



# Etude des alternances récurrentes dans les skarns et des instabilités du front de dissolution/précipitation

Chongjun Jiang

## ► To cite this version:

Chongjun Jiang. Etude des alternances récurrentes dans les skarns et des instabilités du front de dissolution/précipitation. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1993. Français. <tel-01052909>

**HAL Id: tel-01052909**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01052909>**

Submitted on 29 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**

**N° D'ORDRE : 95GD**

## **THESE**

Présentée par

**Chongjun JIANG**

pour obtenir le titre de

## **DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONAL SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET DE  
L'ECOLE NATIONAL SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité: Géologie et Recherche Minière)

**Titre de la thèse:**

**ETUDE DES ALTERNANCES RECURRENTES DANS LES SKARNS ET  
DES INSTABILITES DU FRONT DE DISSOLUTION/PRECIPITATION**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 16 décembre 1993

### *COMPOSITION DU JURY:*

Monsieur J. VERKAEREN (Professeur de l'Université de Louvain, Belgique)      Président

Messieurs

G. VASSEUR (Directeur de recherche du CNRS, Montpellier)	Rapporteur
P. LATTANZI (Professeur de l'Université de Florence, Italie)	Rapporteur
B. GUY (Maître de recherche de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne)	Directeur de thèse
M. CURNIL (Maître de recherche de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne)	Examineur
J. F. COLLET (Maître de conférence de l'Université de Nice)	Examineur



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

**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS**

**N° D'ORDRE : 95GD**

## **THESE**

Présentée par

**Chongjun JIANG**

pour obtenir le titre de

## **DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONAL SUPERIEURE DES MINES DE PARIS ET DE  
L'ECOLE NATIONAL SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité: Géologie et Recherche Minière)

**Titre de la thèse:**

**ETUDE DES ALTERNANCES RECURRENTEES DANS LES SKARNS ET  
DES INSTABILITES DU FRONT DE DISSOLUTION/PRECIPITATION**

soutenue à SAINT-ETIENNE le 16 décembre 1993

### *COMPOSITION DU JURY:*

<b>Monsieur J. VERKAEREN (Professeur de l'Université de Louvain, Belgique)</b>	<b>Président</b>
<b>Messieurs</b>	
<b>G. VASSEUR (Directeur de recherche du CNRS, Montpellier)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>P. LATTANZI (Professeur de l'Université de Florence, Italie)</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>B. GUY (Maître de recherche de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne)</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. CURNIL (Maître de recherche de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne)</b>	<b>Examineur</b>
<b>J. F. COLLET (Maître de conférence de l'Université de Nice)</b>	<b>Examineur</b>





博士论文

条带状砂卡岩及溶解-沉淀前锋不稳定性  
研究

蒋崇俊

一九九三年十二月

圣太田国立高等矿业学院  
(法国)



## AVANT-PROPOS

Au terme de ce travail, je tiens à remercier les personnes qui ont contribué à sa réalisation.

Bernard GUY m'a proposé ce travail et m'a guidé au cours de sa préparation. Sans son soutien, son encouragement et ses conseils, ce travail n'aurait pas pu voir le jour. Il m'a fourni des échantillons de Sardaigne (Italie) et de Traversella (Italie) ainsi que des analyses non publiées. Il a également relu avec patience tous mes manuscrits. Il en a beaucoup de mérite.

Monsieur Pierfranco LATTANZI (Université de Florence, Italie) qui m'a invité plusieurs fois en Italie et m'a donné des articles sur la géologie et la pétrologie de l'île d'Elbe. Son soutien m'a permis de réaliser des observations sur les skarns à alternances de l'île d'Elbe.

M. COURNIL, J.-J. GRUFFAT, et F. GRUY (Chimistes à l'Ecole des Mines) m'ont fait profiter de leurs connaissances en thermodynamique, en cinétique et dans la théorie des systèmes dynamiques. L'analyse numérique a bénéficié des conseils de Monsieur A. BOURGEAT (Université de Saint-Etienne).

Je tiens à remercier particulièrement G. Vasseur (Directeur de Recherche à C.N.R.S. de Montpellier), J. VERKAEREN (Université de Louvain, Belgique) et J. F. COLLET (Docteur en Mathématique) qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Daniel GARCIA a accepté de relire la partie d'étude pétrologique et géochimique et a apporté des conseils précieux.

Tous les membres du laboratoire de Géologie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne: J.MOUTTE, J.L.BOUCHARDON, E.BILAL, Y.BAUD, C.DAVID, B.HELAL, H.JACQUEMIN, M.T. CHERBLANC, A. TOUIL, N. TAKENO, N.HOSPITAL, J. VERNEY ont favorisé une ambiance de travail agréable. Certains ont participé aux discussions sur ce sujet.

Je voudrais également remercier tous mes amis stéphanois : M. et Mme PORTRANS, M. et Mme GIRASOLI, Bernard PORTERIE, Mme JAMET-BOUE, Elisabeth ADAM, M. et Mme FAVERJON, M. et Mme LAMARGNAC, qui ont rendu mon séjour agréable, facile et chaleureux à Saint-Etienne. J'en garderai un souvenir précieux. Monique GIRASOLI et M. L. ANTOINE ont apporté ses concours dans la mise au point des expressions françaises.

Ce travail a bénéficié du soutien financier de l'Ecole National Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Enfin, il ne faut pas oublier ma femme, Chunyan, et ma fille, Alice, qui se sont beaucoup sacrifiées pour ce travail.

# RESUME

Cette thèse se propose de discuter la formation des alternances récurrentes dans les skarns et la précipitation oscillante par métasomatose en contexte métamorphique.

On commence par discuter deux types d'alternances de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie): alternances de bandes claires de pyroxène (hédénbergitique) et de bandes sombres d'ilvaïte et alternances de bandes claires de quartz et de bandes sombres d'ilvaïte. Les directions des bandes sont parallèles à la zonation des skarns ou au contact entre le skarn et le calcaire. Les études géochimiques montrent que les skarns à alternances et les skarns ordinaires (skarns à hédénbergite et skarns à ilvaïte) sont formés sur des calcaires massifs et homogènes, et que la formation des skarns nécessite des apports importants de silice et de fer et des lessivages de calcium et de gaz carbonique. Le même fluide est responsable de la formation des skarns ordinaires et des skarns à alternances.

La comparaison des alternances de Rio Marina avec d'autres exemples d'alternances a permis d'énoncer les règles suivantes: (1) Les alternances apparaissent généralement sous deux formes: des strates alternantes ou des structures orbiculaires. (2) Les épaisseurs des bandes varient de 0.2 mm à 6 mm; les épaisseurs des bandes claires et des bandes sombres sont les mêmes dans la plupart des cas. (3) Dans les alternances il y a au moins un minéral qui est constitué non seulement d'un élément provenant de la dissolution des carbonates comme Ca et Mg, mais aussi d'un élément provenant du fluide comme Si et Fe. Le deuxième minéral dans les alternances est composé essentiellement d'éléments provenant du fluide comme Si et Fe. La formation des bandes requiert *le couplage de la précipitation des minéraux en alternances et de la dissolution de la roche carbonatée.*

A partir des observations précédentes et l'analyse des conditions de couplage entre les différents processus susceptibles d'intervenir dans la formation des alternances, des modèles qualitatifs sont établis pour discuter le mécanisme possible d'apparition de ce type de structure spatiale. Le mécanisme essentiel est *la boucle de dissolution/précipitation* où le couplage est opéré par les espèces en solution libérées ou consommées par les réactions de dissolution et précipitation. Cette boucle est *une boucle de rétroaction positive* qui est une sorte de réaction auto-catalytique indirecte; elle crée *un délai entre la réaction et le transport*, qui va provoquer l'arrêt de l'activité de la boucle, puis sa reprise lorsque le transport comble le délai. Les alternances sont le résultat de l'apparition répétitive de cette boucle due au couplage réaction-transport. L'analyse de stabilité sur un modèle quantitatif indique qu'une condition nécessaire pour la formation des alternances est une haute concentration en silice ou en fer et une basse concentration en calcium dans le fluide entrant.



# 论文摘要

本论文将讨论条带状矽卡岩和周期沉淀的成因。

在意大利 Rio Marina, 我们发现了两种类型的条带状矽卡岩。第一种是绿色钙铁辉石与黑色伊利石交替的条带状矽卡岩, 另一种是浅色石英交替的条带状矽卡岩。条带方向平行于矽卡岩分带或矽卡岩与石灰岩的接触带。地球化学研究表明条带状矽卡岩与正常矽卡岩都形成于均匀的石灰岩之上; 矽卡岩的形成需要硅和铁的带入与钙和二氧化碳的带出。正常矽卡岩和条带状矽卡岩形成于同一热液流体。

经过对 Rio Marina 条带状矽卡岩和世界各地条带状矽卡岩的对比研究, 我们得出如下规则: (1) 条带状矽卡岩以交替条带状或以同心圆环状交替出现; (2) 条带宽度变化于 0.2 至 6 毫米之间, 且在大多数情况下浅色与深色条带的宽度大至相同; (3) 至少有一种条带其矿物组成中不仅有来源于碳酸盐矿物溶解的钙或镁, 而且有来源于热液的硅和铁。另一种条带中的矿物主要由来源于热液的元素如硅和铁组成。条带状矽卡岩的形成需要矿物沉淀反应与碳酸盐矿物溶解反应之间的耦合。

基于上述观察及对在条带状矽卡岩形成中不同物理化学过程的耦合条件的综合分析, 我们建立了条带状矽卡岩形成的定性模型。该模型指出, 溶解和沉淀反应必然会导致溶液中部分溶质的释放或消耗; 这部分溶质由于同时参加碳酸盐的溶解反应与硅酸盐的沉淀反应从而使得溶解和沉淀反应形成一个正反馈反应回路。H<sup>+</sup> 在这一回路中起着间接催化剂的作用。这一正反馈反应回路必然会在化学反应与物质输运过程之间产生滞后效应。这一滞后效应将使反应回路暂时停止运行; 但当物质输运过程(扩散或对流)填补这一滞后效应后, 这一反应回路将重新运行。条带状矽卡岩的形成正是由于化学反应与物质输运过程之间的耦合而导致的反应回路的周期性活动的结果。定量模型的稳定性分析表明富硅铁贫钙流体是条带状矽卡岩形成的必要条件。





# ABSTRACT

This thesis discusses the development under metamorphic conditions of banded skarns and oscillatory precipitation by metasomatism.

Two types of banded skarns are described at Rio Marina (Elba, Italy), the first one is composed of light pyroxene (hedenbergite) bands and dark ilvaite bands, and another one is composed of light quartz bands and dark ilvaite bands. The directions of the bands are parallel to the zoning of the skarns or to the contact between the skarn and the limestone. The geochemical studies indicate that the banded skarns and the ordinary skarns are formed upon the same massive and homogeneous limestones and that the formation of the skarns require important gains of Si and Fe and losses of Ca and CO<sub>2</sub>. The same fluid is responsible for the formation of the ordinary and the banded skarns.

The comparison of the banded skarns of Rio Marina with other examples of banded skarns allow us to state the following rules: (1) The banded skarns can occur as alternating strata or as orbicular structures. (2) The width of the bands varies from 0.2 to 6mm; the widths of the light bands and the dark bands are the same in most cases. (3) In banded skarns there is at least one mineral constituted not only of an element, such as Ca or Mg, derived from the dissolution of the carbonates, but also of an element, such as Si or Fe, derived from the fluid. The formation of banded skarns requires the coupling between the precipitation of the minerals in the bands and the dissolution of the carbonates. The second mineral is composed essentially of the elements derived from the fluid, such as Si and Fe.

Based on the previous observations and on the analysis of the conditions for the coupling between the different processes operating in the formation of banded skarns, the qualitative models have been set forth to discuss the possible mechanism for the appearance of banding. The main mechanism is the dissolution-precipitation loop where coupling operates thanks to the aqueous species liberated or consumed by the dissolution and precipitation reactions. This is a positive feedback loop and an indirect auto-catalytic reaction; it creates a delay between the reaction and the transport, that gives rise to the pause of the activity of the loop, then its starting again when the transport fills the delay. The banded skarns are the result of the repetitive appearance of the loop due to the coupling between the reaction and transport. The stability analysis on a quantified model indicates that one necessary condition for the formation of the banded skarns is a high concentration of Si or Fe and a low concentration of Ca in the original fluid.



# LISTE DES SYMBOLES FREQUEMMENT UTILISEES

<b>A</b>	Constante d'Arrhenius dans la loi d'Arrhenius
<b>a<sub>i</sub></b>	Coefficient stoechiométrique de l'espèce <i>i</i> dans la réaction de dissolution du minéral A dans les alternances
<b>b<sub>i</sub></b>	Coefficient stoechiométrique de l'espèce <i>i</i> dans la réaction de dissolution du minéral B dans les alternances
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentration de l'espèce <i>i</i> dans la solution (mol dm <sup>-3</sup> ou mol cm <sup>-3</sup> )
<b>C, C<sup>o</sup>, et C<sup>eq</sup></b>	Concentrations de Ca <sup>2+</sup> (mol dm <sup>-3</sup> ) dans le front et dans le fluide entrant, et concentration d'équilibre
<b>c, <math>\bar{c}</math></b>	Concentration de Ca <sup>2+</sup> normalisée et concentration de Ca <sup>2+</sup> stationnaire normalisée
<b>D</b>	Coefficient de diffusion (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>D<sub>i</sub></b>	Coefficient de diffusion de l'espèce <i>i</i>
<b>E<sub>a</sub></b>	Energie d'activation d'une réaction
<b>E<sub>c</sub></b>	Energie d'activation pour la convection
<b>E<sub>D</sub></b>	Energie d'activation pour la diffusion
<b>F, F<sup>o</sup>, et F<sup>eq</sup></b>	Concentrations de Fe <sup>2+</sup> (mol dm <sup>-3</sup> ) dans le front et dans le fluide entrant, et concentration d'équilibre
<b>f, f<sup>o</sup> et <math>\bar{f}</math></b>	Concentration de Fe <sup>2+</sup> normalisée, concentration de Fe <sup>2+</sup> dans le fluide entrant et concentration de Fe <sup>2+</sup> stationnaire normalisée
<b>H, H<sup>o</sup>, et H<sup>eq</sup></b>	Concentrations de H <sup>+</sup> (mol dm <sup>-3</sup> ) dans le front et dans le fluide entrant, et concentration d'équilibre
<b>h, <math>\bar{h}</math></b>	Concentration de H <sup>+</sup> normalisée et concentration de H <sup>+</sup> stationnaire normalisée
<b>J<sub>i</sub><sup>D</sup></b>	Flux de diffusion (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>J<sub>i</sub><sup>C</sup></b>	Flux de diffusion (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>k</b>	Constante cinétique d'une réaction (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>c</sub><sup>f</sup></b>	Constante cinétique de la dissolution de la calcite (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>d</sub><sup>f</sup></b>	Constante cinétique de la dissolution de la dolomite (mol cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )

$k_{\alpha}^{-}$	Constante cinétique de la dissolution d'un minéral
$K_{\alpha}$	Constante d'équilibre d'une réaction
$L$	Epaisseur du skarn formé
$l$	Epaisseur du front de dissolution/précipitation
$M_F$	Quantité de fluide réagissant avec la roche pendant une transformation (g)
$M^A$ et $M^{\circ}$	Masses de la roche altérée et de la roche de départ (g)
$M_i^C$	Nombre de moles qui traversent une surface $S$ ( $\text{cm}^2$ ) par convection par unité de temps ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$M_i^D$	Nombre de moles qui traversent une surface $S$ ( $\text{cm}^2$ ) par diffusion par unité de temps ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$p$	pression de fluide (bar)
$R$	Vitesse de réaction ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ou $\text{mol s}^{-1}$ )
$r$	Variable d'espace adimensionnée
$S, S^{\circ}$ , et $S^{\text{eq}}$	Concentrations de $\text{SiO}_2$ dans le front et dans le fluide entrant, et concentration d'équilibre
$s, s^{\circ}$ et $\bar{s}$	Concentration normalisée, concentration de $\text{SiO}_2$ dans le fluide entrant et concentration de $\text{SiO}_2$ stationnaire normalisée
$S_c$	Surface réactionnelle totale de la dissolution du carbonate ( $\text{cm}^2$ )
$S_{\alpha}$	Surface réactionnelle du minéral $\alpha$ par unité de volume de roche ( $\text{cm}^2 / \text{dm}^3$ )
$S_c, S_a$ et $S_b$	Surfaces réactionnelles du carbonate, du minéral A et du minéral B dans les alternances par unité de volume de roche ( $\text{cm}^2 / \text{dm}^3$ )
$T$	Température ( $^{\circ}\text{K}$ )
$t$	Temps (s)
$u$	Vitesse du front de dissolution/précipitation (cm/s)
$v, v^{\text{in}}$ et $v^{\text{out}}$	Vitesse de fluide, vitesses de fluide entrant et de fluide sortant (cm/s)
$\tilde{V}_c$	Volume molaire d'un carbonate
$X_i^A$ et $X_i^{\circ}$	Concentrations par unité de masse de l'élément $i$ dans la roche altérée et dans la roche de départ

$X_{im}^A$ et $X_{im}^o$	Concentrations par unité de masse de l'élément immobile dans la roche altérée et dans la roche de départ
$X_{iF}^o$ et $X_{iF}^f$	Concentrations ( $0^{-2} g/g$ ) de l'élément i dans le fluide avant et après la transformation
$x$	Variable d'espace (cm)
$\Delta X_i$	Gain ( $> 0$ ) ou perte ( $< 0$ ) de l'élément i pendant une transformation par unité de masse (g/g)
$\Delta X$	Largeur d'une fracture (cm)
$\phi$	Porosité d'une roche
$\eta$	Viscosité d'un fluide (Pa s)
$\nu_{ij}$	Coefficient stoechiométrique de l'espèce i dans la réaction j
$\pi$	Perméabilité d'une roche ( $cm^2$ )
$\Sigma$	Surface totale d'un front de dissolution/précipitation



# TABLE DES MATIERES

Avant-propos	V
Résumé	VII
论文摘要	IV
Abstract	XI
Liste des symboles fréquemment utilisée	XI
Table des matières	XIII

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
---------------------	----------

## **Première Partie**

### **OBSERVATIONS**

<b>Chapitre 1 Etude des skarns à alternances à Rio Marina, Il d'Elbe, Italie</b>	<b>7</b>
1.1 Contexte géologique	10
1.2 Description géométrique et minéralogique des skarns à Rio Marina	13
1.2.1 Roches encaissantes	13
1.2.2 Description géométrique de l'affleurement des skarn	14
1.2.3 Identification de la roche de départ	24
1.2.4 Zonation des skarns	25
1.2.5 Composition chimique des minéraux	28
1.3 Géochimie	32
1.3.1 Bilans de matière	32
1.3.2 Détermination des éléments immobiles	36
1.3.3 Variations de teneurs en certains éléments dans les roches encaissantes et les skarns	38
1.3.4 Terres rares	42
1.3.5 Apport et lessivage des éléments	45
1.4 Conclusions	46
<b>Chapitre 2 Autres exemples de skarns à alternances e confrontation avec les données de la littérature</b>	<b>49</b>
2.1 Minéralogie des Alternances à Traversella (Ivrea, Italie)	51



2.1.1 Alternances forstérite+calcite/magnétite	52
2.1.2 Alternances diopside/magnétite	54
2.2 Minéralogie des Alternances grenat/magnétite à San Leone (Sardaigne, Italie)	56
2.3 Alternances récurrentes dans les skarns de Damoshan (Gejiu, Chine)	61
2.4 Alternances déjà étudiées dans la bibliographie	64
2.5 Comparaisons et remarques	66

## **Deuxième Partie:**

### **MODELISATION ET ETUDE DES INSTABILITES**

<b>Chapitre 3 Analyse qualitative de la formation des alternances</b>	<b>71</b>
3.1 Conditions générales de la formation des skarns ordinaires et des skarns à alternances	73
3.2 Processus intervenant dans la formation des skarns	74
3.2.1 Transport	74
3.2.1.1 Convection	74
3.2.1.2 Diffusion	75
3.2.1.3 Compétition diffusion-convection	76
3.2.2 Réactions chimiques et cinétique	77
3.2.2.1 Dissolution des carbonates	77
3.2.2.2 Précipitation des minéraux en alternance	80
3.3 Loi d'Arrhenius et compétition transport-cinétique	82
3.3.1 Loi d'Arrhenius	82
3.3.2 Compétition cinétique-transport	82
3.4 Mécanisme et modèles qualitatifs de la formation des alternances récurrentes	86
<b>Chapitre 4 Modèles quantitatifs du front de dissolution/précipitation</b>	<b>93</b>
4.1 Zone réactionnelle et front de dissolution/précipitation	95
4.2 Modèle de convection-réaction	96
4.2.1 Représentation du système et processus élémentaires	96
4.2.2 Mise en équation	98
4.2.3 Adimensionnement des équations	100

4.3	Modèle de diffusion-réaction	101
4.3.1	Représentation du système et processus élémentaires	101
4.3.2	Mise en équation	102
4.3.3	Adimensionnement des équations	104
4.4	Discussions sur l'ordre de grandeur de l'épaisseur des bandes et discussions sur les conditions de la formation des alternances récurrentes	106
<b>Chapitre 5 Analyse de stabilité</b>		111
5.1	Détermination des états stationnaires pour le modèle convection-réaction	113
5.2	Analyse de stabilité pour le modèle de diffusion-réaction	115
5.2.1	Détermination des états stationnaires	115
5.2.2	Etude de stabilité linéaire	118
5.2.3	Discussion	122
5.2.3.1	<i>Cas des faibles épaisseurs</i>	122
5.2.3.2	<i>Cas des grandes épaisseurs</i>	124
<b>Conclusions</b>		131
<b>Références Bibliographiques</b>		135
<b>Annexe A Résolution de l'équation de diffusion</b>		149
A.1	Calcul des solutions de l'équation de diffusion	149
A.2	Expressions asymptotiques	151
<b>Annexe B Simulation numérique</b>		153
B.1	Modèle mathématique	153
B.2	Méthode numérique	158
B.3	Programmation en langage C pour la simulation numérique	161
B.4	Application à la formation de la zonation	163
<b>Annexe C Résultats de l'analyse à la microsonde des minéraux</b>		165
C.1	Composition des pyroxènes dans les skarns de Rio Marina (Ile d'Elbe)	166
C.2	Composition des ilvaïtes dans les skarns de Rio Marina (Ile d'Elbe)	173
C.3	Composition des épidotes dans les skarns et les roches encaissantes à Rio Marina (Ile d'Elbe)	177

C.4	Composition des micas dans les schistes à Rio Marina (Ile d'Elbe)	180
C.5	Composition des forstérites dans les alternances forstérite+calcite/magnétite de Traversella (Ivrea, Italie)	181
C.6	Composition des diopsides dans les alternances diopside/magnétite de Traversella (Ivrea, Italie)	182
C.7	Composition des grenats dans les alternances grenat/magnétite de San Leone (Sardaigne, Italie)	184
<b>Annexe D</b>	<b>Analyse chimique des skarns et des roches encaissantes (Rio Marina, Ile d'Elbe)</b>	<b>189</b>

# INTRODUCTION

Les skarns sont des roches métasomatiques formées par l'interaction entre un fluide et une roche carbonatée dans des conditions métamorphiques. En général, les skarns montrent une succession des zones A B C etc. Mais parfois on observe des skarns montrant des bandes alternantes répétitives ABAB, etc., d'épaisseur généralement d'ordre millimétrique. A et B peuvent être deux minéraux différents ou deux groupes de minéraux différents. Normalement, les bandes A (ou B) sont de couleur claire alors que les bandes B (ou A) sont de couleur sombre.

Au début du siècle, Knopf a décrit des alternances de bandes blanches de fluorine+plagioclase et de bandes noires de magnétite+fluorine+hornblende, en Alaska (U.S.A.) (Knopf, 1908; pour avoir plus de détails voir le chapitre 2); Trusdtedt a décrit des alternances de bandes claires de serpentine et de bandes sombres de magnétite à Pitkaranta (Lagoda, ex U.R.S.S.) (Trusdtedt, 1907). Plus tard on a découvert des alternances récurrentes dans les skarns un peu partout dans le monde: Sud de la Chine (Hsieh, 1963; Huang et al., 1988; Jiang, 1986; Zhao et al, 1990); Iron Mountain (New Mexico, U.S.A.) (Jahns, 1944); Europe occidentale (Guy, 1981, 1988; Zahm, 1988); ex U.R.S.S. (Alexandrov, 1975; Shabynin, 1977; Getmanskaya et al., 1972; Zasedatelev, 1973); Australie (Kwak et Askins, 1981).

Les alternances récurrentes dans les skarns sont un excellent exemple d'auto-organisation géochimique (Guy, 1981). Dans le domaine de la géologie on rencontre des auto-organisations à différentes échelles . A l'échelle du cristal, on peut observer des zonations oscillantes dans les cristaux de plagioclase (Haase et al., 1980) et des zonations oscillantes d'élément trace (Sr) dans les carbonates (Wang et Mérino, 1992). A l'échelle plus grande (l'échelle de l'assemblage des cristaux), les exemples sont très nombreux; dans des roches métamorphiques, on a des strates claires et sombres répétitives obtenues par la différenciation sous contrainte (Mérino, 1984); dans des roches magmatiques, on rencontre des strates répétitives d'assemblages minéralogiquement différents (McBirney et Noyes, 1979; Moore, 1984); dans les agates on observe souvent des alternances de bandes colorées de fibres de quartz tordues et de bandes brunes de fibres de quartz non-tordues dans les agates (Wang et Mérino, 1990); les alternances dans les skarns sont des phénomènes d'auto-organisation à l'échelle de l'assemblage des cristaux.

L'auto-organisation est un phénomène beaucoup étudié dans le domaine de la chimie. Un excellent exemple est la réaction de Belousov-Zhabotinski (Nicolis et Prigogine, 1977; Vidal et Lemarchand, 1988) qui produit des alternances de couleur dues à la variation de concentration d'un catalyseur (ferroïne/ferrine). Les strates alternées observées dans la couche de corrosion de certains métaux et alliages sont un autre exemple typique de l'auto-organisation spatiale en milieu hétérogène (Chaix, 1983). Mais ils ne sont pas les seuls, et bien d'autres systèmes chimiques montrent également des auto-organisations (Pacault et Vidal, 1982; Pacault et al., 1990). En mécanique des fluides, des comportements spatialement ordonnés ont été découverts., par exemple, les vortex de Taylor et les cellules de Bernard.

Le mécanisme qui préside à l'apparition des organisations spatiales est un peu différent selon le domaine, mais on va voir qu'il y a des points communs.

Dans le domaine de la chimie, on y voit le résultat de l'action des réactions auto catalytiques couplées avec la diffusion (Nicolis and Prigogine, 1977; Pacault et al., 1990). Il s'agit alors de phénomène en milieu homogène (la solution).

Dans le domaine de la corrosion des métaux, l'apparition de structures est expliquée par des réactions exothermiques (réactions d'oxydation) entre le solide et le gaz avec le couplage de la diffusion; les réactions exothermiques ont tendance à augmenter la température, et la montée de la température va accroître la vitesse des réactions exothermiques (Chaix et al., 1982), cela signifie que le processus des réactions exothermiques est auto-acceléré.

Dans le domaine de la géologie, prenons d'abord l'exemple de la différenciation métamorphique. La formation de lits récurrents par différenciation sous contrainte est un phénomène fréquent dans les roches métamorphiques. Supposons que le minéral A est plus rigide que B, donc la contrainte globale est surtout supportée par A. Dans une région où la fraction de A est un peu plus importante que dans les régions avoisinantes, l'énergie libre de chaque grain A est moins importante, donc la solubilité est plus basse. Par conséquent, les grains de A se dissolvent dans les régions avoisinantes et croissent dans la région plus abondante en minéral A, et l'échange des espèces se fait par diffusion. Ce processus est auto-acceléré. Dans la région plus abondante en A, les grains de A croissent aux dépens des grains de A dans les régions avoisinantes où A est moins abondant, la fraction de A dans cette région devient plus importante, et la solubilité de A devient encore plus basse, donc A continue à croître (Ortoleva et al., 1987).

Voyons un autre exemple, celui du mûrissement d'Ostwald. A cause de la tension superficielle, les grains de petite taille ont une solubilité plus importante que ceux de grande taille. Donc les grains de grande taille croissent plus rapidement que

ceux de petite taille, ce qui entraîne une augmentation de la taille des grains de grande taille, par la suite les grains de grande taille croissent de plus en plus rapidement que ceux de petite taille. Le mûrissement d'Ostwald est aussi un processus auto-accélééré et provoque des instabilités (Cournil, 1983), ces instabilités peuvent donner lieu à la formation de structures spatiales (Flicker and Ross, 1974; Lovett et al., 1978; Boudreau, 1984; Jiang, 1992).

Pour conclure, la formation des structures spatiales requiert un processus chimique qui peut amplifier ses propres effets, c'est-à-dire un processus auto-accélééré (on dit aussi auto-catalytique), qui doit être couplé avec le processus de transport de matière, notamment la diffusion. Nous allons suivre cette idée pour comprendre la formation des alternances récurrentes dans les skarns.

Il faut reconnaître qu'il y a peu d'études sur le mécanisme de la formation des alternances dans les skarns. Gruffat et Guy (1984) ont établi un modèle pour les précipitations alternantes en tenant compte de l'effet autocatalytique de surface; Ortoleva et al. (1987) ont essayé d'expliquer les structures spatiales périodiques par un cycle de sursaturation-germination-épuisement ("supersaturation-nucleation-depletion"), les réactions considérées sont:



où A et B sont des minéraux, X et Y sont des espèces aqueuses; la précipitation de B est le résultat de la dissolution de A.

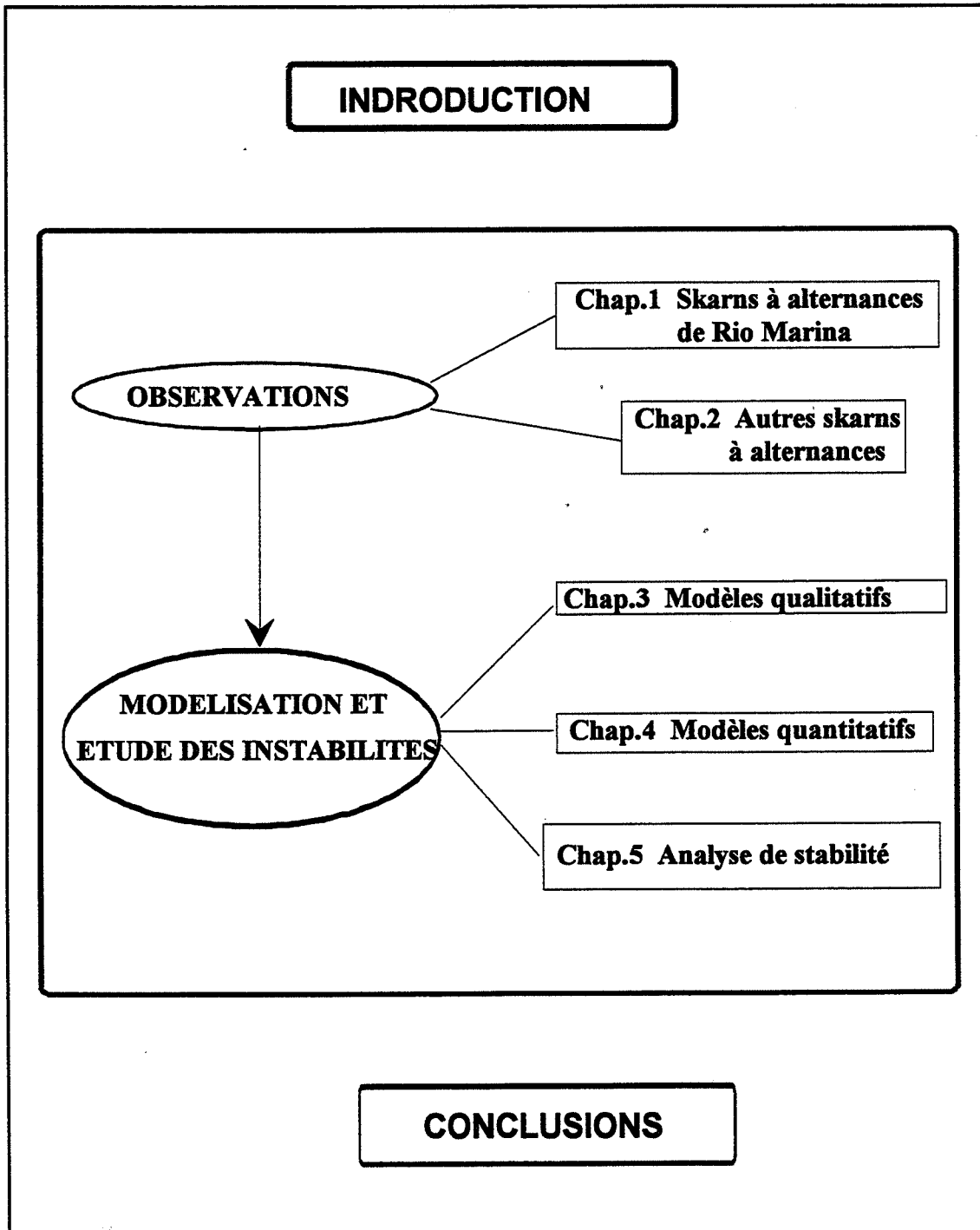
Dans le cas d'alternances dans les skarns, la difficulté réelle du problème est que l'on a au moins trois phases solides: deux minéraux précipités et un minéral dissous, et plusieurs espèces aqueuses. On a donc un système hétérogène auquel il faut ajouter un front de dissolution/précipitation mobile. Pour étudier ce système il faut connaître les lois cinétiques des réactions hétérogènes et avoir des outils mathématiques pour décrire quantitativement le système.

Le but de ce travail est de rendre compte d'observation des alternances dans les skarns (première partie) et d'établir des modèles qualitatifs et quantitatifs pour la compréhension du phénomène (deuxième partie).

Dans le chapitre 1, on procédera à une observation complète des alternances de Rio Marina (île d'Elbe, Italie). Dans le chapitre 2, des observations sur d'autres exemples d'alternances sont faites dans un but comparatif.

A partir de ces observations, on analysera le mécanisme de la formation des alternances et on établira des modèles qualitatifs (chapitre 3), tandis que la quantification des modèles sera faite dans le chapitre 4. Le chapitre 5 présente une tentative de validation quantitative des modèles établis.

# PLAN DE LA THESE







## **CHAPITRE 1**

# **ETUDE DES SKARNS A ALTERNANCES DE RIO MARINA (ILE D'ELBE, ITALIE)**



## CHAPITRE 1

# ETUDE DES SKARNS A ALTERNANCES DE RIO MARINA (ILE D'ELBE, ITALIE)

A Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie), on trouve un bel affleurement de skarns à alternances. Les observations rapportées ici ont pour but de mettre en évidence les relations entre les skarns ordinaires et les skarns à alternances et d'en tirer quelques renseignements sur la formation des alternances.

Nous allons commencer ce chapitre par une brève introduction sur le contexte géologique de l'île d'Elbe. Puis nous continuerons par une description géométrique et minéralogique des skarns de Rio Marina. Et enfin nous terminerons par une étude géochimique en vue de déterminer les comportements des éléments chimiques et les conditions de la formation des skarns et une discussion de certains paramètres intervenant dans la formation des skarns à alternances.

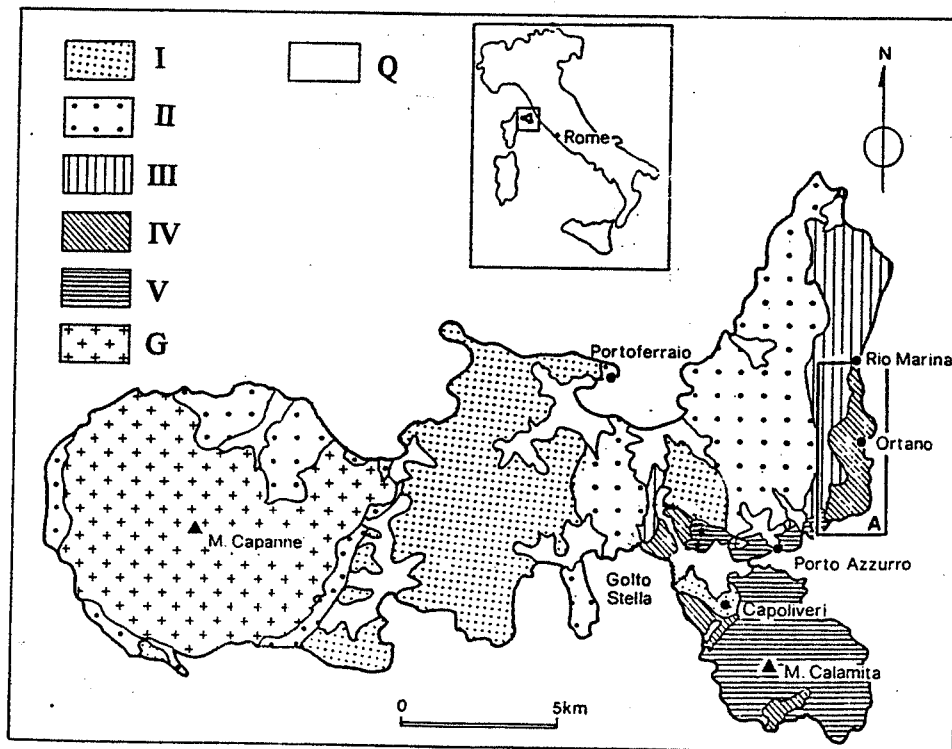


Figure 1.1 Schéma géologique de l'île d'Elbe (D'après Pandeli et Puxeddu, 1990).

