             | 43.6     | 71.8     |          |          | 107       |
| W                              | 0        | 0        |          |          | 5.2       |
| Pb                             | 10.4     | 9.9      |          |          | 10.5      |
| U                              | 0        | 4.4      |          |          | 4.7       |
| MnO                            | 0.136    | 0.162    | 0.056    | 0.024    | 0.095     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.079    | 0.086    | 0.094    | 0.149    | 0.653     |
| Li                             | 0        | 0        | 0        | 0        | 6.68      |
| Sc                             | 5.06     | 10.2     | 13.2     | 24.3     | 14.9      |
| V                              | 54.1     | 92.1     | 144      | 261      | 118       |
| Cr                             | 4.48     | 35.5     | 89.4     | 166      | 60.9      |
| Ni                             | 28.4     | 60.5     | 31.1     | 45.9     | 44.2      |
| Cu                             | 59.6     | 12.7     | 13.9     | 35       | 0         |
| Ba                             | 19.5     | 50.3     | 298      | 503      | 70.1      |
| Be                             | 1.37     | 3.03     | 2.12     | 2.16     | 4.8       |
| Th                             | 1.82     | 6.43     | 13.90    | 11.00    | 9.54      |
| Nb                             | 3.43     | 9.63     | 16.50    | 24.40    | 13.10     |
| La                             | 12.10    | 25.90    | 46.10    | 56.40    | 29.90     |
| Ce                             | 22.60    | 57.40    | 93.10    | 102.00   | 70.40     |
| Nd                             | 13.10    | 28.30    | 41.30    | 42.90    | 33.40     |
| Eu                             | 1.26     | 1.34     | 1.23     | 1.56     | 1.12      |
| Dy                             | 3.99     | 7.91     | 5.02     | 3.94     | 3.61      |
| Y                              | 22.60    | 47.70    | 26.10    | 20.20    | 19.90     |
| Yb                             | 1.07     | 2.38     | 1.82     | 1.17     | 1.49      |

| LabNo                          | A03    | A04    | A05    | A06    | A07    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Localité                       | D25    | D25    | D25    | D25    | D25    |
| Lithologie                     | pélite | pélite | pélite | pélite | pélite |
| SiO <sub>2</sub>               | 65.54  | 66.07  | 73.06  | 55.4   | 55.28  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.885  | 0.859  | 0.94   | 1.251  | 1.262  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15.42  | 14.35  | 14     | 21.12  | 21.95  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.18   | 4.52   | 1.31   | 9.21   | 8.27   |
| MnO                            | 0.147  | 0.081  | 0.045  | 0.142  | 0.198  |
| MgO                            | 2.15   | 1.64   | 0.91   | 2.45   | 2.07   |
| CaO                            | 1.3    | 1.1    | 0.04   | 0.08   | 0.22   |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.91   | 2.25   | 0.34   | 0.51   | 1.1    |
| K <sub>2</sub> O               | 2.35   | 2.39   | 3.48   | 4.19   | 4.12   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.11   | 0.14   | 0.04   | 0.07   | 0.06   |
| PF                             | 4.24   | 2.34   | 3.64   | 4.86   | 4.65   |
| Somme                          | 100.23 | 95.72  | 97.8   | 99.28  | 99.19  |
| Sn                             | 0      | 8.8    | 0      | 3.3    | 3.9    |
| Zn                             | 79.6   | 70.8   | 17.3   | 101.1  | 95.3   |
| Ga                             | 22.6   | 20.9   | 20.8   | 31.5   | 31.4   |
| Rb                             | 94.2   | 105.6  | 135.3  | 168.7  | 176.5  |
| Sr                             | 155.8  | 144.9  | 103    | 122.9  | 200.5  |
| Zr                             | 111.8  | 263.7  | 159.5  | 195.3  | 161.8  |
| W                              | 7.4    | 7.3    | 7.4    | 6.9    | 11.6   |
| Pb                             | 15.9   | 14.8   | 18.2   | 17.3   | 21.3   |
| U                              | 3.4    | 5.3    | 5.2    | 3.3    | 0      |
| MnO                            |        |        |        |        |        |
| Na <sub>2</sub> O              |        |        |        |        |        |
| Li                             |        |        |        |        |        |
| Sc                             |        |        |        |        |        |
| V                              |        |        |        |        |        |
| Cr                             |        |        |        |        |        |
| Ni                             |        |        |        |        |        |
| Cu                             |        |        |        |        |        |
| Ba                             |        |        |        |        |        |
| Be                             |        |        |        |        |        |
| Th                             |        |        |        |        |        |
| Nb                             |        |        |        |        |        |
| La                             |        |        |        |        |        |
| Ce                             |        |        |        |        |        |
| Nd                             |        |        |        |        |        |
| Eu                             |        |        |        |        |        |
| Dy                             |        |        |        |        |        |
| Y                              |        |        |        |        |        |
| Yb                             |        |        |        |        |        |