I, II, III, IV et V représentent respectivement les complexes I, II, III, IV et V; G=granite; Q= dépôts quaternaires.

## 1.1 Contexte géologique

Sur une surface relativement restreinte de 224 kilomètres carrés, l'île d'Elbe présente une grande variété de formations sédimentaires, ignées, métamorphiques et métagénétiques (figure 1.1).

Les formations sédimentaires sont constituées par une série qui débute au moins au carbonifère supérieur et s'étend jusqu'au jurassique moyen avec une lacune importante comprenant le permien, le trias inférieur et une partie du trias moyen. On les classe en cinq complexes (Barberi et al., 1969). La distribution des différents complexes est représentée sur la figure 1.1.

Le complexe I est constitué principalement de schistes quartzitiques et d'arènes quartzifères avec intercalations de schistes phylladeux, schistes calcareux, calcaires (marbre) et calcaire dolomitique. Ce complexe a été attribué au carbonifère-permien (Barberi et al., 1969; Perrin, 1975).

Le complexe II est composé successivement, de bas en haut:

de schistes arénacés (go1),

de porphyroïdes et schistes porphyriques (go2),

de calcaires dolomitiques (Tc),

de marbres (G1),

de calcschistes (G2),

de calcschistes avec lentilles et bancs de calcaires et de calcaires marneux (Gf)

de serpentine (A).

Ce complexe peut être attribué au Trias-Jurassique.

Le complexe III est constitué, de bas en haut, d'arènes quartzifères, schistes arénacés, conglomérats à quartz rosé, schistes quartzitiques, calcaires, calcaires dolomitiques, calcaires siliceux, et enfin, argiles marneuses. Ce complexe est attribué au Trias-Jurassique.

Le complexe IV est composé de serpentines, gabbros, diabases, calcaires et schistes argileux. Il appartient au Crétacé inférieur et moyen.

Le complexe V est composé de, de bas en haut, argiles avec bancs de calcaires, conglomérats et brèches ophiolitiques, calcaires marneux, arènes quartzo-feldspathiques. Ce complexe peut être attribué au Crétacé.

On remarque que l'âge de ces cinq complexes est difficile à déterminer à cause du manque de fossiles qui sont détruits par le métamorphisme de contact. Donc on a des propositions contradictoires (Bagnoli et al., 1979; Tongiorgi et Bagnoli, 1981; Puxedu et al., 1984; Vai et Cocozza, 1986; Pandeli et Puxeddu, 1990).

La plus importante roche intrusive est le stock du Monte Capanne (voir la figure 1.1). Il est constitué d'une granodiorite à biotite accompagné d'un cortège de filons aplitiques et porphyriques. On peut également rattacher à cette roche les filons et amas de porphyres et d'aplitites que l'on rencontre dans le complexe V. Ce stock est daté de 6.7 à 6.9 millions d'années (Ferrara et Tonarini, 1985).

Un deuxième stock apparaît à l'Est entre Porto Azzurro et Valdana; il est presque complètement enseveli et n'affleure que sur de très petites surfaces dans la fosse de la Mer dei Carvisi. Il est constitué de monzogranite; sa composition est proche de celle de la granodiorite du Monte Capanne. L'appareil de cette intrusion est très important dans la zone du village de Porto Azzurro; il s'agit principalement d'aplitites tourmalinifères mais il faut noter l'existence de filons et amas quartzo-monzonitiques dont on connaît un affleurement étendu (15 hectares) à trois kilomètres à l'Ouest de Porto Azzurro. Ce stock est daté de 4.9 à 5.4 millions d'années (Ferrara et Tonarini, 1985).

Les roches sédimentaires à l'Est de l'île d'Elbe ont subi d'abord un métamorphisme régional de faible degré (faciès schistes verts: Muscovite + Chlorite) et puis un métamorphisme de contact dû à l'intrusion du stock de Porto Azzurro (Duranti et al., 1992). Le degré du métamorphisme de contact varie du faciès schistes verts au faciès amphibolites, et augmente du secteur de Rio Marina au secteur proche de Porto Azzurro. A Rio Marina, le métamorphisme de contact ne se manifeste que par la formation de biotites vertes et la recristallisation des calcites. Vers le Sud, autour du stock monzogranitique de Porto Azzurro, les roches silico-alumineuses du complexe I et II ont été transformées en cornéennes à biotite-andalousite-quartz; les roches argilo-dolomitiques en cornéennes à biotite-plagioclase-diopside-grossulaire; la plupart des calcaires en marbres.

La côte est de l'île d'Elbe est jalonnée de gisements de fer, certains ont été exploités depuis la découverte du fer par l'homme. Il faut savoir que les skarns sont les porteurs principaux des gisements de fer; les gisements d'altération superficielle sont dérivés de gisements de skarns.

Au Sud de la presqu'île de Calamita, les marbres du complexe I sont partiellement substitués par des skarns à andradite, pyroxène, ilvaïte; les minéraux métalliques dans ces skarns sont la magnétite, l'hématite, la pyrite et la chalcopryrite; au Sud-Est de la presqu'île, trois gisements de skarns à magnétite (Sassi-Neri, Stagnone et Ginevro) sont isolés dans les cornéennes schisteuses. La paragenèse principale des skarns à hornblende ferreuse et magnétite a été suivie d'une

paragenèse sulfurée (pyrite, pyrrhotite et chalcopryrite) et d'une intense albitisation qui a affecté aussi bien les cornéennes que les amas d'aplite intrusive (Dimanche, 1974; Torrini, 1990; Del Tredici, 1989).

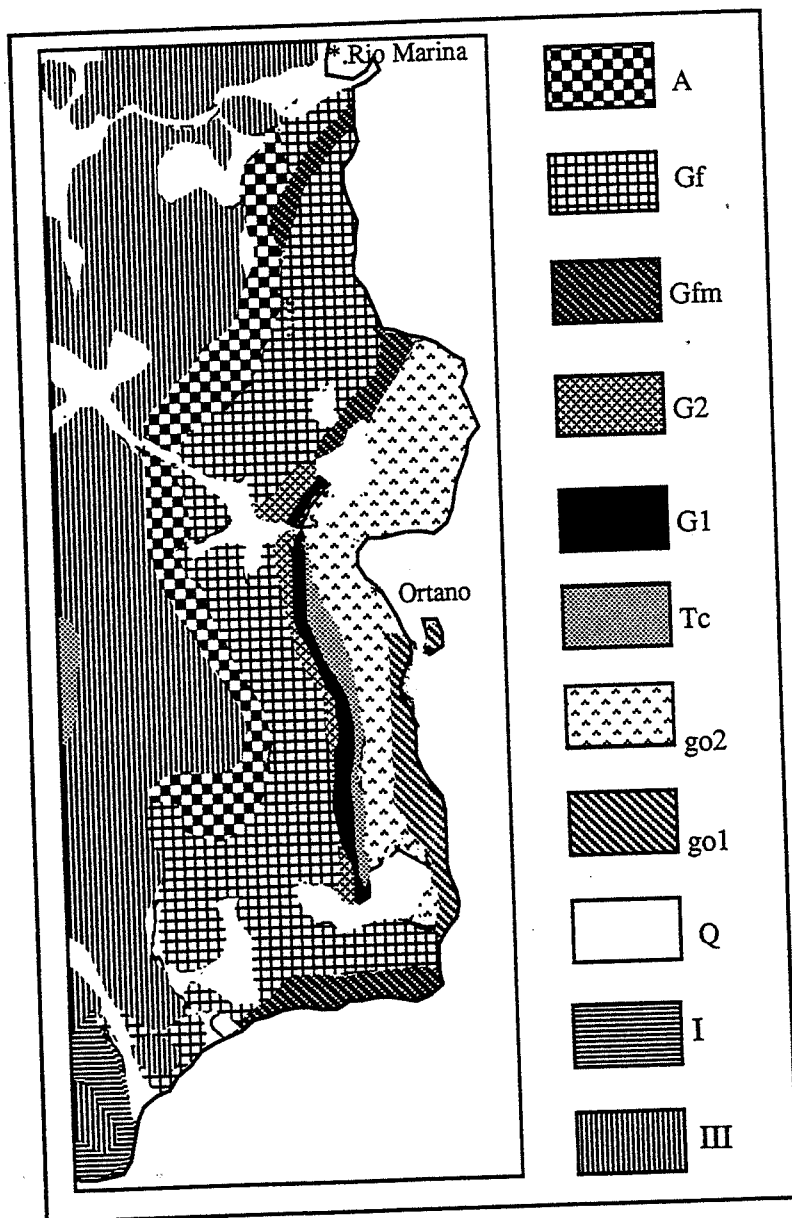


Figure 1.2 Schéma géologique de la zone de Rio Marina à Ortano (D'après Pandeli et Puxeddu, 1990).

A=serpentine;  
 Gf=Calcschistes avec lentilles et bancs de calcaires marneux et de calcaires;  
 Gfm=skarn;  
 G2=calschiste;  
 G1=marbre;  
 Tc=calcaire dolomitique;  
 go1=schistes arénacés;  
 go2=porphyroïdes et schistes porphyriques;  
 Q=dépot quaternaire;  
 I=complexe I;  
 III=complexe III

Dans la zone de Rio Marina à Porto Azzurro, les calcaires dolomitiques, marbres et calcschistes du complexe II ont donné lieu à la formation de skarns à pyroxène, ilvaïte, épidote accompagnés de pyrrhotite, pyrite, magnétite et parfois hématite (voir la figure 1.2); des skarns à alternances de bandes claires et de bandes sombres se trouvent dans cette zone (Guy, 1981 et 1988), et font l'objet des discussions suivantes.

## **1.2 Description géométrique et minéralogique des skarns de Rio Marina**

Au Sud de la tour de Rio Marina, en bordure de mer et d'une route, les skarns montrent différentes zones minéralogiques (figure 1.3). Les roches encaissantes sont les calcschistes, calcaires marneux et calcaires du complexe II.

### **1.2.1 Roches encaissantes**

**Calcschistes**: Il s'agit d'une roche constituée de lits carbonatés et de lits micacés (muscovite). Les lits carbonatés ont une épaisseur centimétrique ou millimétrique et sont composés de calcite et d'un peu de quartz; les lits micacés ont une épaisseur plutôt millimétrique et sont constitués de mica et de calcite. La schistosité est marquée par une orientation nette des muscovites. La stratification d'origine n'est pas reconnaissable, mais on remarque que la schistosité est parallèle à la frontière lithologique, par exemple, la frontière entre les calcschistes et les calcaires marneux (Figure 1.3).

**Calcaires marneux**: Cette roche est intercalée dans les calcschistes et a une épaisseur d'une dizaine de mètres; elle est constituée majoritairement de calcite avec un peu de muscovite. On observe également une orientation nette des muscovites.

La différence entre les calcschistes et les calcaires marneux réside dans la proportion de la fraction argileuse. Les calcschistes contiennent 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en moyenne, les calcaires marneux n'en contiennent que 2% environ (Tableau 1.1). Ces roches ne sont pas homogènes, la fraction argileuse peut changer selon les niveaux lithologiques. Par exemple, dans les calcschistes on peut trouver à certains



niveaux des roches relativement calcitiques par rapport au reste des roches, d'une épaisseur de 10 centimètres environ.

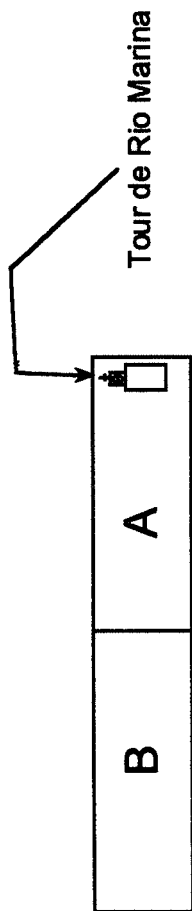
**Calcaires:** Ils se trouvent sous forme de lentille entre, d'un côté, les calcschistes, et, de l'autre, les skarns. Cette roche est constituée de calcite recristallisée.

## 1.2.2 Description géométrique de l'affleurement des skarns

Selon la composition minéralogique et la distribution spatiale, on distingue sept zones de skarns.

**Zone à pyroxène-épidote:** Cette zone est constituée de skarns à pyroxène et épidote. Les skarns sont composés de lits riches en pyroxène et lits riches en épidote. Les lits riches en pyroxène sont généralement plus épais que les lits riches en épidote, et une partie des pyroxènes s'organise en rosettes de taille millimétrique. On observe que les épidotes montrent parfois une orientation peu marquée dans des lits riches en épidote. La taille des cristaux d'épidote est de 0.2 à 1 millimètre, et celle des cristaux de pyroxène de 0.5 à 3 millimètres. Il reste encore des calcaires marneux sous forme de lentille, mais il faut signaler que la fraction argileuse a été transformée en épidote (Ech. RMC-36). On trouve une bande de 8 mètres de longueur de skarns à ilvaïte à côté de cette lentille.

**Zone à épidote-pyroxène:** Cette zone est constituée essentiellement d'épidote et pyroxène (figure 1.4A). Cette zone est plus riche en épidote que la précédente. La proportion des deux minéraux n'est pas constante dans toute la zone, dans la plupart des cas c'est l'épidote qui est dominante mais parfois c'est le pyroxène qui l'est. On observe souvent que les épidotes s'orientent dans la direction de la schistosité et forment des bandes; entre les bandes d'épidote on trouve des pyroxènes qui s'organisent sous forme de rosette (voir la figure 1.4B). La taille des cristaux d'épidote est de 0.5 à 2.5 millimètres, le diamètre des rosettes de pyroxène est de 1 millimètre environ. Il reste des calcschistes plus ou moins affectées par la skarnification dans cette zone (figure 1.3). L'altération tardive est représentée par l'apparition des stilpnomélanes en remplacement des pyroxènes et épidotes.



A

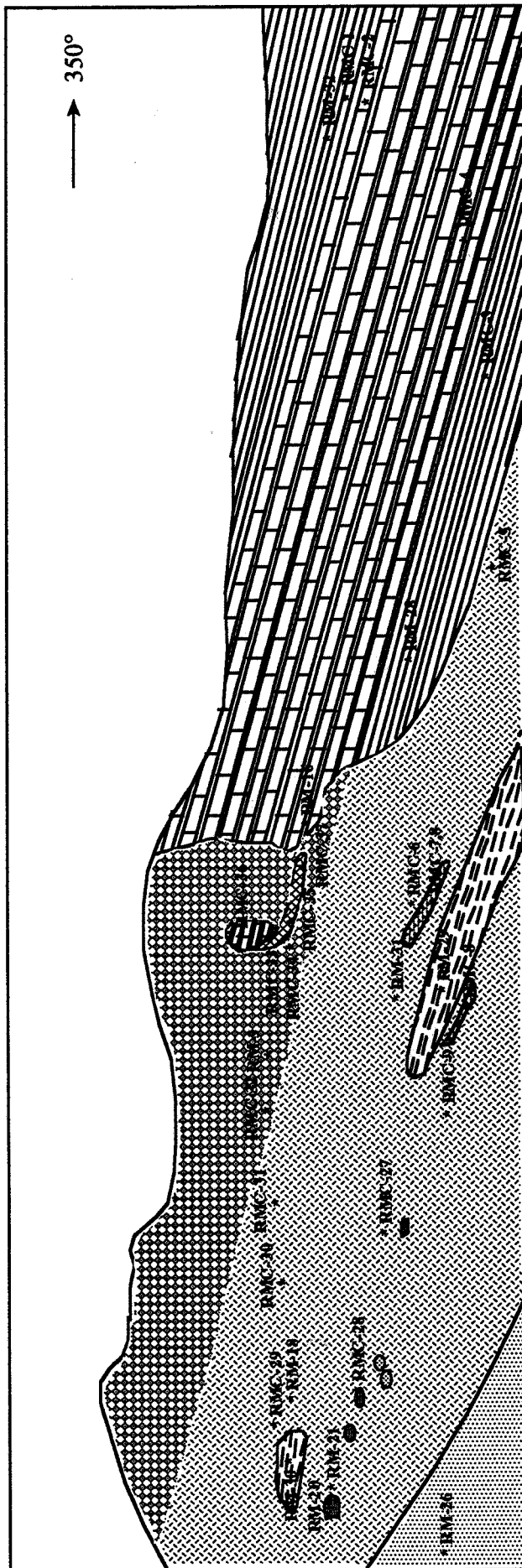


Figure 1.3 Partie A (pour la suite voir le page suivant)

B

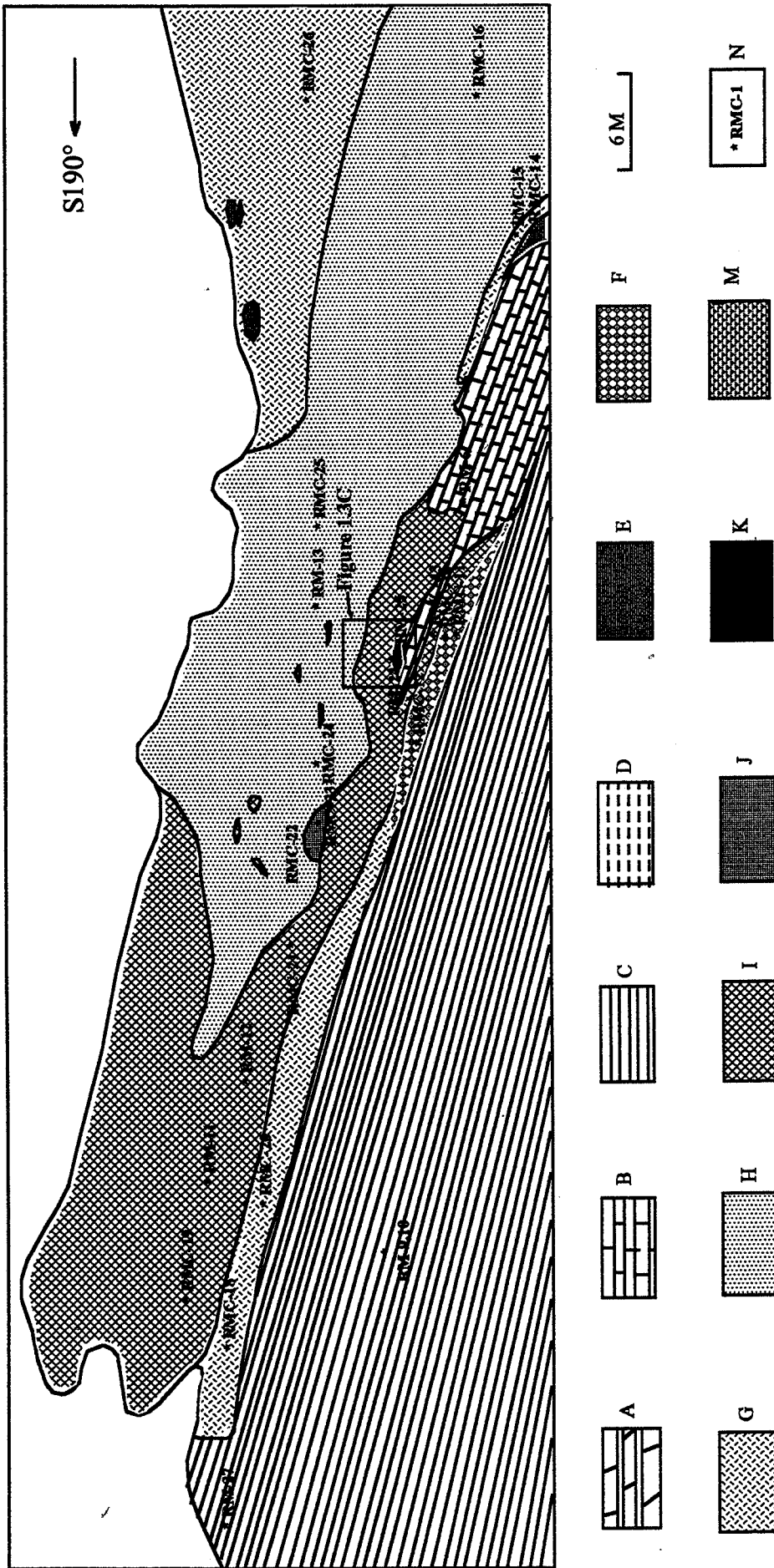
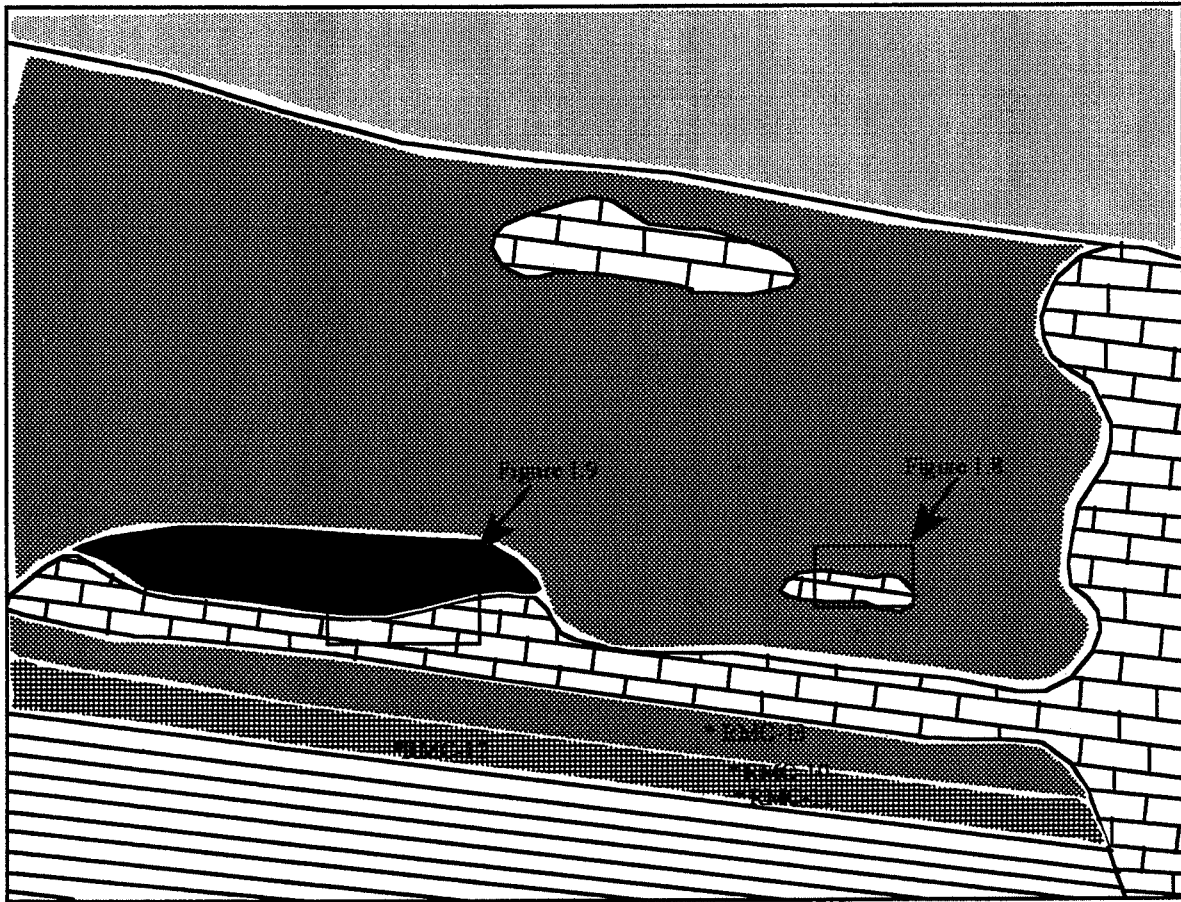


Figure 1.3 Schéma géométrique des skarns de Rio Marina, île d'Elbe, Italie

A: Calcaire marneux; B: Calcaire; C: Calcschiste ; D: Schiste quartzitique; E: Schiste à biotite; F: Skarns à pyroxène et épidote;  
 G: Skarn à épidote et pyroxène; H: Skarn à pyroxène; I: Skarn à ivaïte; J: Alternances pyroxène/ivaïte; K: Skarn à ivaïte;  
 M: Skarns à ivaïte et épidote; N: Position et numéro d'échantillon.



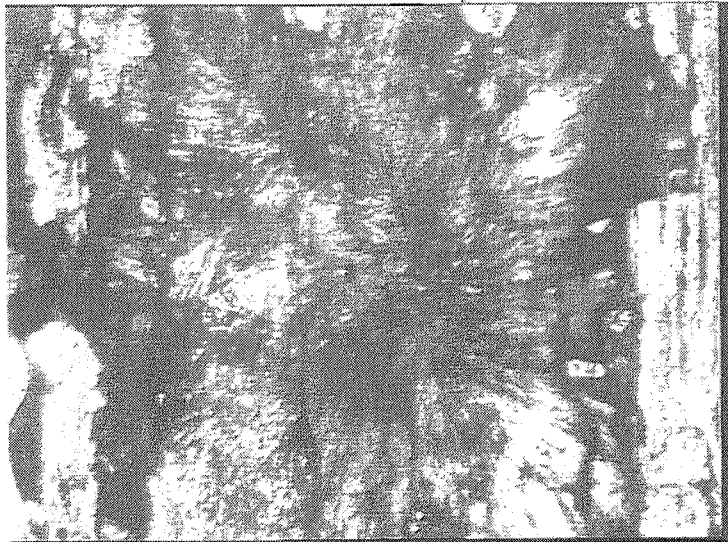
*Figure 1.3C*  
*(même légende que la figure 1.3B)*

**Zone à ilvaïte et épidote:** Les skarns à ilvaïte et épidote se trouvent dans les skarns à épidote et pyroxène sous la forme de lentilles (figure 1.3). La direction de ces lentilles est parallèle à la frontière lithologique des encaissants et la schistosité.

A:



B:



*Figure 1.4 Skarns à pyroxène et épidote*

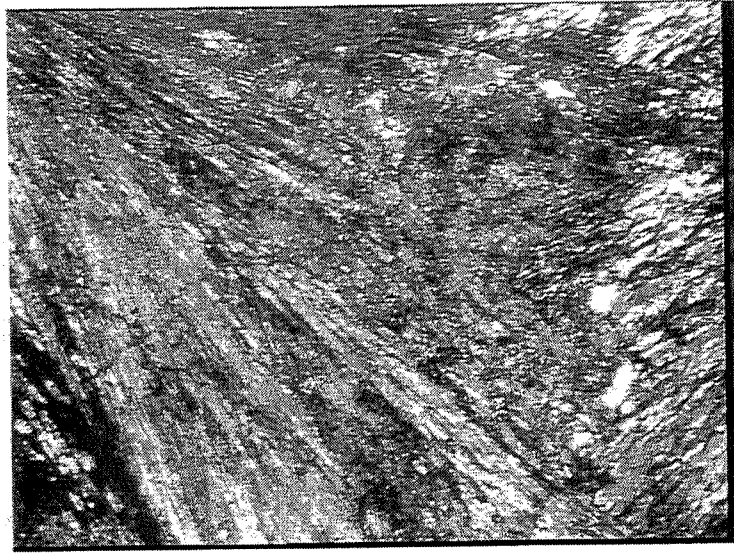
*A: skarns à pyroxène et épidote, l'épidote est de forme rectangulaire allongée;  
B: skarns à épidote et pyroxène, schistosité représentée par des bandes d'épidote à orientation nette et rosette de pyroxène. La largeur des photos A et B est de 1.1 millimètre.*

**Zone à pyroxène:** La frontière entre la zone à épidote-pyroxène et la zone à pyroxène est marquée par un changement de la taille des minéraux. La frontière de l'autre côté de cette zone a un caractère variable suivant les secteurs: frontière nette entre la zone à pyroxène et la zone à ilvaïte, frontière nette entre la zone à pyroxène et le calcaire et passage progressif entre la zone à pyroxène et la zone à alternances pyroxène/ilvaïte (figure 1.3). Cette zone est composée presque uniquement de pyroxène. La taille des pyroxènes est nettement supérieure à celle des pyroxènes de la zone à pyroxène-épidote; le pyroxène de taille millimétrique (2-6 millimètres) constitue le skarn massif (figure 1.5A); en bordure de mer on rencontre des lentilles constituées de pyroxènes de très grande taille (1-3 centimètres de longueur), et on observe que les grands cristaux de pyroxène s'organisent en rosettes et que la taille des cristaux de pyroxènes oscille au sein d'une rosette (voir la figure 1.6B). On trouve dans certains endroits des petites lentilles constituées de pyroxène et calcite de grande taille (1-3 centimètres).

**Zone à alternances de bandes claires de pyroxène et de bandes sombres d'ilvaïte:** Cette zone est située entre la zone à pyroxène et la zone à ilvaïte (voir la figure 1.3). La direction des bandes est parallèle à la frontière entre cette zone et la zone à pyroxène et à celle entre cette zone et la zone à ilvaïte. La largeur des bandes sombres varie de 2 à 5 millimètres, la moyenne est de 3 millimètres; celle des bandes claires est de 2 à 7 millimètres, la moyenne est de 4 millimètres. On observe que la largeur des bandes sombres s'accroît alors que celle des bandes claires décroît quand on passe du côté de la zone à pyroxène au côté de la zone à ilvaïte (figure 1.6). Si on observe plus en détail sous microscope (voir la figure 1.7), on trouve que les cristaux d'ilvaïte s'organisent sous forme de rosettes et que les rosettes en s'alignant forment les bandes sombres; les bandes claires sont composées de pyroxène et d'un peu de quartz, la plupart des pyroxènes sont organisés sous forme de rosettes, les quartz sont xénomorphes. La longueur moyenne des cristaux d'ilvaïte est de 0.6 millimètre et celle des pyroxènes est de 0.9 millimètre. On remarque que les tailles des pyroxènes et des ilvaïtes sont inférieures à celles dans la zone à pyroxène et la zone à ilvaïte.



A



B



*Figure 1.5 Skarns à pyroxène*

*A: lame mince vue sous microscope en lumière polarisée, la largeur de la photo est de 3.3 millimètres; B: vue sur le terrain des rosettes de pyroxène avec changement oscillant de la taille des grains; la largeur de la photo est de 1 mètre.*



*Figure 1.6* Vue sur le terrain d'alternances de bandes claires de pyroxène (en vert sur la photo) et de bandes sombres d'ilvaïte (en gris).



*Figure 1.7* Vue sous microscope en lumière polarisée d'alternances de bandes claires de pyroxène et de bandes sombres d'ilvaïte. La largeur de la photo est de 18 millimètres.



**Zone à ilvaïte:** Cette zone est composée d'ilvaïte noire (98%), très peu de quartz(1%) et de calcite (1%). On remarque que les cristaux d'ilvaïte dans cette zone sont en général plus larges (0.1-0.4 millimètre) que les ilvaïtes dans les alternances; ces derniers cristaux ont souvent la forme de "nouilles" et leur largeur est de 0.1-0.2 millimètre. Les rosettes d'ilvaïte sont moins développées que dans les skarns à alternances.

Dans cette zone et à proximité du calcaire massif, on rencontre quelques petites lentilles de calcaire. Autour d'une de ces lentilles la zonation suivante est observée:

Ilvaïte | Pyroxène | Calcaire

Les frontières sont très nettes (figure 1.8).

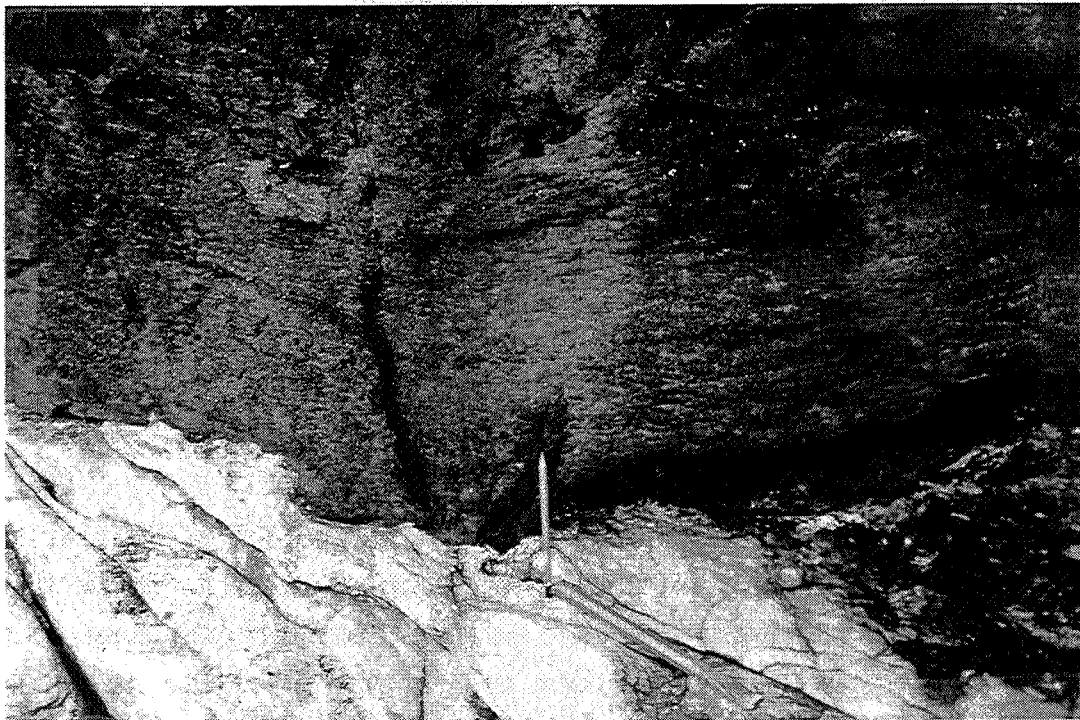


*Figure 1.8 Vue sur le terrain de la zonation  
Ilvaïte (en noir) | Pyroxène (en vert) | Calcaire (en blanc)*

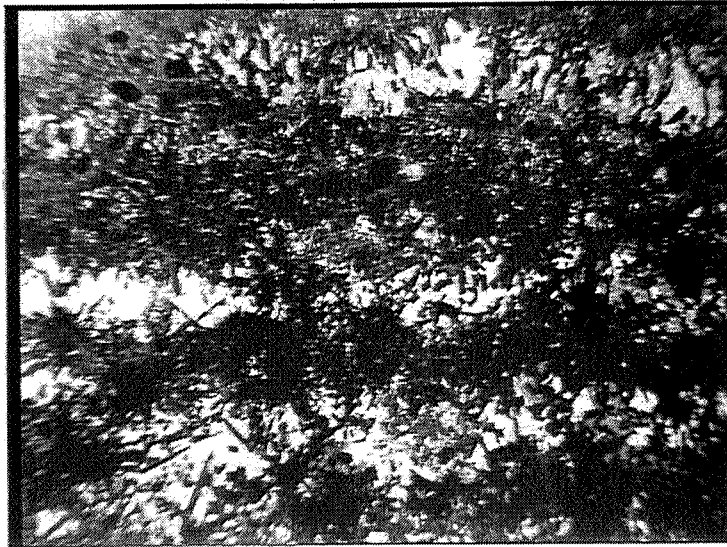
**Zone à alternances de bandes claires de quartz et de bandes sombres d'ilvaïte:** Cette zone est située entre le skarn massif à ilvaïte et le calcaire. La frontière entre cette zone et la zone à ilvaïte n'est pas très nette, mais celle entre

cette zone et le calcaire est très nette. La direction des bandes est parallèle au contact entre le calcaire et le skarn à alternances est en discordance avec la stratification du calcaire (figure 1.9)

Les bandes sombres sont constituées d'ilvaïte, les bandes claires de quartz et d'un peu de calcite et ilvaïte; des traces d'hématite et de magnétite sont visibles dans toutes les bandes. Les ilvaïtes s'organisent en rosette et les rosettes en s'alignant forment des bandes sombres (figure 1.10). Dans les bandes claires, les quartz sont xénomorphes, les ilvaïtes se séparent entre eux et leurs largeurs sont généralement supérieures à celles des ilvaïtes dans les bandes sombres.



*Figure 1.9 Vue sur le terrain d'alternances de bandes claires de quartz et de bandes sombres d'ilvaïte. La direction des bandes est parallèle au contact entre le calcaire et le skarn à alternances et est en discordance avec le litage du calcaire.*



*Figure 1.10 Vue sous le microscope en lumière naturelle d'alternances de bandes claires de quartz et de bandes sombres d'ilvaïte. La largeur de la photo est 18 millimètres.*

### **1.2.3 Identification de la roche de départ**

L'identification de la roche de départ peut se faire selon les critères géologiques et géochimiques.

Selon les relations spatiales des objets étudiés, on peut identifier les roches de départ des roches transformées. Pour ce faire, on revient à la figure 1.3. Par exemple, les skarns à pyroxène et épidote paraissent être des extensions spatiales des calcaires marneux, et en plus dans ces skarns on trouve une lentille de calcaires marneux peu transformés qui préserve le même litage que les calcaires marneux massifs. On estime donc que les roches de départ des skarns à pyroxène et épidote sont les calcaires marneux. En faisant la même analyse sur les skarns à épidote et pyroxène, on obtient que les roches de départ sont des calcschistes. L'étude pétrographique et minéralogique montre que la direction de l'orientation des épidotes dans les deux types de skarns cités ci-dessus est la même que celle de la schistosité des calcschistes et des calcaires marneux. Les skarns à ilvaïte et épidote sous forme de lentille dans les skarns à épidote et pyroxène représentent

probablement la fraction plus calcitique des calcschistes. Le même principe peut être appliqué sur les skarns à ilvaïte, les skarns à pyroxène et les skarns à alternances, ce qui conduit à conclure que dans ces derniers cas la roche de départ de ces skarns est le calcaire massif.

Selon les critères géochimiques, on peut distinguer deux types de substrat: les roches carbonatées et les roches alumineuses.

Les roches carbonatées comprennent les calcaires et les calcaires marneux. Les teneurs en  $Al_2O_3$  dans ces roches sont inférieures à 2%, les teneurs en  $TiO_2$  varient de 0.01% à 0.16%. Les skarns formés sur ces roches contiennent peu d' $Al_2O_3$  et de  $TiO_2$  aussi (voir l'annexe D, tableau 1.1 et la figure 1.17A). Les teneurs en Zr permettent de distinguer parfaitement les skarns formés sur les calcaires et les skarns formés sur les calcaires marneux. Les premiers ne contiennent pratiquement pas de Zr car les teneurs sont inférieures au seuil de détection. Les seconds contiennent de 10 à 60 ppm de Zr. Cela confirme que les skarns à alternances sont formés sur les calcaires. Géochimiquement, la fraction calcitique des calcschistes appartient au substrat carbonaté.

Les roches alumineuses contiennent plus de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  et Zr que les roches carbonatées. Dans les calcschistes et les skarns à épidote et pyroxène, les teneurs en  $Al_2O_3$ , en  $TiO_2$  et en Zr sont supérieures à 6%, à 0.25% et à 60ppm respectivement.

#### 1.2.4 Zonation des skarns

Les skarns développés sur les calcschistes et les calcaires marneux, c'est-à-dire les skarns à pyroxène et épidote et les skarns à épidote et pyroxène, ne montrent pas de zonations visibles et ont gardé les textures des roches de départ; par contre les skarns développés sur les calcaires manifestent des zonation très nettes.

Il y a deux types de zonation à l'échelle spatiale différente dans les skarns développés sur les calcaires.

A l'échelle métrique, la zonation que nous appelons le type I est:

pyroxène | pyroxène+ilvaïte | ilvaïte | quartz+ilvaïte | calcaire (I)

Les zones monominérales ont une épaisseur d'une dizaine de mètres, et les zones biminérales, plus précisément les alternances, d'un mètre environ (voir la figure 1.3).

A l'échelle centimétrique, dans les skarns à ilvaïte massive, autour des petites lentilles de calcaires, la zonation que nous appelons le type II est:

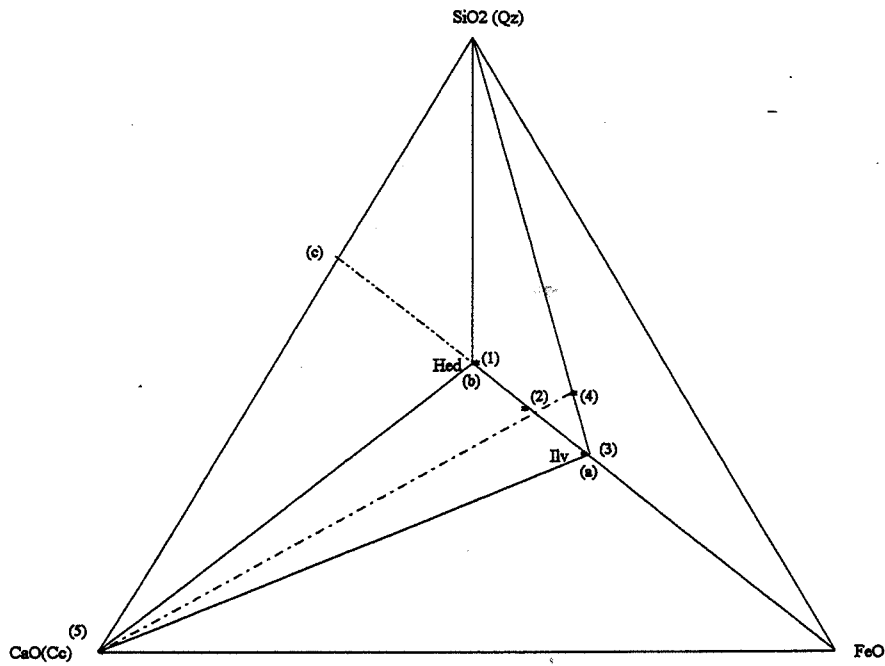
On remarque que cette zonation est constituée de zones monominérales et que la zone à pyroxène est épaisse d'un centimètre environ (voir la figure 1.8). La même zonation est trouvée à Temperino, Italie (Bartholomé and Evrard, 1967).

La zonation (II) peut être expliquée par le modèle de diffusion (Burt, 1972). La zonation (II) est représentée par la séquence (a) → (b) → (c) dans la figure 1.11A et par les tirets dans la figure 1.11B. Cette zonation implique des augmentations des potentiels chimiques de CaO et de SiO<sub>2</sub> et une diminution du potentiel chimique de FeO vers le calcaire (voir aussi la figure 1.11B). L'augmentation du potentiel chimique de CaO et la diminution du potentiel chimique de FeO vers le calcaire sont bien l'effet de la diffusion réciproque, mais l'augmentation du potentiel chimique de SiO<sub>2</sub> vers le calcaire est en conflit avec son gradient de concentration initiale; si on suppose que SiO<sub>2</sub> est une espèce non exhaustible dans la solution, autrement dit, la concentration de celle-ci reste constante pendant la formation du pyroxène (hédénbergite) ou de l'ilvaïte, les diffusions de Fe<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> deviennent le processus de contrôle (ou processus limitant). Donc la zonation (II) est le résultat de la diffusion réciproque de deux espèces Fe<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> provoquée par deux gradients de concentration opposés.

Par contre, la zonation (I) ne peut être expliquée par le modèle de diffusion. Cette zonation est représentée par la séquence (1) → (2) → (3) → (4) → (5) dans la figure 1.11A et par le chemin en tiret-points dans 1.11B. Le potentiel chimique de CaO diminue, et celui de FeO augmente vers le calcaire (Figure 1.11A et B), ceux-ci sont contraires à leurs gradients de concentrations initiales. Donc on peut penser que la diffusion ne joue pas un rôle important dans la formation de la zonation (I), et que la circulation convective du fluide a participé à la formation de la zonation (I). Une analyse sémi-quantitative sur le rôle de la circulation du fluide sera proposée dans le chapitre 3.

A partir des analyses précédentes, on conclura que la circulation convective d'un fluide a participé à la formation de la zonation (I) et de l'ensemble de skarns de Rio Marina. Cependant, la diffusion joue un rôle à l'échelle locale et elle est responsable de la formation de la zonation (II).

A:



B:

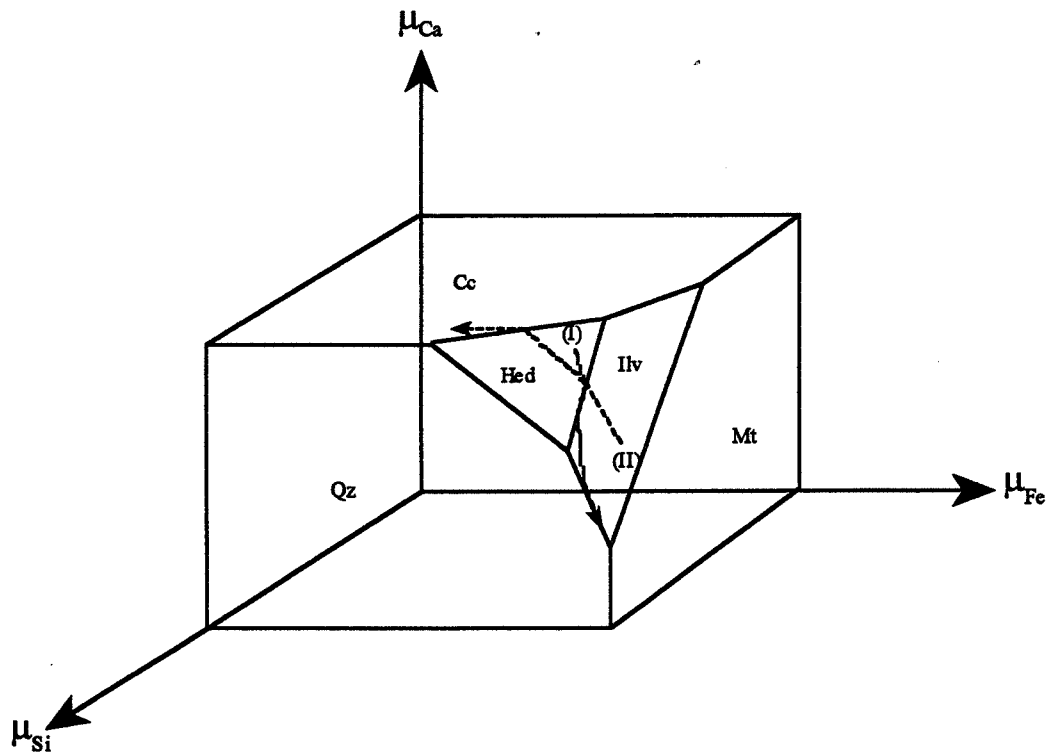


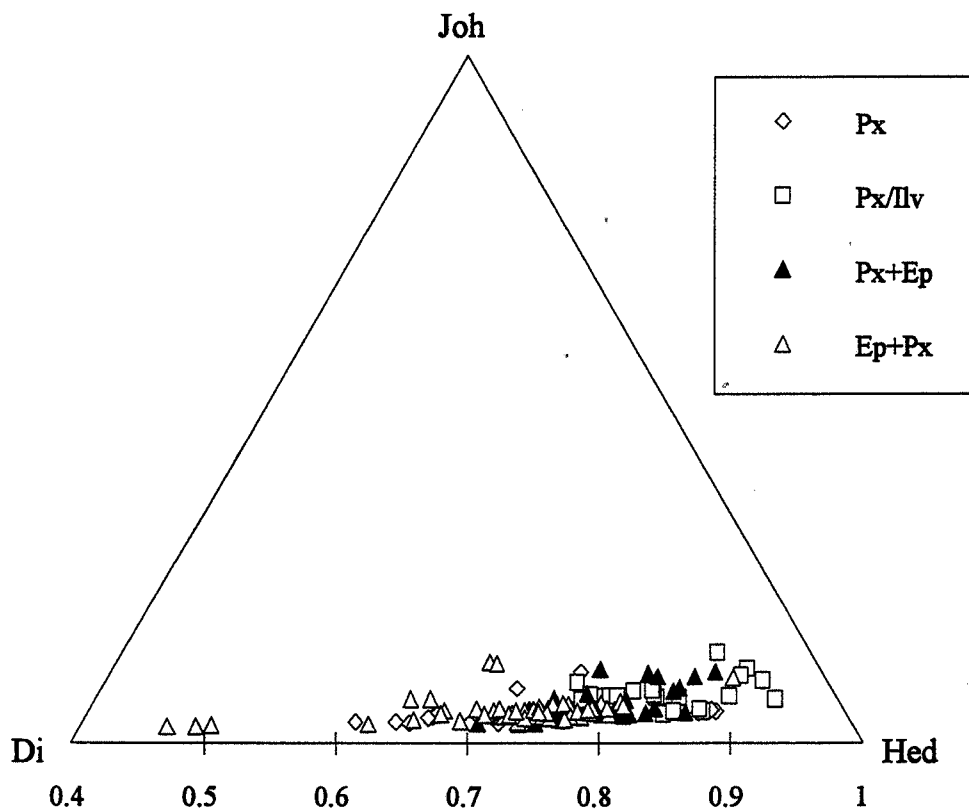
Figure 1.11 Diagramme de phases dans le système Ca-Fe-Si-C-O-H (A) et diagramme de surfaces de saturation dans un espace de potentiels chimiques (B). La température, la pression et les potentiels chimiques de  $O_2$ , de  $CO_2$  et de  $H_2O$  sont considérés comme paramètres de contrôle extérieurs (Burt, 1972). Les tirets indiquent l'évolution spatiale de la zonation (II) et les tiret-points celle de la zonation (I). Mt = magnétite; Hed = hédénbergite (pyroxène); Ilv = ilvaïte; Cc = calcite.

## **1.2.5 Composition chimique des minéraux**

La composition chimique des principaux minéraux dans les zones différentes décrites ci-dessus a été analysée avec la microsonde électronique et les résultats sont donnés dans l'annexe C.

### ***1.2.5.1 Pyroxène***

Les pyroxènes dans les skarns appartiennent à la série diopside-hédenbergite; la teneur en johannsenite est toujours faible (en général inférieure à 5%, 7% maximum). On constate sur la figure 1.12 que les pyroxènes des alternances pyroxène/ilvaïte sont très riches en hédenbergite (77%-90%) alors que les pyroxènes dans les zones à pyroxène et à pyroxène + épidote sont moins riches en hédenbergite et plus riches en diopside. Les premiers appartiennent au domaine de l'hédenbergite et les derniers à celui de la salite. En général, les teneurs en MnO et  $Al_2O_3$  sont faibles (voir la figure 1.13); les pyroxènes dans la zone à pyroxène contiennent plus d'aluminium que ceux des autres zones, tandis que les pyroxènes dans les alternances pyroxène/ilvaïte sont plus riches en manganèse; les pyroxènes dans la zone à pyroxène+épidote et la zone à épidote et pyroxène sont pauvres en aluminium et en manganèse. Il n'y a pas de changement systématique de composition entre les pyroxènes de grande taille et ceux de petite taille dans les rosettes à taille de grain oscillante (voir les analyses 140-146 de l'échantillon RM-26 dans l'annexe C.1).



*Figure 1.12 Composition chimique des pyroxènes dans différentes zones des skarns de Rio Marina.*

*Di = diopside; Px = pyroxène; Joh = johannsénite; Px/Ilv = alternances pyroxène/ilvaïte; Px+Ep = skarn à pyroxène et épidote; Ep+Px = skarn à épidote et pyroxène; Px = skarn à pyroxène.*



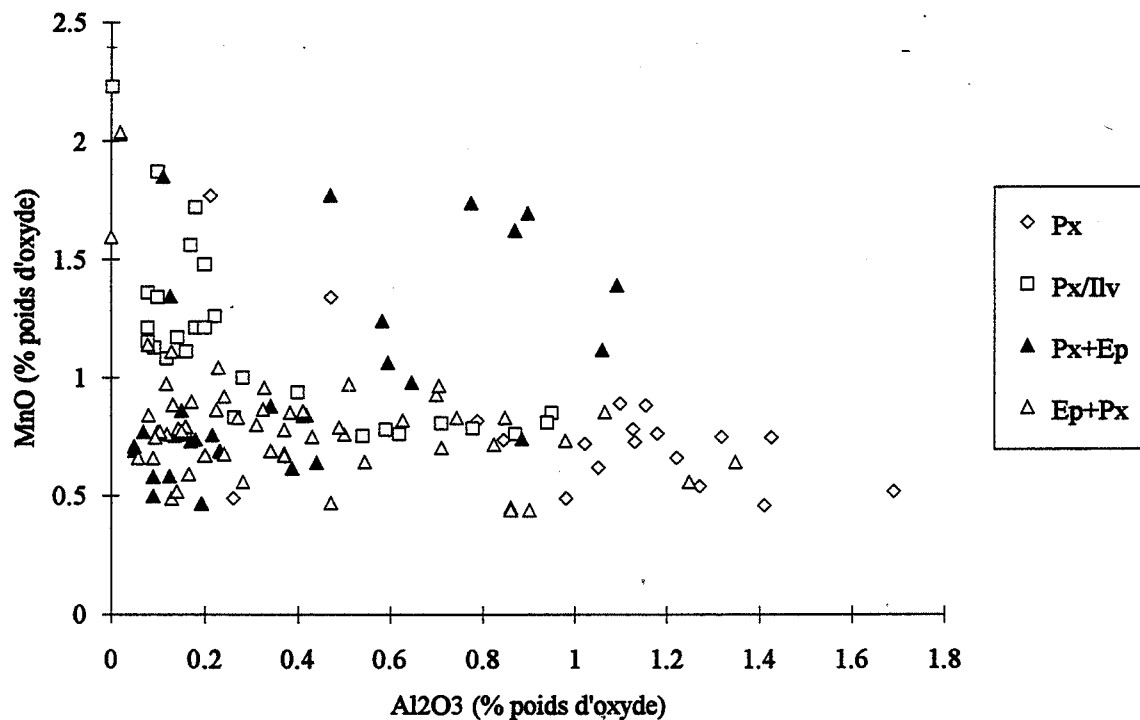
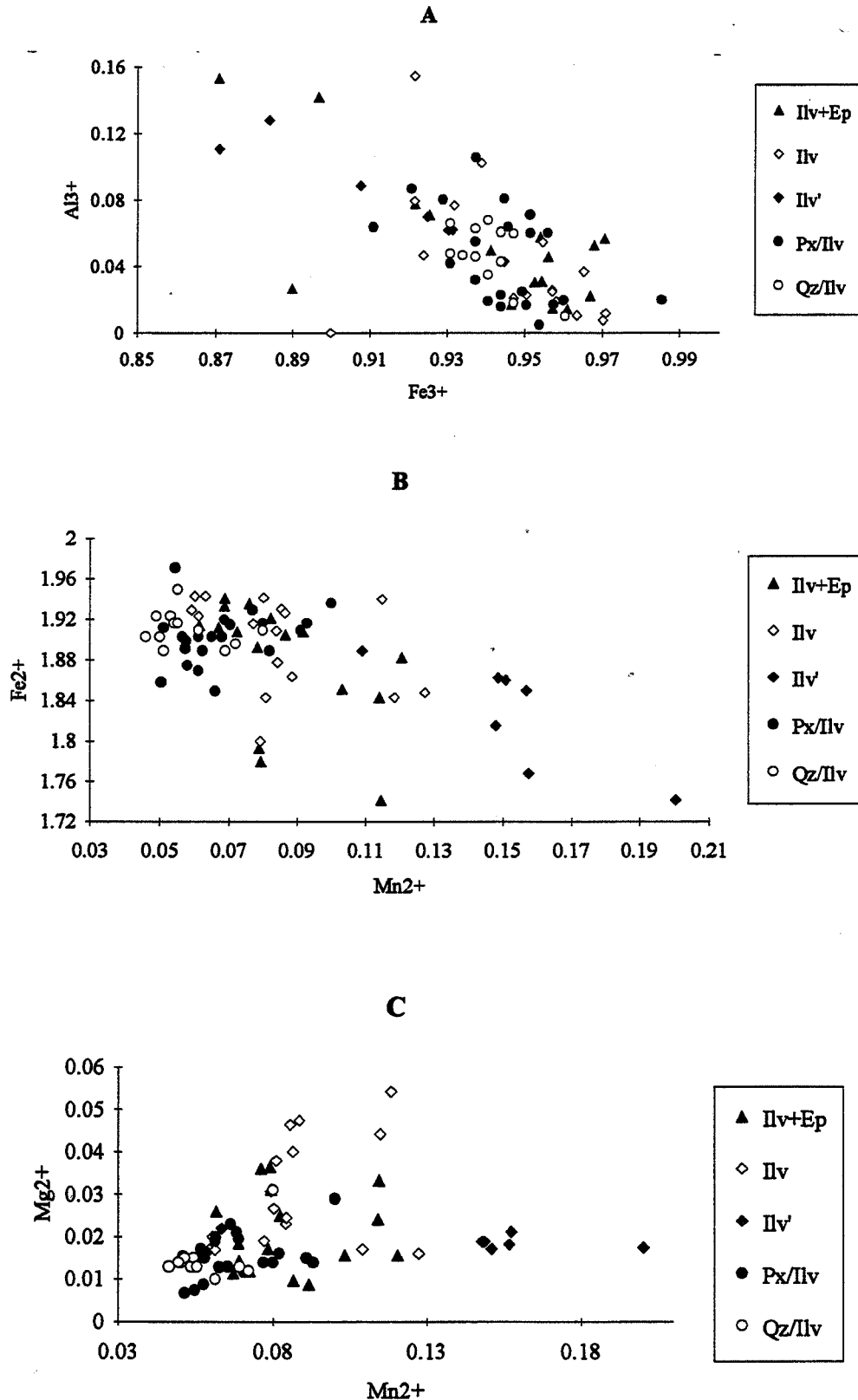


Figure 1.13 Teneurs en MnO et  $Al_2O_3$  des pyroxènes. Les symboles dans la légende sont identiques à ceux dans la figure 1.12

### 1.2.5.2 Ilvaïte

L'ilvaïte est un minéral relativement rare dans la nature et apparaît dans les skarns du système Ca-Fe-Si (Burt, 1971). La formule théorique de ce minéral est  $CaFe_2^{2+}Fe^{3+}Si_2O_8(OH)$ . A Rio Marina, l'ilvaïte est un minéral essentiel qui constitue les alternances d'une part et une zone monominérale d'autre part. Les formules structurales des ilvaïtes sont établies sur une base de 9 oxygènes et en supposant  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 2$  (voir l'annexe C.2). Les résultats montrent que la composition des ilvaïtes de Rio Marina est très proche de leur composition théorique ; on trouve très peu de  $Al^{3+}$  (0-0.087) susceptible de remplacer  $Fe^{3+}$  et  $Si^{4+}$ , et un peu de  $Mn^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  susceptible de remplacer  $Fe^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ . A cause des faibles teneurs en  $Al^{3+}$  et en  $Mg^{2+}$ , un changement systématique de la composition des ilvaïtes n'est pas observé (voir les figures 1.14A, B et C). Par contre, on constate que la teneur en  $Mn^{2+}$  des ilvaïtes dans les alternances pyroxène/ilvaïte est supérieure à celle des ilvaïtes dans la zone à ilvaïte et la zone à alternances quartz/ilvaïte (voir la figure 1.14B).



**Figure 1.14** Composition chimique des ilvaïtes de Rio Marina.

(A): Diagramme des teneurs en Al<sup>3+</sup> et en Fe<sup>3+</sup>; (B): Diagramme des teneurs en Fe<sup>2+</sup> et en Mn<sup>2+</sup>; (C): Diagramme des teneurs en Mg<sup>2+</sup> et en Mn<sup>2+</sup>; Px/Ilv = alternances pyroxène/ilvaïte; Qz/Ilv = alternances quartz/ilvaïte; Ilv = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires; Ilv' = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires marneux.

### 1.2.5.3 Epidote

La formule structurale des épidotes est donnée dans l'Annexe C.3. Pour déterminer la proportion de  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{2+}$ , on suppose que les sites B sont complètement occupés par  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ , l'excès de Fe occupera les sites A sous forme de  $Fe^{2+}$ . Le calcul montre qu'il n'y pas d'excès de Fe, donc tout le fer est sous forme de  $Fe^{3+}$ . Les épidotes dans le skarn à épidote et pyroxène sont plus riches en aluminium que ceux dans les calcschistes, et par contre moins riches en fer;  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$  montrent une substitution complète (voir la figure 1.15).

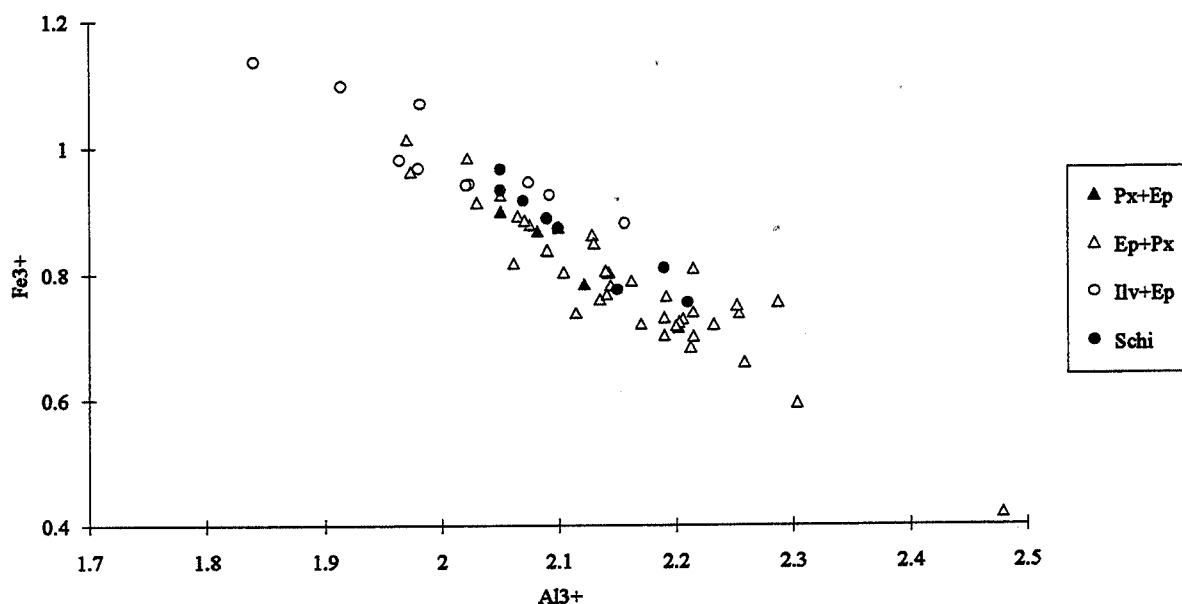


Figure 1.15 Teneurs en  $Al^{3+}$  et en  $Fe^{3+}$  des épidotes.

*Schi* = calcschistes; *Px+Ep* = skarn à pyroxène et épidote; *Ep+Px* = skarn à épidote et pyroxène; *Ilv+Ep* = skarn à ilvaïte et épidote.

## 1.3 Géochimie

### 1.3.1 Bilan de matière

Nous allons d'abord rappeler la méthode de Gresens (Gresens, 1967), puis établir une nouvelle méthode pour représenter le bilan de matière.

### 1.3.1.1 Méthode de Gresens

La formulation de Gresens (Grant, 1986) peut s'écrire

$$X_i^A = \frac{M^o}{M^A} (X_i^o + \Delta X_i) \quad (1.1)$$

où  $X_i^A$  et  $X_i^o$  sont les concentrations par unité de masse de l'élément  $i$  dans la roche altérée et dans la roche de départ,  $M^A$  et  $M^o$  sont les masses de la roche altérée et de la roche de départ,  $\Delta X_i$  est le gain ( $\Delta X_i > 0$ ) ou la perte ( $\Delta X_i < 0$ ) de l'élément  $i$  pendant la transformation. Si on prend un élément immobile comme référence et écrit les bilans d'un élément  $i$  et un élément considéré comme immobile (indice  $im$ ), on peut éliminer le rapport de masse  $M^o/M^A$ , et on obtient l'équation suivante

$$X_i^A = \frac{X_i^o + \Delta X_i}{X_{im}^o} X_{im}^A \quad (1.2)$$

On peut représenter la relation (1.2) dans un diagramme binaire  $X_i^A - X_{im}^A$  ( $X_i^A$  comme ordonnée et  $X_{im}^A$  comme abscisse). Si les deux éléments sont immobiles, les points devront se trouver sur une ligne droite passant à l'origine et de pente  $X_i^o / X_{im}^o$ ; si l'élément  $i$  est mobile, il y a deux cas possibles: soit l'élément  $i$  est apporté par le fluide alors la pente réelle est supérieure à  $X_i^o / X_{im}^o$ ; soit l'élément  $i$  est lessivé par le fluide alors la pente réelle est inférieure à  $X_i^o / X_{im}^o$ .

### 1.3.1.2 Bilan de matière à partir de l'interaction fluide-roche

Si l'on suppose qu'une quantité  $M^o$  (g) de la roche de départ réagit avec une quantité  $M_F$  (g) de fluide pendant l'intervalle de temps 0 à temps final et on obtient une quantité  $M^A$  de la roche transformée, le bilan de matière peut s'écrire

$$M_F X_{iF}^o + M^o X_i^o = M^A X_i^A + M_F X_{iF}^f \quad (1.3a)$$

soit

$$-M_F (X_{iF}^f - X_{iF}^o) = (M^A X_i^A - M^o X_i^o) \quad (1.3b)$$

où  $X_{iF}^o$  et  $X_{iF}^f$  sont les concentrations ( $10^{-2}$  g/g) de l'élément  $i$  dans le fluide avant et après la transformation,  $X_i^A$  et  $X_i^o$  sont les concentrations ( $10^{-2}$  g/g) de l'élément  $i$  dans la roche altérée et dans la roche de départ. Dans la formule (1.3a), la quantité du fluide a été considérée conservative. Compte tenu de la faible concentration des éléments dans le fluide ( $10^{-5} - 10^{-3}$  g/kgH<sub>2</sub>O), et de la supposition d'absence de réactions d'hydratation et de déshydratation (ce qui est vraisemblablement le cas pour les transformations de calcaire en skarn qui nous intéressent), la conservation de la masse du fluide est donc envisageable. Le bilan (1.3a) ressemble au bilan proposé par Taylor (1979) pour étudier l'échange fluide-roche des isotopes stables.

Si on note

$$\Delta X_{iF} = X_{iF}^f - X_{iF}^o$$

(1.3b) devient

$$\frac{M^A}{M^o} X_i^A = X_i^o - \frac{M_F}{M^o} \Delta X_{iF} \quad (1.4)$$

où  $\Delta X_{iF}$  est le changement de concentration dans le fluide durant la transformation,  $M_F / M^o$  est le rapport eau/roche. En comparant (1.1) avec (1.4), on obtient

$$\Delta X_i = -\frac{M_F}{M^o} \Delta X_{iF} \quad (1.5)$$

(1.5) fait apparaître le lien entre le bilan de Gresens et le bilan proposé ci-dessus.

Supposons qu'il y ait deux éléments mobiles (indices  $\alpha$  et  $\beta$ ) et un élément immobile (indice im) dans le système eau-roche, les trois bilans de matière sont

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M^A}{M^o} X_\alpha^A = X_\alpha^o - \frac{M_F}{M^o} \Delta X_{\alpha F} \\ \frac{M^A}{M^o} X_\beta^A = X_\beta^o - \frac{M_F}{M^o} \Delta X_{\beta F} \\ \frac{M^A}{M^o} X_{im}^A = X_{im}^o \end{array} \right. \quad (1.6)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M^A}{M^o} X_\alpha^A = X_\alpha^o - \frac{M_F}{M^o} \Delta X_{\alpha F} \\ \frac{M^A}{M^o} X_\beta^A = X_\beta^o - \frac{M_F}{M^o} \Delta X_{\beta F} \end{array} \right. \quad (1.7)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M^A}{M^o} X_{im}^A = X_{im}^o \end{array} \right. \quad (1.8)$$

En éliminant le rapport de masse  $M^A / M^o$  et le rapport eau/roche  $M_F / M^o$ , (1.6), (1.7) et (1.8) deviennent

$$\left( \frac{X_\alpha^A}{X_{im}^A} \right) = \frac{\Delta X_{\alpha F}}{\Delta X_{\beta F}} \left( \frac{X_\beta^A}{X_{im}^A} \right) + \left( \frac{X_\alpha^o}{X_{im}^o} \right) - \frac{\Delta X_{\alpha F}}{\Delta X_{\beta F}} \left( \frac{X_\beta^o}{X_{im}^o} \right) \quad (1.9)$$

La relation (1.9) est une autre façon de représenter le bilan de matière en utilisant l'élément immobile comme référence. On peut la présenter dans un diagramme binaire  $(X_\alpha^A / X_{im}^A) - (X_\beta^A / X_{im}^A)$  (figure 1.16).

On constate 9 tendances dans la figure 1.16:

- I – l'élément  $\alpha$  est immobile ( $\Delta X_{\alpha F} = 0$ ),  $\beta$  est apporté par le fluide ( $\Delta X_{\beta F} < 0$ );
- II – les éléments  $\alpha$  et  $\beta$  sont apportés par le fluide ( $\Delta X_{\alpha F} < 0$ ,  $\Delta X_{\beta F} < 0$ );
- III – l'élément  $\alpha$  est apporté par le fluide ( $\Delta X_{\alpha F} < 0$ ),  $\beta$  est immobile ( $\Delta X_{\beta F} = 0$ );
- IV – l'élément  $\alpha$  est apporté ( $\Delta X_{\alpha F} < 0$ ),  $\beta$  est lessivé ( $\Delta X_{\beta F} > 0$ ) par le fluide;
- V – l'élément  $\alpha$  est immobile ( $\Delta X_{\alpha F} = 0$ ),  $\beta$  est lessivé par le fluide ( $\Delta X_{\beta F} > 0$ );
- VI – les éléments  $\alpha$  et  $\beta$  sont lessivés par le fluide ( $\Delta X_{\alpha F} > 0$ ,  $\Delta X_{\beta F} > 0$ );
- VII – l'élément  $\alpha$  est lessivé par le fluide ( $\Delta X_{\alpha F} > 0$ ),  $\beta$  est immobile ( $\Delta X_{\beta F} = 0$ );
- VIII – l'élément  $\alpha$  est lessivé ( $\Delta X_{\alpha F} > 0$ ),  $\beta$  est apporté par le fluide ( $\Delta X_{\beta F} < 0$ );
- IX – les éléments  $\alpha$  et  $\beta$  sont immobiles.

Si l'un d'entre  $\alpha$  et  $\beta$  est immobile, par raison de commodité, on prend  $\alpha$  comme élément immobile, les tendances I et V permettent de vérifier si  $\beta$  est apporté ou lessivé par le fluide.

Le bilan (1.9) par rapport au bilan de Gresens (1.2) montre bien des différences ou des avantages:

(1) Le diagramme binaire basé sur le bilan (1.9) permet de vérifier rapidement le protolithe de la transformation étudiée. Le principe est que les points de données doivent être sur une ligne droite. Le cas plus simple est celui où il y a deux éléments immobiles, par exemple, si on prend  $\text{TiO}_2$  comme élément immobile et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comme élément  $\alpha$ , les points de données de la roche de départ et la roche transformée seront sur une ligne droite horizontale.

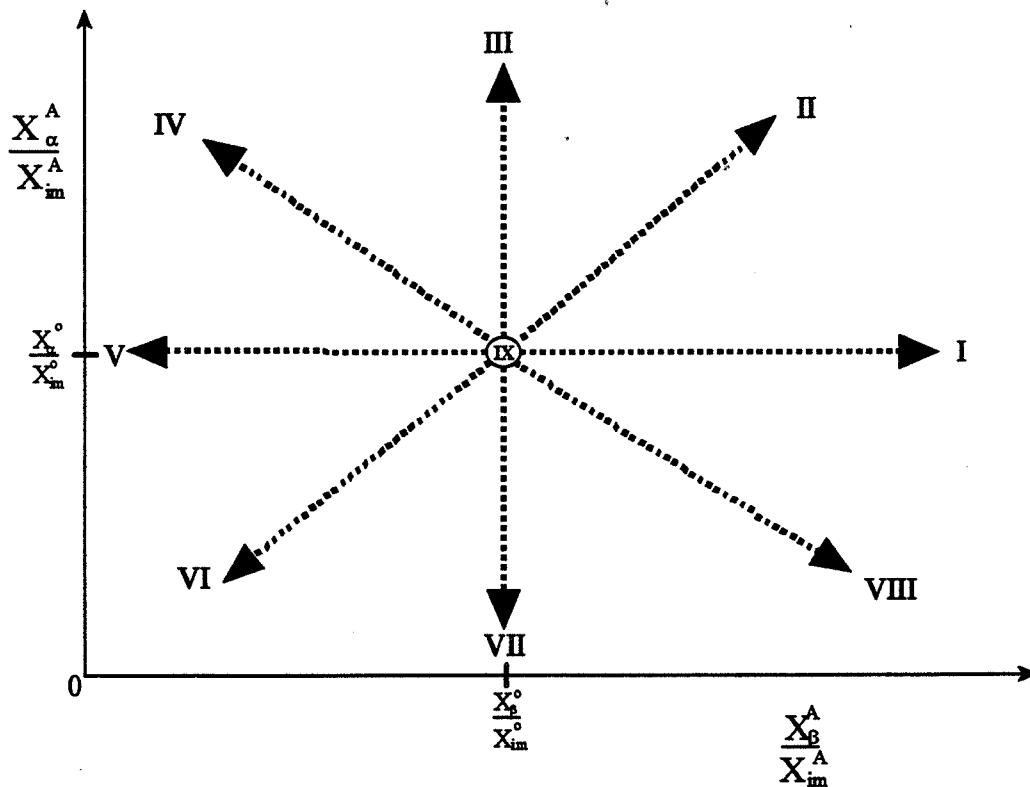


Figure 1.16 Schéma de comportement des éléments par rapport à l'élément immobile.

(2) La pente dans le diagramme binaire ne dépend plus de la concentration de l'élément dans la roche de départ (voir (1.2)), elle ne dépend que de l'apport ou du lessivage du fluide, donc le bilan proposé ci-dessus est théoriquement plus

précis dans le cas où l'apport ou le lessivage n'est pas en grande quantité par rapport à la quantité contenue dans la roche de départ.