| LabNo                          | A09    | A12         | A13Q     | A16Q   | A18      |
|--------------------------------|--------|-------------|----------|--------|----------|
| Localité                       | D25    | D25         | D25      | D25    | Trabesse |
| Lithologie                     | pélite | calc-pélite | calcaire | pélite | calcaire |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.58  | 42.9        | 3.48     | 25.86  | 11.4     |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.015  | 0.84        | 0.079    | 2.203  | 0.179    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 26.96  | 22.43       | 1.59     | 20.05  | 3.47     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.59   | 7.57        | 0.57     | 16.07  | 1.88     |
| MnO                            | 0.094  | 0.149       | 0.219    | 0.337  | 0.151    |
| MgO                            | 2.15   | 2.31        | 0.39     | 6.82   | 1.12     |
| CaO                            | 5.41   | 16.68       | 50.79    | 8.76   | 45.58    |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.05   | 0.43        | 0        | 0      | 0.24     |
| K <sub>2</sub> O               | 6.19   | 2.86        | 0.24     | 1.95   | 0.35     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.23   | 0.17        | 0.07     | 0.38   | 0.08     |
| PF                             | 4.23   | 3.15        | 41.18    | 6.62   | 35.13    |
| Somme                          | 99.48  | 99.49       | 98.61    | 99.01  | 99.58    |
| Sn                             | 4.9    | 4.7         | 0        | 10.5   | 0        |
| Zn                             | 95.7   | 680.5       | 10.4     | 194.5  | 21       |
| Ga                             | 31.8   | 36.4        | 5.9      | 35.1   | 7.8      |
| Rb                             | 219.4  | 84.2        | 28.2     | 44.1   | 20.9     |
| Sr                             | 214.9  | 424.4       | 225.5    | 571.6  | 219.9    |
| Zr                             | 129.9  | 131.9       | 27.4     | 395.1  | 43.5     |
| W                              | 9.5    | 0           | 5.4      | 14.3   | 12.2     |
| Pb                             | 13.1   | 860.4       | 9.3      | 42.4   | 12.3     |
| U                              | 3.4    | 0           | 0        | 7.2    | 0        |
| MnO                            |        |             |          |        |          |
| Na <sub>2</sub> O              |        |             |          |        |          |
| Li                             |        |             |          |        |          |
| Sc                             |        |             |          |        |          |
| V                              |        |             |          |        |          |
| Cr                             |        |             |          |        |          |
| Ni                             |        |             |          |        |          |
| Cu                             |        |             |          |        |          |
| Ba                             |        |             |          |        |          |
| Be                             |        |             |          |        |          |
| Th                             |        |             |          |        |          |
| Nb                             |        |             |          |        |          |
| La                             |        |             |          |        |          |
| Ce                             |        |             |          |        |          |
| Nd                             |        |             |          |        |          |
| Eu                             |        |             |          |        |          |
| Dy                             |        |             |          |        |          |
| Y                              |        |             |          |        |          |
| Yb                             |        |             |          |        |          |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | AI1<br>LDE<br>SRG | B01<br>Boutadiol<br>GMF | B02<br>Boutadiol<br>GM | B03<br>Boutadiol<br>granite | B08<br>Boutadiol<br>grenatite |
|---------------------------------|-------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 56.03             | 48.9                    | 53.56                  | 56.89                       | 33.61                         |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.448             | 1.194                   | 1.003                  | 0.887                       | 0.213                         |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.61             | 16.15                   | 18.22                  | 19.33                       | 7.81                          |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.57             | 15.4                    | 10.12                  | 7.07                        | 16.98                         |
| MnO                             | 0.319             | 0.227                   | 0.18                   | 0.094                       | 0.614                         |
| MgO                             | 2.08              | 2.82                    | 2.5                    | 2.54                        | 0.73                          |
| CaO                             | 16.69             | 8.97                    | 8.47                   | 5.6                         | 35.03                         |
| Na <sub>2</sub> O               | 2.37              | 4.08                    | 5.03                   | 4.32                        | 0.3                           |
| K <sub>2</sub> O                | 0.69              | 1.02                    | 0.95                   | 2.13                        | 0                             |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.11              | 0.31                    | 0.29                   | 0.29                        | 0.09                          |
| PF                              | 0.2               | 0.6                     | 0.72                   | 1.32                        | 5.03                          |
| Somme                           | 100.11            | 99.66                   | 101.05                 | 100.46                      | 100.38                        |
| Sn                              | 21.2              | 49.8                    | 23.4                   | 9                           | 392.3                         |
| Zn                              | 199.8             | 180.2                   | 108.8                  | 105.6                       | 23.8                          |
| Ga                              | 17.8              | 19.9                    | 21.2                   | 21.9                        | 6.3                           |
| Rb                              | 23.6              | 42.2                    | 32.3                   | 140.2                       | 3.7                           |
| Sr                              | 234.6             | 246.4                   | 279                    | 281.7                       | 24.3                          |
| Zr                              | 81.6              | 359.6                   | 341.2                  | 253.2                       | 82.2                          |
| W                               | 31.9              | 3.8                     | 6.9                    | 0                           | 6.7                           |
| Pb                              | 5.5               | 16.8                    | 12.5                   | 15.4                        | 12.2                          |
| U                               | 0                 | 3.8                     | 0                      | 0                           | 0                             |
| MnO                             | 0.324             | 0.24                    | 0.195                  | 0.082                       | 0.585                         |
| Na <sub>2</sub> O               | 1.97              | 3.62                    | 4.62                   | 3.99                        | 0.041                         |
| Li                              | 0                 | 17.8                    | 10.4                   | 64.3                        | 0                             |
| Sc                              | 9.31              | 33.4                    | 29.4                   | 6.68                        | 4.99                          |
| V                               | 79.7              | 126                     | 135                    | 102                         | 36.6                          |
| Cr                              | 36.2              | 10.2                    | 12.1                   | 9.23                        | 6.88                          |
| Ni                              | 37.1              | 24.2                    | 15.7                   | 19                          | 16.6                          |
| Cu                              | 0                 | 17.8                    | 0.94                   | 0                           | 0                             |
| Ba                              | 127               | 279                     | 465                    | 649                         | 20.3                          |
| Be                              | 2.69              | 4.05                    | 4.71                   | 3.55                        | 0.108                         |
| Th                              | 7.85              | 0.48                    | 0.00                   | 3.38                        | 4.14                          |
| Nb                              | 13.80             | 28.50                   | 21.80                  | 14.30                       | 5.01                          |
| La                              | 25.90             | 33.50                   | 28.10                  | 22.10                       | 5.29                          |
| Ce                              | 53.50             | 101.00                  | 80.60                  | 40.00                       | 21.50                         |
| Nd                              | 26.30             | 73.20                   | 57.70                  | 17.70                       | 31.90                         |
| Eu                              | 1.44              | 2.67                    | 0.59                   | 1.53                        | 5.48                          |
| Dy                              | 3.73              | 13.90                   | 11.40                  | 2.22                        | 3.35                          |
| Y                               | 24.00             | 82.70                   | 67.10                  | 13.60                       | 17.70                         |
| Yb                              | 1.66              | 7.13                    | 5.77                   | 1.08                        | 1.21                          |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B10P<br>Boutadiol<br>pélite | B10Q<br>Boutadiol<br>SM | B11<br>Boutadiol<br>grenatite | B14<br>Boutadiol<br>SA | B15<br>Boutadiol<br>GM |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 69.25                       | 66.49                   | 46.92                         | 41.03                  | 50.91                  |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.338                       | 0.34                    | 0.376                         | 0.075                  | 1.007                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 14.8                        | 14.74                   | 12.43                         | 13.13                  | 18.31                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.11                        | 2.41                    | 10.55                         | 24.34                  | 11.25                  |
| MnO                             | 0.038                       | 0.084                   | 0.569                         | 0.463                  | 0.196                  |
| MgO                             | 0.65                        | 1.31                    | 0.84                          | 0.18                   | 2.36                   |
| CaO                             | 1.8                         | 10.65                   | 27.54                         | 19.9                   | 10.1                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 4.26                        | 0.3                     | 0.21                          | 0.55                   | 4.54                   |
| K <sub>2</sub> O                | 5.92                        | 2.37                    | 0                             | 0.29                   | 0.46                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.19                        | 0.22                    | 0.12                          | 0.04                   | 0.32                   |
| PF                              | 0.5                         | 1.17                    | 0.18                          | 0.4                    | 0.76                   |
| Somme                           | 99.86                       | 100.08                  | 99.7                          | 100.39                 | 100.21                 |
| Sn                              | 0                           | 12.4                    | 48.9                          | 399.2                  | 27.1                   |
| Zn                              | 39.5                        | 27                      | 123.1                         | 262                    | 179.3                  |
| Ga                              | 15.7                        | 15.8                    | 14.8                          | 19.4                   | 19.7                   |
| Rb                              | 247.5                       | 84.5                    | 3.3                           | 5.5                    | 17.5                   |
| Sr                              | 184.1                       | 238                     | 10.7                          | 103.5                  | 296.5                  |
| Zr                              | 125.5                       | 144.2                   | 119.3                         | 40.8                   | 122.7                  |
| W                               | 0                           | 0                       | 3.3                           | 0                      | 0                      |
| Pb                              | 20                          | 16.2                    | 4.6                           | 31.2                   | 18.7                   |
| U                               | 0                           | 0                       | 3.6                           | 10.7                   | 0                      |
| MnO                             | 0.017                       | 0.077                   | 0.619                         | 0.474                  | 0.196                  |
| Na <sub>2</sub> O               | 3.78                        | 0.804                   | 0.029                         | 0.279                  | 4.05                   |
| Li                              | 16.9                        | 0                       | 0                             | 0                      | 7.11                   |
| Sc                              | 4.08                        | 4.56                    | 6.61                          | 0                      | 18.3                   |
| V                               | 20.7                        | 25.3                    | 52.4                          | 0.476                  | 95                     |
| Cr                              | 5.26                        | 7.44                    | 3.17                          | 5.54                   | 10.9                   |
| Ni                              | 3.03                        | 4.71                    | 13.4                          | 24.6                   | 16.4                   |
| Cu                              | 2.99                        | 3.46                    | 0                             | 0                      | 8.19                   |
| Ba                              | 813                         | 500                     | 14.1                          | 30.7                   | 74.7                   |
| Be                              | 3.03                        | 3.41                    | 0.564                         | 2.51                   | 3.37                   |
| Th                              | 12.90                       | 9.67                    | 8.34                          | 0.00                   | 0.94                   |
| Nb                              | 8.28                        | 8.92                    | 7.85                          | 4.20                   | 14.60                  |
| La                              | 36.60                       | 37.00                   | 16.30                         | 1.31                   | 29.40                  |
| Ce                              | 71.60                       | 71.40                   | 34.30                         | 3.26                   | 54.90                  |
| Nd                              | 32.20                       | 33.00                   | 18.20                         | 3.94                   | 25.80                  |
| Eu                              | 1.34                        | 1.30                    | 1.12                          | 0.78                   | 1.88                   |
| Dy                              | 2.12                        | 2.42                    | 3.61                          | 0.66                   | 3.87                   |
| Y                               | 11.60                       | 13.40                   | 21.40                         | 5.72                   | 22.40                  |
| Yb                              | 0.76                        | 0.85                    | 1.85                          | 0.60                   | 1.85                   |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B16<br>Boutadiol<br>SA | B19<br>Boutadiol<br>GM | B20<br>Boutadiol<br>granite | B21<br>Boutadiol<br>granite | B22P<br>Boutadiol<br>GM |
|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 42.75                  | 58.62                  | 69.26                       | 64.18                       | 57.33                   |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.119                  | 0.562                  | 0.344                       | 0.565                       | 0.624                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 13.05                  | 17.84                  | 15.6                        | 16.64                       | 18.29                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 19.6                   | 4.92                   | 2.62                        | 4.08                        | 6.11                    |
| MnO                             | 0.649                  | 0.097                  | 0.045                       | 0.065                       | 0.124                   |
| MgO                             | 1.48                   | 1.74                   | 0.75                        | 1.4                         | 2.32                    |
| CaO                             | 21.53                  | 6.44                   | 3.42                        | 5.44                        | 8.41                    |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.41                   | 3.3                    | 3.78                        | 4.67                        | 3.8                     |
| K <sub>2</sub> O                | 0.03                   | 6.32                   | 3.5                         | 1.74                        | 1.8                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.06                   | 0.21                   | 0.12                        | 0.16                        | 0.23                    |
| PF                              | 0.9                    | 0.52                   | 0.59                        | 0.73                        | 0.58                    |
| Somme                           | 100.59                 | 100.57                 | 100.03                      | 99.68                       | 99.63                   |
| Sn                              | 118                    | 5.7                    | 0                           | 5.3                         | 7                       |
| Zn                              | 128.5                  | 58.4                   | 35.2                        | 49.9                        | 68.4                    |
| Ga                              | 12.9                   | 17.5                   | 16.1                        | 18.6                        | 20.4                    |
| Rb                              | 5.6                    | 201.4                  | 87.1                        | 77.4                        | 39.4                    |
| Sr                              | 112.1                  | 288.5                  | 214.6                       | 251.4                       | 292.1                   |
| Zr                              | 40.3                   | 152.6                  | 117.8                       | 129.2                       | 197.9                   |
| W                               | 7.2                    | 7.3                    | 4.2                         | 0                           | 3.3                     |
| Pb                              | 16.4                   | 35.9                   | 15.2                        | 14                          | 14.9                    |
| U                               | 4.6                    | 0                      | 0                           | 0                           | 0                       |
| MnO                             | 0.677                  | 0.089                  | 0.022                       | 0.052                       | 0.127                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.126                  | 2.92                   | 3.35                        | 4.19                        | 3.55                    |
| Li                              | 0                      | 24.6                   | 46.5                        | 83.2                        | 24.6                    |
| Sc                              | 4.53                   | 16.2                   | 6                           | 6.91                        | 16.4                    |
| V                               | 21.6                   | 69.1                   | 30.4                        | 50.7                        | 85                      |
| Cr                              | 0                      | 7.88                   | 5.04                        | 4.55                        | 8.52                    |
| Ni                              | 20.7                   | 7.99                   | 5.93                        | 6.78                        | 15.1                    |
| Cu                              | 0.371                  | 2.03                   | 0.528                       | 0.804                       | 0.075                   |
| Ba                              | 26.6                   | 2572                   | 1705                        | 600                         | 833                     |
| Be                              | 0.906                  | 2.66                   | 2.34                        | 2.75                        | 3.83                    |
| Th                              | 5.33                   | 7.11                   | 6.95                        | 2.90                        | 4.25                    |
| Nb                              | 0.97                   | 8.81                   | 7.01                        | 8.76                        | 9.68                    |
| La                              | 14.90                  | 56.50                  | 79.40                       | 45.80                       | 22.90                   |
| Ce                              | 27.20                  | 95.90                  | 132.00                      | 72.40                       | 41.80                   |
| Nd                              | 14.80                  | 31.20                  | 43.40                       | 24.00                       | 18.20                   |
| Eu                              | 1.53                   | 1.71                   | 1.83                        | 1.35                        | 1.62                    |
| Dy                              | 1.95                   | 2.18                   | 2.03                        | 1.32                        | 2.50                    |
| Y                               | 11.30                  | 12.40                  | 9.24                        | 7.36                        | 14.40                   |
| Yb                              | 1.20                   | 1.04                   | 0.66                        | 0.51                        | 1.23                    |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B22Q<br>Boutadiol<br>SI | B25<br>Boutadiol<br>SPG | B26<br>Boutadiol<br>SA | B27<br>Boutadiol<br>SA | B29<br>Boutadiol<br>SMT |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 31.07                   | 41.23                   | 44.35                  | 54.23                  | 25.66                   |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.277                   | 0.189                   | 0.089                  | 0.071                  | 0.217                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.22                    | 6.08                    | 7.13                   | 4.28                   | 5.05                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 4.24                    | 23.74                   | 23.83                  | 21.79                  | 43.56                   |
| MnO                             | 0.432                   | 0.804                   | 0.562                  | 0.347                  | 0.428                   |
| MgO                             | 1.2                     | 2.08                    | 0.89                   | 2.1                    | 0.25                    |
| CaO                             | 37.27                   | 23.51                   | 22.04                  | 14.99                  | 22.9                    |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.27                    | 0                       | 0                      | 0.67                   | 0                       |
| K <sub>2</sub> O                | 0                       | 0.08                    | 0                      | 0.17                   | 0                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.11                    | 0.19                    | 0.08                   | 0.01                   | 0.03                    |
| PF                              | 16.79                   | 1.03                    | 0.42                   | 0.98                   | 1.12                    |
| Somme                           | 99.86                   | 98.83                   | 99.29                  | 99.65                  | 98.81                   |
| Sn                              | 11.9                    | 210.1                   | 114.9                  | 820                    | 792.9                   |
| Zn                              | 46.4                    | 127.6                   | 293.2                  | 250                    | 94.3                    |
| Ga                              | 9.3                     | 15.4                    | 16.2                   | 18.5                   | 7.4                     |
| Rb                              | 4.4                     | 6.1                     | 4.4                    | 5                      | 5.3                     |
| Sr                              | 113.5                   | 19.2                    | 102                    | 69.9                   | 5                       |
| Zr                              | 79.9                    | 66.6                    | 41.9                   | 27.3                   | 99.6                    |
| W                               | 0                       | 11                      | 0                      | 4.7                    | 3.6                     |
| Pb                              | 9                       | 16.5                    | 22.5                   | 17                     | 22.6                    |
| U                               | 8.9                     | 0                       | 3.7                    | 6.2                    | 3.4                     |
| MnO                             | 0.444                   | 0.803                   | 0.561                  | 0.349                  | 0.412                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.023                   | 0.133                   | 0.072                  | 0.211                  | 0                       |
| Li                              | 0                       | 3.03                    | 3.76                   | 6.6                    | 1.93                    |
| Sc                              | 6.65                    | 17.7                    | 2.47                   | 14.9                   | 10.1                    |
| V                               | 62.8                    | 68.5                    | 33.9                   | 38.8                   | 37.1                    |
| Cr                              | 19.7                    | 10.1                    | 6.23                   | 2.66                   | 11                      |
| Ni                              | 37.5                    | 12.2                    | 23.7                   | 25.3                   | 21.5                    |
| Cu                              | 18.2                    | 36.8                    | 0                      | 12.3                   | 99.7                    |
| Ba                              | 20.3                    | 29                      | 25                     | 18.9                   | 18.4                    |
| Be                              | 0.778                   | 3.57                    | 3.82                   | 8.39                   | 0.225                   |
| Th                              | 15.40                   |                         |                        |                        |                         |
| Nb                              | 7.59                    |                         |                        |                        |                         |
| La                              | 30.00                   | 20.40                   | 2.39                   | 34.80                  | 7.60                    |
| Ce                              | 49.10                   | 46.00                   | 6.52                   | 66.60                  | 45.80                   |
| Nd                              | 26.80                   | 40.20                   | 8.91                   | 23.50                  | 73.10                   |
| Eu                              | 1.16                    | 4.23                    | 0.42                   | 0.58                   | 9.36                    |
| Dy                              | 4.18                    | 8.18                    | 1.87                   | 1.99                   | 8.28                    |
| Y                               | 22.00                   | 42.70                   | 11.60                  | 9.49                   | 49.00                   |
| Yb                              | 1.71                    | 3.25                    | 1.02                   | 1.00                   | 3.61                    |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B32<br>Boutadiol<br>SMT | B38<br>Boutadiol<br>SPG | B45<br>Boutadiol<br>SMT | B46<br>Boutadiol<br>SA | B49<br>Boutadiol<br>calcaire |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 9.91                    | 33.58                   | 37.54                   | 42.6                   | 4.66                         |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.145                   | 0.628                   | 0.334                   | 0.397                  | 0.089                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.29                    | 7.06                    | 11.26                   | 11.36                  | 1.51                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 77.19                   | 37.41                   | 18.07                   | 18.34                  | 0.73                         |
| MnO                             | 0.449                   | 0.444                   | 0.494                   | 0.722                  | 0.098                        |
| MgO                             | 0.58                    | 1.19                    | 0.83                    | 1.09                   | 0.57                         |
| CaO                             | 8.8                     | 9.54                    | 30.84                   | 25.3                   | 48.18                        |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                       | 0.6                     | 0.21                    | 0                      | 0.06                         |
| K <sub>2</sub> O                | 0                       | 1.02                    | 0.04                    | 0                      | 0                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.05                    | 0.1                     | 0.17                    | 0.13                   | 0.04                         |
| PF                              | 0                       | 6.49                    | 1.11                    | 0.26                   | 38.2                         |
| Somme                           | 98.93                   | 98.07                   | 100.9                   | 100.17                 | 94.12                        |
| Sn                              | 330.5                   | 387.2                   | 325.4                   | 187.3                  | 5.1                          |
| Zn                              | 378.2                   | 463.7                   | 41.3                    | 149.2                  | 14.9                         |
| Ga                              | 10.2                    | 23.6                    | 15.1                    | 15.3                   | 6.6                          |
| Rb                              | 2                       | 11.2                    | 5.3                     | 3.2                    | 2.6                          |
| Sr                              | 3.6                     | 31.4                    | 6.3                     | 115.3                  | 139.8                        |
| Zr                              | 61.1                    | 45.7                    | 104.6                   | 124.7                  | 26.2                         |
| W                               | 0                       | 0                       | 14                      | 0                      | 7                            |
| Pb                              | 48.5                    | 23.6                    | 17.3                    | 19.5                   | 7.4                          |
| U                               | 0                       | 0                       | 0                       | 0                      | 0                            |
| MnO                             | 0.424                   | 0.436                   | 0.461                   | 0.698                  | 0.091                        |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                       | 0.757                   | 0.036                   | 0.042                  | 0.004                        |
| Li                              | 2.35                    | 12                      | 3.52                    | 4.87                   | 0                            |
| Sc                              | 5.41                    | 10.2                    | 6.44                    | 6.64                   | 0.9                          |
| V                               | 18.6                    | 43.9                    | 60.4                    | 58.2                   | 57.5                         |
| Cr                              | 3.39                    | 5.51                    | 5.35                    | 8.11                   | 8.53                         |
| Ni                              | 41.5                    | 39.3                    | 9.45                    | 10.9                   | 5.4                          |
| Cu                              | 0                       | 281                     | 190                     | 0                      | 1.99                         |
| Ba                              | 31.2                    | 55.9                    | 40.6                    | 34.7                   | 9.72                         |
| Be                              | 0.221                   | 6.29                    | 0.979                   | 0.979                  | 0.505                        |
| Th                              | 26.40                   | 40.60                   | 22.30                   | 8.92                   | 0.00                         |
| Nb                              | 12.10                   | 10.10                   | 0.00                    | 0.00                   | 3.62                         |
| La                              | 2.38                    | 85.80                   | 10.60                   | 15.80                  | 6.26                         |
| Ce                              | 14.60                   | 152.00                  | 28.30                   | 37.00                  | 13.20                        |
| Nd                              | 24.90                   | 45.30                   | 22.90                   | 22.90                  | 7.24                         |
| Eu                              | 2.90                    | 1.71                    | 4.31                    | 2.32                   | 0.25                         |
| Dy                              | 3.75                    | 3.29                    | 3.94                    | 2.79                   | 1.00                         |
| Y                               | 24.80                   | 21.80                   | 19.50                   | 15.00                  | 5.29                         |
| Yb                              | 2.00                    | 2.98                    | 1.52                    | 1.27                   | 0.45                         |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B50<br>Boutadiol<br>calcaire | B51<br>Boutadiol<br>calcaire | B52<br>Boutadiol<br>calcaire | B53<br>Boutadiol<br>calcaire | B57<br>Boutadiol<br>SMT |
|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 4.27                         | 7.41                         | 2.29                         | 6.56                         | 4.08                    |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.085                        | 0.093                        | 0.051                        | 0.135                        | 0.101                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.12                         | 2.08                         | 0.63                         | 2.45                         | 1.29                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.74                         | 1.77                         | 0.39                         | 1.15                         | 88.53                   |
| MnO                             | 0.125                        | 0.166                        | 0.04                         | 0.155                        | 0.327                   |
| MgO                             | 0.82                         | 0.66                         | 0.5                          | 0.66                         | 0.55                    |
| CaO                             | 78.28                        | 46.48                        | 44.86                        | 52.25                        | 3.92                    |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                            | 0.07                         | 0                            | 0                            | 0                       |
| K <sub>2</sub> O                | 0                            | 0                            | 0                            | 0                            | 0                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.04                         | 0.11                         | 0.03                         | 0.06                         | 0.04                    |
| PF                              | 0.45                         | 34.26                        | 40.9                         | 36.49                        | 0                       |
| Somme                           | 85.8                         | 93.09                        | 89.52                        | 99.72                        | 98.38                   |
| Sn                              | 0                            | 5.9                          | 0                            | 6.9                          | 162.5                   |
| Zn                              | 13                           | 40.1                         | 11.4                         | 12.8                         | 398.6                   |
| Ga                              | 4.6                          | 6.4                          | 4.2                          | 6                            | 14.8                    |
| Rb                              | 5.9                          | 4.5                          | 3.2                          | 3.2                          | 3.5                     |
| Sr                              | 176                          | 152.5                        | 172.7                        | 120.5                        | 8.8                     |
| Zr                              | 19.7                         | 30.5                         | 20.8                         | 31.9                         | 29.7                    |
| W                               | 8.4                          | 9.6                          | 4.6                          | 5.7                          | 0                       |
| Pb                              | 7                            | 8.7                          | 10.1                         | 9.6                          | 52.9                    |
| U                               | 0                            | 0                            | 0                            | 0                            | 0                       |
| MnO                             | 0.068                        | 0.156                        | 0.031                        | 0.123                        | 0.301                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.004                        | 0.006                        | 0                            | 0.001                        | 0                       |
| Li                              | 0                            | 0                            | 0                            | 0                            | 2.71                    |
| Sc                              | 0.252                        | 1.43                         | 0.055                        | 0.952                        | 1.15                    |
| V                               | 50.1                         | 58.5                         | 41.2                         | 54.6                         | 15.3                    |
| Cr                              | 6.35                         | 9.51                         | 4.75                         | 11.2                         | 0                       |
| Ni                              | 1.16                         | 5.93                         | 1.16                         | 7.46                         | 54.6                    |
| Cu                              | 1.4                          | 3.7                          | 51.6                         | 2.8                          | 0                       |
| Ba                              | 21.8                         | 19.2                         | 19.8                         | 7.73                         | 34.3                    |
| Be                              | 0.447                        | 0.383                        | 0.255                        | 0.383                        | 0.191                   |
| Th                              | 0.35                         | 2.12                         | 0.00                         | 1.06                         | 0.00                    |
| Nb                              | 2.82                         | 0.00                         | 3.99                         | 1.17                         | 5.63                    |
| La                              | 5.02                         | 6.56                         | 4.47                         | 6.80                         | 0.92                    |
| Ce                              | 8.83                         | 13.30                        | 6.77                         | 13.80                        | 3.98                    |
| Nd                              | 4.53                         | 6.81                         | 2.88                         | 7.16                         | 5.15                    |
| Eu                              | 0.20                         | 0.28                         | 0.11                         | 0.30                         | 0.79                    |
| Dy                              | 0.86                         | 1.32                         | 0.46                         | 1.55                         | 1.28                    |
| Y                               | 5.04                         | 6.57                         | 2.85                         | 8.46                         | 8.34                    |
| Yb                              | 0.34                         | 0.52                         | 0.21                         | 0.66                         | 0.83                    |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | B58<br>Boutadiol<br>SMT | B59<br>Boutadiol<br>SA | B60<br>Boutadiol<br>SMT | B61<br>Boutadiol<br>SA | BB3<br>Boutadiol<br>GM |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 6.53                    | 47.25                  | 2.52                    | 41.66                  | 62.59                  |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.147                   | 0.557                  | 0.039                   | 0.37                   | 0.505                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 2.05                    | 14.8                   | 0.71                    | 11.28                  | 15.28                  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 84.86                   | 13.56                  | 94.16                   | 17.33                  | 4.65                   |
| MnO                             | 0.358                   | 0.405                  | 0.25                    | 0.709                  | 0.213                  |
| MgO                             | 0.64                    | 1.22                   | 0.33                    | 1.11                   | 1.4                    |
| CaO                             | 5.42                    | 18.64                  | 1.88                    | 25.83                  | 8.83                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                       | 1.88                   | 0                       | 0                      | 3.91                   |
| K <sub>2</sub> O                | 0                       | 0.06                   | 0                       | 0                      | 2.24                   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.02                    | 0.16                   | 0.01                    | 0.11                   | 0.18                   |
| PF                              | 0                       | 0.5                    | 0                       | 0.18                   | 0.4                    |
| Somme                           | 99.57                   | 99.03                  | 99.42                   | 98.55                  | 100.21                 |
| Sn                              | 173.5                   | 49.3                   | 168.5                   | 181.9                  | 10                     |
| Zn                              | 211.9                   | 137.8                  | 167.4                   | 130.3                  | 55.5                   |
| Ga                              | 15.6                    | 13.2                   | 21.4                    | 13.1                   | 14.5                   |
| Rb                              | 4.4                     | 4.8                    | 4.3                     | 3.7                    | 95.6                   |
| Sr                              | 4.6                     | 229.1                  | 2.8                     | 77.6                   | 255.3                  |
| Zr                              | 39.3                    | 123                    | 20                      | 112.3                  | 97.5                   |
| W                               | 0                       | 5.1                    | 0                       | 10.2                   | 5.1                    |
| Pb                              | 51.9                    | 20.3                   | 55.1                    | 16.8                   | 16.9                   |
| U                               | 0                       | 0                      | 0                       | 0                      | 4                      |
| MnO                             | 0.334                   | 0.386                  | 0.231                   | 0.678                  | 0.266                  |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                       | 2.18                   | 0                       | 0.038                  | 3.59                   |
| Li                              | 3.58                    | 6.79                   | 3.13                    | 3.22                   | 6.64                   |
| Sc                              | 2.62                    | 11.1                   | 0                       | 5.88                   | 10.2                   |
| V                               | 20.5                    | 53.1                   | 2.73                    | 58.7                   | 34.8                   |
| Cr                              | 0                       | 10.5                   | 0                       | 7                      | 4.4                    |
| Ni                              | 43.3                    | 8.74                   | 44.6                    | 10.6                   | 7.36                   |
| Cu                              | 0                       | 0                      | 0                       | 0                      | 1.77                   |
| Ba                              | 37.7                    | 26.3                   | 34.6                    | 24.5                   | 1260                   |
| Be                              | 0.899                   | 2.95                   | 0.128                   | 0.995                  | 3.85                   |
| Th                              | 2.36                    | 4.72                   | 1.89                    | 1.89                   | 10.80                  |
| Nb                              | 6.45                    | 15.50                  | 2.87                    | 7.17                   | 14.50                  |
| La                              | 1.12                    | 28.80                  | 0.68                    | 12.80                  | 20.70                  |
| Ce                              | 4.07                    | 60.90                  | 2.95                    | 31.90                  | 48.90                  |
| Nd                              | 4.72                    | 31.60                  | 2.19                    | 22.60                  | 27.30                  |
| Eu                              | 0.92                    | 1.19                   | 0.41                    | 2.35                   | 1.52                   |
| Dy                              | 2.00                    | 5.44                   | 0.53                    | 2.87                   | 4.62                   |
| Y                               | 12.90                   | 29.10                  | 3.12                    | 16.40                  | 29.60                  |
| Yb                              | 1.21                    | 2.22                   | 0.36                    | 1.50                   | 2.88                   |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | BB4<br>Boutadiol<br>GMF | BB5<br>Boutadiol<br>GM | BF1<br>Boutadiol<br>granite | BJ1<br>Soucarat<br>granite | BJ2<br>Soucarat<br>granite |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 54.61                   | 53.34                  | 75.8                        | 68.13                      | 67.28                      |
| TiO <sub>2</sub>                | 1.007                   | 0.801                  | 0.023                       | 0.292                      | 0.421                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 13.67                   | 11.35                  | 12.73                       | 16.13                      | 15.97                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.52                   | 16.94                  | 0.79                        | 2.01                       | 2.97                       |
| MnO                             | 0.181                   | 0.265                  | 0.04                        | 0.045                      | 0.049                      |
| MgO                             | 2.25                    | 1.33                   | 0.08                        | 0.6                        | 1.06                       |
| CaO                             | 11.97                   | 12.68                  | 0.89                        | 2.01                       | 3.19                       |
| Na <sub>2</sub> O               | 3.86                    | 2.69                   | 3.57                        | 4.04                       | 4.3                        |
| K <sub>2</sub> O                | 1.77                    | 0.67                   | 5.23                        | 6.17                       | 3.71                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.27                    | 0.16                   | 0.02                        | 0.1                        | 0.12                       |
| PF                              | 0.43                    | 0.77                   | 0.46                        | 1.13                       | 1.32                       |
| Somme                           | 100.53                  | 100.98                 | 99.63                       | 100.66                     | 100.39                     |
| Sn                              | 55.7                    | 50.7                   | 0                           | 0                          | 0                          |
| Zn                              | 98.7                    | 154.6                  | 12.6                        | 389.5                      | 27.2                       |
| Ga                              | 14.1                    | 11                     | 12.2                        | 14.8                       | 15.6                       |
| Rb                              | 142.9                   | 53.6                   | 127.9                       | 181.4                      | 134.7                      |
| Sr                              | 221.3                   | 131.7                  | 28.9                        | 198.7                      | 138.3                      |
| Zr                              | 93.6                    | 41.4                   | 77.9                        | 96.7                       | 155.1                      |
| W                               | 5.3                     | 3.1                    | 5.6                         | 0                          | 4.2                        |
| Pb                              | 16.3                    | 14.3                   | 22.5                        | 21                         | 11.3                       |
| U                               | 8.2                     | 6.8                    | 0                           | 0                          | 4.8                        |
| MnO                             | 0.195                   | 0.292                  | 0.023                       | 0.023                      | 0.028                      |
| Na <sub>2</sub> O               | 3.02                    | 2.37                   | 2.91                        | 3.33                       | 3.63                       |
| Li                              | 17.1                    | 28                     | 26.9                        | 12.6                       | 27.3                       |
| Sc                              | 18.5                    | 11.8                   | 0.692                       | 4.93                       | 7.76                       |
| V                               | 55.8                    | 31.1                   | 0                           | 16.8                       | 32.5                       |
| Cr                              | 11.8                    | 8.98                   | 3.01                        | 2.53                       | 7.29                       |
| Ni                              | 16.9                    | 22.9                   | 1.24                        | 5.55                       | 7.35                       |
| Cu                              | 31.8                    | 3                      | 1.5                         | 7.88                       | 2.22                       |
| Ba                              | 706                     | 138                    | 122                         | 1096                       | 720                        |
| Be                              | 6.7                     | 5.86                   | 0.772                       | 1.69                       | 2.66                       |
| Th                              | 8.62                    | 15.30                  | 9.74                        | 4.78                       | 17.00                      |
| Nb                              | 27.70                   | 22.60                  | 0.90                        | 6.74                       | 13.10                      |
| La                              | 41.60                   | 87.10                  | 17.80                       | 22.50                      | 32.70                      |
| Ce                              | 98.80                   | 143.00                 | 30.40                       | 47.10                      | 72.90                      |
| Nd                              | 47.20                   | 46.50                  | 10.80                       | 18.30                      | 27.30                      |
| Eu                              | 2.21                    | 2.21                   | 0.31                        | 1.58                       | 0.95                       |
| Dy                              | 7.64                    | 5.92                   | 0.43                        | 2.05                       | 4.10                       |
| Y                               | 49.40                   | 40.20                  | 3.31                        | 12.80                      | 27.10                      |
| Yb                              | 4.86                    | 3.58                   | 0.46                        | 0.94                       | 2.11                       |

| LabNo                          | L01P   | L01Q   | L01R   | L01S   | L02     |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Localité                       | LDE    | LDE    | LDE    | LDE    | LDE     |
| Lithologie                     | GM     | SE     | SP     | SGE    | granite |
| SiO <sub>2</sub>               | 57.58  | 41.51  | 48.62  | 45.76  | 75.15   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.511  | 1.113  | 0.085  | 0.572  | 0.041   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.8   | 22.93  | 4.62   | 12.86  | 14.18   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.41   | 8.78   | 22.85  | 12.21  | 0.95    |
| MnO                            | 0.128  | 0.192  | 0.618  | 0.393  | 0.056   |
| MgO                            | 1.63   | 2.74   | 2.82   | 2.25   | 0.12    |
| CaO                            | 8.7    | 19.38  | 18.49  | 22.21  | 0.53    |
| Na <sub>2</sub> O              | 5.01   | 1      | 0.75   | 1.22   | 5.11    |
| K <sub>2</sub> O               | 2.5    | 0.62   | 0.77   | 1.27   | 3.87    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.21   | 0.23   | 0.05   | 0.14   | 0.04    |
| PF                             | 1.24   | 2.26   | 0.97   | 1.36   | 0.42    |
| Somme                          | 100.71 | 100.76 | 100.65 | 100.25 | 100.47  |
| Sn                             | 17.5   | 18.2   | 11.8   | 37.7   | 20.3    |
| Zn                             | 831.5  | 217.9  | 5893.2 | 1496.3 | 50.3    |
| Ga                             | 19.7   | 32.1   | 27.4   | 19.4   | 21.3    |
| Rb                             | 108.7  | 27.3   | 33.3   | 47.5   | 286     |
| Sr                             | 330.9  | 541.8  | 181.6  | 362.2  | 28.6    |
| Zr                             | 298.7  | 216.8  | 35.7   | 123.8  | 47.7    |
| W                              | 0      | 5      | 0      | 0      | 7.8     |
| Pb                             | 159.8  | 93.9   | 2702.5 | 297.9  | 29.7    |
| U                              | 0      | 0      | 0      | 0      | 11.3    |
| MnO                            | 0.135  | 0.172  | 0.608  | 0.375  | 0.058   |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.68   | 0.61   | 0.236  | 0.794  | 4.73    |
| Li                             | 3.8    | 27.7   | 8.58   | 5.78   | 20.6    |
| Sc                             | 37.3   | 16.5   | 12.1   | 9.3    | 7.73    |
| V                              | 110    | 165    | 100    | 95.9   | 3.36    |
| Cr                             | 3.14   | 101    | 7.08   | 51.4   | 2.15    |
| Ni                             | 8.26   | 58.6   | 37.8   | 29.3   | 1.49    |
| Cu                             | 10.2   | 0      | 122    | 19.5   | 0.504   |
| Ba                             | 591    | 230    | 223    | 254    | 73.8    |
| Be                             | 6.01   | 1.42   | 4.39   | 2.21   | 5.59    |
| Th                             | 6.06   | 21.3   | 5.47   | 12     | 13.7    |
| Nb                             | 11.4   | 23.6   | 3.54   | 11.6   | 20      |
| La                             | 31.7   | 68.4   | 45.7   | 42.4   | 12.5    |
| Ce                             | 78.9   | 113    | 86.7   | 70.1   | 29.9    |
| Nd                             | 48.9   | 42.2   | 44.9   | 30     | 15.2    |
| Eu                             | 1.17   | 1.04   | 0.747  | 1.86   | 0.159   |
| Dy                             | 10.7   | 3.09   | 3.43   | 4.57   | 8.18    |
| Y                              | 55     | 18.5   | 18.6   | 28.7   | 49.4    |
| Yb                             | 3.8    | 2.15   | 2.12   | 2.12   | 3.39    |