(3) Dans une même roche altérée, les différents rapports eau/roche à des endroits différents peuvent provoquer une dispersion des points dans la direction de chaque tendance. En d'autres termes, la distribution des points sur le diagramme binaire nous permet de juger le rapport eau/roche.

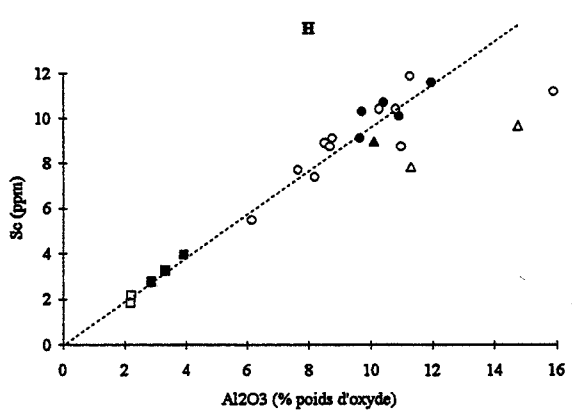
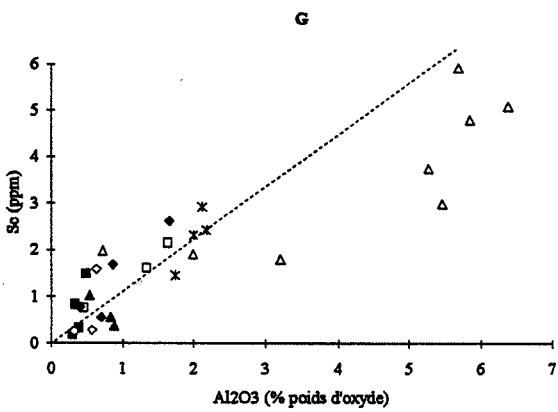
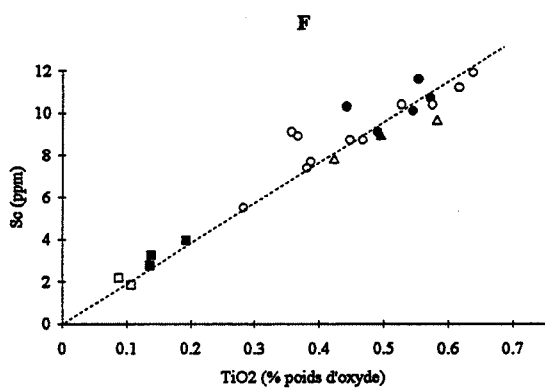
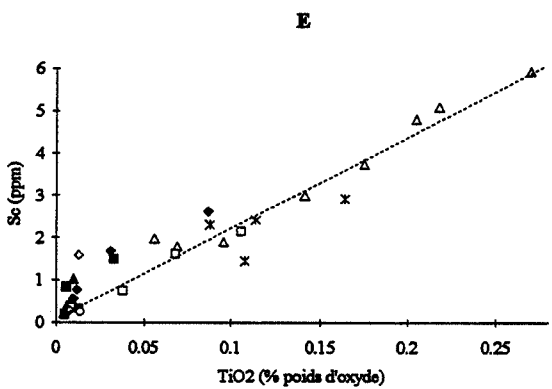
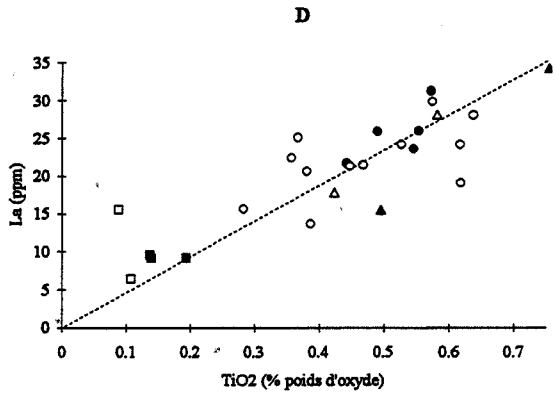
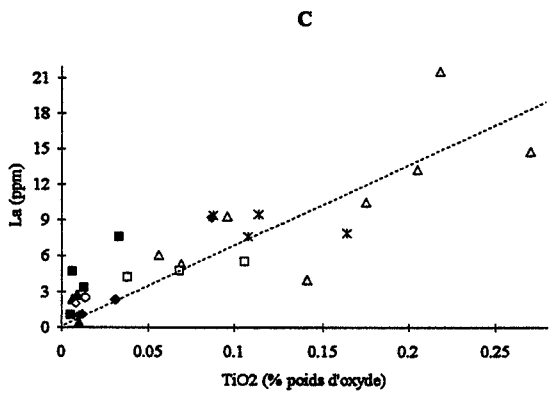
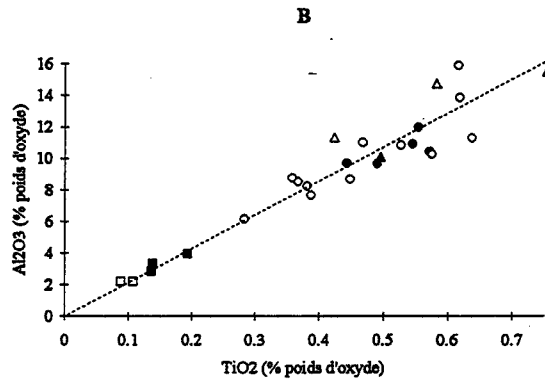
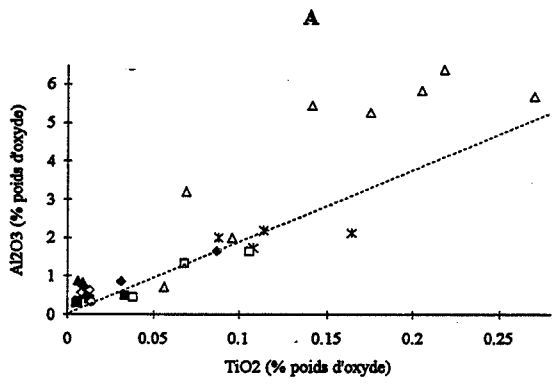
### **1.3.2 Détermination des éléments immobiles**

La méthode de Gresens, plus précisément le diagramme binaire, permet de déterminer des éléments immobiles.

Pour mieux regrouper les points de données géochimiques sur les diagrammes binaires, il faut distinguer deux substrats différents: les roches carbonatées et les roches schisteuses. Les roches carbonatées comprennent les calcaires et les calcaires marneux qui donnent lieu aux formations des skarns à ilvaïte, des skarns à pyroxène, des skarns à alternances et des skarns à pyroxène et épidote. Les roches schisteuses sont les calcschistes sur lesquelles les skarns à épidote et pyroxène et les skarns à ilvaïte et épidote se sont développés.

Les diagrammes binaires sont donnés dans la figure 1.17. Les corrélations dans les figures 1.17B, D, F, H, J et L indiquent que le titane, l'aluminium, le lanthane, le scandium, le vanadium et le zirconium sont des éléments immobiles dans les skarns développés sur les calcschistes. Les corrélations  $TiO_2-La$ ,  $TiO_2-Sc$  et  $TiO_2-V$  dans les skarns développés sur les roches carbonatées (figure 1.17B, E et I) suggèrent que le titane, le scandium et le vanadium sont immobiles; les légères dispersions des points dans les figures 1.17A et G montrent que l'aluminium est apporté par le fluide en petite quantité; les teneurs en zirconium dans le calcaire et les skarns sur le calcaire (les skarns à pyroxène, les skarns à ilvaïte et les skarns à alternances) sont inférieures au seuil de détection, mais le zirconium semble immobile dans les skarns sur les calcschistes (figure 1.17K).

Le titane, l'aluminium et le zirconium sont des éléments réputés immobiles ou un peu mobiles pendant la skarnification (Zahm, 1987; Croze, 1989) et les autres processus métasomatiques (MacLean and Kranidiotis, 1987). Ce comportement est vérifié dans les skarns de Rio Marina. Compte tenu de la faible teneur en zirconium et de la légère mobilité de l'aluminium dans les skarns développés sur les roches carbonatées, on prend le titane comme l'élément immobile de référence pour vérifier le comportement des autres éléments pendant la formation de skarns.





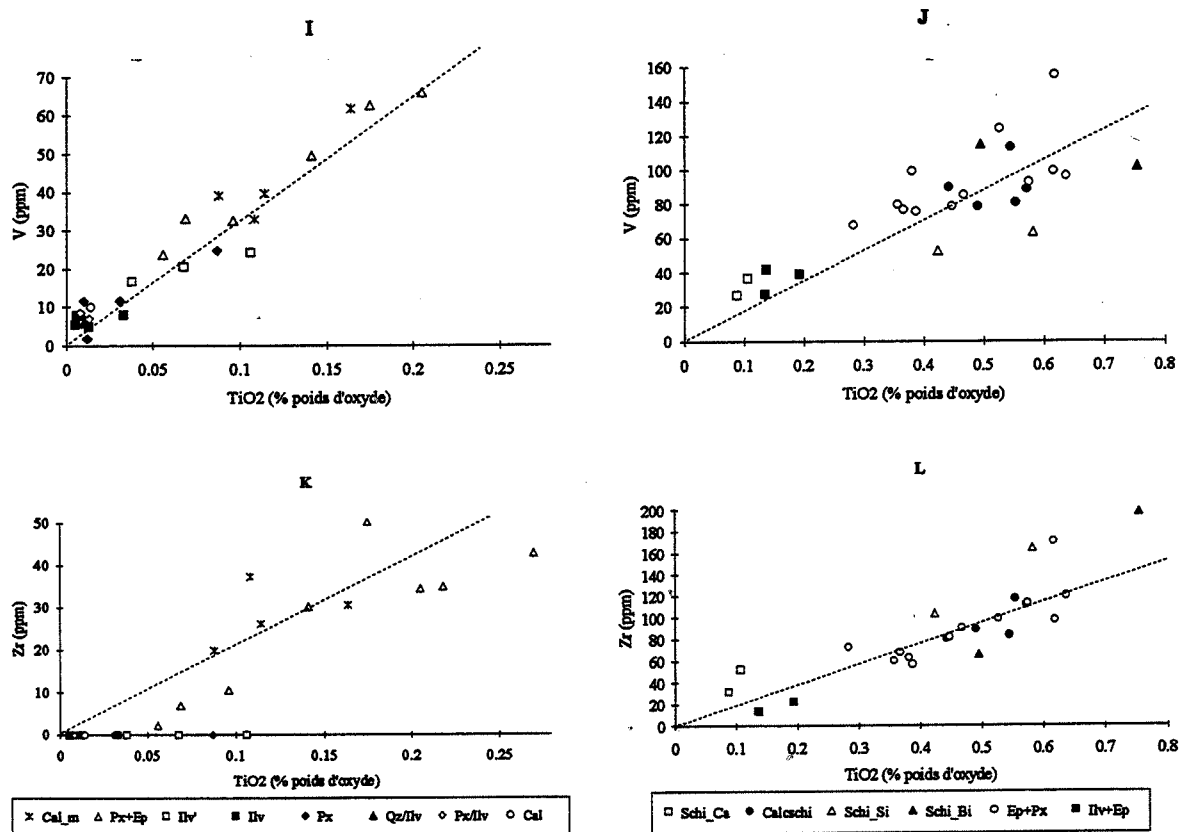


Figure 1.17 Diagrammes binaires de teneurs des éléments pour la détermination des éléments immobiles

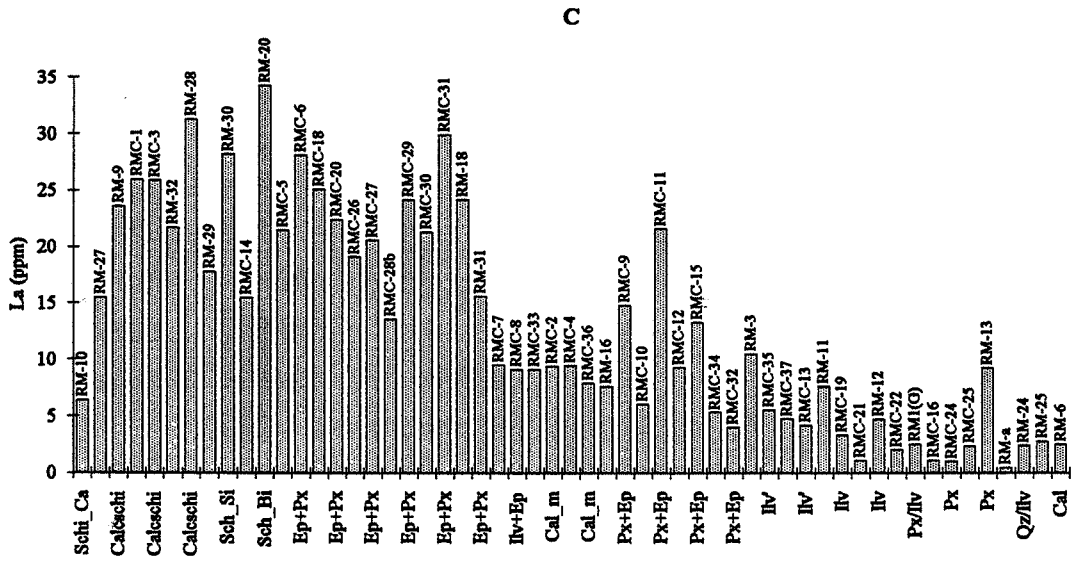
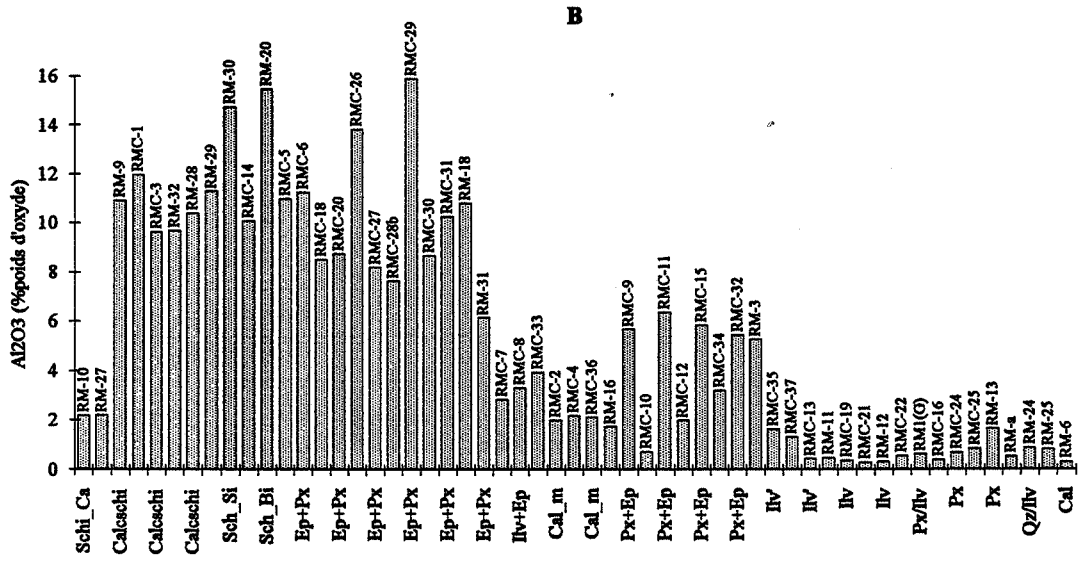
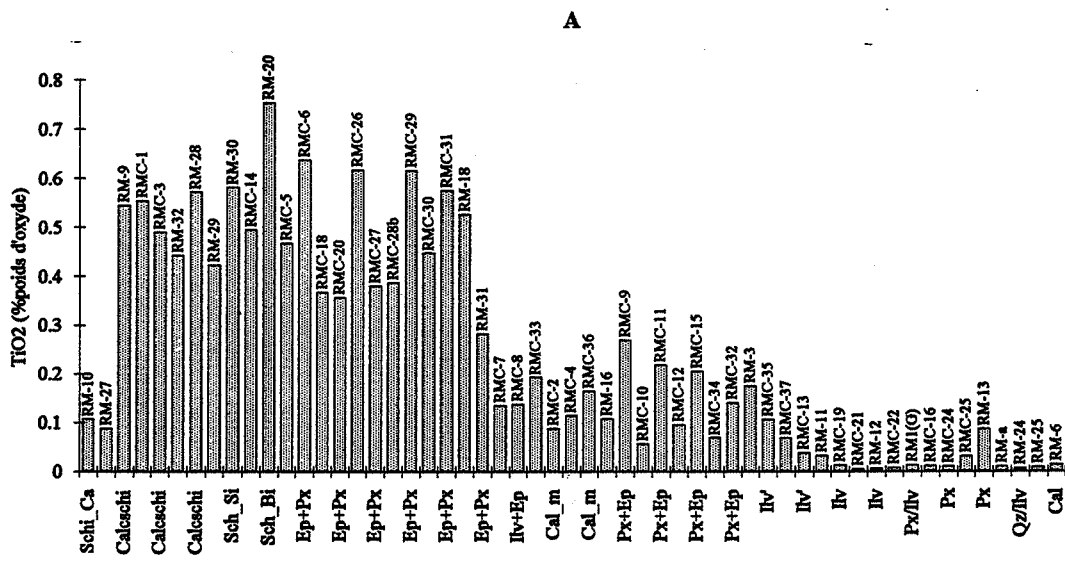
Cal = calcaire; Cal\_m = calcaire marneux; Schi\_Ca = fraction calcique dans les calcschistes; Calcschi = calcschistes; Schi\_Si = schiste quartzitique; Schi\_Bi = schiste à biotite; Px = skarn à pyroxène; Ilv = skarn à ilvaïte développés sur les calcaires; Ilv' = skarn à ilvaïte développés sur les calcaires marneux; Px/Ilv = skarn à alternances pyroxène/ilvaïte; Qz/Ilv = skarn à alternances quartz/ilvaïte; Px+Ep = skarn à pyroxène et épidote; Ep+Px = skarn à épidote et pyroxène; Ilv+Ep = skarn à ilvaïte et épidote. On garde les mêmes symboles et les mêmes notations dans les figures suivantes.

### 1.3.3 Variation de teneurs en certains éléments dans les roches encaissantes et les skarns

#### Titane:

Sur la figure 1.18A, les skarns développés sur des roches de départ différentes sont bien distingués par leurs teneurs en titane.

Le calcaire contient très peu de titane (0.014%), et les skarns associés en contiennent très peu aussi (0.005-0.031%). Mais l'échantillon RM-13 (figure 1.18A) constitue une exception, il en contient 0.087%. Selon les analyses microsonde (annexe C.1 et C.2), la teneur moyenne en titane dans le pyroxène est 0.014%, celle dans l'ilvaïte 0.02%, ces valeurs sont proches de la moyenne de la roche totale (tableau 1.1). Cela signifie que les porteurs du titane sont le pyroxène et l'ilvaïte.



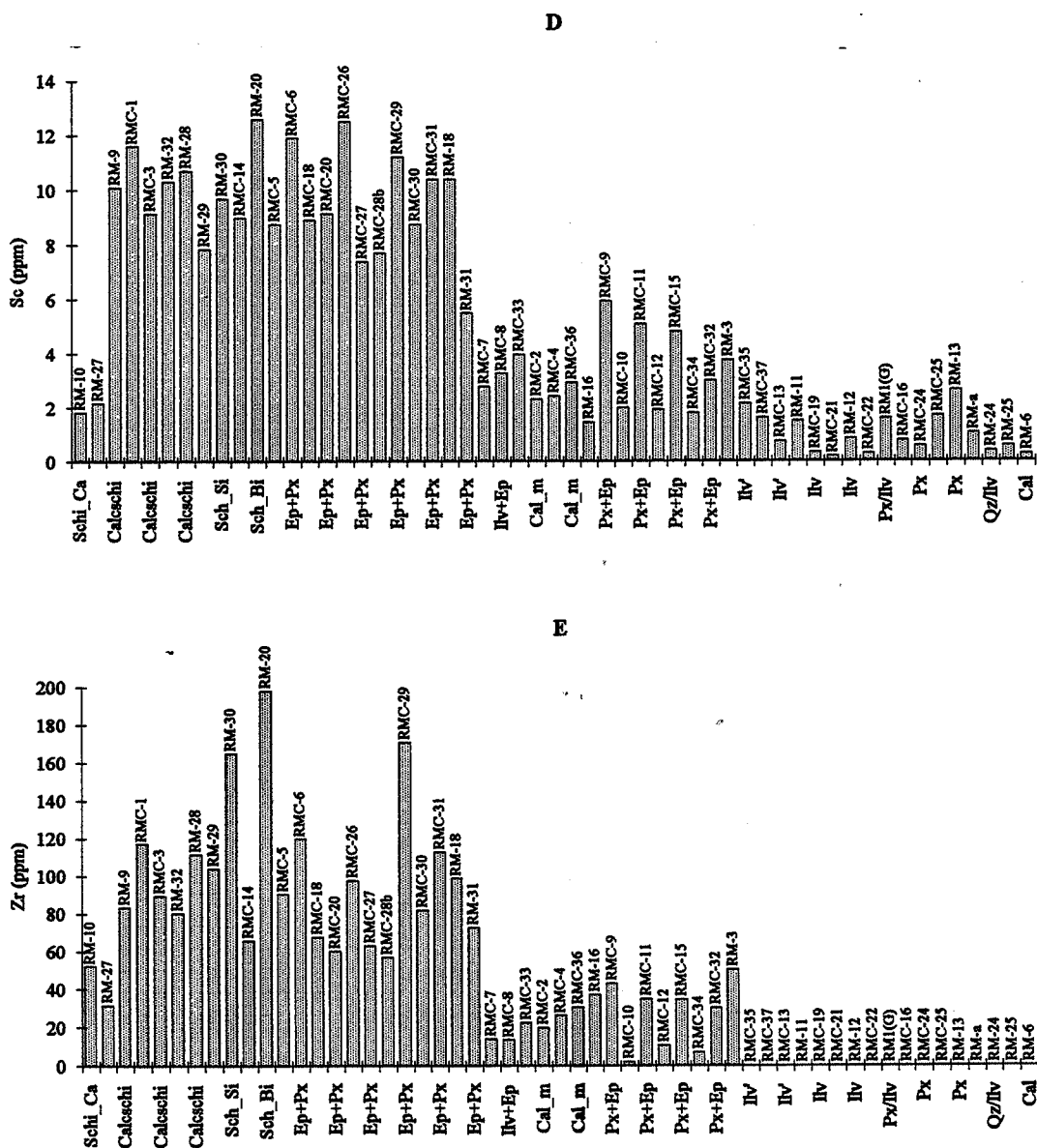


Figure 1.18 Variations des teneurs de certains éléments immobiles

Les calcaires marneux contiennent en moyenne 0.1% de titane, les skarns à pyroxène et épidote 0.22%, les skarns à ilvaïte et épidote 0.07% (tableau 1.1). Les analyses à la microsonde donnent la teneur moyenne dans l'épidote de 0.156% (annexe C.3). Ceci conduit à dire que l'épidote est le porteur du titane dans les skarns à ilvaïte et épidote, et qu'elle n'est pas le seul porteur dans les skarns à pyroxène et épidote et que l'excès de titane est porté par le sphène.

La teneur moyenne dans les calcschistes est 0.56%, celle dans les skarns à épidote et pyroxène 0.38%, celle dans les schistes quartzitiques 0.5% et celle dans

les schistes à biotite 0.62% (tableau 1.1). La même analyse précédente montre que le sphène est le minéral porteur de titane autre que l'épidote.

### Aluminium:

Le calcaire contient 0.33% de l'aluminium, ce qui signifie que le calcaire n'est pas un calcaire pur et qu'il comporte une petite fraction argileuse. Les teneurs dans les skarns associés sont plus élevées que dans le calcaire (figure 1.18B et tableau 1.1). La teneur moyenne dans le pyroxène est de 0.686% et celle dans l'ilvaïte 0.344 (annexe C.1 et C.2), elles sont proches de la teneur moyenne dans les roches totales (tableau 1.1), donc le pyroxène et l'ilvaïte sont les porteurs d'aluminium.

Dans les skarns associés aux calcaires marneux et aux calcschistes, l'épidote est le porteur principal de l'aluminium.

### Lanthane:

Le lanthane montre la même tendance de variation que le titane. On remarque que le lanthane est corrélé au phosphore (figure 1.19B) et que l'échantillon RMC-11 est extrêmement riche en phosphore. L'explication probable de cette corrélation est qu'au moins une partie du lanthane est incorporé dans l'apatite. Le lanthane peut également entrer dans l'épidote et dans le pyroxène en remplacement du calcium.

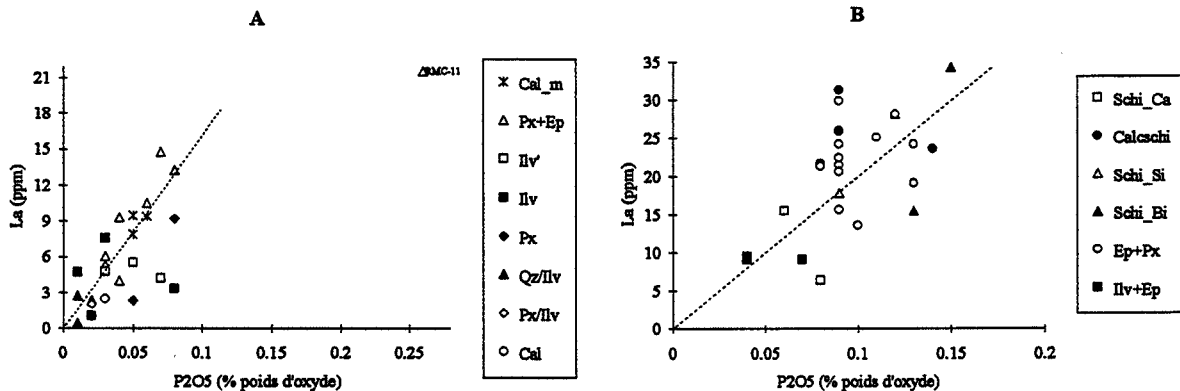


Figure 1.19 Diagrammes binaires La-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### Scandium:

Le porteur du scandium est difficile à identifier car Sc<sup>3+</sup> peut entrer dans les minéraux contenant du fer trivalent, du titane et de l'aluminium en remplacement de

Fe<sup>3+</sup>, de Ti<sup>4+</sup> et de Al<sup>3+</sup> (Wedepohl, 1978). Les minéraux susceptibles de contenir de scandium sont l'ilvaïte, l'épidote le pyroxène et le sphène.

### Zirconium:

Les skarns développés sur des roches de départ différentes sont très bien distingués par leurs teneurs en zirconium. Les plus hautes teneurs se trouvent dans les roches schisteuses et dans les skarns à épidote et pyroxène (81.5-134.3 ppm). Les calcaires marneux, la fraction calcique des calcschistes ainsi que les skarns associés contiennent 18-46.7 ppm de zirconium, sauf que les skarns à ilvaïte n'en contiennent pas. Il faut bien noter que dans le calcaire, les skarns à ilvaïte, les skarns à pyroxène et les skarns à alternances, les teneurs sont toujours inférieures au seuil de détection, cela indique que ces skarns sont d'origine calcaire (figure 1.18E et tableau 1.1).

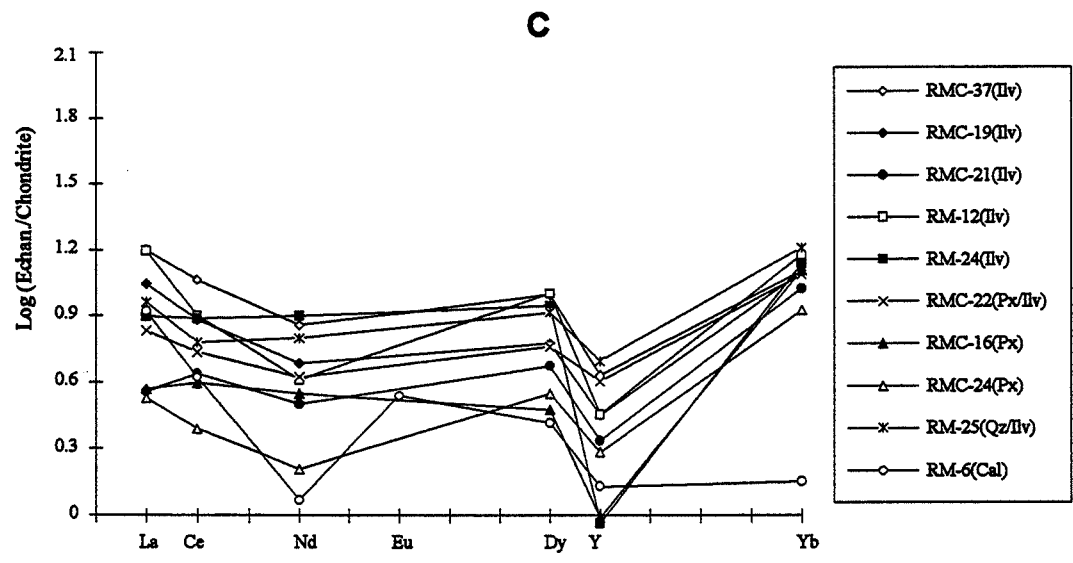
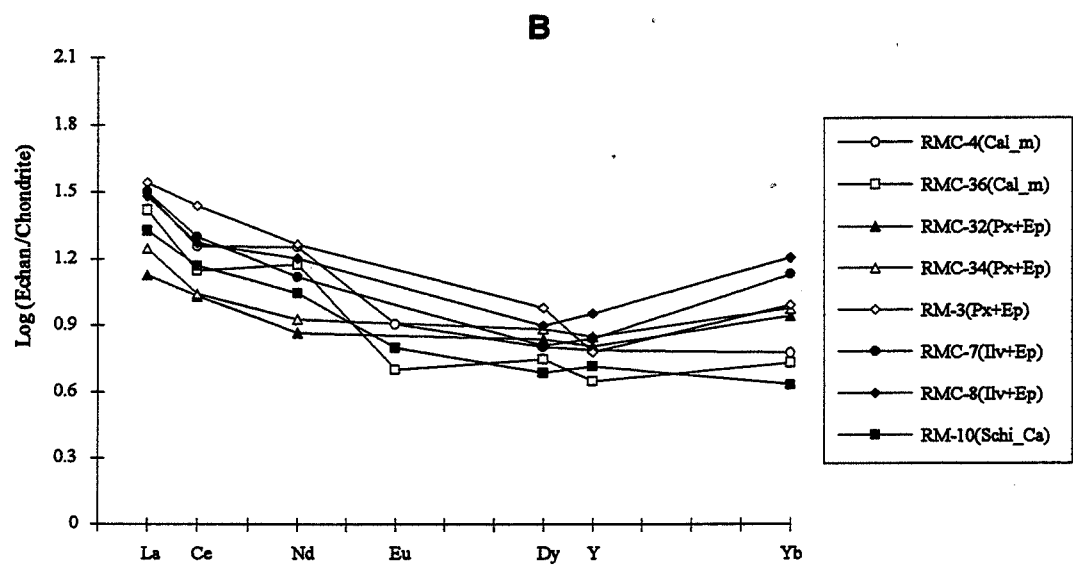
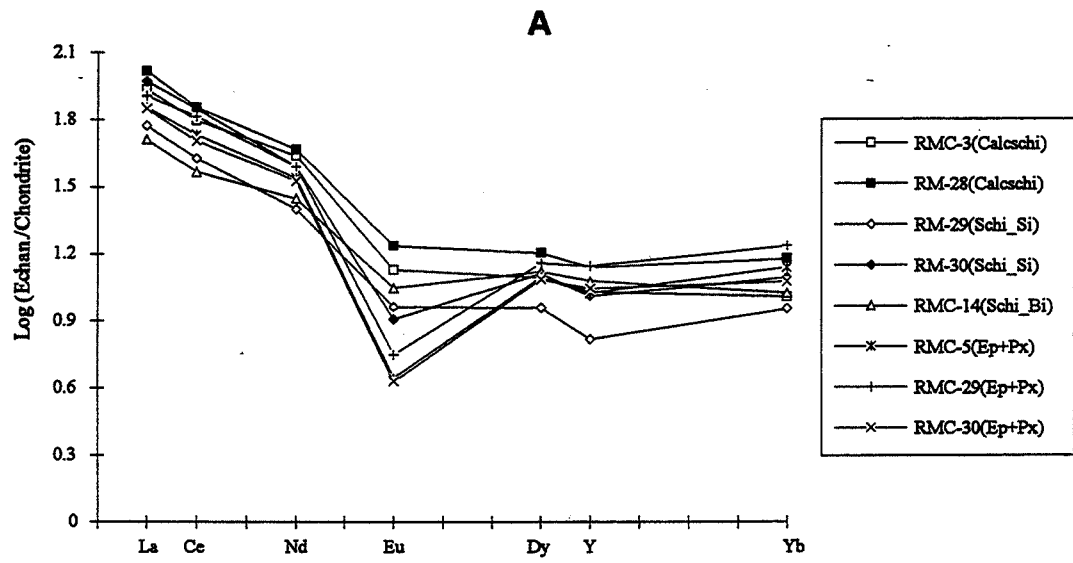
Tableau 1.1 Teneurs moyennes de certains éléments immobiles

Type	Nombre d'échantillon	TiO2	Al2O3	Zr	LA	SC
Calcschi	4	0.56	10.66	97.50	27.45	10.40
Sch_Si	2	0.50	13.02	134.30	23.00	8.77
Sch_Bi	2	0.62	12.79	131.90	24.90	10.79
Ep+Px	12	0.38	8.57	81.50	18.55	7.12
Schi_Ca	2	0.10	2.19	41.90	10.95	2.00
Ilv+Ep	3	0.16	3.39	18.15	9.32	3.36
Cal_m	4	0.10	1.87	28.60	8.49	1.88
Px+Ep	8	0.22	5.48	46.70	12.65	4.84
Ilv'	3	0.07	1.04	0.00	4.87	1.45
Cal	1	0.01	0.33	0.00	2.50	0.25
Ilv	4	0.02	0.42	0.00	6.16	1.16
Px	3	0.02	0.64	0.00	1.73	1.23
Alt	5	0.01	0.70	0.00	2.40	0.42

Alt = skarn à alternances.

### 1.3.4 Terres rares

Les terres rares La, Ce, Nd, Eu, Dy, Y et Yb sont analysées par I.C.P. et les résultats sont donnés dans l'annexe D. Les spectres de terres rares ( figure 1.20) nous permettent de classer les roches en trois groupes et de faire les observations suivantes;



*Figure 1.20 Spectres de terres rares*

—Les calcschistes et les skarns à épidote et pyroxène sont plus riches en terres rares légères que les autres roches et montrent à peu près les mêmes profils dans la figure 1.20A. Donc on peut suggérer que la roche de départ des skarns à épidote et pyroxène est les calcschistes, ce qui confirme la conclusion obtenue dans la section 1.2.3. Les skarns à épidote et pyroxène ne montrent pas d'enrichissement ni de fractionnement des terres rares vis à vis des calcschistes.

—Les calcaires, les skarns à pyroxène, les skarns à ilvaïte et les skarns à alternances montrent des profils plats et sont tous marqués par un appauvrissement en yttrium, ce qui confirme que ces skarns sont formés aux dépens de calcaires (figure 1.20B). Un net enrichissement en terres rares lourdes dans ces skarns est observé par rapport au calcaire.

—Les calcaires marneux, la fraction calcique dans les calcschistes (Schi\_Ca), les skarns à pyroxène et épidote et les skarns à ilvaïte et épidote sont légèrement enrichis en terres rares légères (figure 1.20B). Les skarns montrent un léger enrichissement en terres rares lourdes par rapport à leurs roches de départ.