| LabNo                          | L03     | L04   | L05P     | L05Q  | L07P     |
|--------------------------------|---------|-------|----------|-------|----------|
| Localité                       | LDE     | LDE   | LDE      | LDE   | LDE      |
| Lithologie                     | granite | SRG   | calcaire | NI    | calcaire |
| SiO <sub>2</sub>               | 75.21   | 50.17 | 29.69    | 36.43 | 13.2     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.032   | 0.416 | 0.419    | 0.555 | 0.18     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.3    | 12.75 | 7.89     | 10.9  | 3.81     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.18    | 6.03  | 3.33     | 4.58  | 1.68     |
| MnO                            | 0.032   | 0.444 | 0.176    | 0.169 | 0.16     |
| MgO                            | 0       | 1.61  | 2.6      | 3.5   | 0.83     |
| CaO                            | 0.39    | 25.96 | 35.39    | 28.22 | 45.07    |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.36    | 0.24  | 0.84     | 1.01  | 0.5      |
| K <sub>2</sub> O               | 4.91    | 0.01  | 1.26     | 0.41  | 0.73     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.04    | 0.11  | 0.1      | 0.12  | 0.04     |
| PF                             | 0.38    | 2.66  | 18.3     | 4.33  | 32       |
| Somme                          | 99.79   | 100.4 | 99.99    | 90.22 | 98.21    |
| Sn                             | 11.3    | 27    | 14.8     | 29.3  | 9.1      |
| Zn                             | 71.3    | 195.5 | 92.9     | 265.6 | 66.8     |
| Ga                             | 20.1    | 20.3  | 9.4      | 15.3  | 6        |
| Rb                             | 247     | 4.9   | 49.2     | 18.9  | 29.6     |
| Sr                             | 32.1    | 24.2  | 219.2    | 186.2 | 275.8    |
| Zr                             | 42.8    | 118.8 | 141.6    | 186.4 | 51.6     |
| W                              | 5.5     | 0     | 0        | 3.8   | 5.5      |
| Pb                             | 31.1    | 7.7   | 11.3     | 16.7  | 36.1     |
| U                              | 7.8     | 0     | 0        | 3.6   | 0        |
| MnO                            | 0.026   | 0.429 | 0.151    | 0.17  | 0.123    |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.88    | 0.065 | 0.681    | 1.01  | 0.377    |
| Li                             | 8.95    | 7.22  | 8.03     | 7.67  | 3.25     |
| Sc                             | 5.97    | 8.38  | 6.48     | 9.09  | 1.79     |
| V                              | 1.68    | 66.6  | 69.8     | 81.6  | 52.7     |
| Cr                             | 1.98    | 31.1  | 34.9     | 49.1  | 17.4     |
| Ni                             | 0.495   | 23.2  | 21.6     | 30.4  | 13.3     |
| Cu                             | 3.73    | 0     | 0        | 0     | 13       |
| Ba                             | 130     | 10.6  | 277      | 537   | 89.9     |
| Be                             | 5.37    | 7.28  | 1.09     | 1.56  | 0.716    |
| Th                             | 10.9    | 6.53  | 1.63     | 6.53  | 1.22     |
| Nb                             | 19.6    | 22.3  | 11.2     | 12.9  | 5.39     |
| La                             | 9.27    | 28.2  | 27.6     | 34.6  | 16       |
| Ce                             | 22.2    | 53.2  | 51.4     | 67.6  | 28.5     |
| Nd                             | 11      | 27.1  | 26.8     | 34.8  | 16.3     |
| Eu                             | 0.16    | 0.782 | 0.98     | 1.24  | 0.905    |
| Dy                             | 6.92    | 5.66  | 3.71     | 4.56  | 2.27     |
| Y                              | 40.9    | 33.1  | 20.7     | 25.1  | 13.4     |
| Yb                             | 2.74    | 2.53  | 1.51     | 1.97  | 0.869    |

| LabNo                          | L07Q  | L09      | L16         | L17    | L18   |
|--------------------------------|-------|----------|-------------|--------|-------|
| Localité                       | LDE   | LDE      | LDE         | LDE    | LDE   |
| Lithologie                     | SRG   | calcaire | calc-pélite | pélite | SP    |
| SiO <sub>2</sub>               | 24.74 | 19.07    | 47.16       | 45.62  | 44.46 |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.452 | 0.286    | 1.124       | 1.376  | 0.629 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.22  | 5.46     | 24.87       | 28.97  | 13.28 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.62  | 2.38     | 3.59        | 4.05   | 11.36 |
| MnO                            | 0.156 | 0.184    | 0.055       | 0.034  | 0.268 |
| MgO                            | 1.54  | 1.69     | 2.03        | 2.35   | 2.84  |
| CaO                            | 40.13 | 39.99    | 10.92       | 1.66   | 23.86 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.72  | 0.55     | 0.17        | 0.27   | 0.01  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.74  | 1.26     | 7.17        | 10.3   | 0.53  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.08  | 0.06     | 0.14        | 0.16   | 0.09  |
| PF                             | 20.35 | 27.97    | 3.6         | 3.9    | 2.43  |
| Somme                          | 99.75 | 98.9     | 100.82      | 98.69  | 99.76 |
| Sn                             | 20.7  | 9.2      | 5.9         | 4.5    | 24.9  |
| Zn                             | 91.7  | 61.7     | 50.9        | 63.8   | 146.4 |
| Ga                             | 11.3  | 8.5      | 31.9        | 37.7   | 25.3  |
| Rb                             | 30    | 48.6     | 256.8       | 388.1  | 18.9  |
| Sr                             | 240.4 | 257.6    | 200.4       | 46.5   | 1158  |
| Zr                             | 97.5  | 85.5     | 183.2       | 204.3  | 116.1 |
| W                              | 4.4   | 8.8      | 104.9       | 8.8    | 922.5 |
| Pb                             | 37.9  | 28.3     | 16.1        | 11.9   | 10.6  |
| U                              | 0     | 0        | 15.5        | 15.6   | 0     |
| MnO                            | 0.126 | 0.164    | 0.04        | 0.018  | 0.242 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.417 | 0.498    | 0.43        | 0.246  | 0.229 |
| Li                             | 5.86  | 12.8     | 211         | 539    | 3.72  |
| Sc                             | 7.01  | 5.56     | 17.5        | 14.6   | 11.3  |
| V                              | 74.8  | 73.3     | 184         | 229    | 85.5  |
| Cr                             | 43.6  | 26.3     | 102         | 133    | 52.5  |
| Ni                             | 26.7  | 14       | 62.5        | 55.6   | 57.3  |
| Cu                             | 2.67  | 6.47     | 493         | 582    | 0     |
| Ba                             | 265   | 159      | 678         | 746    | 228   |
| Be                             | 2.08  | 0.9      | 4.99        | 2.38   | 2.29  |
| Th                             | 2.45  |          | 26.4        | 22.6   | 10.1  |
| Nb                             | 12.9  |          | 28.4        | 31.8   | 15.4  |
| La                             | 27.8  | 23       | 71.2        | 67.3   | 35.1  |
| Ce                             | 49.8  | 41.3     | 149         | 139    | 66.6  |
| Nd                             | 26.5  | 22.3     | 66.2        | 64.9   | 34.5  |
| Eu                             | 1.03  | 0.944    | 2           | 1.4    | 0.833 |
| Dy                             | 3.28  | 3.19     | 8.38        | 6.95   | 4.59  |
| Y                              | 17.9  | 18.5     | 43.3        | 35.3   | 24.7  |
| Yb                             | 1.37  | 1.25     | 3.69        | 3.23   | 1.95  |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | L19<br>LDE<br>SP | L21<br>LDE<br>pélite | L22<br>LDE<br>calcaire | L23<br>LDE<br>pélite | L24<br>LDE<br>calc-pélite |
|---------------------------------|------------------|----------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 43.76            | 49.99                | 1.29                   | 38.01                | 50.76                     |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.292            | 0.92                 | 0.044                  | 1.16                 | 0.889                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5.87             | 24.61                | 0.36                   | 30.73                | 21.09                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 10.84            | 4.65                 | 0.57                   | 7.91                 | 4.99                      |
| MnO                             | 0.46             | 0.065                | 0.04                   | 0.078                | 0.111                     |
| MgO                             | 2.25             | 1.25                 | 0.34                   | 1.91                 | 1.75                      |
| CaO                             | 27.55            | 4.23                 | 54.5                   | 8.31                 | 13.04                     |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.21             | 1.72                 | 0                      | 0.13                 | 0.64                      |
| K <sub>2</sub> O                | 0.33             | 8.18                 | 0.01                   | 4.98                 | 4.06                      |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.08             | 0.24                 | 0.02                   | 0.36                 | 0.19                      |
| PF                              | 8.75             | 2.31                 | 42.85                  | 4.35                 | 1.93                      |
| Somme                           | 100.4            | 98.17                | 99.74                  | 97.93                | 99.44                     |
| Sn                              | 14.9             | 3.7                  | 0                      | 3.7                  | 3.7                       |
| Zn                              | 1702.3           | 64                   | 11.3                   | 107                  | 89.5                      |
| Ga                              | 2                | 32                   | 3.9                    | 42                   | 28.3                      |
| Rb                              | 15.5             | 276.9                | 2.9                    | 196.2                | 153.2                     |
| Sr                              | 232.3            | 275.4                | 722.9                  | 397.3                | 369.4                     |
| Zr                              | 65.5             | 126.7                | 22.4                   | 159.2                | 150.4                     |
| W                               | 6541             | 9.5                  | 8.7                    | 11.1                 | 4.9                       |
| Pb                              | 13.7             | 21.8                 | 10.8                   | 15.5                 | 31.7                      |
| U                               | 0                | 0                    | 0                      | 0                    | 3.3                       |
| MnO                             | 0.421            | 0.048                |                        |                      |                           |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.395            | 1.98                 |                        |                      |                           |
| Li                              | 1.99             | 196                  |                        |                      |                           |
| Sc                              | 7.18             | 15.5                 |                        |                      |                           |
| V                               | 69.7             | 188                  |                        |                      |                           |
| Cr                              | 38.7             | 98.1                 |                        |                      |                           |
| Ni                              | 19               | 42.6                 |                        |                      |                           |
| Cu                              | 112              | 0                    |                        |                      |                           |
| Ba                              | 368              | 621                  |                        |                      |                           |
| Be                              | 2.9              | 4.35                 |                        |                      |                           |
| Th                              | 2.88             | 19.2                 |                        |                      |                           |
| Nb                              | 18.1             | 23.4                 |                        |                      |                           |
| La                              | 17.2             | 51.3                 |                        |                      |                           |
| Ce                              | 28.4             | 102                  |                        |                      |                           |
| Nd                              | 17.6             | 48.2                 |                        |                      |                           |
| Eu                              | 0.626            | 1.13                 |                        |                      |                           |
| Dy                              | 2.86             | 5.53                 |                        |                      |                           |
| Y                               | 17.9             | 32.9                 |                        |                      |                           |
| Yb                              | 1.37             | 2.72                 |                        |                      |                           |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | L25<br>LDE<br>pélite | L26<br>LDE<br>calcaire | O1<br>Soucarat<br>SRC | S02P<br>Soucarat<br>SRG | S02Q<br>Soucarat<br>calc-pélite |
|---------------------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 47.85                | 5.25                   | 45.33                 | 33.68                   | 47.74                           |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.906                | 0.203                  | 0.734                 | 0.476                   | 0.866                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 23.35                | 3.59                   | 18.71                 | 12.97                   | 22.05                           |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 6.12                 | 0.37                   | 6.88                  | 4.76                    | 3.85                            |
| MnO                             | 0.06                 | 0.086                  | 0.164                 | 0.118                   | 0.058                           |
| MgO                             | 1.82                 | 0.28                   | 1.63                  | 0.48                    | 0.75                            |
| CaO                             | 6.67                 | 48.99                  | 22.91                 | 31.07                   | 14.11                           |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.35                 | 0                      | 1.1                   | 0.31                    | 0.82                            |
| K <sub>2</sub> O                | 7.61                 | 0.34                   | 0.16                  | 2.92                    | 5.29                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.15                 | 0.09                   | 0.15                  | 0.11                    | 0.13                            |
| PF                              | 3.04                 | 39.41                  | 3.31                  | 11.96                   | 3.01                            |
| Somme                           | 97.93                | 98.46                  | 100.47                | 98.86                   | 98.68                           |
| Sn                              | 5.2                  | 0                      | 21.7                  | 11.3                    | 8.8                             |
| Zn                              | 132.6                | 10.8                   | 67.4                  | 1217.8                  | 350.2                           |
| Ga                              | 32.4                 | 9.3                    | 28.2                  | 12.2                    | 25.9                            |
| Rb                              | 298.3                | 46                     | 8.3                   | 116.8                   | 199.2                           |
| Sr                              | 376.8                | 227                    | 559.3                 | 74.5                    | 432.1                           |
| Zr                              | 147.6                | 48.6                   | 113.6                 | 70.4                    | 118.9                           |
| W                               | 5.9                  | 7                      | 7.2                   | 0                       | 0                               |
| Pb                              | 36                   | 8.3                    | 12.8                  | 7.9                     | 22.2                            |
| U                               | 0                    | 0                      | 0                     | 0                       | 0                               |
| MnO                             |                      |                        | 0.141                 | 0.099                   | 0.023                           |
| Na <sub>2</sub> O               |                      |                        | 0.678                 | 0.11                    | 0.551                           |
| Li                              |                      |                        | 0                     | 3.04                    | 10.3                            |
| Sc                              |                      |                        | 16.4                  | 13.4                    | 19.1                            |
| V                               |                      |                        | 123                   | 115                     | 172                             |
| Cr                              |                      |                        | 89.2                  | 65.1                    | 126                             |
| Ni                              |                      |                        | 51.5                  | 52.5                    | 44.8                            |
| Cu                              |                      |                        | 0                     | 9.23                    | 12.1                            |
| Ba                              |                      |                        | 44.7                  | 677                     | 906                             |
| Be                              |                      |                        | 2.64                  | 7.58                    | 2.9                             |
| Th                              |                      |                        | 10.2                  | 6.4                     | 13.1                            |
| Nb                              |                      |                        | 19.2                  | 6.17                    | 19.6                            |
| La                              |                      |                        | 45.3                  | 53.6                    | 44.8                            |
| Ce                              |                      |                        | 89.3                  | 99.7                    | 85.4                            |
| Nd                              |                      |                        | 41.4                  | 49.9                    | 36.2                            |
| Eu                              |                      |                        | 1.44                  | 1.36                    | 0.868                           |
| Dy                              |                      |                        | 4.11                  | 5.48                    | 4.33                            |
| Y                               |                      |                        | 23.7                  | 29.1                    | 24.5                            |
| Yb                              |                      |                        | 1.48                  | 1.98                    | 1.61                            |

| LabNo                          | S03P     | S03Q     | S03R     | S06P     | S06Q     |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Localité                       | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Soucarat |
| Lithologie                     | GM       | GM       | GM       | calcaire | SRG      |
| SiO <sub>2</sub>               | 59.36    | 61.52    | 61.55    | 10.84    | 37.74    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.542    | 0.578    | 0.363    | 0.181    | 0.551    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.13    | 16.16    | 14.56    | 3.82     | 13.13    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.56     | 4.14     | 4.63     | 2.37     | 6.87     |
| MnO                            | 0.073    | 0.089    | 0.111    | 0.12     | 0.204    |
| MgO                            | 1.89     | 2.06     | 2.32     | 0.74     | 1.64     |
| CaO                            | 6.23     | 5.42     | 8.73     | 47.6     | 34.79    |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.29     | 4.93     | 3.65     | 0.12     | 0.19     |
| K <sub>2</sub> O               | 7.55     | 4.7      | 3.93     | 0.01     | 0        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.14     | 0.18     | 0.22     | 0.08     | 0.16     |
| PF                             | 0.37     | 0.68     | 0.44     | 32.43    | 5.68     |
| Somme                          | 99.14    | 100.45   | 100.5    | 98.3     | 100.92   |
| Sn                             | 5.8      | 24       | 11.8     | 8.6      | 15.4     |
| Zn                             | 28.6     | 46.9     | 41.2     | 17       | 49.4     |
| Ga                             | 14.9     | 13.1     | 15.1     | 4.9      | 14.9     |
| Rb                             | 186.6    | 138.9    | 109.8    | 5.8      | 4        |
| Sr                             | 273.8    | 153.8    | 236.5    | 443.4    | 67.2     |
| Zr                             | 142.6    | 142.3    | 93.9     | 42.2     | 79.7     |
| W                              | 5        | 7.5      | 9.2      | 6.5      | 5.2      |
| Pb                             | 24.9     | 12.9     | 17.4     | 7.5      | 6.7      |
| U                              | 0        | 5.3      | 3.5      | 0        | 0        |
| MnO                            | 0.059    | 0.083    | 0.114    | 0.1      | 0.185    |
| Na <sub>2</sub> O              | 2.97     | 4.46     | 3.26     | 0.038    | 0.027    |
| Li                             | 3.17     | 0.805    | 2.94     | 0        | 0.425    |
| Sc                             | 9.42     | 11.7     | 18.1     | 4.82     | 11.5     |
| V                              | 66.1     | 75.5     | 67.2     | 55.4     | 141      |
| Cr                             | 16.1     | 22.5     | 11.9     | 21.8     | 58.3     |
| Ni                             | 10.6     | 14.9     | 13.7     | 11.9     | 47.9     |
| Cu                             | 0.653    | 1.63     | 0        | 2.71     | 0.362    |
| Ba                             | 1639     | 869      | 432      | 27.6     | 9.36     |
| Be                             | 2.2      | 2.85     | 3.96     | 1.01     | 3.62     |
| Th                             | 5.64     | 7.23     | 12.2     | 0        | 2.29     |
| Nb                             | 6.85     | 10.5     | 6.39     | 4.59     | 9.8      |
| La                             | 18       | 21.1     | 35.3     | 31.7     | 32.7     |
| Ce                             | 39.7     | 44.4     | 82.2     | 56.9     | 61.5     |
| Nd                             | 23.7     | 27.3     | 46.1     | 29.2     | 33.8     |
| Eu                             | 1.68     | 1.12     | 1.14     | 0.958    | 1.19     |
| Dy                             | 5.68     | 6.94     | 9.4      | 3.67     | 5.25     |
| Y                              | 33       | 39.8     | 54.3     | 20.7     | 27.9     |
| Yb                             | 2.68     | 3.33     | 4.49     | 1.11     | 1.78     |