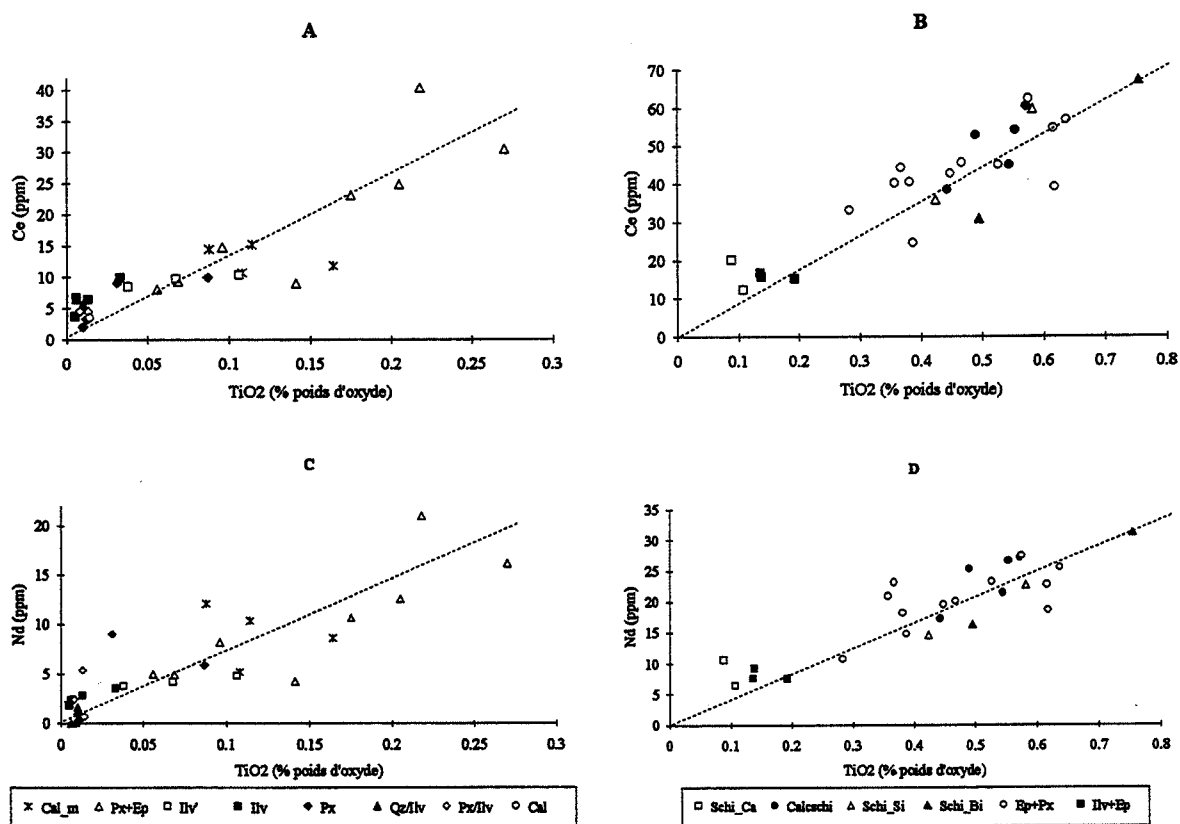


Figure 1.21 Diagrammes terres rares légères-titane

--Les calcschistes montrent une anomalie négative en europium dans la figure 1.20A, ce qui n'est pas étrange car selon Nance et Taylor (1976) les roches argileuses post-Archéennes ont une anomalie négative en europium. L'anomalie négative en europium devient plus importante dans les schistes quartzitiques et les schistes à biotite et est accentuée dans les skarns à épidote et pyroxène.

--Les teneurs en europium dans les roches carbonatées varient de 0.27 à 0.95 ppm, celles dans les skarns formés sur les roches carbonatées sont inférieures au seuil de détection (une ligne droite liant directement les deux points de données en Nd et en Dy dans la figure 1.20B et C) , cela suggère qu'une anomalie négative existe également dans ces roches.

Cette observation confirme les résultats faits par Vander Auwera (1988) sur les skarns de Traversella (Italie) qui montrent des anomalies négatives en europium. Mais au contraire, Zahm (1987) et Croze (1989) montrent des anomalies positives en europium sur les skarns de Salau (France) et de Longobucco (Italie).

--Le lanthane, le cérium, le néodyme sont corrélés au titane (voir les figures 1.17C, 1.17D et 1.21), donc les terres rares légères sont immobiles pendant la skarnification. Mais les terres rares lourdes ont une tendance à l'enrichissement.

### **1.3.5 Apport et lessivage des éléments**

En utilisant la méthode proposée dans la section 1.3.1.2, on peut mettre en évidence l'apport et le lessivage de certains éléments. La discussion se limite aux éléments majeurs.

#### **Éléments lessivés par le fluide:**

La formation de skarn nécessite un lessivage du calcium par le fluide. Le lessivage plus important se rencontre au cours de la formation des skarns sur le calcaire (figure 1.22C), un lessivage important est observé dans la formation de skarns sur les calcaires marneux et sur la fraction calcique des calcschistes (figure 1.22C et D). Mais il faut noter que le calcium est conservé pendant la formation des skarns sur les calcschistes (figure 1.22D).

#### **Éléments apportés par le fluide:**

Les éléments apportés sont la silice, le fer, le manganèse, le magnésium (figure 1.22), le phosphore est conservé (1.22O et P). Mais il faut noter que les éléments



apportés en grande quantité sont la silice et le fer (1.22A, B E et F). On remarque que les quantités des éléments apportées par le fluide au cours de la formation des skarns sur les calcschistes sont beaucoup moins importantes que celles apportées au cours de la formation des skarns sur les roches carbonatées, autrement dit les calcschistes ont subi une transformation moins importante que les roches carbonatées.

Les apports de la silice et du fer dans l'ensemble des roches transformées semble indiquer que le même fluide est responsable de la formation des skarns sur les roches carbonatées et sur les calcschistes.

## **1.4 Conclusions**

Les études pétrographiques, minéralogiques et géochimiques nous permettent de tirer les conclusions suivantes:

- (1) Les skarns de Rio Marina montrent deux types de zonation: à l'échelle métrique, la zonation est Hédenbergite | Hédenbergite+Ilvaïte | Ilvaïte | Ilvaïte+Quartz | Calcaire ; à l'échelle centimétrique, Ilvaïte | Hédenbergite | Calcaire.
- (2) Il y a deux types d'alternances: alternances de bandes claires d'hédenbergite et bandes sombres d'ilvaïte, et alternances de bandes claires de quartz et bandes sombres d'ilvaïte. Les premières se situent entre la zone à hédenbergite et la zone à ilvaïte; les deuxièmes se trouvent entre la zone à ilvaïte et le calcaire. Les directions des bandes sont parallèles soit à la zonation des skarns soit au contact entre le skarn et le calcaire. L'épaisseur moyenne des bandes est d'environ 6 millimètres.
- (3) La taille moyenne des grains dans les skarns à alternances est inférieure à celle dans les skarns ordinaires.
- (4) Les skarns à alternances et les skarns ordinaires (skarns à hédenbergite et skarns à ilvaïte) sont formés sur les calcaires, cela suggère que les alternances sont développées sur une roche homogène.
- (5) La formation des skarns nécessite des apports importants de silice et de fer et des lessivages du calcium et du gaz carbonique. Le même fluide est responsable des formations des skarns ordinaires et des skarns à alternances.

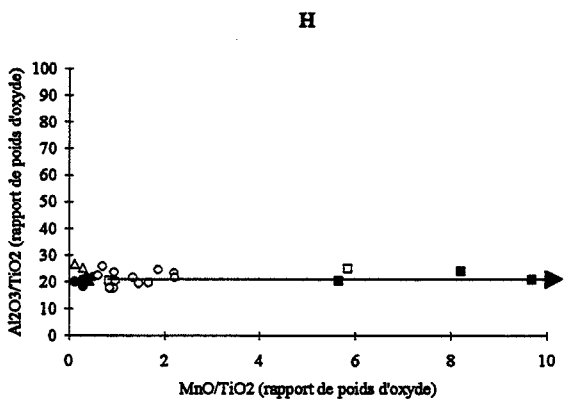
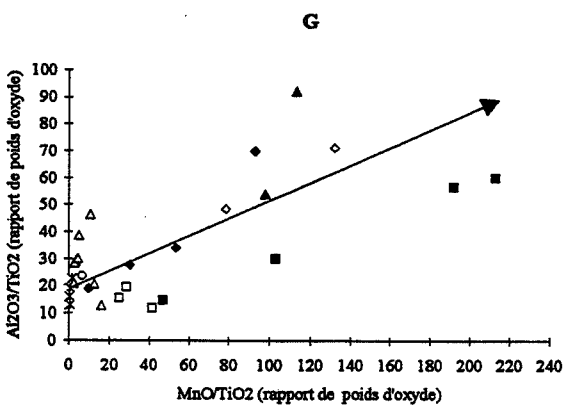
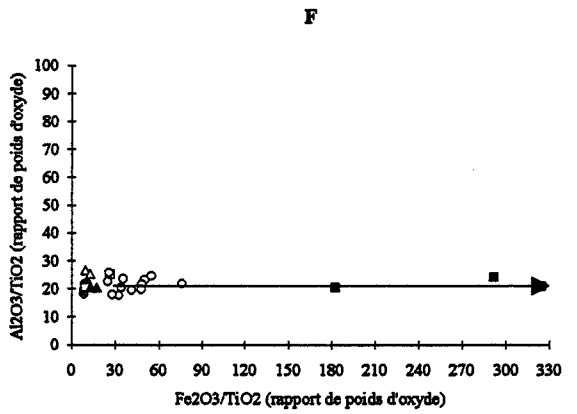
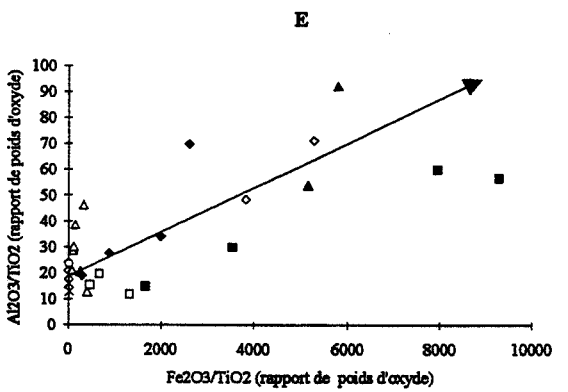
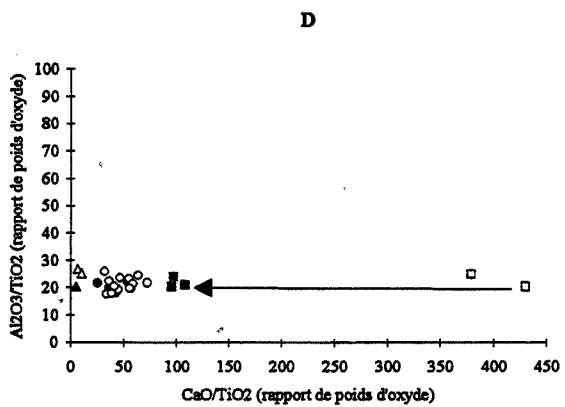
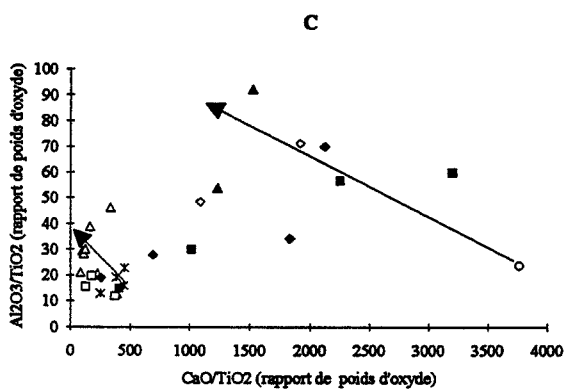
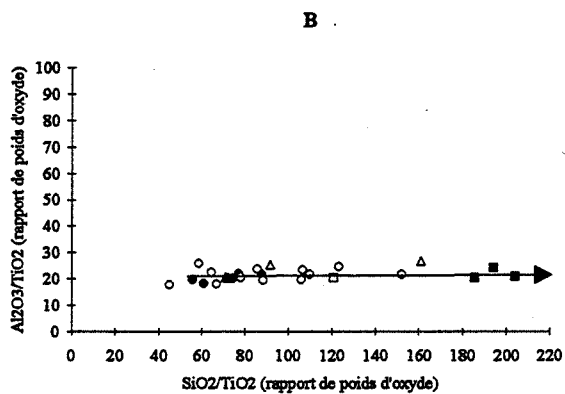
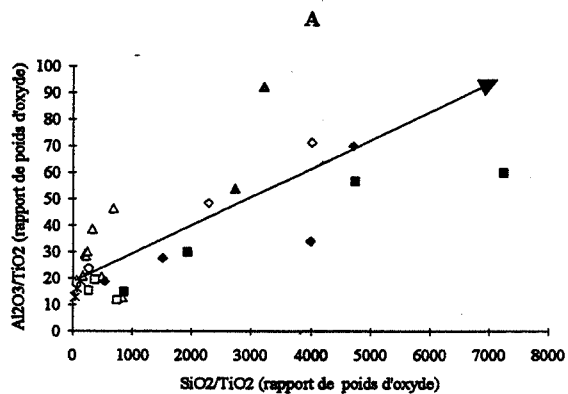
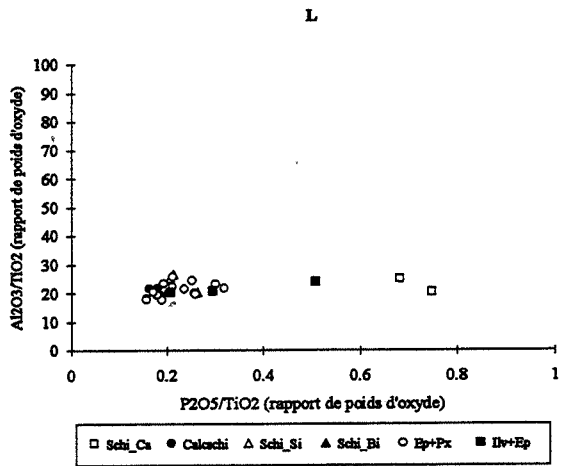
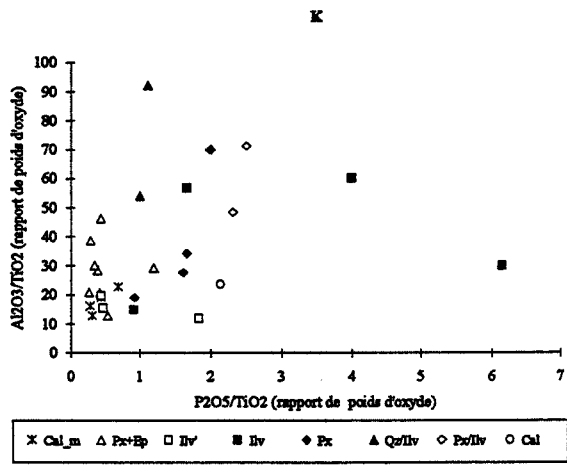
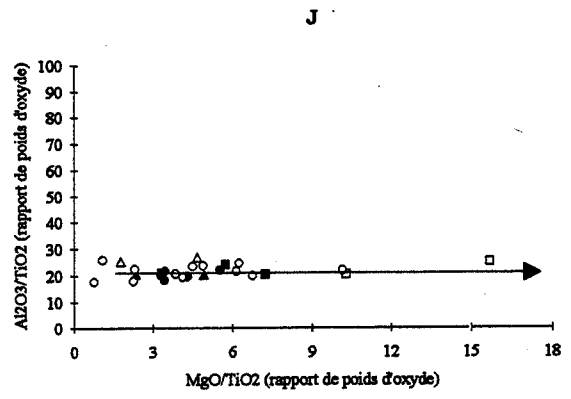
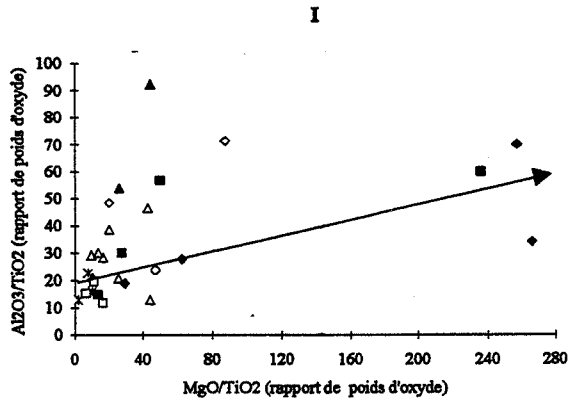


Figure 1.22 Diagrammes des comportements des éléments majeurs



## **CHAPITRE 2**

### **AUTRES EXEMPLES DE SKARNS A ALTERNANCES ET CONFRONTATION AVEC CEUX DEJA ETUDIES DE LA LITTERATURE**



## **CHAPITRE 2**

### **AUTRES EXEMPLES DE SKARNS A ALTERNANCES ET CONFRONTATION AVEC CEUX DEJA ETUDIES DE LA LITTERATURE**

Dans ce chapitre nous allons dans un premier temps étudier la minéralogie des skarns à alternances à Traversella (Ivrea, Italie), à San Leone (Sardaigne, Italie) et à Damoshan (Gejiu, Chine), puis nous donnerons quelques descriptions brèves des alternances étudiées dans la littérature. Pour conclure, nous comparerons tous les exemples d'alternances cités dans cette thèse pour tirer quelques caractéristiques communes sur leur formation; celles-ci serviront de base pour la discussion des mécanismes responsables de la formation des alternances et l'établissement des modèles qualitatifs et quantitatifs.

#### **2.1 Minéralogie des alternances à Traversella (Ivrea, Italie)**

L'intrusion de Traversella, de composition quartz-dioritique, s'est mise en place dans la partie méridionale de la zone de Sesia-Lanzo au cours d'un événement tarditectonique d'âge oligocène moyen (Vander Auwera, 1988). Les roches encaissantes de ce pluton appartiennent à la formation des micaschistes éclogitiques triasiques (Muller, 1912) caractérisés par des paragenèses du faciès schistes bleus (métamorphisme alpin d'âge crétacé) partiellement rétro-morphosées en faciès schistes verts (métamorphisme d'âge éocène). Ces roches encaissantes sont représentées par différentes lithologies: des gneiss, des micaschistes éclogitiques, des marbres dolomitiques, des cornéennes calciques et des lentilles d'éclogites. Les masses des skarns se sont développées uniquement aux dépens des cornéennes et des marbres dolomitiques avec la participation du fluide provenant essentiellement de l'intrusion de Traversella (Vander Auwera, 1988). Les alternances récurrentes se sont formées aux dépens des marbres

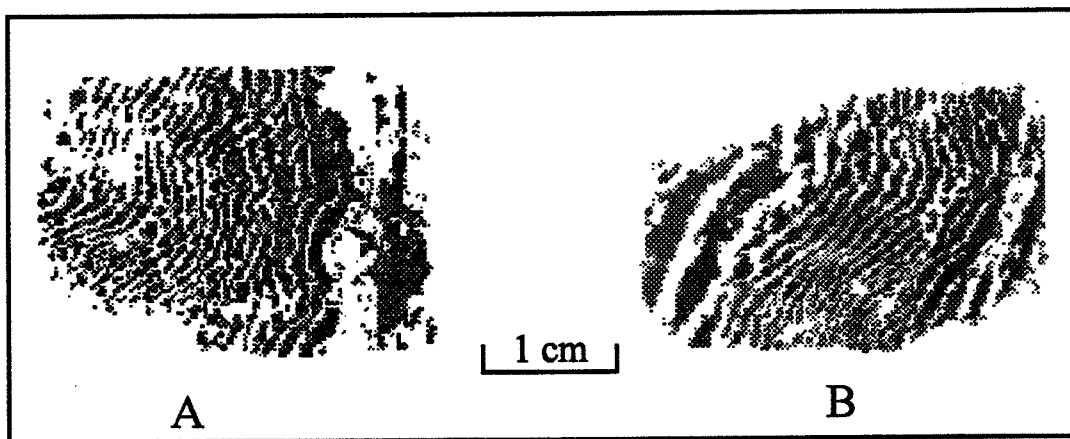
dolomitiques. Il y a deux types d'alternances: alternances forstérite+calcite / magnétite et alternances diopside / magnétite (Guy, 1988; Guy, 1989).

Les échantillons sont fournis par Bernard Guy.

### 2.1.1 Alternances à forstérite+calcite/magnétite

Les bandes sombres sont composées presque uniquement de magnétite, et les bandes claires de forstérite et calcite (voir les figures 2.1 et 2.2). L'épaisseur moyenne des bandes est environ 0.6 millimètre. Dans les bandes claires, les grains subarrondis de forstérite sont dispersés dans une matrice composée de calcite. La taille des forstérites varie de 0.01 millimètre à 0.2 millimètre, la taille moyenne est environ 0.06 millimètre. Les bordures et les cassures des grains de forstérite sont généralement serpentinisées.

Les compositions chimiques des forstérites sont données dans l'Annexe C.5. Il s'agit de forstérites quasi pures, les proportions de fayalite et de téphroïte sont inférieures à 2.5 % (voir la figure 2.3).



*Figure 2.1 Texture des alternances récurrentes à forstérite+calcite/magnétite à Traversella, Ivrea, Italie. A: Echantillon TRB7; B: Echantillon TRB6.*

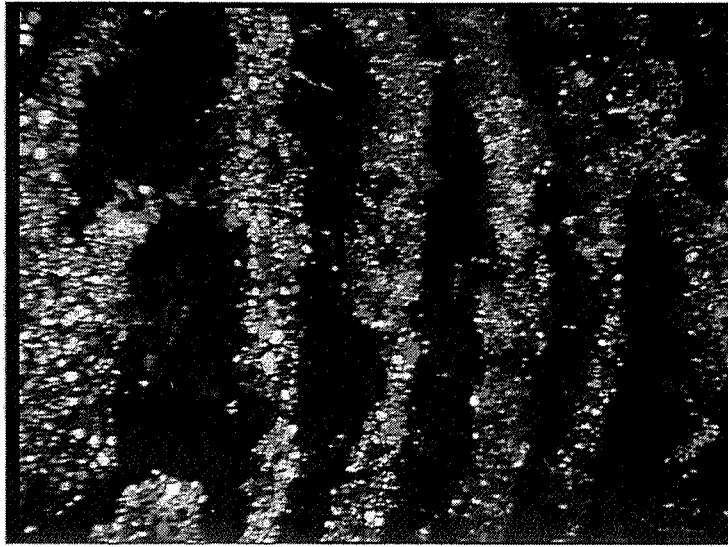


Figure 2.2 Photographie des alternances forstérite+calcite/magnétite (Echan. TRB6) à Traversella (Ivrea, Italie). La largeur de la photo est 7 centimètres.

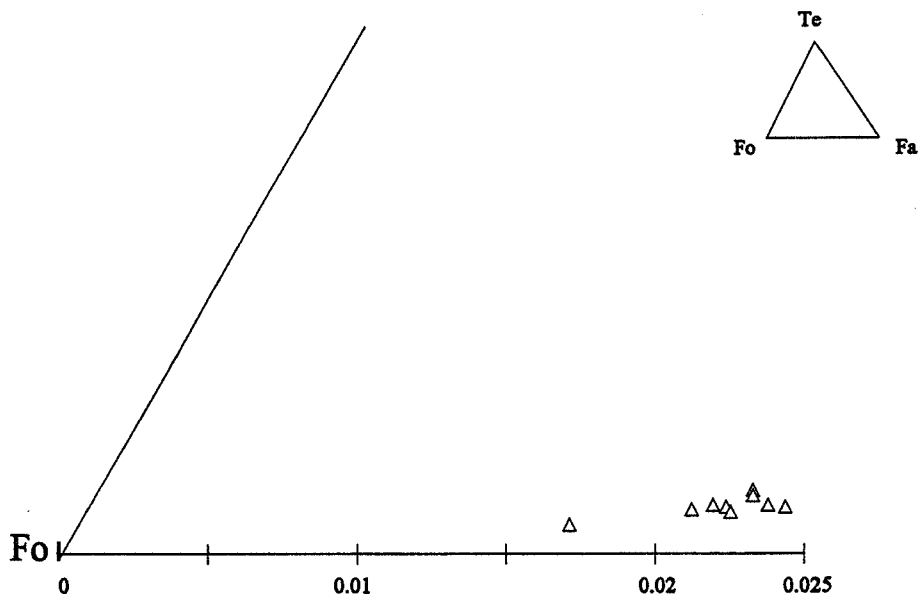
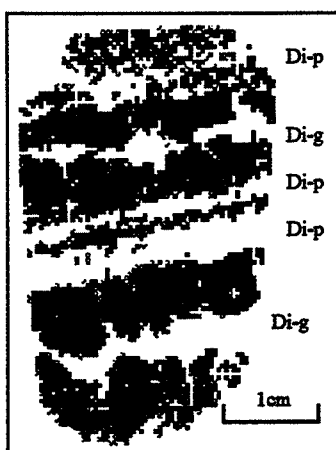


Figure 2.3 Compositions chimiques des forstérites dans les alternances forstérite+calcite/magnétite à Traversella, Ivrea, Italie. Fo=forstérite; Fa=fayalite; Te=tephroïte. Les résultats des analyses microsondes sont mentionnés dans l'annexe C.5.



## 2.1.2 Alternances diopside / magnétite

Les bandes sombres sont composées de magnétite, les bandes claires de diopside (voir la figure 2.4). Une particularité remarquable est que les bandes claires ont une variation oscillante de taille de grains (voir les figures 2.4 et 2.5). La taille des petits grains est de 0.1 à 0.4 millimètre, et celle de grands grains de 1 à 3 millimètre. Les diopsides de petite taille sont des grains plus ou moins arrondis alors que ceux de grande taille sont des grains automorphes (voir la figure 2.5).



*Figure 2.4 Texture des alternances diopside / magnétite à Traversella, Ivrea, Italie. La partie noire est constituée de magnétite, la partie claire de diopside. Di-p représente les grains de diopside de petite taille, Di-g ceux de grande taille.*

La teneur en fer des diopsides varie de 0.2 à 9.1 % poids d'oxyde, la teneur en manganèse est très faible ( 0 à 0.44 % poids d'oxyde) [voir l'Annexe C.6]. La teneur en hédénbergite des diopsides de petite taille varie de 1 à 28 %, celle des diopsides de grande taille semble moins varier (14 à 24 %) [voir la figure 2.6].

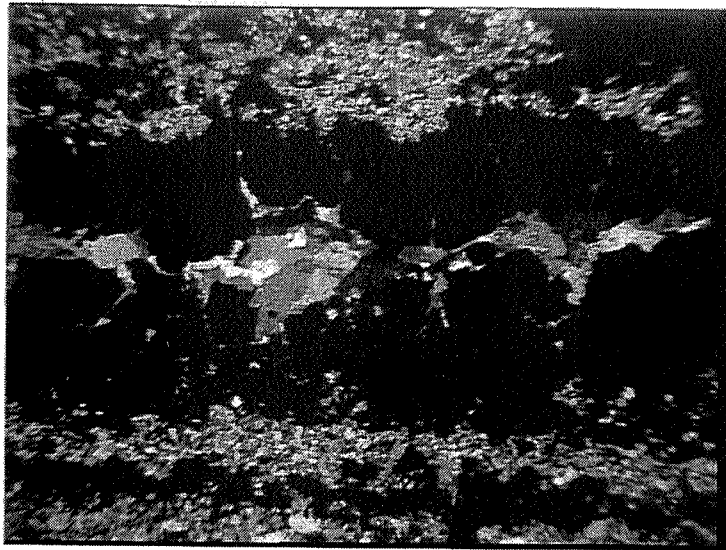


Figure 2.5 Photographie des alternances diopside / magnétite (Ech. TRB8) à Traversella, Ivrea, Italie. La dimension réelle de la photo est 1.4 cm sur 1.8 cm.

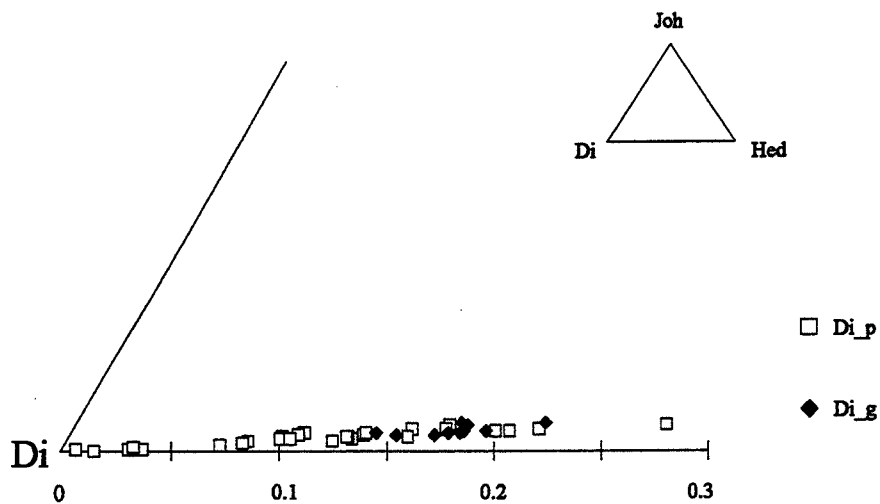
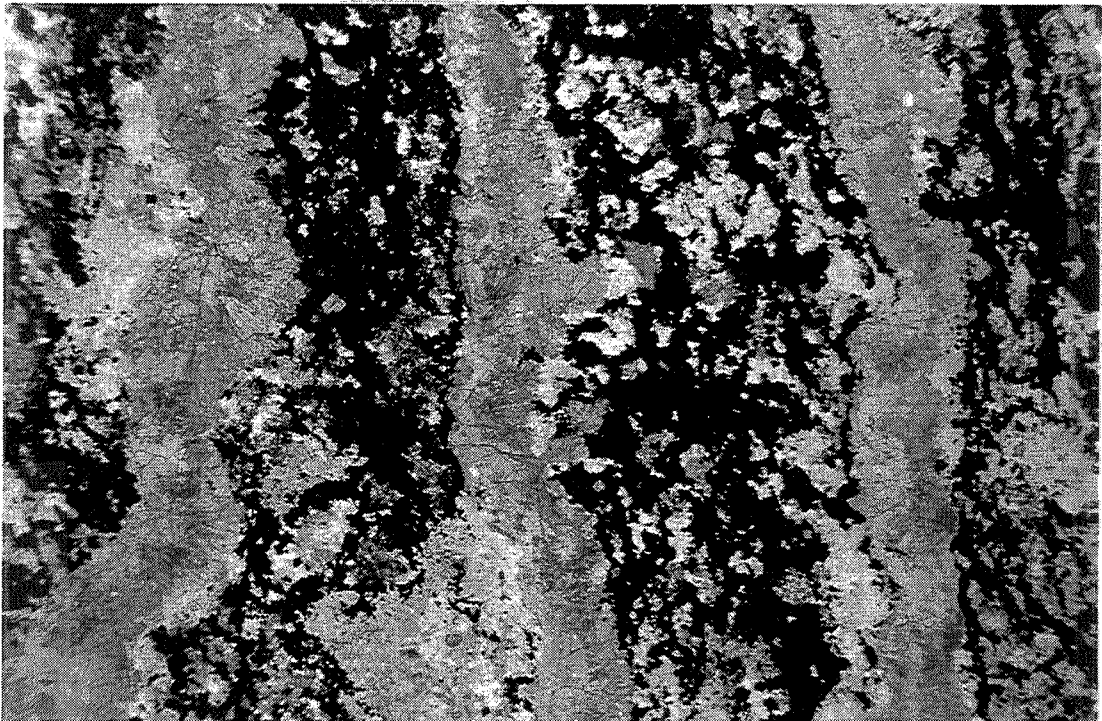


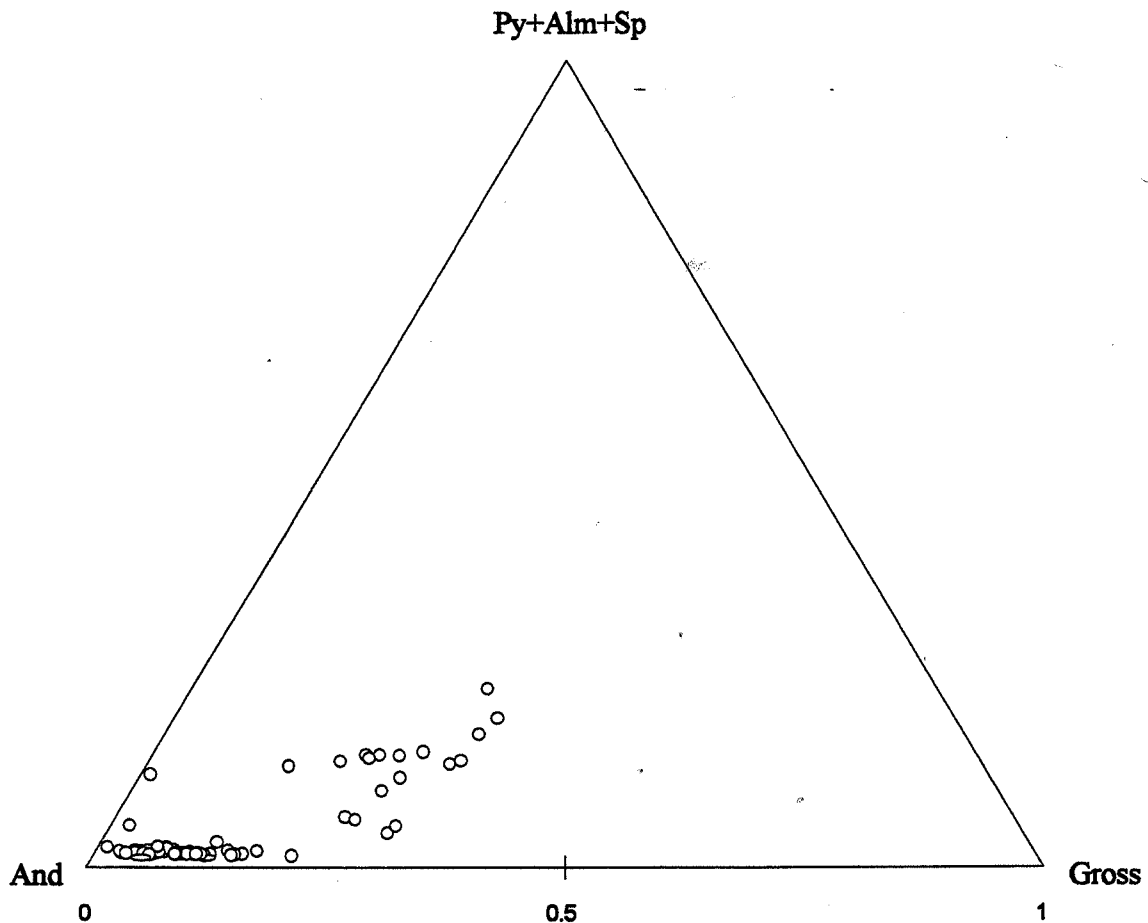
Figure 2.6 Composition chimique des diopsides dans les alternances diopside / magnétite à Traversella, Ivrea, Italie. Di=diopside; Hed=hédenbergite; Jo=johannésénite; Di\_p=diopside de petite taille; Di\_g=diopside de grande taille. Les résultats des analyses à la microsonde sont donnés dans l'annexe C.6.

## 2.2 Minéralogie des alternances grenat/magnétite de San Leone (Sardaigne, Italie)

Les Skarns sont disposés en lentilles dans la formation quartzo-pélitique silurienne métamorphosée par un stock granodioritique hercynien. Les skarns se sont formés au dépens des calcaires intercalés dans cette formation (Verkaeren et Bartholomé, 1978).



*Figure 2.7 Photographie des alternances grenat / magnétite à San Leone, Sardaigne, Italie. La largeur de la photo est de 18 millimètres. L'échantillon est fourni par B. Guy.*



*Figure 2.8 Composition chimique des grenats dans les alternances grenat / magnétite de San Leone, Sardaigne, Italie. And = andradite; Gross = grossulaire; Py+Alm+Sp = Pyrope+Almandin+Spessartine.*

Les alternances rencontrées ici sont de type grenat / magnétite (Guy, 1981). Les bandes sombres sont constituées de magnétite et quartz, la proportion volumique du quartz dans ces bandes varie entre 20% et 35%. Les bandes claires sont composées de grenat et quartz. L'épaisseur moyenne des bandes sombres est environ 4 millimètres, celle des bandes claires est 3 millimètres (voir la figure 2.7). La taille moyenne des grains de quartz est 0.2 millimètres, tandis que celle des magnétites et des grenats est impossible à mesurer.

Les compositions chimiques des grenats sont représentées dans la figure 2.9 selon trois pôles: andradite, grossulaire et pyrope+almandin+spessartine. On peut distinguer deux groupes de grenats:

--le premier groupe est caractérisé par:

65 % < Andradite < 95 %; 5 % < Grossulaire < 26 %;

1 % < Pyrope+Almandin+spessartine < 10 %

--le second groupe est caractérisé par::

50 % < Andradite < 65 %; 10 % < Grossulaire < 30 %;

10 % < Pyrope+Almandin+spessartine < 25 %

Les traversées à la microsonde des bandes claires montrent que les grenats plus proches des bandes sombres sont plus riches en aluminium et manganèse que les grenats situés au milieu des bandes claires (voir la figure 2.9). En outre, les grenats proches des bandes sombres sont des grenats du second groupe cité ci-dessus, c'est-à-dire les grenats riches en grossulaire; les grenats au milieu des bandes claires sont des grenats du premier groupe (voir la figure 2.8), c'est-à-dire les grenats plus riches en andradite.

En effet, on observe dans la lame mince en lumière croisée que les grenats dans les parties centrales des bandes claires sont isotropes, par contre les grenats aux bordures des bandes claires sont quelquefois anisotropes (voir la photo dans la figure 2.11). En confrontant les résultats obtenus sur les figures 2.8, 2.9 et 2.10, on constate que les grenats isotropes correspondent aux andradites et les grenats anisotropes correspondent au second groupe de grenats (plus riches en pôles grossulaires, pyrope et spessartine), ce qui est cohérent avec ce qu'on sait des grenats anisotropes (Verkaeren, 1971). Les bonnes corrélations négatives de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{CaO-MnO}$  sont les effets des substitutions de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et de  $\text{Ca}^{2+}$  par  $\text{Mn}^{2+}$  [voir les figure 2.10(a) et 2.10(b)]. Dans le domaine des faibles teneurs en MnO (<1% poids d'oxyde), la teneur en MnO est indépendante des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [voir la figure 2.10(c) et 2.10(d)], ce qui correspond aux andradites; Quand la teneur en MnO est supérieure à 1% poids d'oxyde, les corrélations sont très bonnes, ce qui correspond aux grenats de composition intermédiaire.

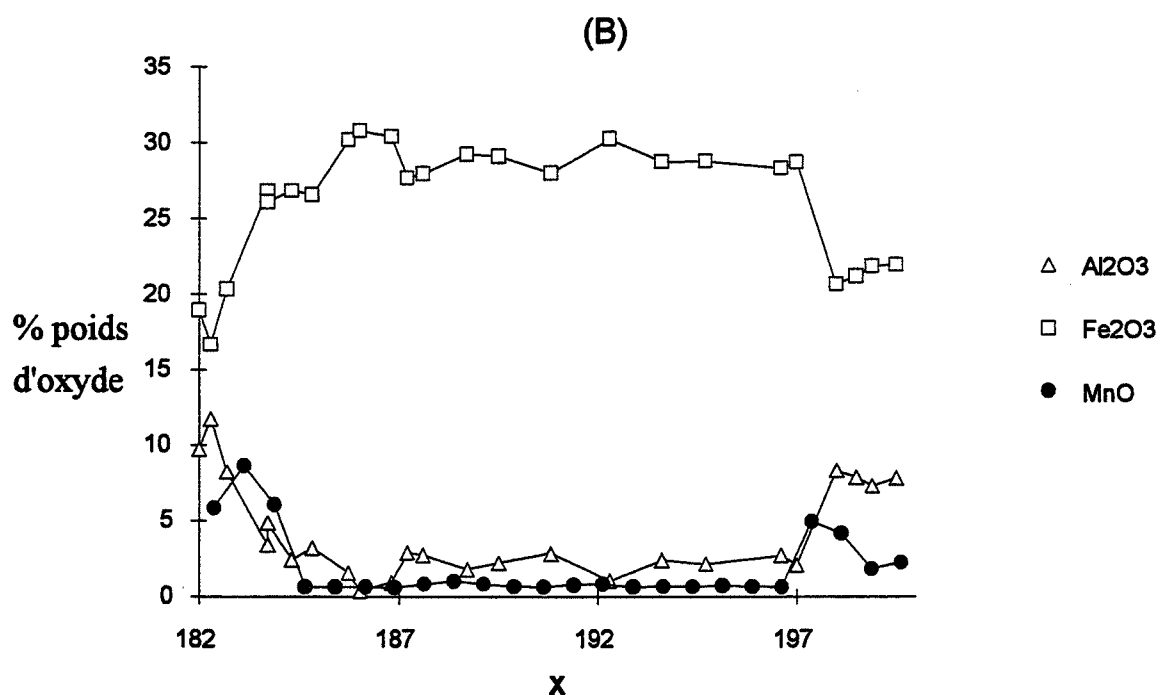
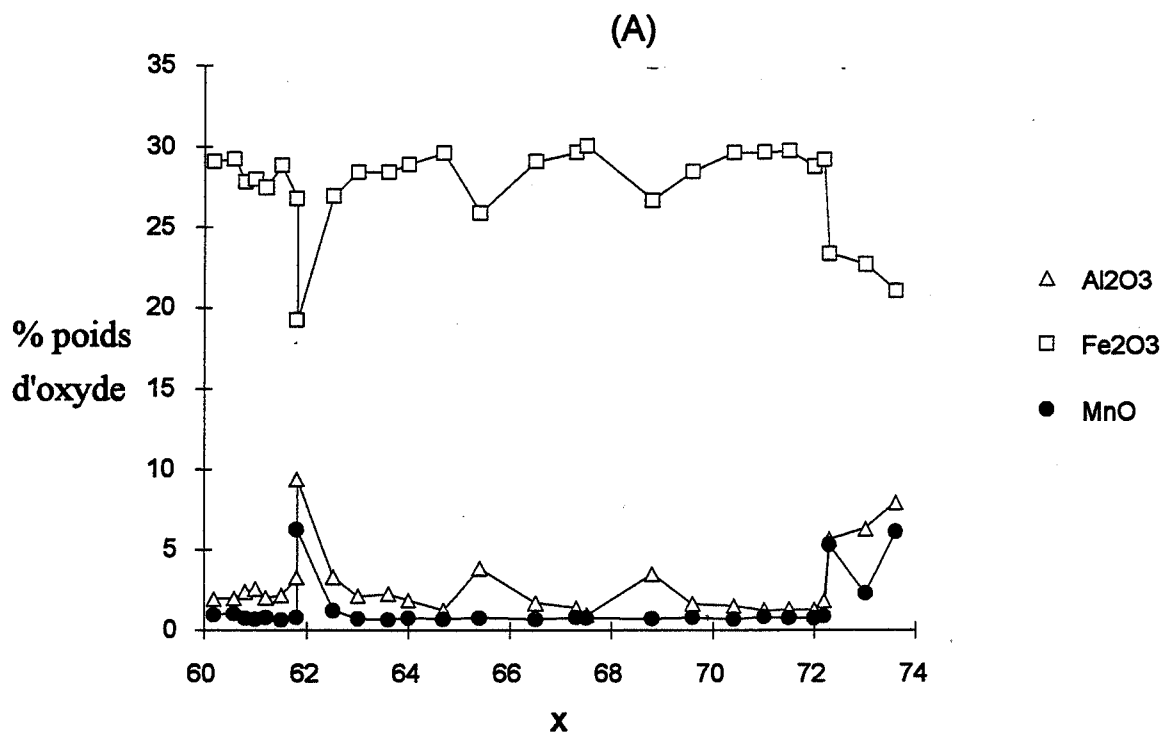
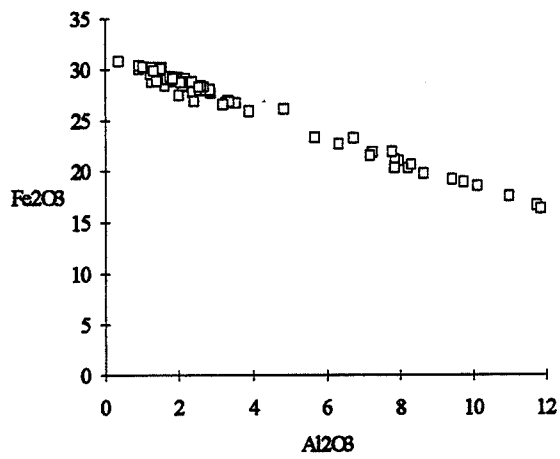
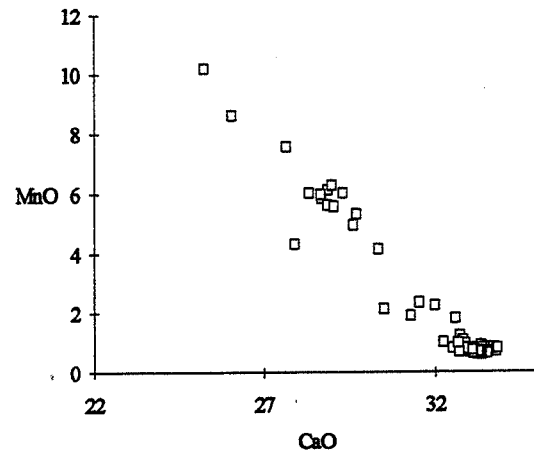


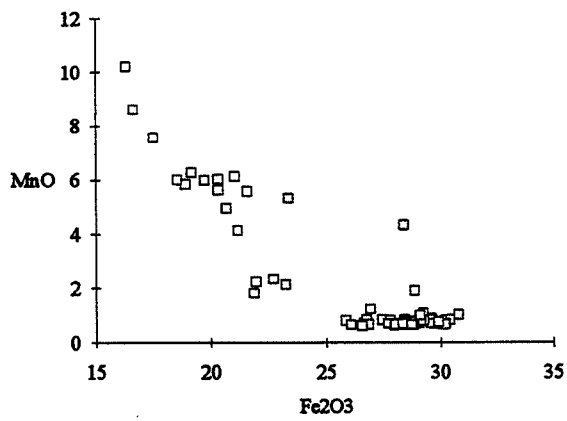
Figure 2.9 Variations spatiales de la composition chimique des grenats dans les bandes claires dans la direction perpendiculaire des bandes. X est la coordonnée spatiale (mm). Les traversées (A) et (B) de l'analyse microsonde commencent d'une côté de la bande claire et se terminent de l'autre côté.



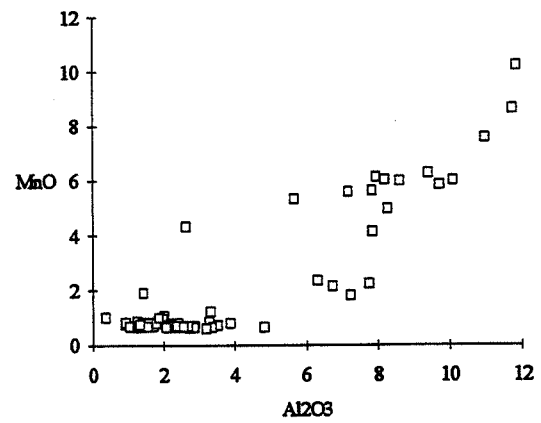
(a)



(b)

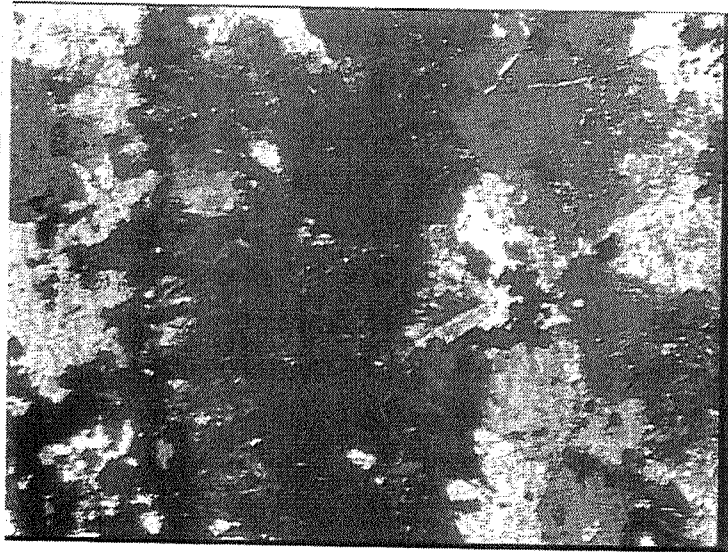


(c)



(d)

Figure 2.10 Corrélations de la composition chimique des grenats.



*Figure 2.11 Photographie des grenats anisotropes aux bordures des bandes claires.  
La largeur de photo est de 7 millimètres.*

### **2.3 Alternances récurrentes dans les skarns de Damoshan (Gejiu, Chine)**

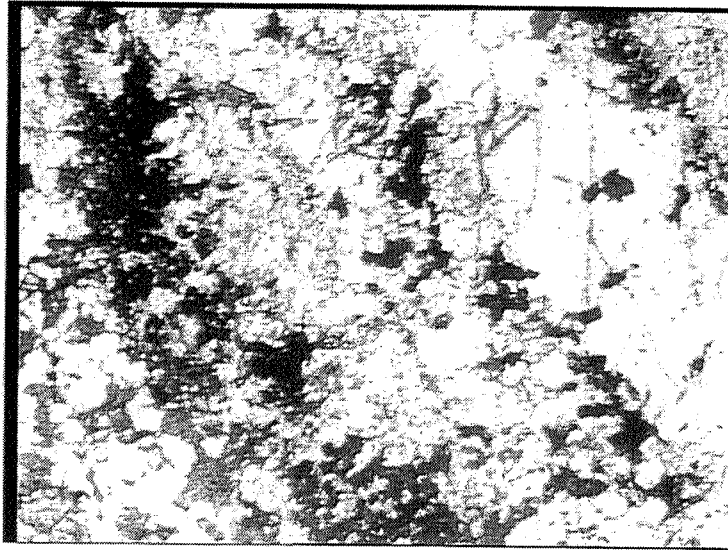
Les skarns à étain de Damoshan se situent au contact entre le granite de Baichachong daté de 90 millions d'années et une série calcaire d'âge



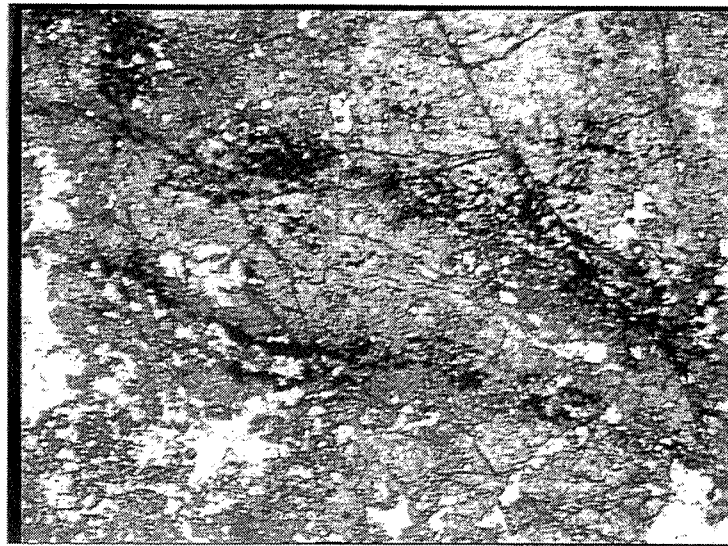
triassique (Jiang, 1986; Zhao et al., 1990). Il y a deux type d'alternances (Jiang, 1986). Le premier type est constitué d'alternances de bandes claires de grenat et de bandes sombres étroites de magnétite. L'épaisseur moyenne des bandes claires est de 10 millimètres, celle des bandes sombres 1-2 millimètres environ seulement (figure 2.12a). La composition chimique des grenats est proche du pôle andradite. La teneur en andradite varie de 63% à 95%, celle en grossulaire de 4% à 34%, celle en spessartine de 1% à 3.5%.

Le second type est constitué d'alternances de bandes claires de fluorine, hédénbergite et quartz et de bandes sombres de magnétite, fluorine et un peu de quartz (figure 2.12b). L'épaisseur moyenne des bandes claires est de 1 millimètre, celle des bandes sombres est de 3 millimètres. La taille des hédénbergites varie de 0.2 à 0.5 millimètre, la moyenne étant de 0.3 millimètre; celle des quartz varie entre 0.1 et 0.4 millimètre, la valeur moyenne étant de 0.2 millimètre. Les teneurs en hédénbergite, en diopside et en johannsénite varient, respectivement, de 55% à 77%, de 20% à 43% et de 2.4% à 2.7% (Jiang, 1986). La présence de fluorine dans les bandes claires et les bandes sombres rend les bandes moins nettes sous le microscope qu'on ne les observe macroscopiquement. L'étude des inclusions fluides (Jiang, 1986) montre que la température de la cristallisation de l'hédénbergite est de 630°C à 650°C, mais celle de la fluorine est 200°C à 350°C. Donc les fluorines ne se sont pas formées en même temps que l'hédénbergite. En effet, elles sont des minéraux de rétro-morphose tardifs. A l'origine, les alternances étaient probablement constituées de bandes claires d'hédénbergite et de bandes sombres de magnétite.

A:



B:

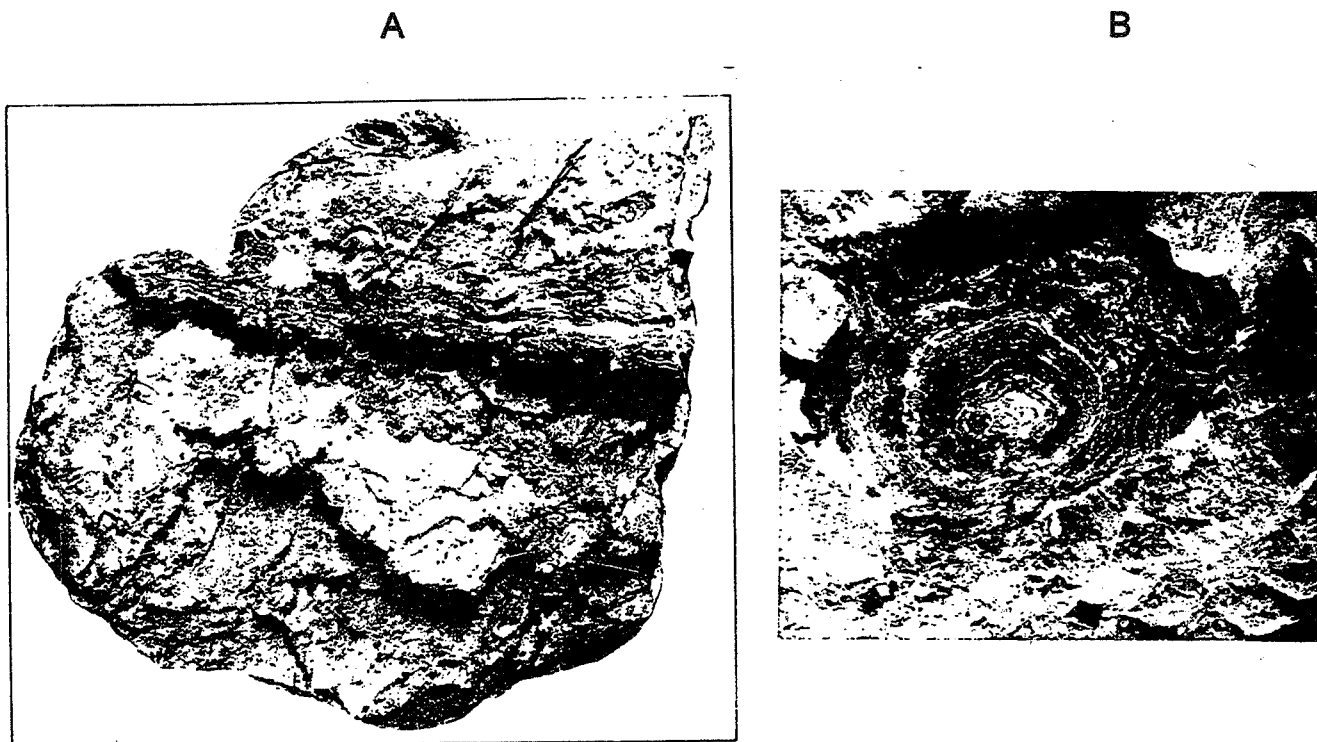


*Figure 2.12 Alternances à Damoshan, Gejiu, Chine*

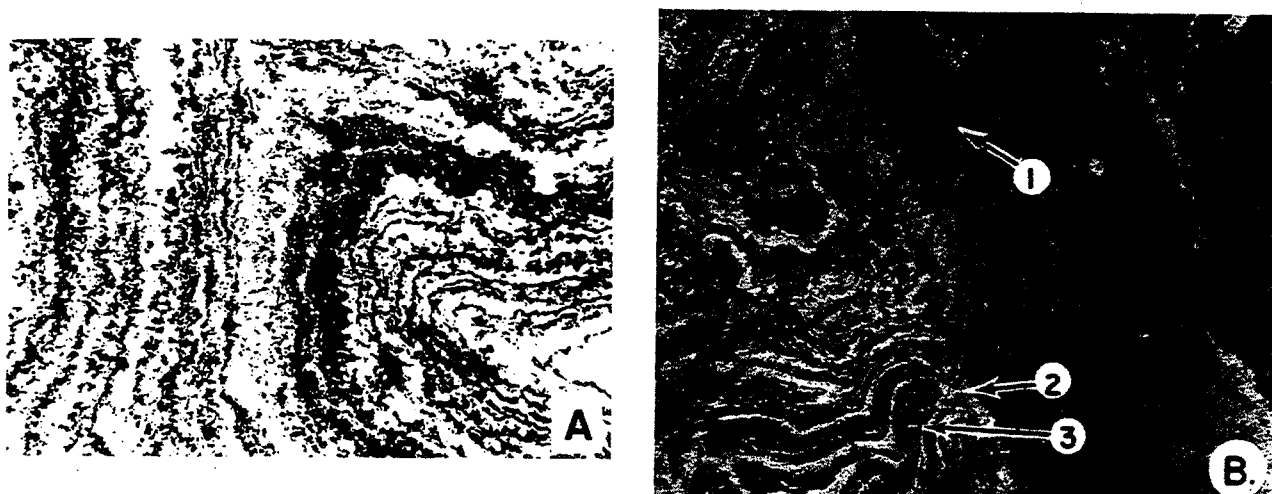
## **2.4 Alternances déjà étudiées dans la littérature**

En 1908, A. Knopf décrit, à côté des skarns massifs à idocrase et grenat dans un marbre, des veines de skarns à alternances de bandes sombres et claires, d'épaisseur millimétrique, de direction parallèle à celle de la veine et indépendante de la lithologie du marbre. Les bandes claires sont composées de fluorine, les bandes sombres de magnétite, hornblende et idocrase (voir la figure 2.13a). Près du contact, on trouve souvent des blocs montrant des formes orbiculaires. Les structures orbiculaires sont constituées d'alternances des bandes concentriques sombres et claires, d'épaisseur 0.4 millimètre environ. Les bandes claires sont composées de fluorine et plagioclase ( $An_{70}$ ), les bandes sombres de fluorine et magnétite, hornblende et idocrase (voir la figure 2.13b). La partie centrale de l'une de ces structures orbiculaires est constituée de calcite, magnétite, idocrase, fluorine et hornblende, et celle des autres structures orbiculaires est composée essentiellement de fluorine, idocrase et hornblende. Un type de structure orbiculaire peu commun est composé de grenat, pyroxène et fluorine, et des bandes sombres de magnétite de très faible épaisseur.

Les skarns à alternances constituent la majorité des skarns à Moina, Tasmania, Australie (Kwak et Askins, 1981). Ils sont localisés normalement entre les skarns ordinaires et le marbre. Les skarns ordinaires sont composés soit de pyroxène, soit de grenat+idocrase+fluorine, soit de wollastonite. Les alternances rencontrées se présentent en structures orbiculaires ou irrégulières (voir la figure 2.14). La minéralogie primaire des alternances comprend la magnétite dans les bandes sombres et l'idocrase+fluorine dans les bandes claires. Les bandes claires peuvent également contenir pyroxène(hédenbergite) ± grenat + fluorine. Les pyroxènes dans les bandes claires sont hédenbergitiques, par contre, ceux dans les skarns ordinaires sont diopsidiques. L'épaisseur des bandes varie de 0.15 à 0.7 millimètre, la valeur moyenne est environ 0.3 millimètre. Dans les bandes sombres on trouve cassitérite, scheelite, molybdénite, sphalérite et pyrite, les skarns à alternances constituent les principaux minerais de Sn, W, Cu, Zn et Mo.



*Figure 2.13 Alternances à Seward, Alaska, Etats-Unis (Knopf, 1908). A: Veine de skarn à alternances, la largeur de la photo est de 8 centimètres; B: Structures orbiculaires, le maximum diamètre des orbicule est de 20 centimètres.*



*Figure 2.14 Alternances à Moina, Tasmalia, Australie (Kwak et Askins, 1981)  
A: alternances de structure orbiculaire, la largeur de la photo est 0.9 millimètre;  
B: alternances de structure irrégulière, la largeur de la photo est 4 millimètres*

Les alternances dans les skarns ont été découvertes un peu partout dans le monde depuis le début du siècle (Trusdtedt, 1907; Johns, 1944; Alexandrov, 1975; Guy, 1981 et 1988; Kwak et Askins, 1981; Van Marcke, 1983; Zahm, 1988; Zhao et al., 1990). Nous ne pouvons pas citer exhaustivement toutes les références dans ce travail. Certaines d'exemples sont mentionnés dans le tableau 2.1. Nous avons classé les alternances selon la minéralogie des bandes alternantes et les avons décrites par certains paramètres, comme la taille des grains et l'épaisseur des bandes, que nous pensons essentiels pour reconstruire le mécanisme de la formation des alternances.

## **2.5 Comparaisons et remarques**

La comparaison des alternances décrites dans les sections précédentes permet d'avoir une vue plus globale sur leur formation, et de faire les remarques suivantes:

(1) Les alternances associées au calcaire (ou marbre calcitique) sont grenat/magnétite, pyroxène/ilvaïte, hédénbergite/magnétite, idocrase/magnétite, quartz/ilvaïte, quartz/hédénbergite et fluorine(+grenat)/magnétite; Les alternances associées à la dolomie (ou marbre dolomitique) sont forstérite+calcite/magnétite, diopside/magnétite et serpentine/magnétite; les bandes sombres sont composées soit de magnétite, soit d'ilvaïte, soit d'hédénbergite, soit de biotite; en tous cas ce sont des minéraux riches en fer par rapport à ceux dans les bandes claires.

(2) Les alternances apparaissent généralement sous deux formes: des strates alternantes ou des structures orbiculaires.

(3) Les épaisseurs des bandes varient de 0.2 millimètre à 6 millimètres; les épaisseurs des bandes claires et des bandes sombres ne sont pas très différentes, dans la plupart des cas elles sont presque les mêmes.

(4) Lorsque la taille des grains est petite, l'épaisseur des bandes est également petite. Dans le cas contraire, l'épaisseur des bandes est grande

(voir la figure 2.15 et le tableau 2.1). Le rapport moyen entre l'épaisseur des bandes et la taille des grains est de 10 environ.

(5) Les études géochimiques (chapitre 1.3) montrent que: (a) les roches de départ pour la formation des alternances sont des roches carbonatées relativement pures; (b) les éléments apportés sont Fe et Si, les éléments évacués Ca (ou Ca et Mg) et C;

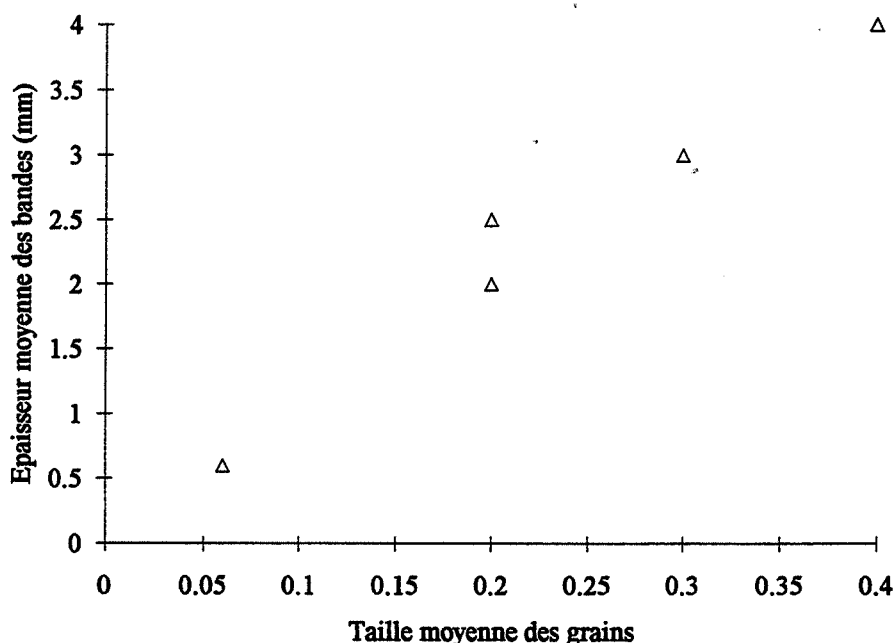


Figure 2.14 Relation taille des grains-épaisseur des bandes

(6) Dans les alternances il y a au moins un minéral qui est constitué non seulement d'un élément provenant de la dissolution des carbonates comme Ca et Mg, et mais aussi d'un élément provenant du fluide comme Si et Fe; par exemple, diopside, forstérite, andradite, hédénbergite, idocrase et serpentine. La formation de ces bandes requiert le couplage de la précipitation du minéral en alternances et de la dissolution de la roche carbonatée. On en parlera dans

les chapitres suivants. Il est très important dans la compréhension de la formation des alternances que dans toute les alternances il y a certainement des bandes, soit des bandes sombre soit des bandes claires, qui sont constituées de l'éléments provenant du fluide et des éléments provenant de la dissolution des carbonates.

Le deuxième minéral dans les alternances est composé essentiellement d'éléments provenant du fluide comme Si et Fe; par exemple, magnétite, quartz et ilvaïte. Il faut noter que l'ilvaïte appartient aux deux catégories que nous venons de distinguer. Par exemple, dans les alternances hédénbergite/ilvaïte, l'hédénbergite contient plus de calcium et moins de fer que l'ilvaïte, donc on peut dire que l'hédénbergite est plus associé à la dissolution des carbonates que l'ilvaïte, donc l'ilvaïte appartient plutôt à la seconde catégorie; dans les alternances quartz/ilvaïte, l'ilvaïte appartient à la première catégorie parce que c'est le seul minéral associé à des sélément provenant de la dissolution des carbonates et du fluide.

(7) On distingue deux genres d'alternances: le premier est celui où un ou plusieurs éléments sont commun entre les minéraux des bandes claires et ceux des bandes sombres, comme c'est le cas des alternances andradite/magnétite, hédénbergite/magnétite, hédénbergite/ilvaïte et quartz/ilvaïte, le(s) élément(s) commun(s) étant Fe, ou Si et parfois Fe, Si et Ca (pour les alternances hédénbergite/ilvaïte); le deuxième cas est celui où aucun élément commun n'est présent autre que l'oxygène, comme c'est le cas des alternances forstérite+calcite/magnétite et diopside/magnétite. Les modèles doivent permettre de comprendre le mécanisme de formation de ces deux types d'alternances.

Tableau 2.1 Exemples d'alternances récurrentes dans les skarns

Type des alternances	Localité	Epaisseur moyenne (mm) des bandes		Composition minéralogique		Taille moyenne des grains des minéraux dans les bandes claires (mm)*	Commentaires sur les mécanismes de la formation des alternances	Référence
		Bande claire	Bande sombre	Bande claire	Bande sombre			
Grenat / Magnétite	San Leone, Sardaigne, Italie	2	3-4	Grenat(85%)+ Quartz(15%)	Magnétite(60%) +Quartz(40%)	0.2 (Quartz)	"Structure dissipative"	Guy (1980)
Fluorine / Magnétite	Damoshan, Gejiu, Chine	10	1-2	Grenats(75%)+ Fluorine(25%)	Magnétite			Jiang (1986)
Fluorine / Magnétite	Iron Mountain, New Mexico, Etats-Unis.	0.2	0.2	Fluorine+Helvite+ Andradite	Magnétite		"Effet de diffusion"	Jahns (1944)
Idocrase / Magnétite	Seward Peninsula, Alaska, Etats-Unis.	0.5	0.5	Fluorine+ Plagioclase	Magnétite+ Hornblende		"Liesegang ring"	Knopf (1908)
Idocrase / Magnétite	Moina, Tasmania, Australie	0.3	0.3	Idocrase+Fluorine	Magnétite		Sursaturation extrême avec diffusion et percolation	Kwak et Askins (1981)
Hédénbergite / Magnétite	Damoshan, Gejiu, Chine	3	1	Fluorine+ Hédénbergite+ Quartz	Magnétite+ Fluorine+ Quartz	0.3 (Hédénbergite) 0.2 (Quartz)		Jiang (1986)
Hédénbergite / Ilvaïte	Moina, Tasmania, Australie	4	3	Hédénbergite+ Fluorine+Grenat	Magnétite			
Hédénbergite / Ilvaïte	Ile d'Elbe, Italie	2-3	2-4	Hédénbergite(90%)+ Calcite+Quartz	Ilvaïte	0.3 (Ilvaïte) 0.4 (Hédénbergite)	"Structure dissipative"	Guy (1981)
Quartz / Hédenbergite	Ile d'Elbe, Italie	2-3	2-4	Quartz(80%)+ Calcite(20%)	Ilvaïte	0.2 (Quartz)		
Quartz / Hédenbergite	Salau, Pyrénées, France			Quartz	Hédénbergite		Dissolution d'équilibre du pyroxène	Zahm (1988)
Diopside / Magnétite	Traversella, Ivrea, Italie	3-6	5	Diopside	Magnétite	1-3 (Diopside) 0.1-0.4 (Diopside)		
Forstérite-Calcite / Magnétite	U.R.S.S.	0.3	0.2	Diopside+Idocrase	Magnétite		Introduction pulsatoire de solution due aux mouvements tectoniques	Alexandrov (1975)
Serpentine / Magnétite	Traversella, Ivrea, Italie	0.6	0.6	Forstérite(35%)+ Calcite(60%)	Magnétite	0.06 (Forstérite)		
Serpentine / Magnétite	Pitkaranta, Lagoda, U.R.S.S.			Serpentine	Magnétite		Déposition rythmique dans les cavités	Trusdedit (1907)

\* Pour les minéraux de forme rectangulaire allongée, on prend la moyenne de la longueur et de la largeur.





## **CHAPITRE 3**

# **ANALYSE QUALITATIVE DE LA FORMATION DES ALTERNANCES DANS LES SKARNS**



## **CHAPITRE 3**

# **ANALYSE QUALITATIVE DE LA FORMATION DES ALTERNANCES DANS LES SKARNS**

A partir des observations géologiques et minéralogiques et des données géochimiques rapportés dans la première partie, nous allons analyser les conditions et les processus de la formation des skarns puis discuter qualitativement les modèles susceptibles de rendre compte de la formation des alternances récurrentes dans les skarns.

### **3.1 Conditions générales de la formation des skarns ordinaires et des skarns à alternances**

Les skarns (skarns ordinaires ou skarns à alternances) sont très généralement formés par des réactions chimiques entre un fluide et une roche carbonatée à haute température (400-600°C) et haute pression (500-2000 bars). Dans la suite des discussions, on restreindra aux conditions 500°C et 1000 bars. La formation des skarns aux dépens de la roche carbonatée suppose un apport des éléments comme le silicium et le fer et le lessivage des éléments comme calcium dans le cas des skarns dit calciques et le magnésium dans le cas des skarns dit magnésiens; ceci s'opère grâce à la circulation convective du fluide ou par la diffusion des espèces aqueuses dans le fluide.

CO<sub>2</sub> est également lessivé mais de façon un peu différente des autres espèces aqueuses. De nombreuses études montrent que la fraction molaire de CO<sub>2</sub> dans le fluide varie de 0.001 à 0.1 et est souvent de l'ordre de 0.01, et que la salinité varie de 5% à 50% poids NaCl (Einaudi et al., 1981; Jiang, 1986; Zhao et al., 1990; Theodore and Hammarstrom, 1991). L'étude de Bowers et Helgeson (1983) montre qu'une haute concentration en NaCl peut agrandir le domaine bi-phasé (fluide +

vapeur) et conduit à l'immissibilité de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>. Donc on peut penser qu'une grande part de CO<sub>2</sub> est évacuée sous forme de gaz carbonique....

## 3.2 Processus intervenant dans la formation des skarns

### 3.2.1 Transport

Il existe deux grands moyens de transporter les éléments chimiques. Le premier se fait par la circulation d'un fluide dans le milieu poreux provoquée par un gradient de pression ou la gravité, c'est ce qu'on l'appelle la convection. Le deuxième est la diffusion des espèces aqueuses dans un fluide immobile du fait des gradients de concentration.

#### 3.2.1.1 Convection

En général, on peut lier la perméabilité intrinsèque  $\pi$  (cm<sup>2</sup>) à la porosité  $\phi$  (dm<sup>3</sup> F / dm<sup>3</sup> R) par la formule empirique de Koseny-Carman (Marsily, 1986):

$$\pi = \frac{\phi^3}{2S_o^2(1-\phi)^2} \quad (3.1)$$

où  $S_o$  est la surface exposée au fluide (cm<sup>2</sup>) par unité de volume de roche (cm<sup>3</sup>). Si on suppose que les grains sont sphériques et que  $r$  (cm) est le rayon moyen, le nombre de grains ( $N$ ) par unité de volume de roche (cm<sup>3</sup>) peut être évalué par

$$\frac{4}{3}\pi r^3 N = 1 - \phi$$

soit

$$N = \frac{3(1-\phi)}{4\pi r^3}$$

$$S_o = 4\pi r^2 N = \frac{3(1-\phi)}{r}$$

donc (3.1) s'écrit

$$\pi = \frac{\phi^4 r^2}{45(1-\phi)^3} \quad (3.2)$$

Lorsque la porosité augmente, la perméabilité augmente aussi. La porosité des calcaires varie de 0.4% à 28.8%, la moyenne est 5.66%; celle des dolomies de 0.1% à 12.6%, la moyenne est 1.73% (Daly et al., 1966). Par contre, la porosité des marbres est très basse, elle varie de 0.7% à 2.7%, la valeur moyenne est 0.7% (Daly et al., 1966). La porosité moyenne des schistes argileux est de 0.54% à 0.7%, celle

des schistes siliceux de 0.85% à 0.91% (Schoeller, 1962). La porosité moyenne des calcaires de Rio Marina peut être estimée aux alentours de 5%. Selon les observations au microscope, le rayon moyen des calcites est estimé à 0.005 centimètres environ. Il n'est pas difficile de voir que les calcaires et les dolomies favorisent la circulation de fluide, mais ce n'est pas le cas pour les marbres puisqu'ils sont peu perméables. En utilisant la relation (3.2), la perméabilité intrinsèque des calcaires de Rio Marina est estimée à  $8.526 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ , ce qui est compatible avec l'estimation de Bourbié et al. (1986) (ils estiment la perméabilité intrinsèque des calcaires à  $10^{-13} - 10^{-8} \text{ cm}^2$ ).