| LabNo                          | S06R     | S06S     | S06T     | S06U     | S06V     |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Localité                       | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Soucarat | Soucarat |
| Lithologie                     | SRC      | SRG      | SRC      | SRG      | calcaire |
| SiO <sub>2</sub>               | 42.59    | 38.96    | 44.44    | 31.8     | 18.54    |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.748    | 0.441    | 0.913    | 0.572    | 0.226    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.34    | 11.34    | 21.45    | 12.85    | 5.43     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.98     | 7.16     | 4.79     | 4.58     | 3.69     |
| MnO                            | 0.111    | 0.208    | 0.086    | 0.147    | 0.139    |
| MgO                            | 2.13     | 1.83     | 1.35     | 0.94     | 1.25     |
| CaO                            | 26.39    | 33.46    | 25.21    | 37.87    | 43.89    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.18     | 0.19     | 0.14     | 0.8      | 0.11     |
| K <sub>2</sub> O               | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.15     | 0.14     | 0.18     | 0.09     | 0.06     |
| PF                             | 2.31     | 6.6      | 2        | 11.15    | 24.81    |
| Somme                          | 99.9     | 100.3    | 100.54   | 100.76   | 98.1     |
| Sn                             | 15       | 17.6     | 13       | 16.2     | 12       |
| Zn                             | 42.4     | 41.3     | 27.3     | 30.4     | 24.5     |
| Ga                             | 24.9     | 14.6     | 27.7     | 14.8     | 7.1      |
| Rb                             | 3.3      | 5.6      | 3.8      | 4.7      | 4.2      |
| Sr                             | 562      | 40.6     | 532.5    | 170.3    | 392.8    |
| Zr                             | 107.8    | 66.5     | 121      | 75.3     | 43.9     |
| W                              | 3.3      | 10       | 5.7      | 7.5      | 8.1      |
| Pb                             | 5.3      | 4        | 9.3      | 3.8      | 0        |
| U                              | 0        | 4.6      | 0        | 0        | 0        |
| MnO                            | 0.086    | 0.2      | 0.059    | 0.121    | 0.122    |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.029    | 0.035    | 0.022    | 0.023    | 0.027    |
| Li                             | 1.2      | 0        | 0        | 0.088    | 0        |
| Sc                             | 16.5     | 10.6     | 16.8     | 12.2     | 6.23     |
| V                              | 140      | 125      | 175      | 145      | 79       |
| Cr                             | 107      | 51.8     | 124      | 70.5     | 27.2     |
| Ni                             | 50.8     | 30.7     | 32.2     | 24       | 17.9     |
| Cu                             | 0        | 0        | 0.103    | 0        | 0.207    |
| Ba                             | 7.75     | 9.8      | 7.61     | 11.2     | 18.5     |
| Be                             | 3.61     | 3        | 3.62     | 4.84     | 1.85     |
| Th                             | 9.9      | 4.02     | 11.4     | 5.52     | 0        |
| Nb                             | 22.7     | 8.51     | 21.5     | 7.48     | 4.66     |
| La                             | 43.6     | 24.5     | 49.9     | 43.6     | 29       |
| Ce                             | 84.5     | 52.1     | 96.4     | 86.6     | 54.5     |
| Nd                             | 39.1     | 30.2     | 44.3     | 42.4     | 27.8     |
| Eu                             | 0.898    | 1.03     | 1.49     | 1.69     | 1.23     |
| Dy                             | 3.77     | 4.63     | 5.86     | 5.43     | 3.83     |
| Y                              | 22.2     | 27.9     | 38.4     | 32.9     | 22.1     |
| Yb                             | 1.57     | 1.61     | 2.31     | 1.87     | 1.29     |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | S07<br>Soucarat<br>pélite | S08<br>Soucarat<br>pélite | S09<br>Soucarat<br>calcaire | S14<br>Soucarat<br>granite | S18<br>Soucarat<br>pélite |
|---------------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 41.56                     | 55                        | 9.51                        | 63.26                      | 52.71                     |
| TiO <sub>2</sub>                | 1.037                     | 0.943                     | 0.179                       | 0.603                      | 1.008                     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 23.49                     | 23.09                     | 3.84                        | 16.02                      | 24.21                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 12.61                     | 4.88                      | 1.62                        | 4.8                        | 3.97                      |
| MnO                             | 0.068                     | 0.062                     | 0.099                       | 0.084                      | 0.059                     |
| MgO                             | 3.31                      | 1.7                       | 0.8                         | 1.99                       | 0.6                       |
| CaO                             | 8.36                      | 5.71                      | 46.96                       | 4.49                       | 1.3                       |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.8                       | 1.21                      | 0.04                        | 2.77                       | 0.44                      |
| K <sub>2</sub> O                | 4.38                      | 4.21                      | 0.11                        | 3.15                       | 12.61                     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.17                      | 0.16                      | 0.06                        | 0.14                       | 0.19                      |
| PF                              | 4.28                      | 3.51                      | 35.47                       | 0.85                       | 1.97                      |
| Somme                           | 100.06                    | 100.48                    | 98.69                       | 98.15                      | 99.08                     |
| Sn                              | 8.1                       | 8                         | 4.9                         | 3.7                        | 3.3                       |
| Zn                              | 97.6                      | 25.3                      | 9.7                         | 55.3                       | 88.5                      |
| Ga                              | 29                        | 28.7                      | 5.3                         | 20                         | 29.1                      |
| Rb                              | 312.5                     | 198.4                     | 11.5                        | 135.4                      | 371.4                     |
| Sr                              | 257.9                     | 289.1                     | 381.6                       | 169.6                      | 340.8                     |
| Zr                              | 136.1                     | 117.3                     | 42.9                        | 142.3                      | 119.8                     |
| W                               | 3.6                       | 7.4                       | 5.1                         | 6.3                        | 6.8                       |
| Pb                              | 6.9                       | 12.9                      | 6                           | 21.3                       | 48.2                      |
| U                               | 4.7                       | 0                         | 0                           | 0                          | 0                         |
| MnO                             | 0.036                     | 0.04                      | 0.084                       | 0.074                      | 0.046                     |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.703                     | 1.07                      | 0.168                       | 3.02                       | 0.481                     |
| Li                              | 152                       | 117                       | 0                           | 44.3                       | 107                       |
| Sc                              | 20.9                      | 19.5                      | 4.41                        | 12.6                       | 16.8                      |
| V                               | 211                       | 206                       | 67.1                        | 77.3                       | 208                       |
| Cr                              | 125                       | 128                       | 22.4                        | 29.4                       | 116                       |
| Ni                              | 89.1                      | 48.3                      | 8.57                        | 12.6                       | 36.1                      |
| Cu                              | 50.1                      | 43.8                      | 6.59                        | 0                          | 51.8                      |
| Ba                              | 366                       | 537                       | 39.7                        | 518                        | 777                       |
| Be                              | 3.09                      | 4.44                      | 0.81                        | 2.44                       | 0.841                     |
| Th                              | 10.8                      | 12.5                      | 0                           | 8.03                       | 18.9                      |
| Nb                              | 21.4                      | 20.5                      | 4.85                        | 11.7                       | 21.4                      |
| La                              | 36.7                      | 42.9                      | 23.4                        | 18.1                       | 47.8                      |
| Ce                              | 72.1                      | 83.8                      | 45.5                        | 39.8                       | 95.1                      |
| Nd                              | 31.6                      | 34.7                      | 23.5                        | 19.9                       | 43.1                      |
| Eu                              | 0.992                     | 0.843                     | 1.14                        | 1.01                       | 0.907                     |
| Dy                              | 3.17                      | 3.27                      | 3.05                        | 4.36                       | 5.22                      |
| Y                               | 18.3                      | 18.2                      | 17.8                        | 26.3                       | 29.3                      |
| Yb                              | 1.29                      | 1.54                      | 0.993                       | 2.58                       | 2.59                      |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | S20P<br>Soucarat<br>calcaire | S20Q<br>Soucarat<br>SRG | S20R<br>Soucarat<br>SRC | S20S<br>Soucarat<br>pélite | S20T<br>Soucarat<br>SRC |
|---------------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 18.9                         | 39.1                    | 46.78                   | 45.13                      | 45.44                   |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.27                         | 0.776                   | 0.933                   | 1.203                      | 0.987                   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 6.09                         | 15.44                   | 22.42                   | 30.42                      | 25.29                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.09                         | 6.2                     | 3.19                    | 4.69                       | 2.68                    |
| MnO                             | 0.139                        | 0.221                   | 0.059                   | 0.077                      | 0.039                   |
| MgO                             | 1.34                         | 1.69                    | 1.37                    | 0.8                        | 0.45                    |
| CaO                             | 43.26                        | 33.36                   | 18.59                   | 3.87                       | 18.44                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                            | 0                       | 1.2                     | 0.16                       | 0.49                    |
| K <sub>2</sub> O                | 0                            | 0.02                    | 2.02                    | 9.22                       | 2.85                    |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.07                         | 0.12                    | 0.2                     | 0.21                       | 0.13                    |
| PF                              | 24.48                        | 2.95                    | 1.65                    | 2.75                       | 1.95                    |
| Somme                           | 97.4                         | 99.7                    | 98.41                   | 98.52                      | 98.75                   |
| Sn                              | 5                            | 18.4                    | 7.6                     | 0                          | 8.8                     |
| Zn                              | 59.1                         | 93.2                    | 47.7                    | 58.7                       | 25.2                    |
| Ga                              | 11.6                         | 23                      | 30                      | 38.5                       | 34.2                    |
| Rb                              | 3.8                          | 5.3                     | 66.5                    | 328.6                      | 101.3                   |
| Sr                              | 318.4                        | 41.8                    | 658.9                   | 518.6                      | 1018.9                  |
| Zr                              | 72.7                         | 149.8                   | 148.7                   | 156.5                      | 164.2                   |
| W                               | 7.1                          | 9.7                     | 7.8                     | 11.8                       | 8.6                     |
| Pb                              | 10.5                         | 11.5                    | 21                      | 53.9                       | 30.9                    |
| U                               | 0                            | 0                       | 0                       | 0                          | 0                       |
| MnO                             | 0.122                        | 0.201                   | 0.044                   | 0.06                       | 0.026                   |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.023                        | 0.044                   | 1.61                    | 0.441                      | 0.868                   |
| Li                              | 0.62                         | 4.34                    | 6.11                    | 206                        | 6.38                    |
| Sc                              | 5.46                         | 13.2                    | 17.7                    | 19.4                       | 16.1                    |
| V                               | 69                           | 160                     | 115                     | 213                        | 128                     |
| Cr                              | 24.7                         | 41.1                    | 115                     | 120                        | 117                     |
| Ni                              | 25.6                         | 42.9                    | 34.6                    | 42.6                       | 23.5                    |
| Cu                              | 0.592                        | 3.85                    | 6.81                    | 37.3                       | 12.9                    |
| Ba                              | 15.4                         | 16.1                    | 338                     | 701                        | 548                     |
| Be                              | 1.2                          | 5.21                    | 2.52                    | 0.712                      | 1.94                    |
| Th                              | 2.31                         | 5.99                    | 18.4                    | 21.7                       | 15                      |
| Nb                              | 6.89                         | 12.8                    | 21.2                    | 25.6                       | 23                      |
| La                              | 19.4                         | 39.1                    | 48.8                    | 46.8                       | 57.8                    |
| Ce                              | 39.4                         | 76                      | 97.3                    | 88.5                       | 106                     |
| Nd                              | 24                           | 46                      | 39.8                    | 42.1                       | 43.9                    |
| Eu                              | 1.25                         | 2.04                    | 1.32                    | 1.24                       | 1.57                    |
| Dy                              | 4.3                          | 5.94                    | 3.85                    | 5.28                       | 3.16                    |
| Y                               | 24.5                         | 29.4                    | 23.9                    | 33.8                       | 18                      |
| Yb                              | 1.64                         | 2.21                    | 1.66                    | 2.66                       | 1.33                    |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | S20U<br>Soucarat<br>SRG | S20V<br>Soucarat<br>calcaire | S21P<br>Soucarat<br>SRG | S21Q<br>Soucarat<br>SRC | S21R<br>Soucarat<br>pélite |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 33.83                   | 16.45                        | 27.63                   | 45.87                   | 44.42                      |
| TiO <sub>2</sub>                | 0.549                   | 0.184                        | 0.428                   | 0.913                   | 1.159                      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 12.23                   | 4.64                         | 9.1                     | 22.22                   | 28.82                      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5.17                    | 3.19                         | 4.21                    | 3.61                    | 4.5                        |
| MnO                             | 0.191                   | 0.122                        | 0.165                   | 0.071                   | 0.062                      |
| MgO                             | 1.52                    | 1.13                         | 1.61                    | 1.28                    | 0.75                       |
| CaO                             | 34.25                   | 45.27                        | 39.07                   | 20.24                   | 5.17                       |
| Na <sub>2</sub> O               | 0                       | 0                            | 0                       | 0.36                    | 0.13                       |
| K <sub>2</sub> O                | 0.02                    | 0                            | 0.01                    | 2.79                    | 8.86                       |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.09                    | 0.07                         | 0.1                     | 0.19                    | 0.23                       |
| PF                              | 8.72                    | 27.68                        | 16.98                   | 1.93                    | 2.66                       |
| Somme                           | 96.31                   | 98.69                        | 99.08                   | 99.47                   | 96.76                      |
| Sn                              | 11.7                    | 7.6                          | 9.1                     | 7.4                     | 3.6                        |
| Zn                              | 93.5                    | 53                           | 79.9                    | 46.3                    | 56.8                       |
| Ga                              | 18.3                    | 9.4                          | 14.9                    | 31.3                    | 38.8                       |
| Rb                              | 5.6                     | 3.7                          | 5.3                     | 93.5                    | 312.2                      |
| Sr                              | 103.9                   | 370.2                        | 227.1                   | 649.3                   | 558.6                      |
| Zr                              | 108.2                   | 43.2                         | 94                      | 168                     | 157                        |
| W                               | 6.9                     | 9.1                          | 3.8                     | 4.1                     | 6.6                        |
| Pb                              | 12.8                    | 9                            | 10.3                    | 20.4                    | 48.6                       |
| U                               | 0                       | 0                            | 0                       | 0                       | 0                          |
| MnO                             | 0.169                   | 0.099                        | 0.14                    | 0.058                   | 0.049                      |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.045                   | 0.02                         | 0.048                   | 0.647                   | 0.402                      |
| Li                              | 3.72                    | 0                            | 0.531                   | 6.64                    | 197                        |
| Sc                              | 10.4                    | 2.77                         | 8.83                    | 17.3                    | 19.5                       |
| V                               | 140                     | 68.7                         | 101                     | 140                     | 205                        |
| Cr                              | 32.9                    | 13.6                         | 32.8                    | 108                     | 118                        |
| Ni                              | 40.5                    | 18.7                         | 36.3                    | 33.8                    | 37.4                       |
| Cu                              | 3.5                     | 2.24                         | 3.3                     | 14.9                    | 34.6                       |
| Ba                              | 22.5                    | 25.6                         | 24.1                    | 414                     | 631                        |
| Be                              | 6.65                    | 1.07                         | 2.97                    | 3.36                    | 0.916                      |
| Th                              | 4.56                    | 0                            | 0.456                   | 16.4                    | 19.6                       |
| Nb                              | 8.06                    | 3.79                         | 8.54                    | 18.7                    | 28.9                       |
| La                              | 46.4                    | 20.1                         | 29                      | 45.6                    | 55.2                       |
| Ce                              | 86.6                    | 34.6                         | 55.7                    | 90.2                    | 103                        |
| Nd                              | 44.6                    | 19.4                         | 31.6                    | 41.2                    | 46.8                       |
| Eu                              | 1.88                    | 1.05                         | 1.35                    | 1.42                    | 1.37                       |
| Dy                              | 4.44                    | 3.55                         | 4.61                    | 3.38                    | 5.57                       |
| Y                               | 21.6                    | 20.6                         | 24.1                    | 17.7                    | 37.2                       |
| Yb                              | 1.53                    | 1.15                         | 1.75                    | 1.46                    | 2.73                       |

| LabNo<br>Localité<br>Lithologie | S21S<br>Soucarat<br>SRC | S21T<br>Soucarat<br>SRG | S21U<br>Soucarat<br>calcaire | S22<br>Soucarat<br>granite | W4<br>Counozoule<br>calcaire |
|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                | 45.07                   | 39.26                   | 18.61                        | 64.24                      | 4.23                         |
| TiO <sub>2</sub>                | 1.045                   | 0.635                   | 0.245                        | 0.556                      | 0.156                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 26.05                   | 16.89                   | 5.27                         | 16.27                      | 1.57                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 3.03                    | 5.33                    | 3.63                         | 4.56                       | 1.1                          |
| MnO                             | 0.047                   | 0.171                   | 0.139                        | 0.083                      | 0.111                        |
| MgO                             | 0.27                    | 1.34                    | 1.51                         | 1.81                       | 18.63                        |
| CaO                             | 17.72                   | 31.56                   | 44.55                        | 4.16                       | 32.45                        |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.18                    | 0                       | 0                            | 2.68                       | 0.13                         |
| K <sub>2</sub> O                | 4.08                    | 0.03                    | 0                            | 3.19                       | 0                            |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.15                    | 0.13                    | 0.08                         | 0.15                       | 0.03                         |
| PF                              | 2.29                    | 3.84                    | 25.23                        | 1.06                       | 41.32                        |
| Somme                           | 99.94                   | 98.91                   | 99.07                        | 98.76                      | 99.7                         |
| Sn                              | 7.5                     | 21.9                    | 5.6                          | 4.9                        | 0                            |
| Zn                              | 27.2                    | 71.5                    | 70.9                         | 58                         | 12.3                         |
| Ga                              | 32.6                    | 22.6                    | 9.7                          | 21.3                       | 3.5                          |
| Rb                              | 137.4                   | 4.9                     | 2.6                          | 132.3                      | 3                            |
| Sr                              | 903.3                   | 113.2                   | 356.8                        | 160.3                      | 144.5                        |
| Zr                              | 156.9                   | 110.7                   | 65.1                         | 139.4                      | 33.9                         |
| W                               | 9                       | 9.3                     | 4.5                          | 5.5                        | 5.7                          |
| Pb                              | 34.9                    | 12.5                    | 11.7                         | 19.6                       | 6.1                          |
| U                               | 0                       | 0                       | 0                            | 3.1                        | 0                            |
| MnO                             | 0.032                   | 0.153                   | 0.103                        | 0.072                      | 0.048                        |
| Na <sub>2</sub> O               | 0.259                   | 0.059                   | 0.011                        | 2.92                       | 0.023                        |
| Li                              | 22.2                    | 29.1                    | 0                            | 41.8                       | 0                            |
| Sc                              | 17                      | 13                      | 2.64                         | 12.1                       | 4.09                         |
| V                               | 158                     | 144                     | 63.3                         | 68.7                       | 48                           |
| Cr                              | 126                     | 48.3                    | 24.7                         | 25.4                       | 0                            |
| Ni                              | 18.8                    | 35.3                    | 22.6                         | 8.26                       | 6.91                         |
| Cu                              | 23.1                    | 9.49                    | 2.68                         | 0                          | 8.29                         |
| Ba                              | 736                     | 45.1                    | 23.4                         | 674                        | 14.7                         |
| Be                              | 1.45                    | 2.91                    | 1.2                          | 2.15                       | 0.069                        |
| Th                              | 15.5                    | 7.3                     | 0                            | 12.8                       | 0                            |
| Nb                              | 21.8                    | 13.3                    | 4.51                         | 10.2                       | 1.48                         |
| La                              | 56.6                    | 24                      | 25.7                         | 7.32                       | 22.6                         |
| Ce                              | 102                     | 48.8                    | 45.8                         | 42                         | 34.8                         |
| Nd                              | 42.4                    | 27.6                    | 26.7                         | 67                         | 26.3                         |
| Eu                              | 1.45                    | 1.25                    | 1.48                         | 8.87                       | 1.21                         |
| Dy                              | 2.9                     | 4.32                    | 4.45                         | 7.56                       | 4.01                         |
| Y                               | 18.7                    | 25.1                    | 25.7                         | 47                         | 22.3                         |
| Yb                              | 1.49                    | 2.07                    | 1.6                          | 3.53                       | 1.3                          |



## Annexe D

# Tableau des analyses chimiques des minéraux par microsonde

Toutes les analyses ont été fait par Naoto TAKENO avec l'aide de Mlle. Marie-Claude FORETTE.

- microsonde: CAMEBAX ( Ecole des Mines de Paris, Fontainebleau )
- tension: 20KV
- courant:  $0,2 \times 10^{-7}$  A
- correction: ZAF

L'eau structurale et le fer ferrique dans quelques minéraux sont estimés par la formule stœchiométrique idéale et le bilan des charges électriques.

Systematique de notation de domaine d'analyse à microsonde.

*Exemple*

S21A.5 : 5<sup>e</sup> domaine circlé sur la lame A d'échantillon S21. Dans ce cas, plusieurs lames ont été faites à partir d'un échantillon.

B25.2 : 2<sup>e</sup> domaine circlé sur la lame d'échantillon B25. Dans ce cas, une seule lame a été faite à partir d'un échantillon.

S'il y a hétérogénéité texturale dans la lame, les positions des domaines circlés sont indiquées sur le dessin de la lame.

224 ANNEXE D. TABLEAU DES ANALYSES CHIMIQUES DES MINÉRAUX PAR MICROSONDE

| point<br>lame                  | épidote<br>Ca <sub>2</sub> (Fe, Al)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH) |          |          |           |           |           |           |           |           |           |
|--------------------------------|---|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                                | 1<br>B05  | 7<br>B05 | 8<br>B05 | 23<br>B05 | 35<br>B05 | 45<br>B05 | 47<br>B05 | 53<br>B05 | 60<br>B14 | 63<br>B14 |
| SiO <sub>2</sub>               | 38.03   | 37.58    | 37.67    | 38.46     | 38.18     | 37.92     | 37.96     | 37.52     | 37.44     | 37.33     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.06  | 0.09     | 0.13     | 0.01      | 0.16      | 0.08      | 0.06      | 0.12      | 0.07      | 0.07      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24.59   | 25.43    | 24.20    | 26.60     | 27.39     | 25.36     | 26.02     | 26.22     | 22.61     | 25.13     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.55   | 11.26    | 12.30    | 9.84      | 8.80      | 10.54     | 10.42     | 9.45      | 14.84     | 12.20     |
| MnO                            | 0.03  | 0.06     | 0.05     | 0.03      | 0.06      | 0.12      | 0.14      | 0.03      | 0.13      | 0.07      |
| MgO                            | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| CaO                            | 23.95   | 23.85    | 23.83    | 24.16     | 24.38     | 23.89     | 24.13     | 23.72     | 23.65     | 23.98     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.00     | 0.01     | 0.01      | 0.01      | 0.00      | 0.02      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| H <sub>2</sub> O               | 1.90  | 1.90     | 1.89     | 1.93      | 1.93      | 1.90      | 1.92      | 1.89      | 1.88      | 1.90      |
| somme                          | 100.11  | 100.17   | 100.09   | 101.04    | 100.91    | 99.81     | 100.67    | 98.95     | 100.62    | 100.69    |
| Si                             | 3.00  | 2.96     | 2.98     | 2.99      | 2.96      | 2.99      | 2.97      | 2.97      | 2.98      | 2.94      |
| Ti                             | 0.00  | 0.01     | 0.01     | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.00      | 0.01      | 0.00      | 0.00      |
| AlIV                           | 0.00  | 0.04     | 0.02     | 0.01      | 0.04      | 0.01      | 0.03      | 0.03      | 0.02      | 0.06      |
| AlVI                           | 2.29  | 2.33     | 2.24     | 2.42      | 2.47      | 2.35      | 2.37      | 2.42      | 2.10      | 2.27      |
| Fe+3                           | 0.69  | 0.67     | 0.73     | 0.57      | 0.51      | 0.63      | 0.61      | 0.56      | 0.89      | 0.72      |
| Mn                             | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.01      | 0.01      | 0.00      | 0.01      | 0.00      |
| Mg                             | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| Ca                             | 2.03  | 2.01     | 2.02     | 2.01      | 2.03      | 2.02      | 2.02      | 2.01      | 2.02      | 2.02      |
| Na                             | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| K                              | 0.00  | 0.00     | 0.00     | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| OH                             | 1.00  | 1.00     | 1.00     | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      | 1.00      |
| somme                          | 8.01  | 8.02     | 8.01     | 8.01      | 8.02      | 8.01      | 8.02      | 8.01      | 8.01      | 8.03      |

| point<br>lame                  | épidote<br>Ca <sub>2</sub> (Fe, Al)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH) |           |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------------------------------|---|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                | 65<br>B14   | 66<br>B14 | 115<br>B16 | 116<br>B16 | 117<br>B16 | 119<br>B16 | 123<br>B16 | 225<br>B26 | 227<br>B26 | 229<br>B26 |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.36   | 37.42     | 37.81      | 37.99      | 38.04      | 37.86      | 38.13      | 37.81      | 37.71      | 37.42      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.04  | 0.04      | 0.06       | 0.04       | 0.10       | 0.07       | 0.18       | 0.09       | 0.12       | 0.11       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22.90   | 23.09     | 24.50      | 25.17      | 25.26      | 25.56      | 26.56      | 25.03      | 24.80      | 24.14      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.45   | 14.24     | 12.37      | 11.45      | 11.39      | 10.86      | 9.49       | 11.44      | 11.72      | 12.48      |
| MnO                            | 0.11  | 0.09      | 0.12       | 0.15       | 0.19       | 0.19       | 0.20       | 0.13       | 0.15       | 0.12       |
| MgO                            | 0.00  | 0.01      | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| CaO                            | 23.68   | 23.70     | 24.02      | 24.02      | 23.94      | 24.06      | 24.23      | 23.73      | 23.61      | 23.32      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.00      | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.02       | 0.00       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.88  | 1.89      | 1.91       | 1.91       | 1.91       | 1.91       | 1.92       | 1.90       | 1.90       | 1.88       |
| somme                          | 100.42  | 100.47    | 100.80     | 100.73     | 100.85     | 100.54     | 100.72     | 100.14     | 100.03     | 99.48      |
| Si                             | 2.97  | 2.97      | 2.98       | 2.98       | 2.98       | 2.97       | 2.97       | 2.98       | 2.98       | 2.98       |
| Ti                             | 0.00  | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| AlIV                           | 0.03  | 0.03      | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.03       | 0.03       | 0.02       | 0.02       | 0.02       |
| AlVI                           | 2.12  | 2.14      | 2.25       | 2.31       | 2.31       | 2.34       | 2.41       | 2.31       | 2.29       | 2.25       |
| Fe+3                           | 0.87  | 0.85      | 0.73       | 0.68       | 0.67       | 0.64       | 0.56       | 0.68       | 0.70       | 0.75       |
| Mn                             | 0.01  | 0.01      | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| Mg                             | 0.00  | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                             | 2.02  | 2.02      | 2.03       | 2.02       | 2.01       | 2.02       | 2.02       | 2.01       | 2.00       | 1.99       |
| Na                             | 0.00  | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| K                              | 0.00  | 0.00      | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| OH                             | 1.00  | 1.00      | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       |
| somme                          | 8.02  | 8.02      | 8.02       | 8.02       | 8.01       | 8.02       | 8.02       | 8.01       | 8.01       | 8.00       |

| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |            |            |            |            |            |            |            |             |            |
|--------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|------------|
|                                | 231<br>B26  | 232<br>B26 | 233<br>B26 | 234<br>B26 | 235<br>B26 | 237<br>B26 | 239<br>B26 | 241<br>B26 | 248<br>B19B | 251<br>B30 |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.76   | 37.76      | 37.66      | 37.62      | 37.63      | 37.53      | 38.01      | 37.74      | 38.46       | 37.27      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.22  | 0.12       | 0.08       | 0.05       | 0.17       | 0.12       | 0.29       | 0.10       | 0.06        | 0.07       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24.63   | 24.45      | 24.24      | 24.39      | 24.49      | 24.20      | 24.83      | 24.65      | 28.82       | 23.51      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.04   | 12.07      | 12.56      | 12.39      | 12.09      | 12.61      | 11.46      | 11.89      | 6.39        | 13.56      |
| MnO                            | 0.12  | 0.10       | 0.09       | 0.09       | 0.11       | 0.10       | 0.20       | 0.11       | 0.06        | 0.34       |
| MgO                            | 0.00  | 0.02       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.06        | 0.01       |
| CaO                            | 23.56   | 23.64      | 23.67      | 23.72      | 23.61      | 23.64      | 23.66      | 23.70      | 24.28       | 22.86      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01        | 0.00       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.90  | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.90       | 1.90       | 1.93        | 1.87       |
| somme                          | 100.22  | 100.06     | 100.19     | 100.18     | 100.01     | 100.10     | 100.36     | 100.10     | 100.08      | 99.49      |
| Si                             | 2.98  | 2.99       | 2.98       | 2.98       | 2.98       | 2.97       | 2.99       | 2.98       | 2.98        | 2.98       |
| Ti                             | 0.01  | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.00        | 0.00       |
| AlIV                           | 0.02  | 0.01       | 0.02       | 0.02       | 0.02       | 0.03       | 0.01       | 0.02       | 0.02        | 0.02       |
| AlVI                           | 2.27  | 2.27       | 2.24       | 2.25       | 2.26       | 2.24       | 2.29       | 2.28       | 2.61        | 2.20       |
| Fe+3                           | 0.72  | 0.72       | 0.75       | 0.74       | 0.72       | 0.75       | 0.68       | 0.71       | 0.37        | 0.82       |
| Mn                             | 0.01  | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.00        | 0.02       |
| Mg                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01        | 0.00       |
| Ca                             | 1.99  | 2.00       | 2.01       | 2.01       | 2.00       | 2.01       | 2.00       | 2.01       | 2.02        | 1.96       |
| Na                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00       |
| K                              | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00       |
| OH                             | 1.00  | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00        | 1.00       |
| somme                          | 8.00  | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.02        | 8.00       |

| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                | 253<br>B30  | 254<br>B30 | 258<br>B30 | 272<br>B30 | 277<br>B30 | 287<br>B46 | 290<br>B46 | 292<br>B46 | 294<br>B46 | 295<br>B46 |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.26   | 37.63      | 37.67      | 37.02      | 37.32      | 37.17      | 37.31      | 37.50      | 37.67      | 37.40      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.06  | 0.08       | 0.08       | 0.09       | 0.07       | 0.13       | 0.13       | 0.08       | 0.25       | 0.04       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23.59   | 25.40      | 23.79      | 24.91      | 25.55      | 24.47      | 26.16      | 25.72      | 25.44      | 25.25      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.24   | 11.10      | 13.05      | 11.56      | 11.06      | 12.08      | 9.90       | 10.65      | 9.76       | 11.05      |
| MnO                            | 0.15  | 0.22       | 1.37       | 0.11       | 0.26       | 0.13       | 0.18       | 0.21       | 0.11       | 0.13       |
| MgO                            | 0.01  | 0.02       | 0.04       | 0.02       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.04       | 0.00       |
| CaO                            | 23.08   | 23.01      | 21.73      | 23.35      | 23.05      | 23.35      | 23.39      | 23.29      | 23.98      | 23.42      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.87  | 1.89       | 1.88       | 1.88       | 1.89       | 1.88       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.88       |
| somme                          | 99.26   | 99.36      | 99.61      | 98.93      | 99.20      | 99.23      | 98.97      | 99.35      | 99.14      | 99.17      |
| Si                             | 2.98  | 2.98       | 3.00       | 2.96       | 2.97       | 2.97       | 2.96       | 2.97       | 2.99       | 2.97       |
| Ti                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.00       |
| AlIV                           | 0.02  | 0.02       | 0.00       | 0.04       | 0.03       | 0.03       | 0.04       | 0.03       | 0.01       | 0.03       |
| AlVI                           | 2.21  | 2.36       | 2.24       | 2.31       | 2.36       | 2.27       | 2.41       | 2.37       | 2.37       | 2.34       |
| Fe+3                           | 0.80  | 0.66       | 0.78       | 0.70       | 0.66       | 0.73       | 0.59       | 0.63       | 0.58       | 0.66       |
| Mn                             | 0.01  | 0.01       | 0.09       | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       |
| Mg                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                             | 1.98  | 1.95       | 1.86       | 2.00       | 1.96       | 2.00       | 1.99       | 1.98       | 2.04       | 2.00       |
| Na                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| K                              | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| OH                             | 1.00  | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       |
| somme                          | 8.00  | 8.00       | 7.98       | 8.02       | 8.00       | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.02       | 8.01       |

226 ANNEXE D. TABLEAU DES ANALYSES CHIMIQUES DES MINÉRAUX PAR MICROSONDE

| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |            |            |            |            |            |             |             |             |            |
|--------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|                                | 299<br>B46  | 300<br>B46 | 302<br>B46 | 303<br>B46 | 305<br>B46 | 307<br>B46 | 318<br>B59A | 322<br>B59A | 325<br>B59A | 334<br>B61 |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.18   | 37.29      | 37.93      | 37.42      | 37.53      | 37.57      | 37.58       | 37.27       | 37.60       | 37.44      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.12  | 0.05       | 0.05       | 0.06       | 0.07       | 0.20       | 0.12        | 0.10        | 0.17        | 0.07       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24.19   | 25.07      | 25.27      | 25.80      | 25.47      | 26.70      | 25.59       | 24.41       | 25.79       | 25.57      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.39   | 11.32      | 10.68      | 10.77      | 11.24      | 9.15       | 10.58       | 12.14       | 10.49       | 10.99      |
| MnO                            | 0.13  | 0.14       | 0.42       | 0.40       | 0.34       | 0.07       | 0.11        | 0.13        | 0.14        | 0.24       |
| MgO                            | 0.00  | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.01       | 0.02       | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00       |
| CaO                            | 23.20   | 23.33      | 23.51      | 23.00      | 23.00      | 23.67      | 23.45       | 23.21       | 23.29       | 23.20      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.06       | 0.00       | 0.00       | 0.01        | 0.01        | 0.00        | 0.01       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.01        | 0.00        | 0.00       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.87  | 1.88       | 1.90       | 1.89       | 1.89       | 1.90       | 1.89        | 1.88        | 1.89        | 1.89       |
| somme                          | 99.09   | 99.10      | 99.78      | 99.41      | 99.55      | 99.28      | 99.33       | 99.15       | 99.38       | 99.41      |
| Si                             | 2.97  | 2.97       | 3.00       | 2.97       | 2.97       | 2.96       | 2.98        | 2.98        | 2.98        | 2.97       |
| Ti                             | 0.01  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.00       |
| AlIV                           | 0.03  | 0.03       | 0.00       | 0.03       | 0.03       | 0.04       | 0.02        | 0.02        | 0.02        | 0.03       |
| AlVI                           | 2.25  | 2.33       | 2.35       | 2.37       | 2.35       | 2.45       | 2.37        | 2.27        | 2.38        | 2.36       |
| Fe+3                           | 0.75  | 0.68       | 0.63       | 0.64       | 0.67       | 0.54       | 0.63        | 0.73        | 0.62        | 0.66       |
| Mn                             | 0.01  | 0.01       | 0.03       | 0.03       | 0.02       | 0.00       | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.02       |
| Mg                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00       |
| Ca                             | 1.99  | 1.99       | 1.99       | 1.95       | 1.95       | 2.00       | 1.99        | 1.99        | 1.97        | 1.97       |
| Na                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00       |
| K                              | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00       |
| OH                             | 1.00  | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00       |
| somme                          | 8.01  | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.01        | 8.01        | 8.00        | 8.01       |

| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------------------------------|---|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                | 337<br>B61  | 338<br>B61 | 340<br>B61 | 342<br>B61 | 343<br>B61 | 344<br>B61 | 345<br>B61 | 347<br>B61 | 349<br>B61 | 351<br>B61 |
| SiO <sub>2</sub>               | 37.57   | 37.17      | 37.51      | 37.34      | 37.45      | 37.46      | 37.47      | 37.61      | 37.37      | 37.56      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.06  | 0.06       | 0.06       | 0.05       | 0.05       | 0.05       | 0.05       | 0.16       | 0.08       | 0.16       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 25.70   | 24.38      | 25.24      | 25.04      | 24.98      | 24.99      | 24.59      | 22.26      | 25.54      | 24.75      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.80   | 12.18      | 11.36      | 11.60      | 11.59      | 11.66      | 12.25      | 11.81      | 10.60      | 11.75      |
| MnO                            | 0.37  | 0.10       | 0.31       | 0.12       | 0.11       | 0.11       | 0.21       | 0.32       | 0.23       | 0.14       |
| MgO                            | 0.01  | 0.00       | 0.00       | 0.02       | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.02       |
| CaO                            | 23.01   | 23.37      | 23.04      | 23.39      | 23.40      | 23.47      | 23.21      | 25.83      | 23.26      | 23.32      |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.01  | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       | 0.01       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.89  | 1.88       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.89       | 1.87       | 1.88       | 1.89       |
| somme                          | 99.43   | 99.14      | 99.42      | 99.45      | 99.49      | 99.65      | 99.66      | 99.88      | 98.99      | 99.59      |
| Si                             | 2.98  | 2.97       | 2.98       | 2.97       | 2.97       | 2.97       | 2.98       | 3.01       | 2.97       | 2.98       |
| Ti                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.01       | 0.00       | 0.01       |
| AlIV                           | 0.02  | 0.03       | 0.02       | 0.03       | 0.03       | 0.03       | 0.02       | 0.00       | 0.03       | 0.02       |
| AlVI                           | 2.37  | 2.27       | 2.34       | 2.31       | 2.31       | 2.31       | 2.28       | 2.10       | 2.37       | 2.30       |
| Fe+3                           | 0.64  | 0.73       | 0.68       | 0.69       | 0.69       | 0.70       | 0.73       | 0.71       | 0.63       | 0.70       |
| Mn                             | 0.02  | 0.01       | 0.02       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.01       | 0.02       | 0.02       | 0.01       |
| Mg                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| Ca                             | 1.95  | 2.00       | 1.96       | 1.99       | 1.99       | 1.99       | 1.98       | 2.22       | 1.98       | 1.98       |
| Na                             | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| K                              | 0.00  | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       | 0.00       |
| OH                             | 1.00  | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       | 1.00       |
| somme                          | 8.00  | 8.01       | 8.00       | 8.01       | 8.01       | 8.01       | 8.00       | 8.07       | 8.01       | 8.00       |

| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|--------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 374<br>S20B   | 379<br>S20B | 383<br>S20B | 386<br>S20B | 395<br>S20B | 422<br>S21A | 423<br>S21A | 424<br>S21A | 437<br>S21A | 438<br>S21A |
| SiO <sub>2</sub>               | 38.92   | 38.89       | 39.47       | 38.47       | 39.10       | 38.67       | 39.89       | 39.32       | 40.57       | 39.05       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.03  | 0.29        | 0.00        | 4.21        | 0.00        | 0.01        | 0.03        | 0.00        | 0.00        | 0.06        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31.42   | 29.24       | 30.85       | 25.95       | 31.41       | 29.29       | 31.29       | 31.59       | 34.00       | 31.17       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.28  | 5.97        | 2.92        | 5.23        | 3.49        | 5.31        | 4.27        | 2.00        | 0.62        | 4.92        |
| MnO                            | 0.48  | 0.99        | 0.04        | 0.00        | 0.30        | 0.00        | 0.10        | 0.55        | 0.04        | 0.05        |
| MgO                            | 0.02  | 0.01        | 0.00        | 0.05        | 0.03        | 0.06        | 0.05        | 0.01        | 0.02        | 0.03        |
| CaO                            | 23.55   | 23.32       | 24.09       | 23.85       | 23.78       | 23.74       | 23.10       | 23.96       | 23.14       | 23.62       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.04        | 0.01        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.16        | 0.01        |
| K <sub>2</sub> O               | 0.01  | 0.00        | 0.01        | 0.02        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.05        | 0.02        |
| H <sub>2</sub> O               | 1.95  | 1.95        | 1.95        | 1.93        | 1.96        | 1.93        | 1.98        | 1.95        | 2.00        | 1.97        |
| somme                          | 99.66   | 100.66      | 99.33       | 99.75       | 100.09      | 99.02       | 100.70      | 99.38       | 100.61      | 100.90      |
| Si                             | 2.99  | 2.99        | 3.03        | 2.99        | 2.99        | 3.01        | 3.02        | 3.02        | 3.04        | 2.97        |
| Ti                             | 0.00  | 0.02        | 0.00        | 0.25        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| AlIV                           | 0.01  | 0.01        | 0.00        | 0.01        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.03        |
| AlVI                           | 2.83  | 2.64        | 2.79        | 2.37        | 2.82        | 2.69        | 2.80        | 2.86        | 3.00        | 2.77        |
| Fe+3                           | 0.19  | 0.35        | 0.17        | 0.31        | 0.20        | 0.31        | 0.24        | 0.12        | 0.04        | 0.28        |
| Mn                             | 0.03  | 0.06        | 0.00        | 0.00        | 0.02        | 0.00        | 0.01        | 0.04        | 0.00        | 0.00        |
| Mg                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.00        | 0.01        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| Ca                             | 1.94  | 1.92        | 1.98        | 1.99        | 1.95        | 1.98        | 1.88        | 1.97        | 1.86        | 1.93        |
| Na                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.02        | 0.00        |
| K                              | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| OH                             | 1.00  | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        | 1.00        |
| somme                          | 7.99  | 7.99        | 7.98        | 7.92        | 8.00        | 7.99        | 7.95        | 8.00        | 7.96        | 7.99        |
| point<br>lame                  | épidote<br>$\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|                                | 439<br>S21A   | 482<br>S20A | 486<br>S20A |             |             |             |             |             |             |             |
| SiO <sub>2</sub>               | 39.05   | 38.48       | 39.81       |             |             |             |             |             |             |             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.03  | 0.42        | 0.01        |             |             |             |             |             |             |             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 29.69   | 29.60       | 31.66       |             |             |             |             |             |             |             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5.66  | 4.90        | 3.08        |             |             |             |             |             |             |             |
| MnO                            | 0.00  | 0.00        | 0.07        |             |             |             |             |             |             |             |
| MgO                            | 0.05  | 0.08        | 0.04        |             |             |             |             |             |             |             |
| CaO                            | 23.60   | 23.73       | 24.04       |             |             |             |             |             |             |             |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.00  | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| K <sub>2</sub> O               | 0.01  | 0.03        | 0.01        |             |             |             |             |             |             |             |
| H <sub>2</sub> O               | 1.95  | 1.93        | 1.98        |             |             |             |             |             |             |             |
| somme                          | 100.03  | 99.17       | 100.70      |             |             |             |             |             |             |             |
| Si                             | 3.01  | 2.99        | 3.02        |             |             |             |             |             |             |             |
| Ti                             | 0.00  | 0.02        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| AlIV                           | 0.00  | 0.01        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| AlVI                           | 2.69  | 2.70        | 2.83        |             |             |             |             |             |             |             |
| Fe+3                           | 0.33  | 0.29        | 0.18        |             |             |             |             |             |             |             |
| Mn                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| Mg                             | 0.01  | 0.01        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| Ca                             | 1.95  | 1.97        | 1.95        |             |             |             |             |             |             |             |
| Na                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| K                              | 0.00  | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| OH                             | 1.00  | 1.00        | 1.00        |             |             |             |             |             |             |             |
| somme                          | 7.98  | 7.99        | 7.98        |             |             |             |             |             |             |             |



|                                |  | grenat<br>(Ca, Fe, Mg, Mn) <sub>3</sub> (Fe, Al) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------------------------|--|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| point                          |  | 120   | 122    | 125    | 126    | 127    | 128    | 131    | 132    | 134    | 136    |
| lame                           |  | B16   | B16    | B08    | B08    | B08    | B08    | B08    | B08    | B08    | B08    |
| SiO <sub>2</sub>               |  | 38.68   | 38.26  | 38.75  | 38.75  | 39.20  | 39.51  | 39.37  | 39.32  | 38.96  | 39.58  |
| TiO <sub>2</sub>               |  | 0.03  | 0.06   | 0.14   | 0.16   | 0.36   | 0.27   | 0.31   | 0.37   | 0.77   | 0.31   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | 19.77   | 17.22  | 20.95  | 20.86  | 20.08  | 20.29  | 20.16  | 21.25  | 21.06  | 20.15  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | 5.69  | 9.41   | 3.86   | 3.99   | 4.01   | 3.29   | 3.57   | 2.65   | 2.66   | 3.27   |
| FeO                            |  | 3.86  | 2.64   | 0.35   | 0.00   | 0.60   | 1.21   | 1.84   | 0.00   | 0.00   | 2.03   |
| MnO                            |  | 0.97  | 1.53   | 1.80   | 1.62   | 0.27   | 0.28   | 0.48   | 0.34   | 0.20   | 0.28   |
| MgO                            |  | 0.08  | 0.02   | 0.00   | 0.00   | 0.27   | 0.23   | 0.16   | 0.01   | 0.04   | 0.08   |
| CaO                            |  | 32.23   | 32.42  | 34.57  | 34.75  | 35.72  | 35.40  | 34.89  | 36.70  | 36.83  | 35.24  |
| Na <sub>2</sub> O              |  | 0.00  | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.01   | 0.00   |
| K <sub>2</sub> O               |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.17   | 0.01   | 0.06   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| somme                          |  | 101.31  | 101.56 | 100.42 | 100.30 | 100.53 | 100.55 | 100.79 | 100.64 | 100.53 | 100.94 |
| Si                             |  | 5.89  | 5.89   | 5.89   | 5.89   | 5.94   | 5.98   | 5.96   | 5.92   | 5.88   | 5.98   |
| Ti                             |  | 0.00  | 0.01   | 0.02   | 0.02   | 0.04   | 0.03   | 0.04   | 0.04   | 0.09   | 0.04   |
| AlIV                           |  | 0.11  | 0.11   | 0.11   | 0.11   | 0.06   | 0.02   | 0.04   | 0.08   | 0.12   | 0.02   |
| AlVI                           |  | 3.45  | 3.01   | 3.64   | 3.63   | 3.53   | 3.60   | 3.56   | 3.69   | 3.63   | 3.57   |
| Fe+3                           |  | 0.65  | 1.09   | 0.44   | 0.46   | 0.46   | 0.37   | 0.41   | 0.30   | 0.30   | 0.37   |
| Fe+2                           |  | 0.49  | 0.34   | 0.04   | 0.00   | 0.08   | 0.15   | 0.23   | 0.00   | 0.00   | 0.26   |
| Mn                             |  | 0.13  | 0.20   | 0.23   | 0.21   | 0.03   | 0.04   | 0.06   | 0.04   | 0.03   | 0.04   |
| Mg                             |  | 0.02  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.06   | 0.05   | 0.04   | 0.00   | 0.01   | 0.02   |
| Ca                             |  | 5.26  | 5.35   | 5.63   | 5.66   | 5.80   | 5.74   | 5.66   | 5.92   | 5.96   | 5.71   |
| Na                             |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| K                              |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| somme                          |  | 16.00   | 16.00  | 16.00  | 16.01  | 16.00  | 16.00  | 16.00  | 16.00  | 16.01  | 16.00  |
|                                |  | grenat<br>(Ca, Fe, Mg, Mn) <sub>3</sub> (Fe, Al) <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
| point                          |  | 140   | 142    | 144    | 146    | 147    | 150    | 156    | 160    | 163    | 168    |
| lame                           |  | B13   | B13    | B13    | B13    | B13    | B13    | B25    | B25    | B25    | B25    |
| SiO <sub>2</sub>               |  | 36.60   | 36.32  | 36.24  | 36.43  | 36.24  | 37.06  | 37.09  | 37.77  | 37.35  | 36.96  |
| TiO <sub>2</sub>               |  | 0.40  | 0.46   | 0.15   | 0.24   | 0.26   | 0.10   | 0.62   | 0.85   | 0.22   | 0.35   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | 6.99  | 6.92   | 6.45   | 6.20   | 6.02   | 8.53   | 10.95  | 14.87  | 14.82  | 11.66  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  | 21.75   | 22.14  | 23.54  | 23.25  | 23.10  | 19.90  | 15.60  | 10.27  | 10.61  | 15.69  |
| FeO                            |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 1.67   | 4.35   | 2.32   | 9.10   | 3.87   |
| MnO                            |  | 0.39  | 0.33   | 0.47   | 0.36   | 0.43   | 0.91   | 1.22   | 1.24   | 2.65   | 1.27   |
| MgO                            |  | 0.32  | 0.32   | 0.18   | 0.27   | 0.29   | 0.18   | 0.15   | 0.28   | 0.07   | 0.12   |
| CaO                            |  | 34.28   | 34.32  | 33.63  | 34.05  | 34.09  | 32.31  | 30.45  | 32.63  | 25.72  | 30.55  |
| Na <sub>2</sub> O              |  | 0.02  | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.02   | 0.02   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.00   |
| K <sub>2</sub> O               |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| somme                          |  | 100.75  | 100.81 | 100.66 | 100.81 | 100.45 | 100.68 | 100.43 | 100.24 | 100.54 | 100.47 |
| Si                             |  | 5.92  | 5.89   | 5.90   | 5.92   | 5.92   | 5.97   | 5.95   | 5.92   | 5.95   | 5.91   |
| Ti                             |  | 0.05  | 0.06   | 0.02   | 0.03   | 0.03   | 0.01   | 0.07   | 0.10   | 0.03   | 0.04   |
| AlIV                           |  | 0.08  | 0.11   | 0.10   | 0.08   | 0.08   | 0.03   | 0.05   | 0.08   | 0.05   | 0.09   |
| AlVI                           |  | 1.26  | 1.21   | 1.14   | 1.11   | 1.08   | 1.59   | 2.02   | 2.67   | 2.73   | 2.11   |
| Fe+3                           |  | 2.65  | 2.70   | 2.88   | 2.84   | 2.84   | 2.41   | 1.88   | 1.21   | 1.27   | 1.89   |
| Fe+2                           |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.23   | 0.58   | 0.30   | 1.21   | 0.52   |
| Mn                             |  | 0.05  | 0.05   | 0.06   | 0.05   | 0.06   | 0.12   | 0.17   | 0.16   | 0.36   | 0.17   |
| Mg                             |  | 0.08  | 0.08   | 0.04   | 0.07   | 0.07   | 0.04   | 0.04   | 0.07   | 0.02   | 0.03   |
| Ca                             |  | 5.95  | 5.96   | 5.87   | 5.93   | 5.97   | 5.58   | 5.23   | 5.48   | 4.39   | 5.24   |
| Na                             |  | 0.01  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| K                              |  | 0.00  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   |
| somme                          |  | 16.04   | 16.05  | 16.02  | 16.03  | 16.05  | 16.00  | 16.00  | 16.00  | 16.00  | 16.00  |



















| point<br>lame                  | amphibole<br>(V, Na, K)Ca <sub>2</sub> (Fe, Mg, Al) <sub>5</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|--------------------------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                | 55<br>B14  | 58<br>B14  | 59<br>B14  | 67<br>B14  | 68<br>B14  | 153<br>B25 | 154<br>B25 | 155<br>B25 | 166<br>B25 | 169<br>B25 |
| SiO <sub>2</sub>               | 36.96  | 37.19      | 38.12      | 40.57      | 39.18      | 37.27      | 37.40      | 37.56      | 39.02      | 37.68      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.16   | 0.16       | 0.09       | 0.14       | 0.13       | 0.31       | 0.38       | 0.30       | 0.35       | 0.25       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.67  | 11.57      | 10.58      | 8.60       | 9.12       | 12.19      | 12.35      | 11.97      | 10.46      | 12.06      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.38   | 5.24       | 4.90       | 4.11       | 4.74       | 5.68       | 5.07       | 5.57       | 5.18       | 5.67       |
| FeO                            | 28.93  | 28.36      | 29.02      | 30.26      | 29.50      | 25.62      | 26.04      | 25.97      | 25.76      | 25.24      |
| MnO                            | 0.46   | 0.49       | 0.49       | 0.54       | 0.52       | 0.43       | 0.38       | 0.41       | 0.45       | 0.41       |
| MgO                            | 0.14   | 0.16       | 0.15       | 0.10       | 0.12       | 1.48       | 1.34       | 1.42       | 2.09       | 1.88       |
| CaO                            | 11.62  | 11.42      | 11.53      | 11.42      | 11.37      | 11.35      | 11.28      | 11.35      | 11.39      | 11.48      |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.27   | 1.34       | 1.42       | 1.28       | 1.32       | 1.58       | 1.65       | 1.62       | 1.48       | 1.67       |
| K <sub>2</sub> O               | 2.23   | 2.09       | 1.51       | 0.99       | 1.23       | 1.77       | 1.73       | 1.69       | 1.45       | 1.53       |
| H <sub>2</sub> O               | 1.82   | 1.83       | 1.83       | 1.84       | 1.82       | 1.85       | 1.85       | 1.85       | 1.86       | 1.86       |
| somme                          | 99.64  | 99.84      | 99.63      | 99.85      | 99.05      | 99.53      | 99.48      | 99.71      | 99.49      | 99.73      |
| Si                             | 6.09   | 6.10       | 6.25       | 6.61       | 6.46       | 6.05       | 6.07       | 6.08       | 6.30       | 6.08       |
| Ti                             | 0.02   | 0.02       | 0.01       | 0.02       | 0.02       | 0.04       | 0.05       | 0.04       | 0.04       | 0.03       |
| AlIV                           | 1.91   | 1.90       | 1.75       | 1.39       | 1.54       | 1.95       | 1.93       | 1.92       | 1.70       | 1.92       |
| AlVI                           | 0.35   | 0.34       | 0.30       | 0.26       | 0.23       | 0.38       | 0.43       | 0.37       | 0.29       | 0.37       |
| Fe+3                           | 0.54   | 0.65       | 0.60       | 0.50       | 0.59       | 0.69       | 0.62       | 0.68       | 0.63       | 0.69       |
| Fe+2                           | 3.99   | 3.89       | 3.98       | 4.12       | 4.07       | 3.48       | 3.53       | 3.52       | 3.48       | 3.40       |
| Mn                             | 0.06   | 0.07       | 0.07       | 0.07       | 0.07       | 0.06       | 0.05       | 0.06       | 0.06       | 0.06       |
| Mg                             | 0.03   | 0.04       | 0.04       | 0.02       | 0.03       | 0.36       | 0.32       | 0.34       | 0.50       | 0.45       |
| Ca                             | 2.05   | 2.01       | 2.03       | 1.99       | 2.01       | 1.97       | 1.96       | 1.97       | 1.97       | 1.98       |
| Na                             | 0.41   | 0.43       | 0.45       | 0.40       | 0.42       | 0.50       | 0.52       | 0.51       | 0.46       | 0.52       |
| K                              | 0.47   | 0.44       | 0.32       | 0.21       | 0.26       | 0.37       | 0.36       | 0.35       | 0.30       | 0.31       |
| OH                             | 2.00   | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       |
| somme                          | 15.92  | 15.87      | 15.79      | 15.60      | 15.69      | 15.84      | 15.84      | 15.83      | 15.73      | 15.82      |
| point<br>lame                  | amphibole<br>(V, Na, K)Ca <sub>2</sub> (Fe, Mg, Al) <sub>5</sub> (Si, Al) <sub>8</sub> O <sub>22</sub> (OH) <sub>2</sub> |            |            |            |            |            |            |            |            |            |
|                                | 189<br>B33   | 210<br>B38 | 219<br>B38 | 223<br>B38 | 250<br>B30 |            |            |            |            |            |
| SiO <sub>2</sub>               | 38.88  | 37.57      | 41.33      | 36.29      | 40.93      |            |            |            |            |            |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.57   | 0.26       | 0.22       | 0.55       | 0.15       |            |            |            |            |            |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11.59  | 11.18      | 7.58       | 12.40      | 12.41      |            |            |            |            |            |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.31   | 6.45       | 5.29       | 6.23       | 0.00       |            |            |            |            |            |
| FeO                            | 25.76  | 27.03      | 28.76      | 26.28      | 26.94      |            |            |            |            |            |
| MnO                            | 0.36   | 0.65       | 0.66       | 0.57       | 0.55       |            |            |            |            |            |
| MgO                            | 1.78   | 0.40       | 0.72       | 0.56       | 1.20       |            |            |            |            |            |
| CaO                            | 11.43  | 11.27      | 11.25      | 11.31      | 13.77      |            |            |            |            |            |
| Na <sub>2</sub> O              | 1.43   | 1.49       | 1.17       | 1.36       | 0.67       |            |            |            |            |            |
| K <sub>2</sub> O               | 1.09   | 1.40       | 0.74       | 1.90       | 0.75       |            |            |            |            |            |
| H <sub>2</sub> O               | 1.86   | 1.83       | 1.85       | 1.83       | 1.89       |            |            |            |            |            |
| somme                          | 99.06  | 99.54      | 99.57      | 99.28      | 99.26      |            |            |            |            |            |
| Si                             | 6.26   | 6.14       | 6.71       | 5.95       | 6.51       |            |            |            |            |            |
| Ti                             | 0.07   | 0.03       | 0.03       | 0.07       | 0.02       |            |            |            |            |            |
| AlIV                           | 1.74   | 1.86       | 1.29       | 2.05       | 1.49       |            |            |            |            |            |
| AlVI                           | 0.46   | 0.29       | 0.16       | 0.34       | 0.83       |            |            |            |            |            |
| Fe+3                           | 0.52   | 0.79       | 0.65       | 0.77       | 0.00       |            |            |            |            |            |
| Fe+2                           | 3.47   | 3.69       | 3.90       | 3.60       | 3.58       |            |            |            |            |            |
| Mn                             | 0.05   | 0.09       | 0.09       | 0.08       | 0.07       |            |            |            |            |            |
| Mg                             | 0.43   | 0.10       | 0.17       | 0.14       | 0.28       |            |            |            |            |            |
| Ca                             | 1.97   | 1.97       | 1.96       | 1.99       | 2.35       |            |            |            |            |            |
| Na                             | 0.45   | 0.47       | 0.37       | 0.43       | 0.21       |            |            |            |            |            |
| K                              | 0.22   | 0.29       | 0.15       | 0.40       | 0.15       |            |            |            |            |            |
| OH                             | 2.00   | 2.00       | 2.00       | 2.00       | 2.00       |            |            |            |            |            |
| somme                          | 15.64  | 15.74      | 15.48      | 15.82      | 15.49      |            |            |            |            |            |

240 ANNEXE D. TABLEAU DES ANALYSES CHIMIQUES DES MINÉRAUX PAR MICROSONDE

| point<br>lame                  | muscovite   |             | margarite   | prehnite    |             |             | chlorite   |
|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|
|                                | 369<br>S20B | 375<br>S20B | 382<br>S20B | 384<br>S20B | 389<br>S20B | 479<br>S20A | 139<br>B13 |
| SiO <sub>2</sub>               | 45.23       | 45.43       | 31.58       | 44.58       | 44.38       | 43.82       | 27.05      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.33        | 0.80        | 0.06        | 0.07        | 0.01        | 0.04        | 0.01       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 38.37       | 37.76       | 51.09       | 24.43       | 25.48       | 24.97       | 21.33      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 1.99        | 2.44        | 0.93        | 1.76       |
| FeO                            | 0.97        | 1.65        | 0.10        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 12.43      |
| MnO                            | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 1.65        | 0.58       |
| MgO                            | 0.29        | 0.34        | 0.03        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 24.30      |
| CaO                            | 0.04        | 0.02        | 11.10       | 25.12       | 25.90       | 26.36       | 0.04       |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.28        | 0.36        | 1.38        | 0.06        | 0.02        | 0.00        | 0.01       |
| K <sub>2</sub> O               | 10.21       | 9.91        | 0.18        | 0.63        | 0.03        | 0.04        | 0.00       |
| H <sub>2</sub> O               | 4.17        | 4.18        | 4.17        | 2.21        | 2.24        | 2.22        | 12.08      |
| somme                          | 99.89       | 100.45      | 99.70       | 99.09       | 100.51      | 100.03      | 99.59      |
| Si                             | 6.51        | 6.51        | 4.54        | 6.05        | 5.94        | 5.93        | 5.37       |
| Ti                             | 0.04        | 0.09        | 0.01        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00       |
| AlIV                           | 1.49        | 1.49        | 3.46        | 0.00        | 0.06        | 0.07        | 2.63       |
| AlVI                           | 5.01        | 4.89        | 5.19        | 3.91        | 3.96        | 3.91        | 2.37       |
| Fe+3                           | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.20        | 0.25        | 0.10        | 0.26       |
| Fe+2                           | 0.12        | 0.20        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 2.07       |
| Mn                             | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.19        | 0.10       |
| Mg                             | 0.06        | 0.07        | 0.01        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 7.19       |
| Ca                             | 0.01        | 0.00        | 1.71        | 3.65        | 3.71        | 3.82        | 0.01       |
| Na                             | 0.08        | 0.10        | 0.38        | 0.02        | 0.01        | 0.00        | 0.00       |
| K                              | 1.87        | 1.81        | 0.03        | 0.11        | 0.01        | 0.01        | 0.00       |
| OH                             | 4.00        | 4.00        | 4.00        | 2.00        | 2.00        | 2.00        | 16.00      |
| somme                          | 15.18       | 15.17       | 15.34       | 13.95       | 13.93       | 14.03       | 20.00      |

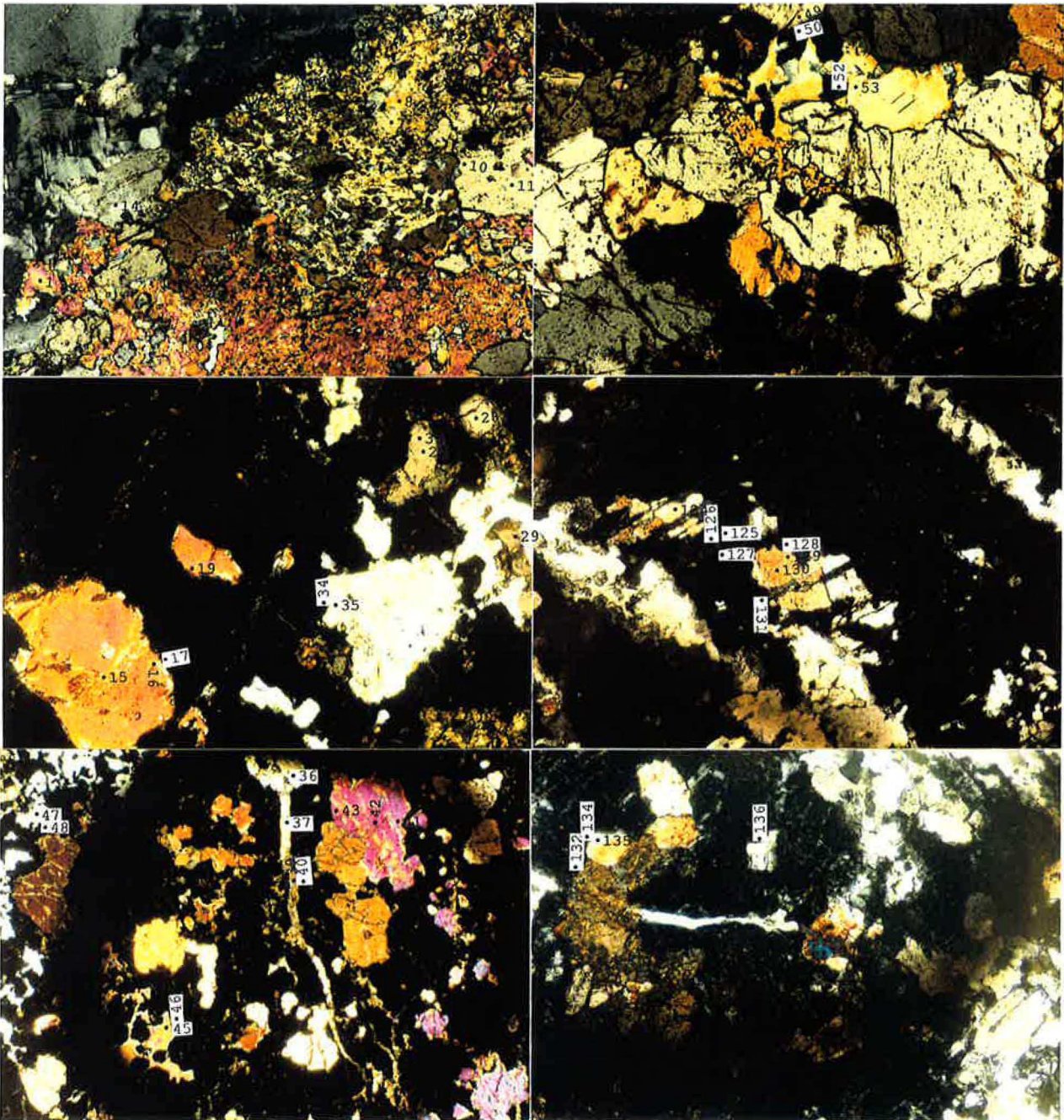
| point<br>lame                  | feldspath potassique<br>KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|--------------------------------|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 368<br>S20B   | 396<br>S20B | 398<br>S20B | 416<br>S21A | 420<br>S21A | 428<br>S21A | 430<br>S21A | 432<br>S21A | 435<br>S21A | 440<br>S21A |
| SiO <sub>2</sub>               | 63.99   | 63.84       | 65.46       | 64.52       | 63.81       | 63.70       | 64.49       | 64.18       | 65.21       | 64.29       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.01  | 0.02        | 0.00        | 0.03        | 0.03        | 0.01        | 0.02        | 0.02        | 0.01        | 0.00        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.85   | 18.27       | 19.27       | 19.08       | 18.88       | 18.84       | 18.48       | 18.47       | 19.01       | 18.90       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.04  | 0.03        | 0.03        | 0.03        | 0.23        | 0.03        | 0.02        | 0.00        | 0.10        | 0.01        |
| MnO                            | 0.00  | 0.04        | 0.01        | 0.36        | 0.00        | 0.01        | 0.01        | 0.01        | 0.35        | 0.15        |
| MgO                            | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| CaO                            | 0.07  | 0.02        | 0.04        | 0.12        | 0.21        | 0.18        | 0.03        | 0.02        | 0.06        | 0.03        |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.91  | 2.27        | 0.41        | 0.67        | 0.52        | 0.50        | 0.50        | 0.40        | 0.28        | 0.58        |
| K <sub>2</sub> O               | 15.27   | 14.69       | 15.46       | 14.82       | 15.87       | 15.82       | 16.01       | 16.15       | 15.27       | 15.69       |
| somme                          | 99.14   | 99.18       | 100.68      | 99.63       | 99.55       | 99.09       | 99.56       | 99.25       | 100.29      | 99.65       |
| Si                             | 11.90   | 11.90       | 11.95       | 11.91       | 11.86       | 11.88       | 11.97       | 11.96       | 11.96       | 11.91       |
| Ti                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| AlIV                           | 4.13  | 4.01        | 4.14        | 4.15        | 4.14        | 4.14        | 4.04        | 4.06        | 4.11        | 4.13        |
| Fe+3                           | 0.01  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.03        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.00        |
| Mn                             | 0.00  | 0.01        | 0.00        | 0.06        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.05        | 0.02        |
| Mg                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |
| Ca                             | 0.01  | 0.00        | 0.01        | 0.02        | 0.04        | 0.04        | 0.01        | 0.00        | 0.01        | 0.01        |
| Na                             | 0.33  | 0.82        | 0.15        | 0.24        | 0.19        | 0.18        | 0.18        | 0.14        | 0.10        | 0.21        |
| K                              | 3.62  | 3.49        | 3.60        | 3.49        | 3.76        | 3.77        | 3.79        | 3.84        | 3.57        | 3.71        |
| somme                          | 20.00   | 20.25       | 19.85       | 19.88       | 20.03       | 20.01       | 19.99       | 20.00       | 19.82       | 19.98       |
| point<br>lame                  | feldspath potassique<br>KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> |             |             |             |             |             |             |             |             |             |
|                                | 441<br>S21A   | 442<br>S21A | 464<br>S21A | 481<br>S20A | 483<br>S20A | 487<br>S20A |             |             |             |             |
| SiO <sub>2</sub>               | 64.75   | 64.64       | 64.44       | 63.99       | 64.40       | 63.53       |             |             |             |             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.02  | 0.00        | 0.03        | 0.02        | 0.02        | 0.05        |             |             |             |             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.60   | 18.82       | 18.68       | 18.94       | 18.75       | 18.95       |             |             |             |             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.11  | 0.02        | 0.03        | 0.02        | 0.01        | 0.02        |             |             |             |             |
| MnO                            | 0.51  | 0.44        | 0.02        | 0.36        | 0.70        | 0.39        |             |             |             |             |
| MgO                            | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |
| CaO                            | 0.00  | 0.01        | 0.12        | 0.02        | 0.00        | 0.15        |             |             |             |             |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.36  | 0.25        | 0.46        | 0.43        | 0.31        | 0.65        |             |             |             |             |
| K <sub>2</sub> O               | 16.10   | 15.78       | 16.00       | 16.08       | 16.22       | 15.27       |             |             |             |             |
| somme                          | 100.45  | 99.96       | 99.78       | 99.86       | 100.41      | 99.01       |             |             |             |             |
| Si                             | 11.94   | 11.94       | 11.93       | 11.87       | 11.90       | 11.85       |             |             |             |             |
| Ti                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.01        |             |             |             |             |
| AlIV                           | 4.04  | 4.10        | 4.08        | 4.14        | 4.08        | 4.17        |             |             |             |             |
| Fe+3                           | 0.02  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |
| Mn                             | 0.08  | 0.07        | 0.00        | 0.06        | 0.11        | 0.06        |             |             |             |             |
| Mg                             | 0.00  | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.00        |             |             |             |             |
| Ca                             | 0.00  | 0.00        | 0.02        | 0.00        | 0.00        | 0.03        |             |             |             |             |
| Na                             | 0.13  | 0.09        | 0.17        | 0.15        | 0.11        | 0.24        |             |             |             |             |
| K                              | 3.79  | 3.72        | 3.78        | 3.81        | 3.82        | 3.63        |             |             |             |             |
| somme                          | 19.99   | 19.92       | 19.99       | 20.04       | 20.03       | 19.99       |             |             |             |             |