La vitesse de fluide  $v$  (vitesse de Darcy) est donnée par la loi de Darcy

$$v = -\frac{\pi}{\eta} \text{grad } p \quad (3.3)$$

où  $\eta$  et  $p$  sont la viscosité et la pression du fluide. Selon Labotka (1991), à 500°C et 1000bars, la viscosité de l'eau est  $6.532 \times 10^{-4}$  poises (Pa s). Mais il est difficile d'évaluer le gradient de pression (pascal/cm). Néanmoins, on peut penser que la différence de pression entre le fluide proche de la source (roche magmatique) et le fluide dans les environs n'excède probablement pas quelques centaines de bars (Kerrick, 1977). Si on admet un gradient de pression de 1bar/1mètre, la vitesse de Darcy est évaluée à  $1.305 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ , ce qui est compatible avec l'estimation de Norton (1979).

Le flux de convection d'une espèce aqueuse  $i$  est

$$J_i^C = \phi v C_i \quad (3.4)$$

où  $C_i$  est la concentration de l'espèce aqueuse  $i$  dans le fluide. Avec une porosité de 1%, le flux volumique (Fletcher and Hofmann, 1974) du fluide  $\phi v$  est  $6.525 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 / \text{cm}^2 \text{ s}$ . Si on suppose une concentration moyenne de  $10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (soit  $10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ), le flux d'une espèce aqueuse est  $6.525 \times 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### 3.2.1.2 Diffusion

En ce qui concerne la diffusion, on dispose de la loi de Fick qui relie le flux de diffusion d'une espèce aqueuse  $i$  au gradient de concentration de cette espèce et au coefficient de diffusion  $D_i$ , c'est-à-dire

$$J_i^D = -\phi D_i \text{grad } C_i \quad (3.4)$$

Selon Oelkers et Helgeson (1988), à 500°C et 1000 bars,  $D_i$  est de l'ordre de  $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le gradient de concentration peut changer d'une façon dramatique selon la géométrie et l'échelle du système. En admettant une concentration moyenne de  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  (soit  $10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ) et acceptant un gradient de concentration de  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} / 10 \text{ cm}$  (soit  $10^{-8} \text{ mol cm}^{-4}$ ), le flux de diffusion d'une espèce aqueuse est  $5 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

### ***3.2.1.3 Compétition diffusion-convection***

Dans un milieu naturel le transport de matière est l'effet de ces deux processus, mais il peut exister un processus dominant. On va étudier quel est le processus dominant de transport de matière dans le milieu de la formation des alternances.

Si un fluide est en contact avec une roche peu perméable comme les marbres, ou s'il existe un gradient de concentration très fort à l'échelle spatiale à laquelle on s'intéresse, la diffusion devient plus importante que l'advection.

Dans les systèmes naturels, l'advection et la diffusion existent en même temps. Mais suivant les différentes géométries du système et la nature de la roche carbonatée, le transport peut devenir soit à advection dominante soit à diffusion dominante. Dans les milieux constitués de calcaires et dolomies l'advection est dominante, par contre dans le milieu constitué de marbres la diffusion est dominante. Si le fluide entre dans une roche fracturée, la diffusion est dominante dans le sens perpendiculaire à la fracture, dans ce cas on voit souvent les alternances en structures orbiculaires.

Il est évident que dans une roche ayant une forte porosité comme le calcaire ou la dolomie l'advection est dominante, et par contre dans une roche ayant une faible porosité comme le marbre le fluide ne peut pas infiltrer dans cette roche donc il n'y a pas de déplacement de fluide, autrement dit la diffusion est dominante. La compétition de ces deux processus dépend également de la géométrie du système. Par exemple, dans une roche fracturée, l'advection est dominante dans la direction parallèle à la fracture et la diffusion est dominante dans la direction perpendiculaire à la fracture (voir la Figure 3.1).

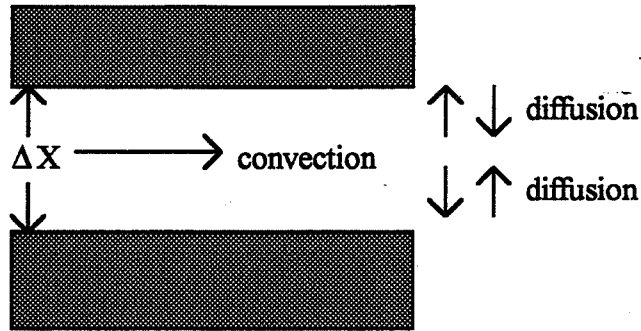


Figure 3.1 La compétition diffusion-convection

Dans un système tel que décrit dans figure 3.1, pour que le transport de matière soit entièrement dominé par la diffusion il faut que le flux de convection soit largement inférieur à celui de diffusion, c'est-à-dire

$$\phi v C_i \ll \phi D_i |C_i^b - C_i| / \Delta X$$

soit

$$\Delta X \ll \frac{D_i}{v} \left| \frac{C_i^b}{C_i} - 1 \right|$$

où  $\Delta X$  est l'épaisseur de la fracture et  $C_i^b$  est concentration à la bordure de la fracture. Pour une espèce apportée comme la silice et le fer ( $C_i > C_i^b$ ) ou lessivée comme le calcium ( $C_i < C_i^b$ ), on a toujours  $|C_i^b / C_i - 1| > 1$ , donc la condition suffisante est

$$\Delta X \ll \frac{D_i}{v} = \frac{10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{10^{-5} \text{ cm s}^{-1}} = 10 \text{ cm}$$

Cette condition est certainement remplie car l'épaisseur d'une fracture est souvent de l'ordre de quelques millimètres. Donc on peut dire que le transport de matière se fait essentiellement par la diffusion. Si on admet une concentration de  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}$ ) et une épaisseur de fracture de 0.1 centimètre, le gradient de concentration est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mol cm}^{-4}$ . Dans les systèmes non fracturés le gradient de concentration devrait être inférieure à  $10^{-3} \text{ mol cm}^{-4}$ .

### 3.2.2 Réactions chimiques et cinétiques

#### 3.2.2.1 Dissolution des carbonates



## Calcite

La réaction de dissolution de la calcite s'écrit (Chou et al., 1989)



La vitesse de la dissolution dépend de la concentration de  $\text{H}^+$  (pH), l'étape limitante est la diffusion de  $\text{H}^+$  (Wallin and Bjerle, 1989; Sjöberg et Richard, 1984), la loi cinétique s'écrit

$$R_c = k_c^f [\text{H}^+] \quad (3.6)$$

$k_c^f$  est la constante cinétique de la dissolution. La vitesse est définie par nombre de moles de calcite dissouts par unité de temps et par unité de surface réactionnelle de la roche ( $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ). On constate que toutes les études cinétiques sont faites, on est donc obligé d'extrapoler les valeurs à haute température et à haute pression à partir des données à basse température et basse pression. Selon les données cinétiques de Sjöberg et Richard (1984) aux températures de  $1^\circ\text{C}$  à  $65^\circ\text{C}$  et à 1 bar, on peut obtenir la relation suivante:

$$\text{Log } k_c^f = -\frac{685.8}{T} - 2.64 \quad (3.7)$$

Cette dépendance température correspond à une énergie d'activation de  $13 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

A  $500^\circ\text{C}$ , le calcul montre que  $k_c^f = 2.95 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$

## Dolomite

La dissolution de la dolomite se fait en deux étapes (Chou et al., 1989; Busenberg et Plummer, 1982)



La première étape est très rapide et la vitesse de réaction de dissolution est contrôlée par la vitesse de la seconde étape. La vitesse de la dissolution est une fonction du pH (Chou et al., 1989), la loi cinétique peut s'écrire de façon suivante:

$$R_d = k_d^f [\text{H}^+]^w \quad (3.10)$$

où  $w$  est une constante dépendant de la température,  $w$  est égale à 0.5, 0.6, 0.7, et 0.85 aux températures inférieures à 45°C, à 55°C, à 65°C et à 100°C respectivement (Busenberg and Plummer, 1982). Il est donc possible qu'à haute température  $w$  soit égal à 1. La relation entre la constante cinétique et la température n'est pas bien connue. Si on accepte que la vitesse de dissolution de la calcite est dix fois plus rapide que celle de la dolomite (Chou et al., 1989), on peut écrire la relation cinétique -température de façon approximative:

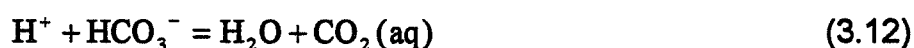
$$\text{Log } k_d^f = -\frac{685.8}{T} - 3.64 \quad (3.11)$$

A partir de cette relation, on obtient que à 500°C  $k_d^f = 2.95 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$

### Irréversibilité

Il est impossible de produire des instabilités susceptibles de conduire à la formation des structures spatio-temporelle dans un système où toutes les réactions se font au voisinage de leurs équilibres (Nicolis and Prigogine, 1977). Autrement dit, une condition nécessaire pour la formation des structures est qu'il faut maintenir le système loin de son équilibre. Concrètement l'irréversibilité de la dissolution des carbonates est une condition nécessaire pour la formation des alternances. La petite taille des grains dans les alternances par rapport à celle dans les skarns ordinaires suggère que le système n'est pas en état d'équilibre car les petit grains sont formés normalement dans une solution sursaturée.

L'étude de la solubilité de la calcite à haute température et à haute pression indique que les espèces carbonées dominantes dans la solution sont  $\text{CO}_2(\text{aq})$  et  $\text{HCO}_3^-$  (Fein and Walther, 1987 et 1989). Si on connaît la concentration totale de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  dans le fluide ( $C_{\text{CO}_2}^T$ ), leurs concentrations peuvent être calculées à partir de la réaction suivante:



Les concentrations sont:

$$[\text{HCO}_2^-] = \frac{K^{-1} [\text{H}^+]^{-1}}{1 + K^{-1} [\text{H}^+]^{-1}} C_{\text{CO}_2}^T \quad (3.13)$$

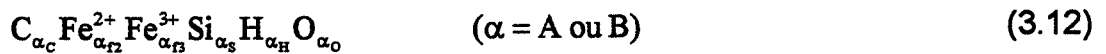
$$[\text{CO}_2] = \frac{K [\text{H}^+]}{1 + K [\text{H}^+]} C_{\text{CO}_2}^T \quad (3.14)$$

où K est la constante d'équilibre de la réaction (3.12). Selon Fein et Walther (1987),  $K=10^{9.03}$  à 500°C et à 1 kbars. Si l'on accepte que  $C_{CO_2}^T \cong 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  (qui correspond à une fraction molaire de  $CO_2$  et que  $[H^+] = 10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , on obtient que  $[HCO_3^-] = 10^{-6.03} - 10^{-5.03} \text{ mol dm}^{-3}$  et  $[CO_2] \cong 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ .

La constante d'équilibre de la réaction de dissolution de la calcite [voir (3.5)] à 500°C et à 1 kbar est égale à  $10^{-5.09}$  (Bowers et al., 1984); pour que la dissolution devienne irréversible il faut que la concentration de  $Ca^{++}$  dans le fluide soit inférieure à  $10^{-4.03} \text{ mol dm}^{-3}$  (si pH = 5) ou  $[CO_2] \cong 10^{-6.03} \text{ mol dm}^{-3}$  (si pH = 6). Une solution acide, des basses concentrations de calcium et de  $CO_2(aq)$  sont des conditions nécessaires pour rendre la dissolution irréversible.

### 3.2.2.2 Précipitation des minéraux en alternances

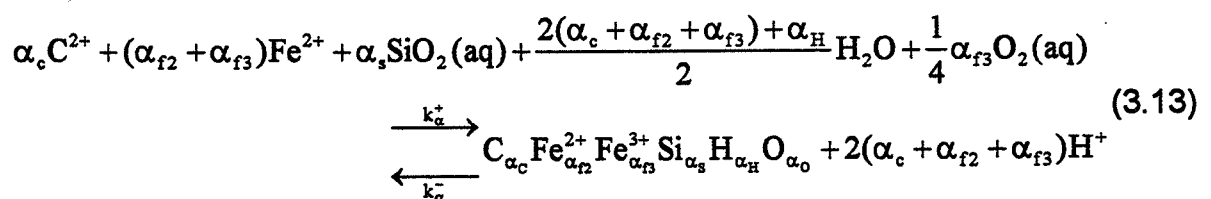
Les minéraux en alternances sont des silicates, comme l'andradite, le diopside, l'hédenbergite, la forstérite, serpentine et ilvaïte, et des oxydes comme la magnétite. Les éléments chimiques constituant ces minéraux sont le silicium, le calcium, le magnésium, le fer, l'oxygène et l'hydrogène. Les formules chimiques de ces minéraux peuvent être écrites sous la forme



où C représente l'élément métallique commun entre la roche carbonatée et les alternances, C peut être Ca ou Mg; Fe, Si, H et O représentent respectivement le fer, le silicium, l'hydrogène et l'oxygène;  $\alpha_c, \alpha_{f2}, \alpha_{f3}, \alpha_H, \alpha_s$  et  $\alpha_o$  sont des coefficients.

Les alternances étudiées dans la première partie peuvent être caractérisées par (3.12) (voir le Tableau 3.1).

Selon (3.12), on peut écrire la réaction globale de précipitation sous la forme suivante:



On pose  $\alpha_f = \alpha_{f2} + \alpha_{f3}$  et  $2(\alpha_c + \alpha_{f2} + \alpha_{f3}) = \alpha_H$ . Une forme de la vitesse de la réaction (3.13) basée sur la théorie du complexe activé (Aagaard and Helgeson, 1977; Helgeson et al., 1984; Lasaga, 1984) s'écrit

$$R_\alpha = k_\alpha^- \left( \frac{[C^{2+}]^{\alpha_c} [Fe^{2+}]^{\alpha_f} [SiO_2]^{\alpha_s} [O_2]^{\alpha_o} [H^+]^{\alpha_H}}{K_\alpha^{-1}} - 1 \right) \quad (3.14)$$

où  $K_\alpha$  est la constante d'équilibre de la réaction (3.13), la vitesse est définie par nombre de moles de minéral précipité par unité de temps et par unité de surface réactionnelle de la roche ( $\text{mol s}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ). La constante cinétique peut être estimée par la formule suivante (Walther and Wood B. J., 1984):

$$\text{Log } k_\alpha^- = -\frac{2900}{T} - 6.85 \quad (3.15)$$

A 500°C,

$$k_\alpha^- = 2.507 \times 10^{-11} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Tableau 3.1 Caractérisation de la composition chimique des minéraux en alternances

Alternances	minéral	C*	$\alpha_c$	$\alpha_{f2}$	$\alpha_{f3}$	$\alpha_s$	$\alpha_H$	$\alpha_o$
And/Mt	Andradite	Ca	3	0	2	3	0	12
	Magnétite		0	1	2	0	0	4
Hed/Ilv	Hédenbergite	Ca	1	1	0	2	0	6
	Ilvaïte		1	2	1	2	1	9
Cc+Fo/Mt	Forstérite	Ca et Mg	2	0	0	1	0	4
	Magnétite		0	1	2	0	0	4
Ilv/Qz	Ilvaïte	Ca	1	2	1	2	1	9
	Quartz		0	0	0	1	0	2
Di/Mt	Diopside	Ca et Mg	1	0	0	2	0	6
	Magnétite		0	1	2	0	0	4

\*Élément métallique commun entre la roche carbonatée et les alternances.

La formule (3.15) permet d'estimer la constante cinétique de la précipitation (ou dissolution) des silicates, mais pas celle de la magnétite. L'étude cinétique sur la dissolution et la précipitation de la magnétite est quasiment absente dans la littérature. La cinétique est supposée obéir à la même loi que les silicates, c'est-à-dire la relation (3.15).

### 3.3 Loi d'Arrhenius et compétition transport-cinétique

#### 3.3.1 Loi d'Arrhenius

L'influence de la température sur la vitesse de réaction est très forte et est représentée par la loi d'Arrhenius

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (3.16)$$

où  $k$  est la constante cinétique d'une réaction,  $A$  est la constante d'Arrhenius,  $E_a$  est l'énergie d'activation. Pour la diffusion on a la même formule

$$D = A_D e^{-E_D/RT} \quad (3.17)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $E_D$  est l'énergie d'activation pour la diffusion dans le fluide,  $A_D$  est une constante. En ce qui concerne la convection, seulement la viscosité du fluide est influencée par la température, la dépendance s'écrit

$$\eta = \eta_0 e^{E_c/RT} \quad (3.18)$$

L'énergie d'activation  $E_a$  pour la précipitation (la dissolution) des silicates est de 55 kJ mol<sup>-1</sup> environ (Wood et Walther, 1983; Helgeson et al., 1989),  $E_a$  pour la dissolution de la calcite 13 kJ mol<sup>-1</sup> (Sjöberg et Richard, 1984),  $E_a$  pour la dissolution de la dolomite 36 kJ mol<sup>-1</sup>, et pour la diffusion  $E_D$  est 12 kJ mol<sup>-1</sup> environ (Oelkers et Helgeson, 1988), pour la convection  $E_c$  est 7.6 kJ mol<sup>-1</sup>. Quand la température augmente, la vitesse de la précipitation des silicates croît plus vite que celle de la dissolution des carbonates. Par contre la température n'a pas beaucoup d'influence sur la diffusion et la convection, bien que la vitesse du fluide et le coefficient de diffusion croissent lentement avec la montée de la température.

#### 3.3.2 Compétition cinétique-transport

Les questions qui se posent sont d'abord de savoir quel est le processus limitant entre les réactions de précipitation ou de dissolution et les transports de matière par diffusion ou par advection, puis de déterminer les conditions dans lesquelles le couplage entre les réactions chimiques et les transport de matière sera possible. Il faut préciser que le couplage cité ici signifie que l'évolution globale du système est contrôlée par les deux types de processus et que ni les réactions chimiques ni les transports de matière ne sont des processus limitants.

Il faut calculer la vitesse de l'approvisionnement (la vitesse de transport) et la vitesse de la consommation d'une espèce  $i$  afin d'apprécier leurs ordres de grandeur. Pour ce faire, on suppose une surface  $S$  qui servira de référence afin d'estimer le nombre de moles traversant cette surface par la convection ou par la diffusion et le nombre de moles consommé ou produit par la réaction chimique.

Le nombre de moles qui traversent la surface  $S$  par la convection est

$$M_i^C = \phi \pi \eta_o^{-1} e^{-\frac{E_c}{RT}} S \quad (3.19)$$

Pour la diffusion, on a

$$M_i^D = \phi A_D e^{-\frac{E_D}{RT}} \text{grad} C_i \quad (3.20)$$

Si  $S$  est la surface totale, la surface réactionnelle peut être évaluée à  $S(1-\phi)$ . Le nombre de moles consommé ou produit par la précipitation sur cette surface est

$$M_i^{pr} = A e^{-\frac{E_A}{RT}} S(1-\phi) \left( \frac{Q_\alpha}{K_\alpha} - 1 \right) \quad (3.21)$$

Pour la dissolution du carbonate, on a

$$M_i^{di} = A_{di} e^{-\frac{E_{di}}{RT}} S(1-\phi) [H^+] \quad (3.22)$$

En notant  $V_C = M_i^C / S$ ,  $V_D = M_i^D / S$ ,  $V_{pr} = M_i^{pr} / S$  et  $V_{di} = M_i^{di} / S$  (leur unité est  $\text{mol s}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ), les formules (3.19-3.22) peuvent être réécrites de façon suivante:

$$\text{Log}(V_C) = -\frac{E_c}{2.303RT} + \text{Log}(\phi \pi \eta_o^{-1}) \quad (3.23)$$

$$\text{Log}(V_D) = -\frac{E_D}{2.303RT} + \text{Log}(\phi A_D \text{grad} C_i) \quad (3.24)$$

$$\text{Log}(V_{pr}) = -\frac{E_A}{2.303RT} + \text{Log}(A(1-\phi)(Q_\alpha / K_\alpha - 1)) \quad (3.25)$$

$$\text{Log}(V_{\text{di}}) = -\frac{E_{\text{di}}}{2.303RT} + \text{Log}(A_{\text{di}} (1-\phi)[\text{H}^+]) \quad (3.26)$$

En comparant (3.16) avec (3.15) et (3.10), on obtient

$$E_A = 55516.6 \text{ J mol}^{-1}, E_{\text{di}} = 13131.4 \text{ J mol}^{-1}$$

$$A = 1.4125 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}, A_{\text{di}} = 1000 \text{ mol cm s}^{-1}.$$

En utilisant les données des coefficients de diffusion et des viscosités de l'eau à différentes températures (Oelkers and Helgeson, 1988; Labotka, 1991), on obtient

$$E_C = 7556.9 \text{ J mol}^{-1}, E_D = 15130.3 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\eta_o = 2.0159 \text{ Pa s (poise)}, A_D = 2.78 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Avec  $\phi = 0.05$ ,  $\pi = 8.526 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ ,  $\text{grad } C_i = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-4}$  (ce qui est un gradient moyen),  $Q_\alpha / K_\alpha = 1.1$  et  $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ , on peut calculer le nombre de moles par unité de temps et par unité de surface ( $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) traversant la surface S, dit vitesse de transport, et le nombre de moles consommé ou produit par la réaction chimique, dit vitesse de réaction. Les résultats sont représentés dans la figure 3.2.

On peut retirer les remarques suivantes de la figure 3.2:

– Dans notre calcul on suppose que  $[\text{H}^+] = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ . Avec cette valeur, la vitesse de la dissolution des carbonates est légèrement supérieure à celle du transport.

– A haute température ( $T > 350\text{--}450^\circ\text{C}$ ), les vitesses des réactions sont beaucoup plus rapides que celles du transport, le transport devient le processus limitant, donc l'évolution globale du système est contrôlée par le processus de transport. Dans ce cas l'équilibre local est une bonne approche pour les réactions chimiques (Knapp, 1989; Helfferich, 1989; Novak et al., 1989). Ce genre de système est étudié par la théorie de la chromatographie, et cette théorie prévoit des zonations composées de groupes des minéraux différents A, B, C, D, etc. (Korzhinskii, 1970; Guy, 1984, 1987 et 1993). La formation de la zonation des skarns ordinaires est évidemment à comprendre dans ce contexte.

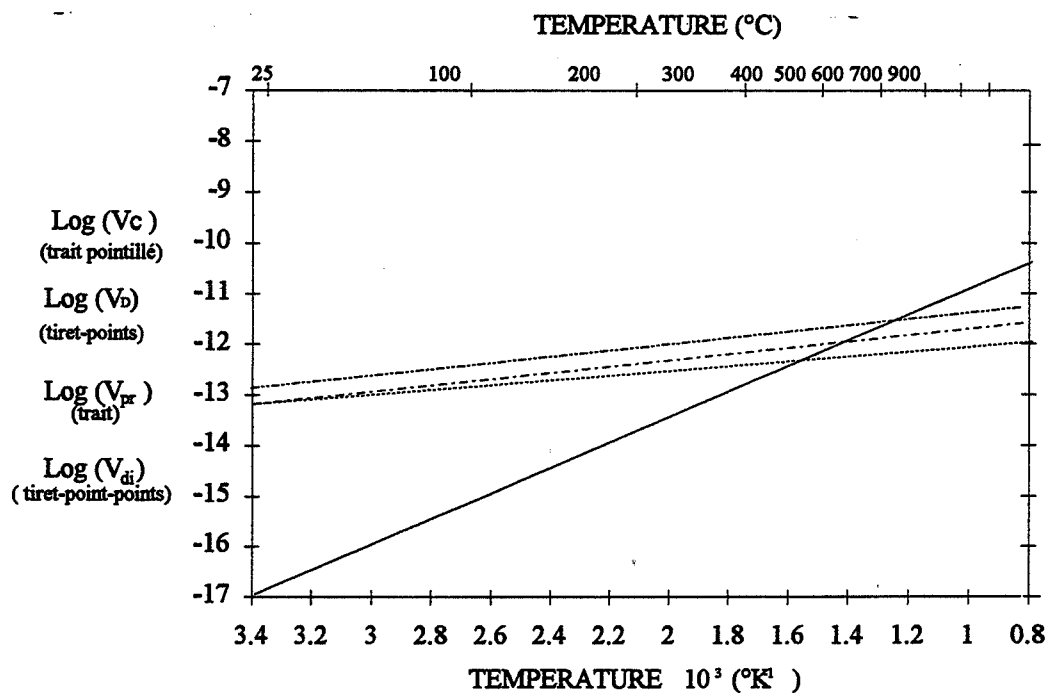


Figure 3.2 Schéma de la compétition cinétique-transport.

—A basse température ( $T < 300-350^{\circ}\text{C}$ ), les vitesses des réactions sont beaucoup plus lentes que celles du transport, le processus de réaction chimique devient le processus limitant, donc l'évolution du système est déterminée par le déroulement de l'ensemble des réactions, autrement dit par la cinétique. Dans ce cas les réactions n'atteignent pas leurs états d'équilibre. L'altération des roches à la surface de la terre est un exemple de cette situation.

—Si la température est de  $400^{\circ}\text{C}$  à  $500^{\circ}\text{C}$ , les vitesses du transport et celles des réactions chimiques sont comparables. Dans ce cas, le couplage cinétique-transport est possible. Le couplage cinétique-transport est très important dans la formation des structures spatio-temporelles (Nicolis and Prigogine, 1977; Pacault et al., 1990). Mais il faut savoir que ce couplage n'est qu'une condition nécessaire et n'est pas une condition suffisante. Car, dans ce cas la formation de zonations non récurrentes est encore possible (Lichtner, 1988). La condition essentielle est que les vitesses des réactions et celles du transport soient comparables.

Sachant que les skarns sont formés à haute température, on peut considérer que les vitesses des réactions sont normalement plus rapides que celles d transport;



il faudrait donc une augmentation de la vitesse du transport ou une baisse des vitesses des réactions chimiques pour satisfaire la condition du couplage. Un gradient de concentration fort peut augmenter la vitesse de diffusion, un gradient de pression fort ou une forte porosité peut favoriser l'augmentation de la vitesse de convection. Une baisse de la température peut réduire les vitesses des réactions. Donc un gradient de concentration ou de pression fort, une forte porosité et une baisse de la température sont des causes possibles du couplage entre le transport et la cinétique, et ils sont les conditions nécessaires de la formation des alternances. Selon cette logique, la formation des alternances peut avoir lieu dans un système fracturé à cause d'un fort gradient de concentration, dans les calcaires en raison d'une forte porosité ayant une vitesse de fluide élevée ou à la fin du stade de la formation des skarns par la suite d'une baisse de la température.

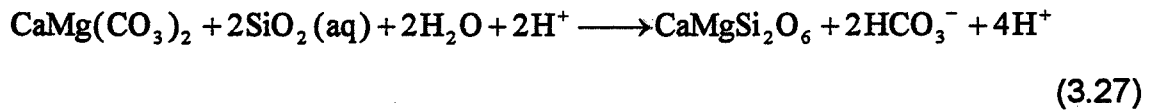
Il faut noter que les discussions ci-dessus sont basées sur des données approximatives et que les seuils de température cités peuvent changer suivant les différents choix des valeurs des paramètres comme la sursaturation, la concentration moyenne des espèces aqueuses, le gradient de concentration, et la vitesse du fluide. Mais ces changements ne modifient pas la tendance générale.

### **3.4 Mécanisme et modèles qualitatifs de la formation des alternances récurrentes**

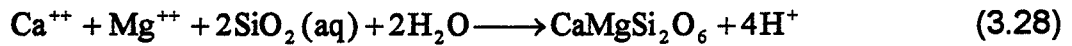
On a évoqué précédemment que le couplage entre les réactions chimiques et le transport de matière est nécessaire pour la formation des structures spatio-temporelles. Sur cette base, on va tenter de reconstruire le mécanisme possible de la formation des alternances. Il est convenable d'imaginer un réacteur au voisinage du front de dissolution des carbonates (voir la figure 3.3). Les réactifs sont les carbonates et les espèces aqueuses, les produits sont les minéraux en alternances. L'alimentation en carbonates se fait grâce au déplacement du front de la dissolution des carbonates, l'alimentation et l'évacuation des espèces aqueuses s'effectue par l'advection ou par la diffusion. La consommation et la production des réactifs sont faites par la précipitation des minéraux en alternances. On considère que les minéraux précipités sont enlevés du réacteur lorsque le réacteur se déplace avec le front de dissolution. S'il existe un délai entre l'alimentation et la consommation ou la production et l'évacuation dans le réacteur, on pourra avoir des concentrations oscillantes des espèces aqueuses. Par conséquent, les vitesses des précipitations seront oscillantes, et ces oscillations se traduiront dans l'espace par des alternances

récurrentes. Il est très important de trouver un mécanisme qui peut créer ce délai. Ce mécanisme ne peut se trouver que dans les réactions chimiques.

Commençons par étudier un exemple concret, celui des alternances diopside/magnétite. La réaction globale de dissolution de la dolomite est



La réaction de précipitation du diopside s'écrit



La réaction de précipitation de la magnétite s'écrit

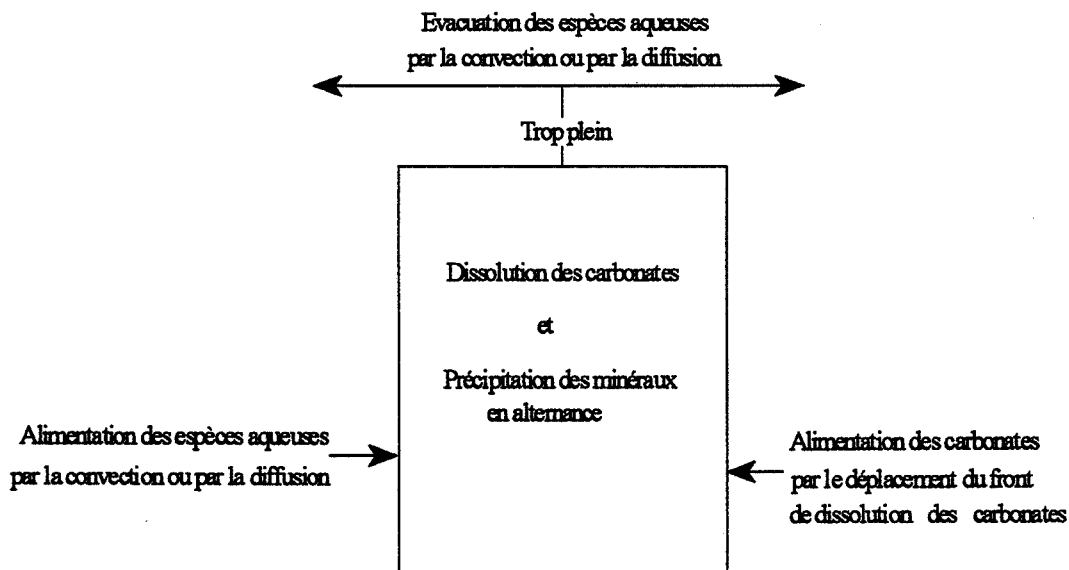
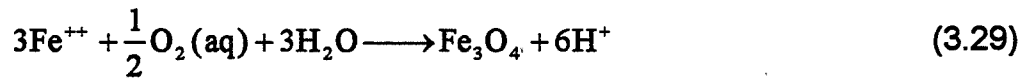


Figure 3.3 Schéma d'un réacteur ouvert pour la formation des alternances

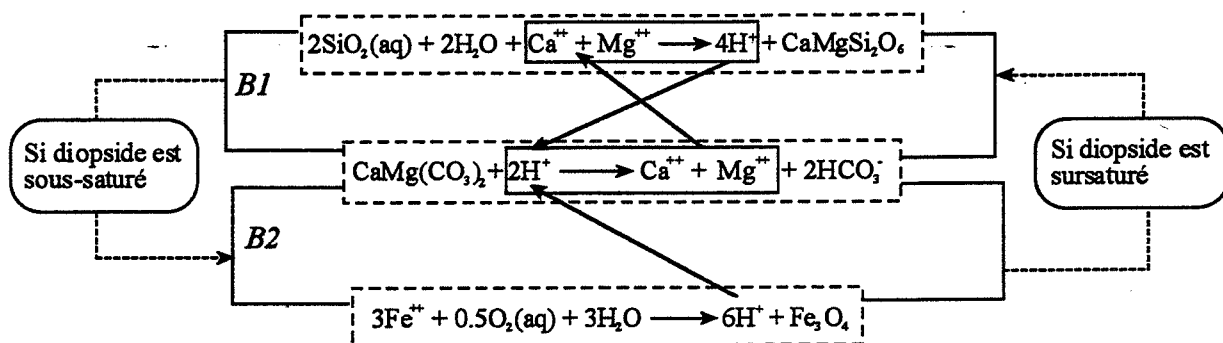


Figure 3.4 Schéma des boucles de dissolution/précipitation

On voit que le produit ( $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ ) de la dissolution de la dolomite constitue le réactif de la précipitation du diopside, et que réciproquement le produit ( $\text{H}^+$ ) de cette précipitation est le réactif de la dissolution de la dolomite, cela signifie que la dissolution de la dolomite et la précipitation du diopside forment une boucle de rétroaction positive fermée (voir la Figure 3.4), on la nomme B1. Une boucle de rétroaction positive est un processus d'autocatalyse indirecte et est susceptible de créer des instabilités (Vidal et Lemarchand, 1988). Si on écrit ce couple de dissolution/précipitation en terme de réaction globale, c'est-à-dire

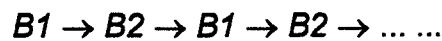


La réaction (3.30) est de façon évidente une réaction d'autocatalyse, le catalyseur est  $\text{H}^+$ .

La dissolution de la dolomite et la précipitation de la magnétite forment une boucle ouverte, on la nomme B2, le produit ( $\text{H}^+$ ) de la précipitation de la magnétite étant le réactif de la dissolution de la dolomite.

La dissolution de la dolomite fournit les espèces  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ . Quand les concentrations de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  atteignent un certain seuil on pourra avoir la précipitation du diopside, et ce qui entraîne l'augmentation de la concentration de  $\text{H}^+$ . Par conséquent, la vitesse de dissolution de la dolomite est augmentée, ce qui entraîne une augmentation de la concentration de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$  [voir (3.27)], et par la suite une augmentation de la vitesse de précipitation du diopside, et ce qui à nouveau entraîne une augmentation de la concentration de  $\text{H}^+$  [voir (3.28)]. Cette augmentation de la concentration de  $\text{H}^+$  va accroître la concentration de

Ca<sup>++</sup> et Mg<sup>++</sup>. Ce cycle auto-accélérateur va continuer jusqu'au moment où le transport ne peut plus fournir de quantité nécessaire de silice pour la formation de diopside. On aura alors une baisse de la vitesse de précipitation du diopside, par conséquent, la concentration de H<sup>+</sup> diminue. Pendant ce temps on a accumulé une certaine quantité de fer par le transport, on a pu atteindre le seuil de précipitation de la magnétite (voir la Figure 3.4). La précipitation de la magnétite va faire à son tour monter la concentration de H<sup>+</sup>. Quand la concentration de H<sup>+</sup> atteint une certaine valeur, le fluide n'est plus saturé par rapport à la magnétite. La remontée de la concentration de H<sup>+</sup> va alors accélérer la vitesse de dissolution de la dolomite, et on aura à nouveau la précipitation du diopside, et ainsi de suite. L'évolution du système suit le chemin suivant:



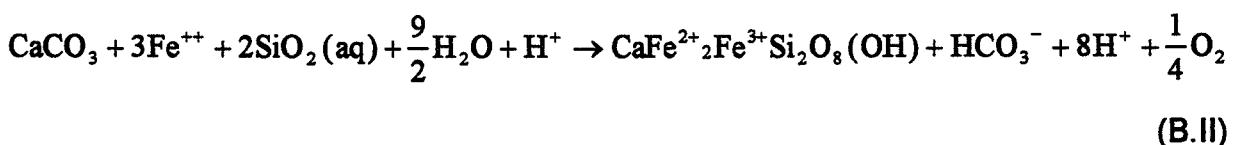
Cette évolution se traduit dans l'espace en alternances

Diopside | magnétite | diopside | magnétite | ... ..

Prenons un autre exemple, celui des alternances hédénbergite/ilvaïte, la boucle reliant la dissolution de la calcite avec la précipitation de l'hédénbergite s'écrit en terme de réaction globale:



la boucle reliant la dissolution de la calcite avec la précipitation de l'ilvaïte s'écrit:



Les boucles B.I et B.II sont des boucles de rétroaction positive fermées. Mais stoechiométriquement. B.I est plus couplée avec la dissolution et B.II est lié plus fortement avec Fe<sup>++</sup> et SiO<sub>2</sub>(aq); donc le rôle de B.I ressemble à celui de B1 analysé ci-dessus alors que le rôle de B.II est similaire à celui de B2. L'évolution du système suit le chemin:

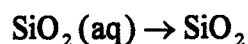


La traduction dans l'espace est:

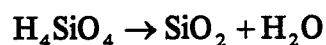
## Hédenbergite | ilvaïte | hédenbergite | ilvaïte | ... ..