242 ANNEXE D. TABLEAU DES ANALYSES CHIMIQUES DES MINÉRAUX PAR MICROSONDE

| point<br>lame                  | albite<br>$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$                                  |             |             |             |             |             |
|--------------------------------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                | 14<br>B05  | 367<br>S20A | 390<br>S20B | 393<br>S20B | 443<br>S21A | 444<br>S21A |
| SiO <sub>2</sub>               | 67.69  | 66.68       | 68.98       | 68.75       | 68.62       | 68.52       |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.01   | 0.00        | 0.01        | 0.09        | 0.00        | 0.01        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19.79  | 19.44       | 20.06       | 20.07       | 19.94       | 20.22       |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.07   | 0.04        | 0.41        | 0.10        | 0.02        | 0.16        |
| MnO                            | 0.01   | 0.00        | 0.02        | 0.01        | 0.37        | 0.12        |
| MgO                            | 0.01   | 0.00        | 0.01        | 0.25        | 0.02        | 0.02        |
| CaO                            | 0.51   | 0.19        | 0.17        | 0.31        | 0.19        | 0.12        |
| Na <sub>2</sub> O              | 11.67  | 10.16       | 10.58       | 10.62       | 10.63       | 10.54       |
| K <sub>2</sub> O               | 0.06   | 3.48        | 0.04        | 0.09        | 0.08        | 0.05        |
| somme                          | 99.82  | 99.99       | 100.28      | 100.29      | 99.87       | 99.76       |
| Si                             | 11.88  | 11.85       | 11.97       | 11.94       | 11.97       | 11.95       |
| Ti                             | 0.00   | 0.00        | 0.00        | 0.01        | 0.00        | 0.00        |
| AlIV                           | 4.09   | 4.07        | 4.10        | 4.11        | 4.10        | 4.16        |
| Fe+3                           | 0.01   | 0.01        | 0.05        | 0.01        | 0.00        | 0.02        |
| Mn                             | 0.00   | 0.00        | 0.00        | 0.00        | 0.05        | 0.02        |
| Mg                             | 0.00   | 0.00        | 0.00        | 0.06        | 0.01        | 0.01        |
| Ca                             | 0.10   | 0.04        | 0.03        | 0.06        | 0.04        | 0.02        |
| Na                             | 3.97   | 3.50        | 3.56        | 3.58        | 3.60        | 3.56        |
| K                              | 0.01   | 0.79        | 0.01        | 0.02        | 0.02        | 0.01        |
| somme                          | 20.06  | 20.26       | 19.73       | 19.79       | 19.78       | 19.75       |
| point<br>lame                  | plagioclase<br>$(\text{Na, Ca})(\text{Si, Al})\text{AlSi}_2\text{O}_8$ |             |             |             |             |             |
|                                | 249<br>B19B  |             |             |             |             |             |
| SiO <sub>2</sub>               | 49.53  |             |             |             |             |             |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.00   |             |             |             |             |             |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31.84  |             |             |             |             |             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.07   |             |             |             |             |             |
| MnO                            | 0.02   |             |             |             |             |             |
| MgO                            | 0.01   |             |             |             |             |             |
| CaO                            | 14.97  |             |             |             |             |             |
| Na <sub>2</sub> O              | 3.22   |             |             |             |             |             |
| K <sub>2</sub> O               | 0.05   |             |             |             |             |             |
| somme                          | 99.71  |             |             |             |             |             |
| Si                             | 9.08   |             |             |             |             |             |
| Ti                             | 0.00   |             |             |             |             |             |
| AlIV                           | 6.88   |             |             |             |             |             |
| Fe+3                           | 0.01   |             |             |             |             |             |
| Mn                             | 0.00   |             |             |             |             |             |
| Mg                             | 0.00   |             |             |             |             |             |
| Ca                             | 2.94   |             |             |             |             |             |
| Na                             | 1.14   |             |             |             |             |             |
| K                              | 0.01   |             |             |             |             |             |
| somme                          | 20.06  |             |             |             |             |             |

| point<br>lame                  | idocrase |       | scapolite |  |
|--------------------------------|----------|-------|-----------|--|
|                                | 463      | 244   | 246       |  |
|                                | S21A     | B19B  | B19B      |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 35.84    | 46.51 | 46.48     |  |
| TiO <sub>2</sub>               | 4.20     | 0.00  | 0.01      |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.91    | 27.56 | 27.33     |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00     | 0.00  | 0.00      |  |
| FeO                            | 3.94     | 0.03  | 0.01      |  |
| MnO                            | 0.83     | 0.01  | 0.01      |  |
| MgO                            | 2.25     | 0.02  | 0.02      |  |
| CaO                            | 34.44    | 17.20 | 17.25     |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.03     | 3.84  | 4.00      |  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.00     | 0.23  | 0.20      |  |
| H <sub>2</sub> O               | 2.86     |       |           |  |
| somme                          | 99.30    | 95.40 | 95.31     |  |
| Si                             | 18.81    | 7.07  | 7.09      |  |
| Ti                             | 1.66     | 0.00  | 0.00      |  |
| AlIV                           | 0.00     | 4.93  | 4.91      |  |
| AlVI                           | 9.22     | 0.00  | 0.00      |  |
| Fe+3                           | 0.00     | 0.00  | 0.00      |  |
| Fe+2                           | 1.73     | 0.00  | 0.00      |  |
| Mn                             | 0.37     | 0.00  | 0.00      |  |
| Mg                             | 1.76     | 0.00  | 0.00      |  |
| Ca                             | 19.36    | 2.80  | 2.82      |  |
| Na                             | 0.03     | 1.13  | 1.18      |  |
| K                              | 0.00     | 0.04  | 0.04      |  |
| OH                             | 10.00    |       |           |  |
| somme                          | 52.94    | 15.98 | 16.05     |  |

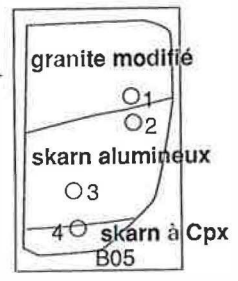
244 ANNEXE D. TABLEAU DES ANALYSES CHIMIQUES DES MINÉRAUX PAR MICROSONDE



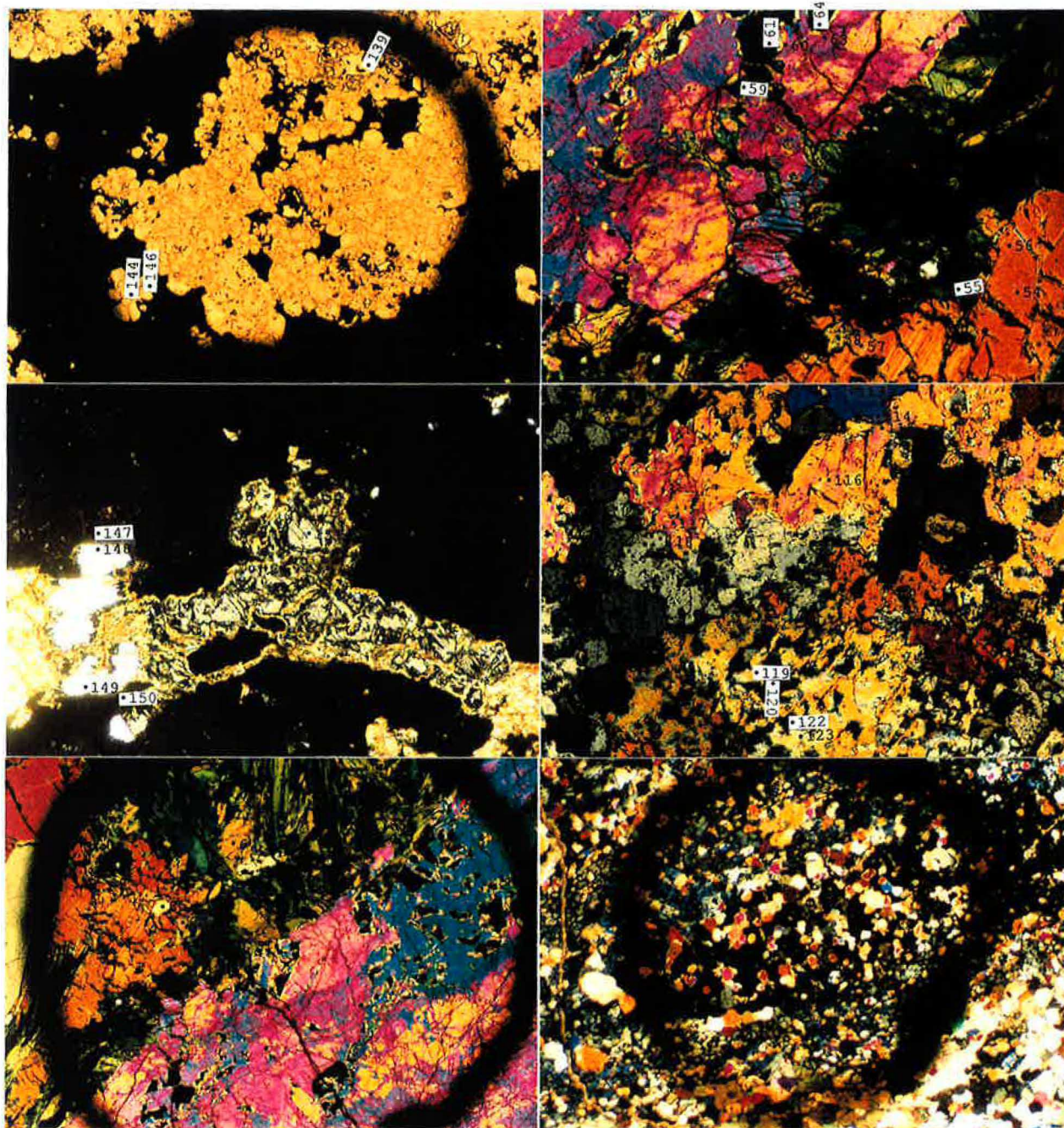
|       |       |     |       |     |
|-------|-------|-----|-------|-----|
| B05.1 | 1     | Ep  | 3     | Cpx |
| +A    | 4     | Cpx | 7     | Ep  |
|       | 8     | Ep  | 9     | Cpx |
|       | 10    | Cpx | 11    | Cpx |
|       | 14    | Ab  |       |     |
| <hr/> |       |     |       |     |
| B05.2 | 15    | Cpx | 16    | Cpx |
| +A    | 17    | Grt | 19    | Cpx |
|       | 27    | Cpx | 28    | Cpx |
|       | 29    | Cpx | 33    | Cpx |
|       | 34=20 | Grt | 35=23 | Ep  |
| <hr/> |       |     |       |     |
| B05.3 | 36    | Cpx | 37    | Cpx |
| +B    | 39    | Cpx | 40    | Grt |
|       | 41    | Cpx | 42    | Cpx |
|       | 43    | Cpx | 45    | Ep  |
|       | 46    | Grt | 47    | Ep  |
|       | 48    | Grt |       |     |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B05.4 | 49  | Cpx | 50  | Grt |
| +A    | 52  | Grt | 53  | Ep  |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B08.1 | 124 | Cpx | 125 | Grt |
| +A    | 126 | Grt | 127 | Grt |
|       | 128 | Grt | 129 | Cpx |
|       | 130 | Cpx | 131 | Grt |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B08.2 | 132 | Grt | 134 | Grt |
| +A    | 135 | Cpx | 136 | Grt |
|       | 137 | Cpx |     |     |

échelle A 0.5mm  
 échelle B 0.5mm









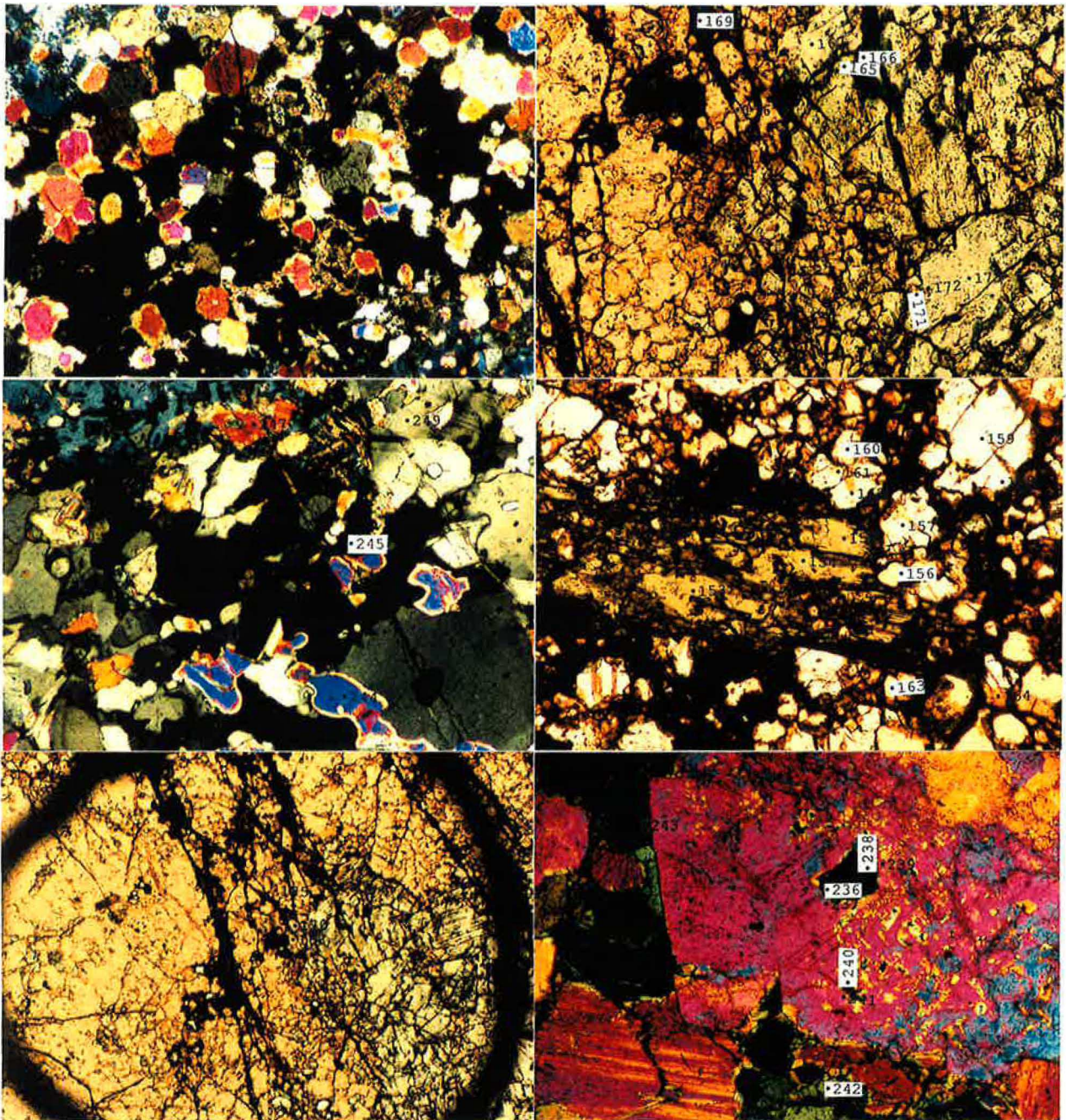
|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B13.1 | 139 | Chl | 140 | Grt |
| -B    | 142 | Grt | 144 | Grt |
|       | 146 | Grt |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B13.2 | 147 | Grt | 148 | Cpx |
| +A    | 149 | Cpx | 150 | Grt |
|       | 151 | Cpx |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B14   | 65  | Ep  | 66  | Ep  |
| +B    | 67  | Amp | 68  | Amp |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B14   | 54  | Cpx | 55  | Amp |
| +A    | 56  | Cpx | 57  | Cpx |
|       | 58  | Amp | 59  | Amp |
|       | 60  | Ep  | 61  | Grt |
|       | 63  | Ep  | 64  | Grt |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B16   | 113 | Cpx | 114 | Cpx |
| +A    | 115 | Ep  | 116 | Ep  |
|       | 117 | Ep  | 118 | Cpx |
|       | 119 | Ep  | 120 | Grt |
|       | 122 | Grt | 123 | Ep  |

B19.1  
+B

échelle A  0.5mm  
 échelle B  0.5mm





|        |            |     |     |
|--------|------------|-----|-----|
| B19B.1 |            |     |     |
| +A     |            |     |     |
| B19B.2 | 244=246Scp | 245 | Grt |
| +A     |            | 247 | Cpx |
|        | 248        | Ep  | 249 |
|        |            |     | Pl  |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B25.1 | 168 | Grt | 170 | Grt |
| -B    | 175 | Grt |     |     |

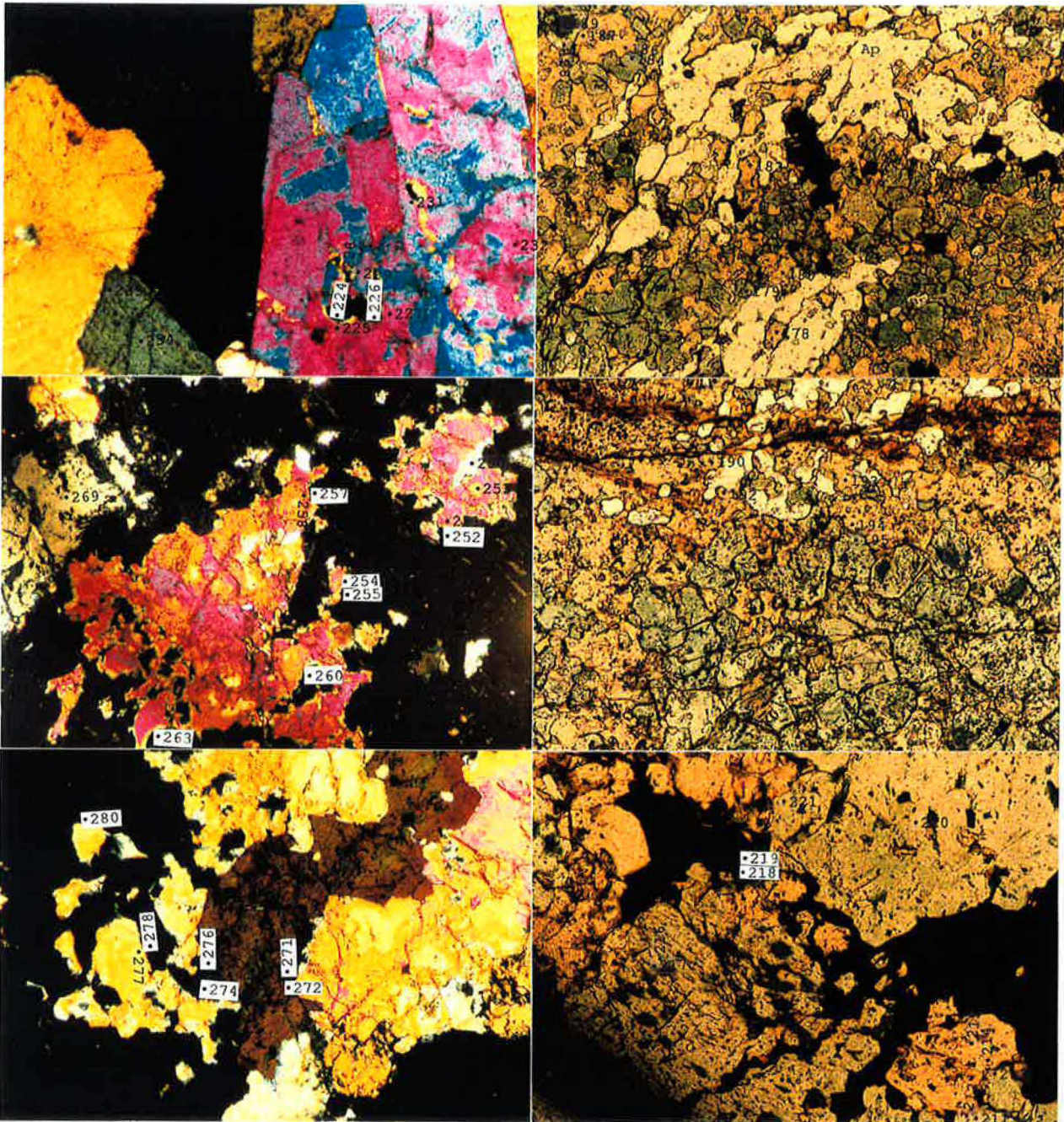
|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B25.1 | 165 | Cpx | 166 | Amp |
| -A    | 167 | Cpx | 169 | Amp |
|       | 171 | Grt | 172 | Cpx |
|       | 173 | Cpx | 174 | Grt |
|       | 176 | Cpx |     |     |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B25.2 | 153 | Amp | 154 | Amp |
| -A    | 155 | Amp | 156 | Grt |
|       | 157 | Cpx | 158 | Cpx |
|       | 159 | Cpx | 160 | Grt |
|       | 161 | Cpx | 162 | Cpx |
|       | 163 | Grt | 164 | Cpx |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B26.1 | 236 | Grt | 237 | Ep  |
| +A    | 238 | Grt | 239 | Ep  |
|       | 240 | Grt | 241 | Ep  |
|       | 242 | Cpx | 243 | Cpx |

échelle A  0.5mm  
 échelle B  0.5mm



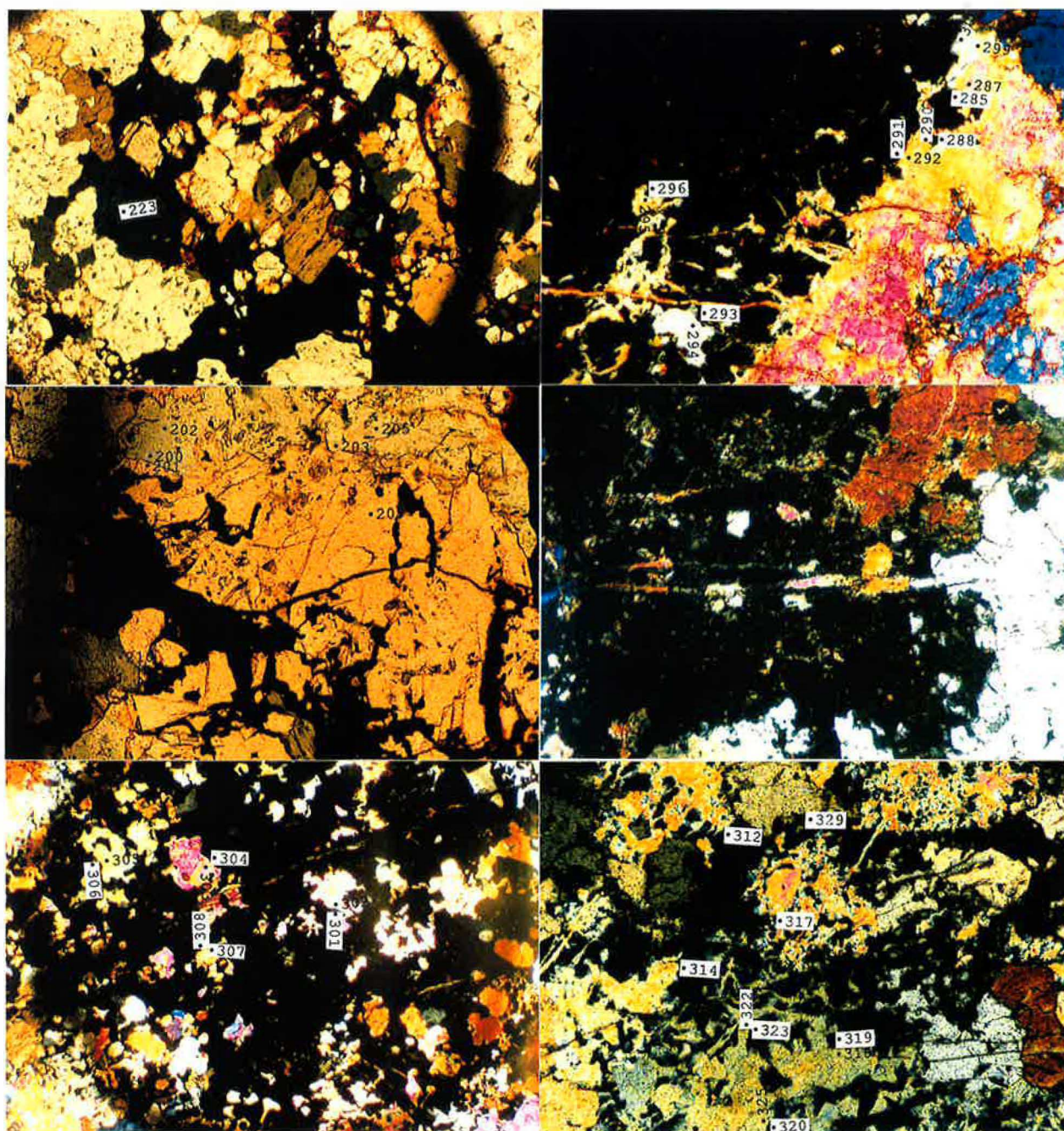


|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B26.2 | 224 | Grt | 225 | Ep  |
| +A    | 226 | Grt | 227 | Ep  |
|       | 228 | Grt | 229 | Ep  |
|       | 231 | Ep  | 232 | Ep  |
|       | 233 | Ep  | 234 | Ep  |
|       | 235 | Ep  |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B30.1 | 250 | Amp | 251 | Ep  |
| +A    | 252 | Grt | 253 | Ep  |
|       | 254 | Ep  | 255 | Grt |
|       | 257 | Grt | 258 | Ep  |
|       | 260 | Grt | 263 | Grt |
|       | 269 | Cpx |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B30.2 | 271 | Grt | 274 | Grt |
| +A    | 276 | Grt | 277 | Ep  |
|       | 278 | Grt | 280 | Grt |
|       | 272 | Ep  |     |     |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B33.1 | 178 | Grt | 179 | Cpx |
| -A    | 180 | Grt | 181 | Cpx |
|       | 182 | Cpx | 183 | Grt |
|       | 184 | Cpx | 186 | Grt |
|       | 187 | Grt | 188 | Cpx |
|       | 189 | Amp |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B33.2 | 190 | Grt | 192 | Grt |
| -A    | 193 | Grt | 194 | Grt |
|       | 195 | Cpx | 196 | Cpx |
|       | 197 | Cpx | 198 | Cpx |
|       | 199 | Grt |     |     |
| <hr/> |     |     |     |     |
| B38.1 | 211 | Cpx | 212 | Cpx |
| -A    | 213 | Cpx | 214 | Grt |
|       | 215 | Grt | 216 | Cpx |
|       | 217 | Cpx | 218 | Cpx |
|       | 219 | Amp | 220 | Cpx |
|       | 221 | Cpx |     |     |

échelle A  0.5mm  
 échelle B  0.5mm  
 Ap : apatite.





|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B38.1 | 223 | Amp |     |     |
| -B    |     |     |     |     |
| B38.2 | 200 | Cpx | 201 | Grt |
| -A    | 202 | Cpx | 203 | Cpx |
|       | 205 | Cpx | 209 | Grt |
|       | 210 | Amp |     |     |

|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B46.1 | 301 | Grt | 302 | Ep  |
| +B    | 303 | Ep  | 304 | Grt |
|       | 305 | Ep  | 306 | Grt |
|       | 307 | Ep  | 308 | Grt |

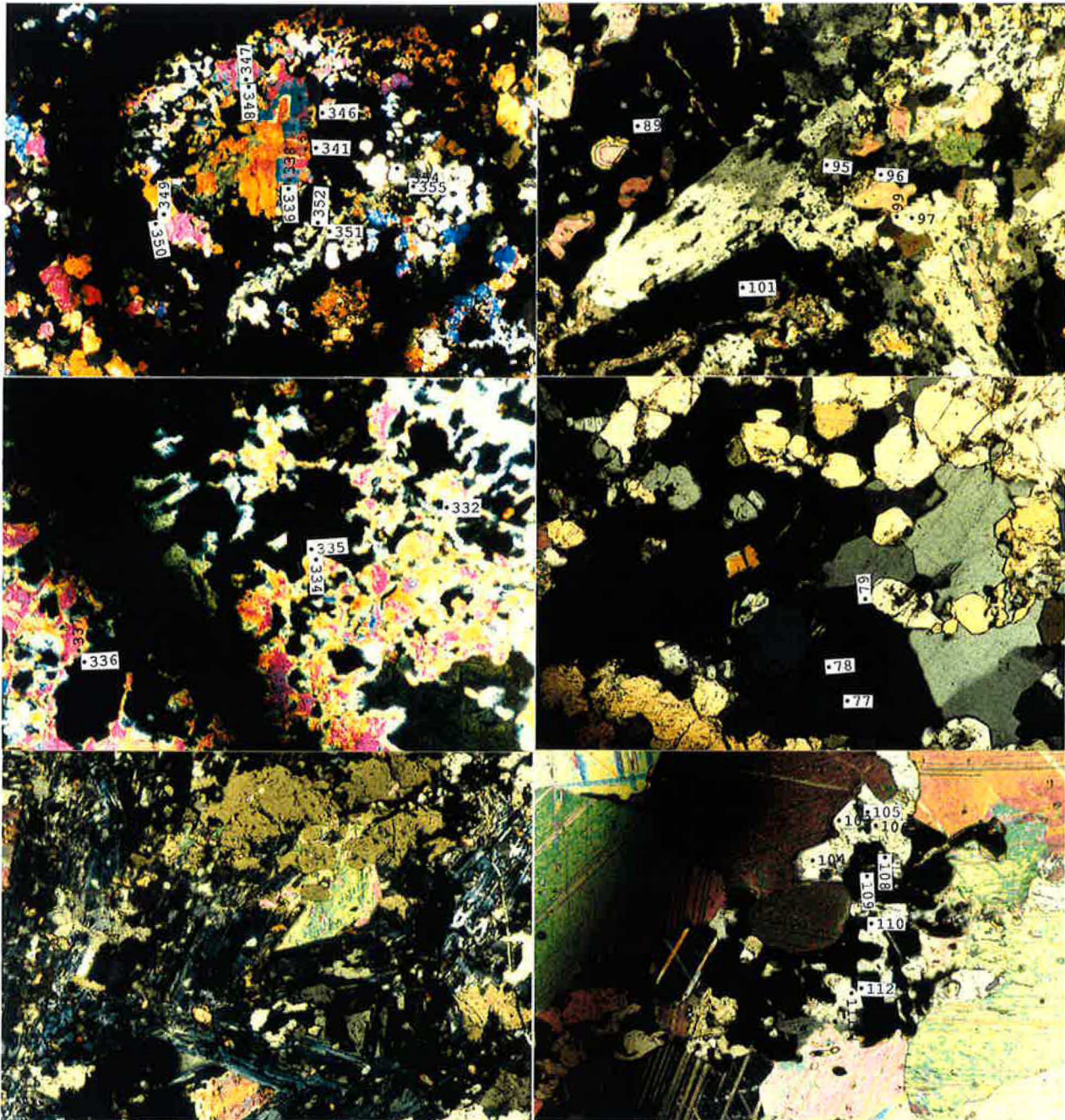
|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| B46.2 | 285 | Grt | 287 | Ep  |
| +A    | 288 | Grt | 290 | Ep  |
|       | 291 | Grt | 292 | Ep  |
|       | 293 | Grt | 294 | Ep  |
|       | 295 | Ep  | 296 | Grt |
|       | 298 | Cpx | 299 | Ep  |
|       | 300 | Ep  |     |     |

|        |     |     |             |     |
|--------|-----|-----|-------------|-----|
| B59A.1 |     |     |             |     |
| +A     |     |     |             |     |
| B59A.2 | 312 | Grt | 314         | Grt |
| +A     | 317 | Grt | 318         | Ep  |
|        | 319 | Grt | 320=321=326 | Grt |
|        | 322 | Ep  | 323=324     | Grt |
|        | 325 | Ep  | 329         | Grt |

échelle A 0.5mm

échelle B 0.5mm





|       |                 |     |     |     |
|-------|-----------------|-----|-----|-----|
| B61.1 | 338             | Ep  | 339 | Grt |
| +B    | 340             | Ep  | 341 | Grt |
|       | 342=343=344=345 | Ep  |     |     |
|       | 346             | Grt | 347 | Ep  |
|       | 348             | Grt | 349 | Ep  |
|       | 350             | Grt | 351 | Ep  |
|       | 352             | Grt | 353 | Cpx |
|       | 354             | Cpx | 355 | Cpx |

|       |         |     |
|-------|---------|-----|
| B61.2 | 332=333 | Grt |
| +A    | 334     | Ep  |
|       | 335     | Grt |
|       | 336     | Grt |
|       | 337     | Ep  |

S06.1  
+A

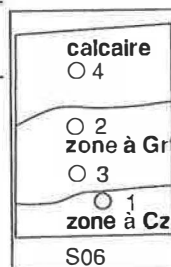
|       |    |     |     |     |
|-------|----|-----|-----|-----|
| S06.2 | 89 | Grt | 95  | Cpx |
| +A    | 96 | Cpx | 97  | Cpx |
|       | 99 | Cpx | 101 | Grt |

|       |    |     |    |     |
|-------|----|-----|----|-----|
| S06.3 | 77 | Grt | 78 | Grt |
| +A    | 79 | Grt |    |     |
|       | 86 | Cpx |    |     |

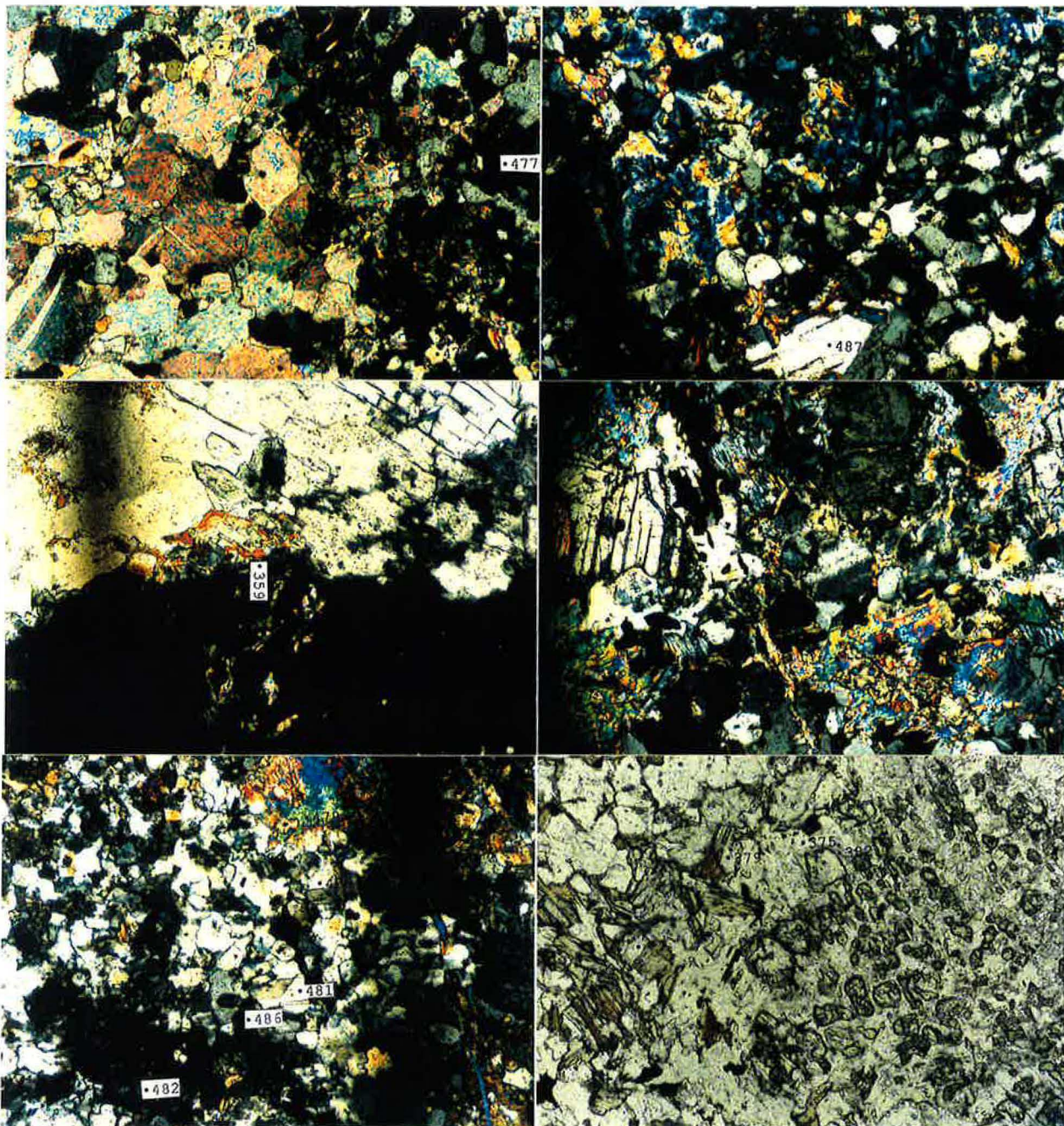
|       |     |     |     |     |
|-------|-----|-----|-----|-----|
| S06.4 | 103 | Cpx | 104 | Cpx |
| +A    | 105 | Grt | 106 | Cpx |
|       | 108 | Grt | 109 | Grt |
|       | 110 | Grt | 111 | Cpx |
|       | 112 | Grt |     |     |

échelle A ————— 0.5mm

échelle B ————— 0.5mm



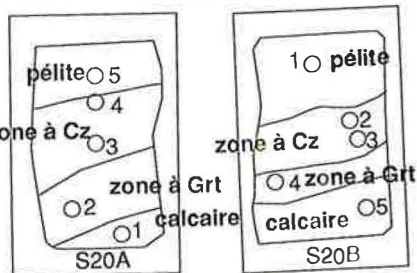




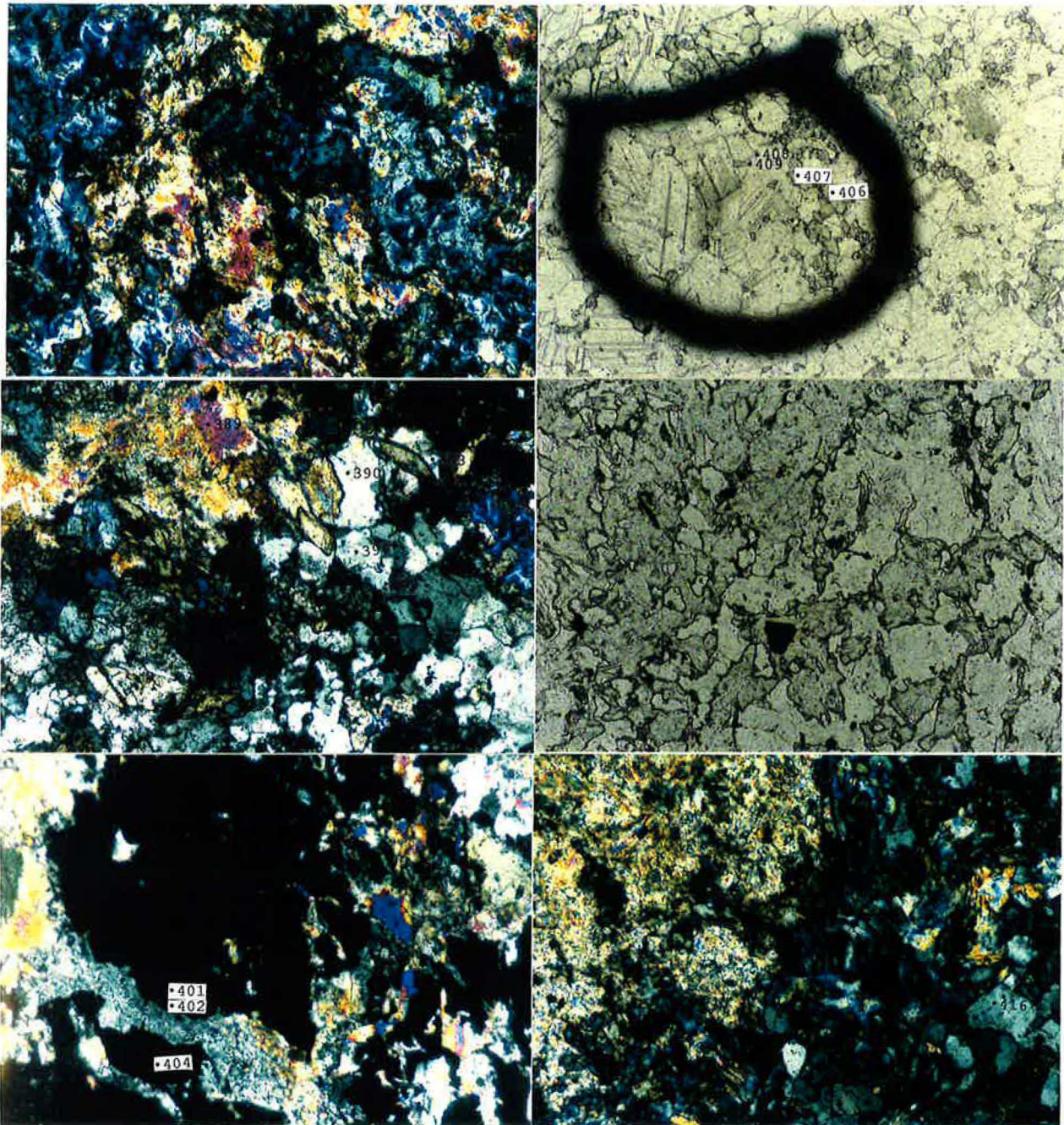
|        |     |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| S20A.1 | 472 | Cpx | 475 | Cpx |
| +A     | 477 | Grt |     |     |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| S20A.2 | 359 | Grt |     |     |
| -A     |     |     |     |     |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| S20A.3 | 479 | Prh | 481 | Kfs |
| +A     | 482 | Ep  | 483 | Kfs |
|        | 486 | Ep  |     |     |

|        |     |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| S20A.4 | 487 | Kfs |     |     |
| +A     |     |     |     |     |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| S20A.5 |     |     |     |     |
| +A     |     |     |     |     |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| dehors | 367 | Ab  |     |     |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| S20B.1 | 374 | Ep  | 375 | Ms  |
| -A     | 379 | Ep  | 382 | Mrg |
| <hr/>  |     |     |     |     |
| dehors | 368 | Kfs | 369 | Ms  |

échelle A 0.5mm  
 échelle B 0.5mm







S20B.2 383 Ep 384 Prh  
+A 386 Ep

S20B.3 389 Prh 390 Ab  
+A 393 Ab 395 Ep  
396 Kfs 398 Kfs

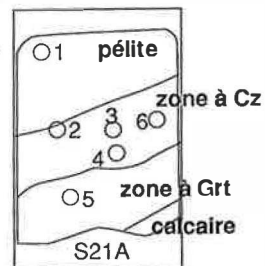
S20B.4 401 Grt 402 Grt  
+A 404 Grt

S20B.5 406 Grt 407 Grt  
-B 408 Cpx 409 Cpx

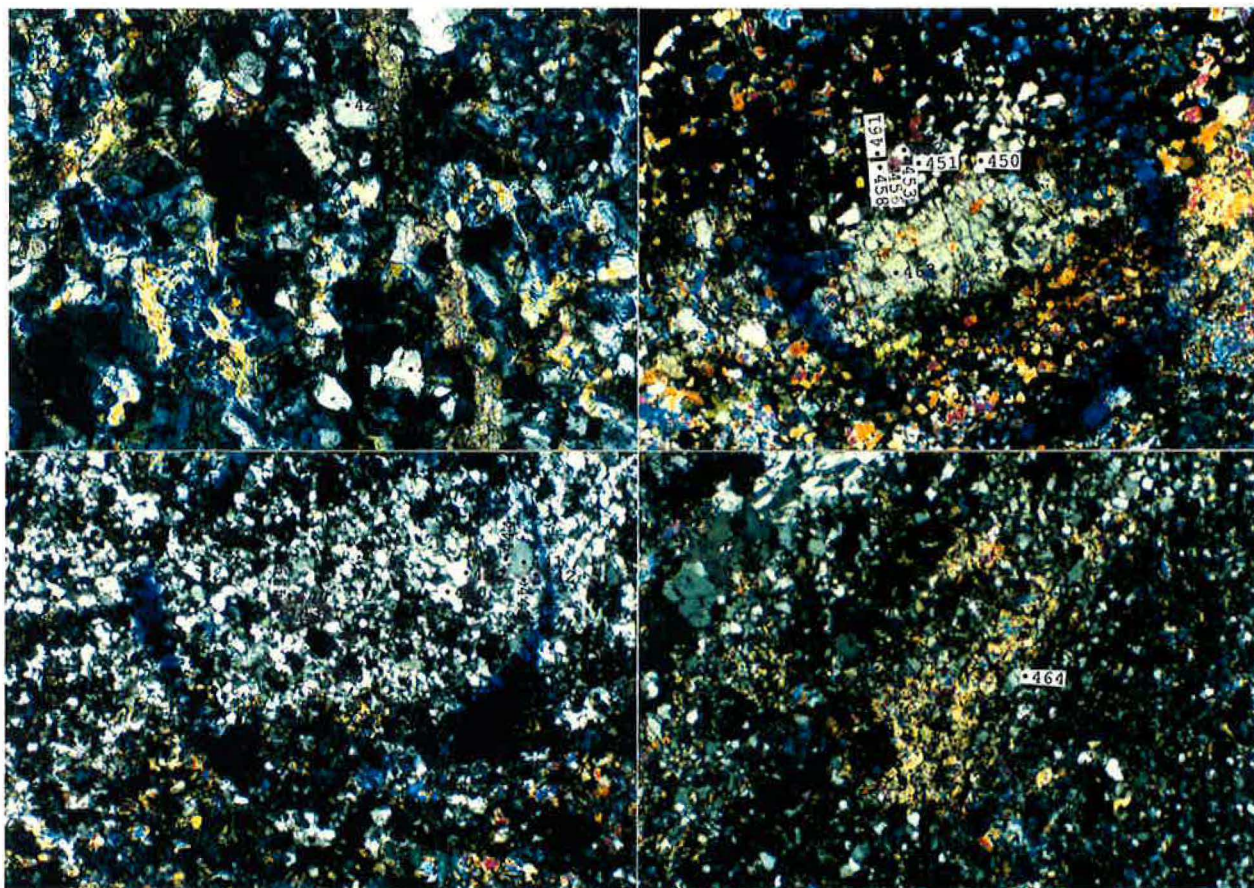
S21A.1  
-A

S21A.2 416 Kfs  
+A

échelle A 0.5mm  
échelle B 0.5mm







|        |     |     |     |    |
|--------|-----|-----|-----|----|
| S21A.3 | 420 | Kfs | 422 | Ep |
| +A     | 423 | Ep  | 424 | Ep |
|        | 428 | Kfs |     |    |

|        |     |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| S21A.4 | 430 | Kfs | 432 | Kfs |
| +B     | 435 | Kfs |     |     |
|        | 437 | Ep  | 438 | Ep  |
|        | 439 | Ep  | 440 | Kfs |
|        | 441 | Kfs | 442 | Kfs |
|        | 443 | Ab  | 444 | Ab  |

|        |     |     |     |     |
|--------|-----|-----|-----|-----|
| S21A.5 | 449 | Grt | 450 | Cpx |
| +B     | 451 | Grt | 452 | Cpx |
|        | 453 | Cpx | 456 | Cpx |
|        | 458 | Grt | 459 | Grt |
|        | 461 | Grt | 463 | Id  |

|        |     |     |
|--------|-----|-----|
| S21A.6 | 464 | Kfs |
| +B     |     |     |

échelle A  0.5mm

échelle B  0.5mm