On peut penser que les formations des alternances, telles que andradite/magnétite, hédenbergite/magnétite, idocrase/magnétite, forstérite+calcite/magnétite et serpentine/magnétite, sont analysables de la même manière. Dans ce type d'alternances, la dissolution de la roche carbonatée est couplée avec la précipitation des minéraux dans les bandes claires, mais la précipitation des minéraux dans les bandes sombres ne l'est pas (sauf que la précipitation de l'ilvaïte est couplée avec la dissolution). Pour que les boucles de rétroaction positive deviennent une réalité il faut que la concentration en fer et en silice dans le fluide entrant soit suffisamment élevées. Autrement, les boucles vont très rapidement s'amortir à cause des quantités insuffisantes en fer et en silice, et il ne pourra pas avoir d'alternances à l'échelle de notre observation macroscopique. Les précipitations de la magnétite et de l'ilvaïte dans les bandes sombres mettent en évidence une haute concentration de fer; tandis que la présence de quartz dans les bandes claires, telle que'on l'a observé dans les alternances de Rio Marina, de San Leone et de Gejiu, suggère une haute concentration en silice. Cela confirme notre hypothèse.

La formation des alternances quartz/ilvaïte et quartz/hédenbergite a une nature légèrement différente de celle que l'on a discutée précédemment. La précipitation de l'ilvaïte (ou de l'hédenbergite) et la dissolution de la calcite forment une boucle de rétroaction positive, alors que la précipitation de quartz est découplée de la dissolution de la calcite car la précipitation de quartz est indépendante du pH (Murphy et al., 1989) et s'écrit



ou



La dissolution de la calcite va provoquer la précipitation de l'ilvaïte, et la précipitation de l'ilvaïte va accélérer la dissolution de la calcite ( voir la réaction globale B.II). Cette auto-accélération va conduire à une baisse de la concentration du fer jusqu'au moment où le transport ne peut plus fournir la quantité nécessaire de fer, on n'aura alors plus de précipitation de l'ilvaïte, et la silice précipitera sous forme de quartz. Pendant que l'on précipite le quartz, on a accumulé une certaine quantité de fer par le transport et on a pu atteindre le seuil de précipitation de l'ilvaïte, et la boucle de dissolution/précipitation reprend. La différence entre les précipitations de la magnétite (ou ilvaïte) et du quartz est que la première accélère la dissolution du carbonate tandis que la dernière n'intervient pas dans la dissolution. L'évolution du

système pour les formations de ce second groupe d'alternances est caractérisée par une boucle de dissolution/précipitation intermittente, c'est-à-dire: -

Boucle de dissolution/précipitation → précipitation de quartz → boucle de dissolution/précipitation → précipitation de quartz → ... ..

L'évolution dans l'espace est:

Ilvaïte (ou hédenbergite) → quartz → Ilvaïte (ou hédenbergite) → quartz → ... ..

Une haute concentration de fer est nécessaire pour que l'on puisse voir son effet macroscopiquement.

Les discussions sur les formations de ces deux groupes d'alternances indiquent que le mécanisme essentiel est constitué par le fonctionnement de la boucle de rétroaction positive. Cette boucle est une réaction auto-catalytique indirecte; elle crée certainement un délai entre la réaction et le transport, ce délai va provoquer l'interruption de l'activité de la boucle, mais à un certain moment le transport va rattraper ce délai, et la boucle reprend son activité. Les alternances sont le résultat de l'apparition répétitive de cette boucle. Cette répétitivité est due au couplage réaction-transport. Les conditions nécessaires pour les formations de ses deux groupes d'alternances sont respectivement une haute concentration en silice et une haute concentration en fer qui garantissent l'observabilité macroscopique de l'effet de la boucle répétitive.

Il faut noter que l'interprétation de la formation des alternances citée ci-dessus n'est pas la seule, par exemple, l'effet auto-catalytique de surface (Gruffat et Guy, 1984) et le cycle de sursaturation-germination-épuisement ("supersaturation-nulceation-depletion") (Ortoleva et al., 1987).

Pour discuter les ordres de grandeur du délai et de l'épaisseur d'une bande il faut d'abord quantifier le système. Des calculs semi-quantitatifs seront proposés dans le chapitre suivant.



## **CHAPITRE 4**

# **MODELES QUANTITATIFS DU FRONT DE DISSOLUTION/PRECIPITATION**





## **CHAPITRE 4**

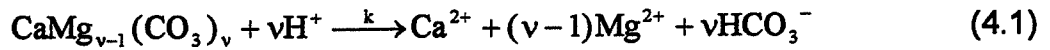
# **MODELES QUANTITATIFS DU FRONT DE DISSOLUTION/PRECIPITATION**

Dans le chapitre précédent des modèles qualitatifs ont été établis. Le but de ce chapitre est de reprendre les différents processus couplés dans la formation des alternances et d'établir des modèles quantitatifs. La quantification est très importante car seule elle permet de fournir des informations précises et de vérifier la validité des modèles qualitatifs. A la fin de ce chapitre, on proposera une exploitation de ces modèles dans le but de préciser les conditions de formation des alternances et de discuter l'épaisseur d'une bande. La quantification servira également à l'analyse de stabilité dans Chapitre 5. Une mise en équation plus complète du phénomène de couplage réaction-transport et la résolution numérique sont proposées dans l'Annexe B.

### **4.1 Zone réactionnelle et front de dissolution/précipitation**

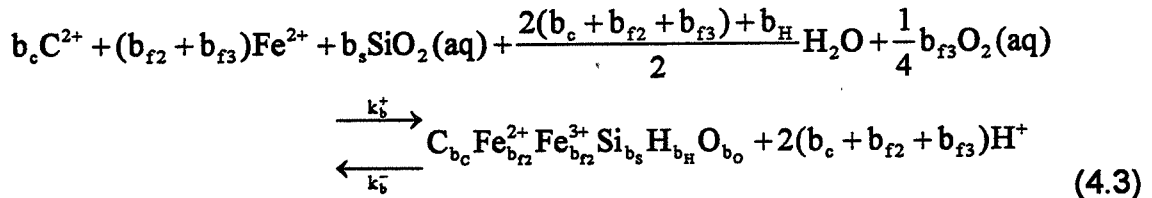
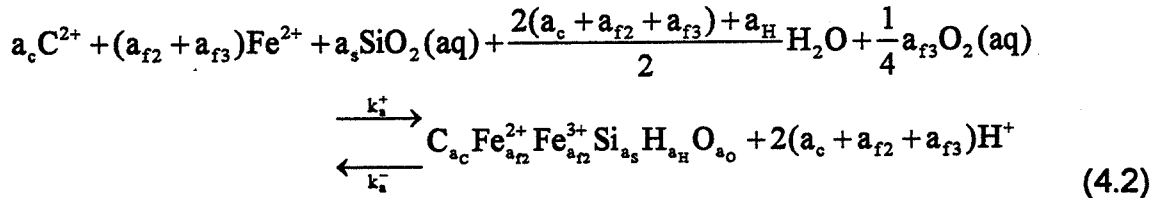
Dans les systèmes hétérogènes en cours d'évolution, certaines transformations ne se produisent que dans des régions précises du système, on les appelle les zones réactionnelles (Soustelle, 1990). Souvent, la dimension de certaines zones du système est une fonction du temps. Dans ce cas là, il faut écrire les bilans de matière et d'énergie pour chaque zone, et les conditions aux limites pour chaque surface séparant les différentes zones. Les alternances observées dans la corrosion des métaux (Chaix et al, 1983) et la cristallisation des agates à composition oscillante (Wang et Merino, 1990) sont traitées de cette manière.

Lorsqu'un fluide attaque la roche carbonatée, les réactions chimiques se produisent essentiellement dans la zone où les conditions physico-chimiques changent brutalement, ce qu'on appelle un front de dissolution/précipitation, et les autres zones se servent simplement de transporter de la matière. L'épaisseur du front est supposée constante et suffisamment petite. Au front on a une réaction de dissolution de carbonate



( $v = 1$  pour calcite et  $v = 2$  pour dolomite)

et deux réactions de précipitation



Dans les discussions suivantes, on notera  $a_f = a_{f2} + a_{f3}$  et  $b_f = b_{f2} + b_{f3}$ .

Deux modèles sont proposés, un pour le cas où le transport est à convection dominante, l'autre pour le cas où le transport est à diffusion dominante. Les interfaces entre les différentes zones sont supposées planes, et seule la variable d'espace  $x$  perpendiculaire à l'interface est considérée. Le système est supposé isotherme.

## 4.2 Modèle de convection-réaction

### 4.2.1 Représentation du système et processus élémentaires

L'avancement du front de dissolution/précipitation est schématisé sur la Figure 4.1. On divise le système en trois zones par trois interfaces, et il est décrit en termes de processus élémentaires localisés.

**Interface initiale :** Interface entre le fluide et la roche carbonatée au temps zéro ( $t = 0$ ). Cette interface est immobile.

**Skarn formé :** Transport de matière par convection. L'épaisseur de cette zone  $L(t)$  est une fonction de temps

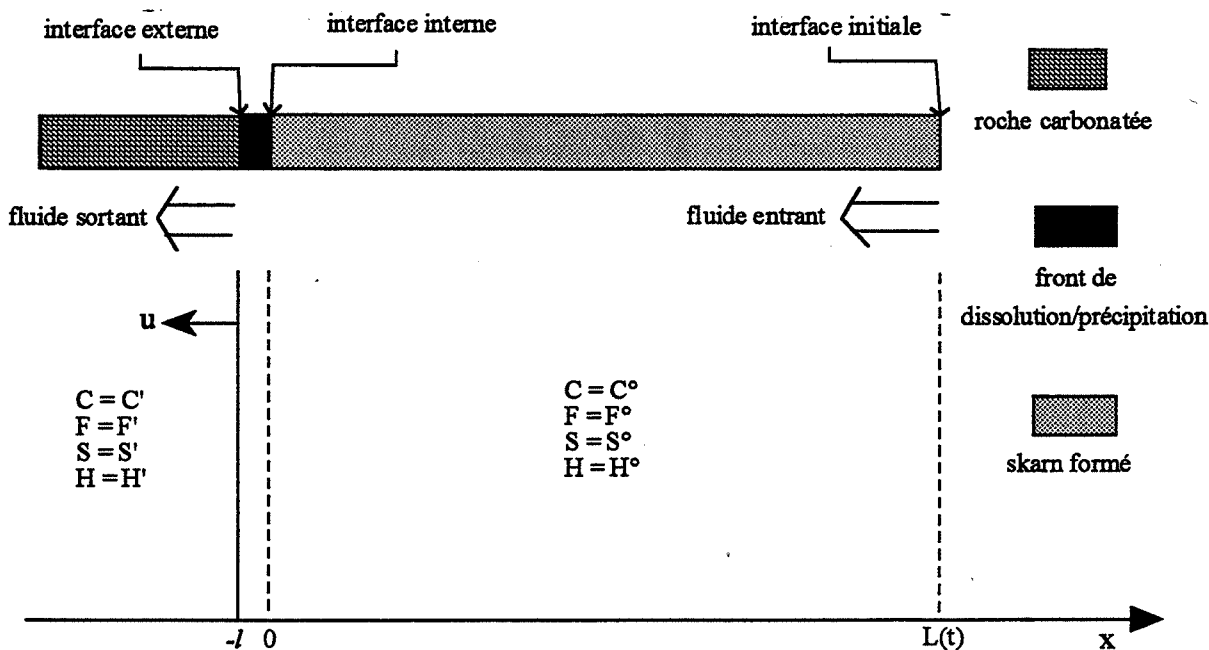


Figure 4.1 Schéma du front de dissolution/précipitation pour le modèle de convection-réaction

$$L(t) = \int_{t'=0}^{t'=t} u(t') dt' \quad (4.4)$$

où  $u(t)$  est la vitesse de l'avancement du front de dissolution/précipitation.

**Interface interne:** Cette interface sépare le skarn formé et le front de dissolution/précipitation.

**Front de dissolution/précipitation mobile:** réaction de dissolution de la roche carbonatée et de précipitation des minéraux en alternance. Son épaisseur est  $l$ .

**Interface externe:** Interface séparant le front de dissolution/précipitation et la roche carbonatée.

**Roche carbonatée:** Transport de matière par convection.

## 4.2.2 Mise en équation

Dans le skarn et la roche carbonatée, la vitesse du fluide est supposée constante, et il n'y a pas d'échange de matière entre le solide et le fluide, donc les variables sont constantes:

$$\begin{cases} C = C^\circ \\ F = F^\circ \\ S = S^\circ \\ H = H^\circ \end{cases} \quad 0 \leq x \leq L(t) \quad (4.5)$$

$$\begin{cases} C = C' \\ F = F' \\ S = S' \\ H = H' \end{cases} \quad x \leq 0 \quad (4.6)$$

où  $C$  représente la concentration de l'espèce contenant de l'élément commun métallique,  $F$ ,  $S$  et  $H$  sont les concentrations de  $Fe^{2+}$ , de  $SiO_2$  et de  $H^+$  dans le fluide ;  $C^\circ$ ,  $F^\circ$ ,  $S^\circ$  et  $H^\circ$  sont les concentrations dans le fluide entrant, et  $C'$ ,  $F'$ ,  $S'$  et  $H'$  sont les concentrations dans le fluide sortant.

Les bilans au front de dissolution/précipitation s'écrivent

$$\begin{cases} l \frac{dC}{dt} = (\phi_s v^m C^\circ - \phi_c v^{out} C') + l \left[ kH - a_c k_a \left( \frac{f_a^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c k_b \left( \frac{f_b^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{dF}{dt} = (\phi_s v^m F^\circ - \phi_c v^{out} F') - l \left[ a_r k_a \left( \frac{f_a^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_r k_b \left( \frac{f_b^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{dS}{dt} = (\phi_s v^m S^\circ - \phi_c v^{out} S') - l \left[ a_r k_a \left( \frac{f_a^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_r k_b \left( \frac{f_b^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{dH}{dt} = (\phi_s v^m H^\circ - \phi_c v^{out} H') + l \left[ a_H k_a \left( \frac{f_a^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H k_b \left( \frac{f_b^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) - vkH \right] \end{cases} \quad (4.7)$$

où  $k = k^f S_c$ ,  $k^f$  est la constante cinétique de la dissolution de la calcite ou de la dolomite ( $cm^2 s^{-1}$ );  $S_c$  est la surface réactionnelle par unité de volume ( $cm^2 / cm^3$ ); en admettant une surface plane la valeur de  $S$  est  $(1 - \phi_c) cm^2 / cm^3$ ;

$k_a = k_a^- S_a$ ,  $k_b = k_b^- S_b$ ,  $k_a^-$  et  $k_b^-$  sont les constantes cinétiques ( $mol cm^{-2} s^{-1}$ ) de précipitation des minéraux A et B (voir le chapitre 3),  $S_a$  et  $S_b$  sont les surfaces

réactionnelles en  $\text{cm}^2 / \text{dm}^3$ , et on suppose qu'elles sont constantes et leurs valeurs moyennes au cours de la transformation sont utilisées dans les discussions suivantes (Kopinsky et al., 1989);

$\phi_s$  et  $\phi_c$  sont les porosités du skarn et de la roche carbonatée;

$v^{\text{in}}$  et  $v^{\text{out}}$  sont les vitesses de fluide entrant et de fluide sortant ( $\text{cm s}^{-1}$ );

$H(\psi)$  est la fonction de Heavyside

$$\begin{cases} H(\psi) = 1 & \psi \geq 0 \\ H(\psi) = 0 & \psi \leq 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

et

$$\begin{aligned} \psi_a &= \frac{f_o^a C^{a_c} F^{a_r} S^{a_s} / H^{a_H}}{K_a^{-1}} - 1 \\ \psi_b &= \frac{f_o^b C^{b_c} f^{b_r} S^{b_s} / H^{b_H}}{K_b^{-1}} - 1 \end{aligned} \quad (4.9)$$

où  $f_o^a = [\text{O}_2]^{a_o}$  et  $f_o^b = [\text{O}_2]^{b_o}$ ;

les unités des paramètres proposées ci-dessus permettent de voir que tous les termes dans (4.7) sont en  $\text{cm mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .

(4.8) et (4.9) signifient que la vitesse de précipitation est nulle lorsque le fluide est sous-saturé pour le minéral A ou B. La vitesse du front de dissolution/précipitation est

$$u = \frac{d(V_s / \Sigma)}{dt} = \frac{d(V_c^d / \Sigma)}{dt} = k^f \frac{S_c}{\Sigma} \tilde{V}_c H$$

où  $V_s$  et  $V_c^d$  sont le volume de skarn formé, et le volume de roche carbonatée dissous,  $\tilde{V}_c$  est le volume molaire du carbonate (et est de l'ordre de  $0.1 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ );  $S_c$  et  $\Sigma$  sont la surface réactionnelle totale de la dissolution et la surface totale du front de dissolution; en supposant une surface réactionnelle plane, on a  $S_c = \Sigma(1 - \phi_c)$ , et (4.10) devient

$$u = k^f (1 - \phi_c) \tilde{V}_c H = k' H \quad (4.10)$$

$k^f$  étant de l'ordre  $2.95 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$  (voir chapitre 3) à  $500^\circ\text{C}$ , en supposant  $H^+ = 10^{-6} \text{ mol.dm}^3$ , la vitesse du front de dissolution est de l'ordre de

$2.95 \times 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$  Cela signifie qu'il faut 10000 ans pour former une dizaine de mètres de skarn, ce qui est conforme à l'estimation de Kerrick (1977). Il faut indiquer que dans le bilan (4.7) les flux liés au déplacement du front ont été ignorés car la vitesse du front est négligeable devant celle du fluide.

Les conditions initiales sont

$$\begin{cases} C(t=0) = C^{\circ} \\ F(t=0) = F^{\circ} \\ S(t=0) = S^{\circ} \\ H(t=0) = H^{\circ} \end{cases} \quad (4.11)$$

### 4.2.3 Adimensionnement des équations

Pour diminuer le nombre des paramètres dans le système, il convient de faire le changement de variables suivant:

$$\tau = k' H^{\text{eq}} t / l, c = C / C^{\text{eq}}, f = F / F^{\text{eq}}, s = S / S^{\text{eq}}, h = H / H^{\text{eq}} \quad (4.12)$$

où  $C^{\text{eq}}, F^{\text{eq}}, S^{\text{eq}}, H^{\text{eq}}$  sont les concentrations d'équilibre obtenues par la résolution du système d'équations nonlinéaires suivant:

$$\begin{cases} F^{\text{eq}} = F^{\circ} \\ S^{\text{eq}} = S^{\circ} \\ K_a^{-1} = \frac{f_o^a C^{\text{eq}^a} F^{\text{eq}^a} S^{\text{eq}^a}}{H^{\text{eq}^a H}} \\ K_b^{-1} = \frac{f_o^b C^{\text{eq}^b} F^{\text{eq}^b} S^{\text{eq}^b}}{H^{\text{eq}^b H}} \end{cases} \quad (4.13)$$

En supposant  $F' = 0$  et  $S' = 0$ , c'est-à-dire que le fer et la silice dans le fluide sont totalement capturés par le front de dissolution/précipitation, les systèmes (4.7) et (4.11) deviennent

$$\begin{cases} \frac{dc}{d\tau} = f_c + k' \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h^v - a_c \frac{k'_a}{C^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c \frac{k'_b}{C^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{df}{d\tau} = f_f - a_f \frac{k'_a}{F^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_f \frac{k'_b}{F^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{ds}{d\tau} = f_s - a_s \frac{k'_a}{S^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_s \frac{k'_b}{S^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{dh}{d\tau} = f_h + a_H \frac{k'_a}{H^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H \frac{k'_b}{H^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) - vk'h \end{cases} \quad (4.14)$$

$$\begin{cases} c(t=0) = C^o / C^{eq} = c^o \\ f(t=0) = 1 \\ s(t=0) = 1 \\ h(t=0) = H^o / H^{eq} = h^o \end{cases} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad \psi_a &= \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \\ \psi_b &= \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \end{aligned} \quad (4.16)$$

et

$$f_c = \frac{\phi_s v^{in} C^o - \phi_c v^{out} C'}{k' H^{eq} C^{eq}}, \quad f_f = f_s = \frac{\phi_s v^{in}}{k' H^{eq}}, \quad f_h = \frac{\phi_s v^{in} H^o - \phi_c v^{out} H'}{k' H^{eq}{}^2}, \quad k' = \frac{l k}{k'}, \quad k'_a = \frac{l k_a}{k' H^{eq}}, \quad k'_b = \frac{l k_b}{k' H^{eq}} \quad (4.17)$$

Le système adimensionné sera utilisé dans le chapitre 5 pour l'analyse de stabilité.

### 4.3 Modèle de diffusion-réaction

#### 4.3.1 Représentation du système et processus élémentaires

Lorsque des forts gradients de concentration sont imposés dans le système ou la roche carbonatée a une très faible porosité, l'effet de la convection devient moins important que celui de la diffusion.

L'avancement du front de dissolution/précipitation est schématisé sur la Figure 4.2. On divise le système en deux zones par trois interfaces. Les descriptions des



interfaces et du front de dissolution/précipitation sont les mêmes que la section 4.2, la seule différence est portée sur le type de transport à l'intérieur du skarn formé. Le transport de matière se fait par la diffusion dans le fluide contenu dans les pores du skarn formé. On suppose que le fluide ne dépasse pas l'interface externe car on considère que la roche carbonatée est imperméable, donc il n'y a aucune transformation dans la roche carbonatée

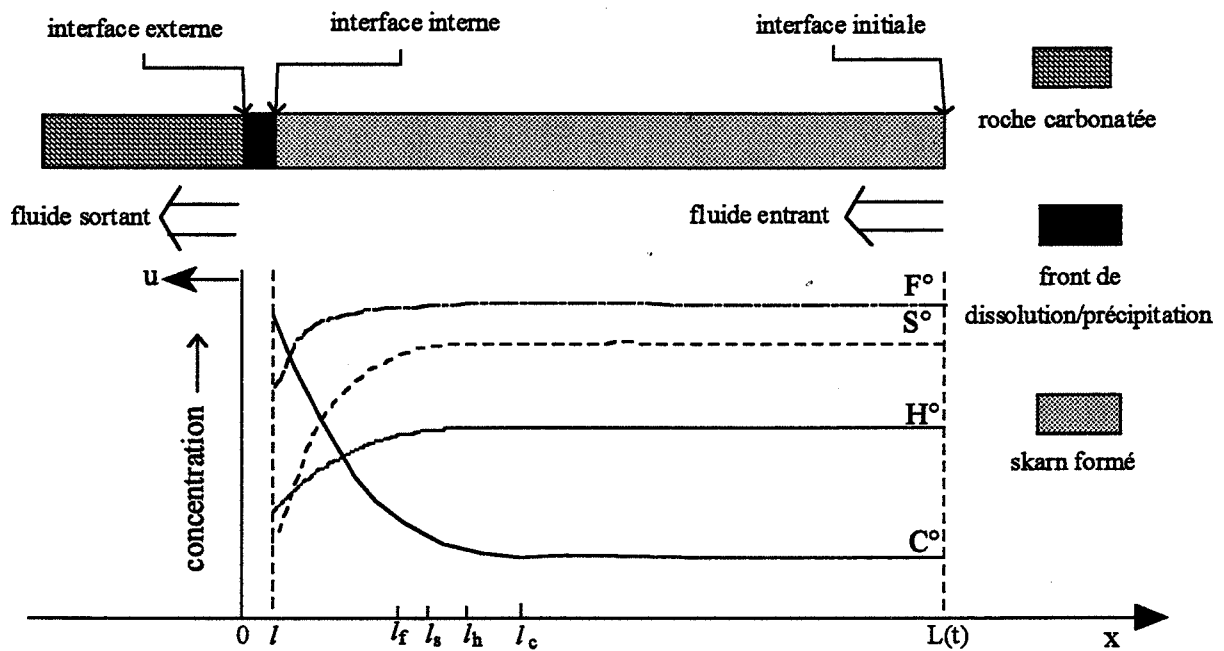


Figure 4.2 Schéma du front de dissolution/précipitation pour le modèle de diffusion-réaction

où  $l_c$ ,  $l_f$ ,  $l_s$  et  $l_h$  sont les distances où les profils des concentrations de  $Ca^{++}$ , de  $Fe^{++}$ , de  $SiO_2$  et de  $H^+$  deviennent plats;  $l$  est l'épaisseur du front.

### 4.3.2 Mise en équation

On suppose que la quantité de matière échangée entre la roche carbonatée et le front de dissolution/précipitation par diffusion est négligeable devant celle transportée entre le front et le skarn formé. Pour décrire l'évolution du système, il

faut écrire les bilans au front de dissolution/précipitation et les bilans dans le skarn formé .

Dans un repère lié à l'avancement du front (voir Figure 4.2), les équations de diffusion dans le skarn formé s'écrivent

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \hat{C}}{\partial t} = D_{C^{2+}} \frac{\partial^2 \hat{C}}{\partial x^2} + u \frac{\partial \hat{C}}{\partial x} \\ \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = D_{Fe^{2+}} \frac{\partial^2 \hat{F}}{\partial x^2} + u \frac{\partial \hat{F}}{\partial x} \\ \frac{\partial \hat{S}}{\partial t} = D_{SiO_2} \frac{\partial^2 \hat{S}}{\partial x^2} + u \frac{\partial \hat{S}}{\partial x} \\ \frac{\partial \hat{H}}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial x^2} + u \frac{\partial \hat{H}}{\partial x} \end{array} \right. \quad 0 \leq x \leq L(t) \quad (4.18)$$

où les  $D_i$  sont les coefficients de diffusion ,  $\hat{C}$ ,  $\hat{F}$ ,  $\hat{S}$  et  $\hat{H}$  sont les concentrations dans le fluide dans le skarn formé, et  $u$  est la vitesse du front de dissolution/précipitation [ voir (4.10)].

Les bilans de matière au front de dissolution/précipitation sont:

$$\left\{ \begin{array}{l} l \frac{\partial C}{\partial t} = D_{C^{2+}} \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=l} + l \left[ kH - a_c k_a \left( \frac{f_o^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c k_b \left( \frac{f_o^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{\partial F}{\partial t} = D_{Fe^{2+}} \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{x=l} - l \left[ a_f k_a \left( \frac{f_o^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_f k_b \left( \frac{f_o^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{\partial S}{\partial t} = D_{SiO_2} \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_{x=l} - l \left[ a_f k_a \left( \frac{f_o^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_f k_b \left( \frac{f_o^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) \right] \\ l \frac{\partial H}{\partial t} = D_{H^+} \frac{\partial H}{\partial x} \Big|_{x=l} + l \left[ a_H k_a \left( \frac{f_o^a C^a F^a S^a}{K_a^{-1}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H k_b \left( \frac{f_o^b C^b F^b S^b}{K_b^{-1}} - 1 \right) H(\psi_b) - vkH \right] \end{array} \right. \quad (4.19)$$

Les termes liés au déplacement du front ont été négligés à cause de la faible vitesse du front [voir (4.10)] dans le bilan (4.19).

Les conditions aux limites sont

$$\begin{cases} \hat{C}(x=0) = C \\ \hat{F}(x=0) = F \\ \hat{S}(x=0) = S \\ \hat{H}(x=0) = H \end{cases} \quad (4.20)$$

$$\begin{cases} \hat{C}(x=L) = C^\circ \\ \hat{F}(x=L) = F^\circ \\ \hat{S}(x=L) = S^\circ \\ \hat{H}(x=L) = H^\circ \end{cases} \quad (4.21)$$

Les conditions initiales sont:

$$\begin{cases} \hat{C}(t=0) = C(t=0) = C^\circ \\ \hat{F}(t=0) = F(t=0) = F^\circ \\ \hat{S}(t=0) = S(t=0) = S^\circ \\ \hat{H}(t=0) = H(t=0) = H^\circ \end{cases} \quad (4.22)$$

### 4.3.3 Adimensionnement des équations

En changeant les variables de temps, d'espace et de concentration, on peut faire apparaître certains paramètres caractéristiques dont la valeur détermine le comportement du système.

Le changement de variables est le suivant:

$$\begin{aligned} r &= x/L, \quad t = D t / L_R^2, \quad e = L / L_R, \\ \hat{c} &= \hat{C} / C^{\text{eq}}, \quad \hat{f} = \hat{F} / F^{\text{eq}}, \quad \hat{s} = \hat{S} / S^{\text{eq}}, \quad \hat{h} = \hat{H} / H^{\text{eq}}, \\ c &= C / C^{\text{eq}}, \quad f = F / F^{\text{eq}}, \quad s = S / S^{\text{eq}}, \quad h = H / H^{\text{eq}} \end{aligned} \quad (4.23)$$

$L_R$  est une épaisseur de référence arbitraire qu'il est commode de choisir de l'ordre de grandeur de la dimension du système étudié, par exemple, 100 cm, et le

coefficient de diffusion  $D = D_{Ca^{2+}} \cong D_{Mg^{2+}} \cong D_{Fe^{2+}}$  (Oelkers et Helgeson, 1988),  $C^{eq}, F^{eq}, H^{eq}$  sont les concentrations d'équilibre obtenues en faisant  $F^{eq} = F^o, S^{eq} = S^o$  et en utilisant la relation (4.13).

La vitesse de l'avancement du front [voir (4.10)] est très faible, par conséquent, les termes liés à cet avancement sont négligeables devant ceux de la diffusion (Chaix et al, 1982), les équations (4.18-4.22) peuvent être remplacées par les équations suivantes.

$$\begin{cases} e^2 \frac{\partial \hat{c}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial r^2} \\ e^2 \frac{\partial \hat{f}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial r^2} \\ e^2 \frac{\partial \hat{s}}{\partial \tau} = D_s \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial r^2} \\ e^2 \frac{\partial \hat{h}}{\partial \tau} = D_h \frac{\partial^2 \hat{h}}{\partial r^2} \end{cases} \quad (4.24)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{c}}{\partial r} \Big|_{r=0} + k^* \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h^v - a_c \frac{k_a^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c \frac{k_b^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{\partial f}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{f}}{\partial r} \Big|_{r=0} - a_f \frac{k_a^*}{F^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_f \frac{k_b^*}{F^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{\partial s}{\partial \tau} = D_s \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{s}}{\partial r} \Big|_{r=0} - a_s \frac{k_a^*}{S^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_s \frac{k_b^*}{S^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) \\ \frac{\partial h}{\partial \tau} = D_h \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{h}}{\partial r} \Big|_{r=0} + a_H \frac{k_a^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H \frac{k_b^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) - vk^* h \end{cases} \quad (4.25)$$

$$\begin{cases} \hat{c}(r=0) = c \\ \hat{f}(r=0) = f \\ \hat{s}(r=0) = s \\ \hat{h}(r=0) = h \end{cases} \quad (4.26)$$

$$\begin{cases} \hat{c}(r=1) = C^\circ / C^{\text{eq}} = c^\circ \\ \hat{f}(r=1) = F^\circ / F^\circ = 1 \\ \hat{s}(r=1) = S^\circ / S^\circ = 1 \\ \hat{h}(r=1) = H^\circ / H^{\text{eq}} = h^\circ \end{cases} \quad (4.27)$$

$$\begin{cases} \hat{c}(\tau=0) = c(\tau=0) = C^\circ / C^{\text{eq}} = c^\circ \\ \hat{f}(\tau=0) = f(\tau=0) = S^\circ / S^\circ = 1 \\ \hat{s}(\tau=0) = s(\tau=0) = S^\circ / S^\circ = 1 \\ \hat{h}(\tau=0) = h(\tau=0) = H^\circ / H^{\text{eq}} = h^\circ \end{cases} \quad (4.28)$$

$$\text{où } \varepsilon = \frac{L_R}{1}, D_s = \frac{D_{\text{SiO}_2}}{D}, D_h = \frac{D_{H^+}}{D}, k^* = \frac{k}{DL_R^2}, k_a^* = \frac{k_a}{DL_R^2}, k_b^* = \frac{k_b}{DL_R^2} \quad (4.29)$$

Le système adimensionné sera utilisé dans le chapitre 5 pour l'analyse de stabilité.

#### 4.4 Discussions sur l'ordre de grandeur de l'épaisseur des bandes et discussions sur les conditions de formation des alternances récurrentes

Supposons qu'une bande A d'épaisseur  $\Delta x_A$  est formée pendant l'intervalle de temps  $\Delta t_A (= t_2 - t_1)$  et qu'une bande B de l'épaisseur  $\Delta x_B$  lui succède pendant l'intervalle de temps  $\Delta t_B (= t_3 - t_2)$ , les bilans pour les formations des bandes A et B s'écrivent

$$I \Sigma [C_{ia}(t_2) - C_{ia}(t_1)] = -I \Sigma \int_{t_1}^{t_2} a_{ia} R_A(t) dt + \Sigma \int_{t_1}^{t_2} F_{ia}(t) dt \quad (4.30)$$

$$I \Sigma [C_{ib}(t_3) - C_{ib}(t_2)] = -I \Sigma \int_{t_2}^{t_3} a_{ib} R_B(t) dt + \Sigma \int_{t_2}^{t_3} F_{ib}(t) dt \quad (4.31)$$

où  $\Sigma$  est la surface totale du front,  $R_A$  et  $R_B$  sont les vitesses des précipitations de A et de B ( $\text{mol s}^{-1} \text{dm}^{-3}$ ),  $ia$  et  $ib$  désignent les espèces dont leurs concentrations ( $C_{ia}$  et  $C_{ib}$ ) conditionnent les précipitations de A et de B,  $a_{ia}$  et  $a_{ib}$  sont les coefficients stoechiométriques des réactions de précipitations,  $F_{ia}$  et  $F_{ib}$  sont les flux de transport.

Prenons un exemple, celui des alternances diopside/magnétite; la précipitation du diopside va cesser quand la concentration de la silice devient très petite ( $Q < K$ ), la formation de la magnétite va prendre sa fin quand la concentration du fer devient très petite ( $Q < K$ ). Pour les alternances forstérite+calcite/magnétite, serpentine/magnétite, hédénbergite/magnétite et hédénbergite/ilvaïte, comme on l'a vu dans le chapitre 3, la concentration de la silice conditionne la précipitation des bandes claires, celle du fer la précipitation de la magnétite; pour les alternances quartz/hédénbergite et quartz/ilvaïte la concentration du fer contrôle les précipitations de l'hédénbergite et de l'ilvaïte, celle de la silice la précipitation de quartz. Donc ia et ib sont la silice et le fer.

Les intégrales des flux de convection et de diffusion peuvent être évaluées de façon suivante:

$$\int_{t_1}^{t_2} F_{\text{SiO}_2}^{\text{C}}(t) dt = \phi v S^{\circ} \Delta t_A, \quad (4.32)$$

$$\int_{t_2}^{t_3} F_{\text{Fe}^{++}}^{\text{C}}(t) dt = \phi v F^{\circ} \Delta t_B, \quad (4.33)$$

$$\int_{t_1}^{t_2} F_{\text{SiO}_2}^{\text{D}}(t) dt = \int_{t_1}^{t_2} -\phi D_{\text{SiO}_2} \frac{S(t) - S^{\circ}}{l_s} dt = \phi \frac{D_{\text{SiO}_2}}{l_s} [S^{\circ} + S(t_1) - S(t_2)] \Delta t_A \quad (4.34)$$

$$\int_{t_2}^{t_3} F_{\text{Fe}^{++}}^{\text{D}}(t) dt = \int_{t_2}^{t_3} -\phi D_{\text{Fe}^{++}} \frac{F(t) - F^{\circ}}{l_f} dt = \phi \frac{D_{\text{Fe}^{++}}}{l_f} [F^{\circ} + F(t_2) - F(t_3)] \Delta t_B \quad (4.35)$$

Pour simplifier les discussions on va prendre les vitesses moyennes pendant ces temps:

$$\bar{R}_A(\Delta t_A) = \frac{1}{\Delta t_A} \int_{t_1}^{t_2} R_A(t) dt \quad (4.36)$$

$$\bar{R}_B(\Delta t_B) = \frac{1}{\Delta t_B} \int_{t_2}^{t_3} R_B(t) dt \quad (4.37)$$

### **Cas du transport à convection dominante:**

En introduisant (4.32), (4.33), (4.36) et (4.37) dans (4.30) et (4.31), on peut obtenir les temps de la formation des bandes A et B:

$$\Delta t_A = \frac{l [S(t_2) - S(t_1)]}{-l a_s \bar{R}_A(\Delta t_A) + \phi v S^{\circ}} \quad (4.38)$$

$$\Delta t_B = \frac{l [F(t_3) - F(t_2)]}{-l b_f \bar{R}_B (\Delta t_B) + \phi v F^\circ} \quad (4.39)$$

Selon les analyses précédentes, les fins des précipitations de A et de B marquent par des très basses concentrations de silice et de fer, c'est-à-dire

$$\begin{aligned} S(t_2) \ll S(t_1) \quad \text{et} \quad F(t_3) \ll F(t_2) \\ \text{soit} \quad S(t_2) \cong 0 \quad \text{et} \quad F(t_3) \cong 0 \end{aligned}$$

Si l'on suppose qu'au début des précipitations de A et de B  $S(t_1) \cong S^\circ$  et  $F(t_2) \cong F^\circ$ , (4.38) et (4.39) deviennent

$$\Delta t_A = \frac{l S^\circ}{l a_s \bar{R}_A (\Delta t_A) - \phi v S^\circ} \quad (4.40)$$

$$\Delta t_B = \frac{l F^\circ}{l b_f \bar{R}_B (\Delta t_B) - \phi v F^\circ} \quad (4.41)$$

Pendant ces temps, les volumes de A et B formés sont

$$\begin{aligned} \Sigma \Delta x_A &= l \Sigma a_s \bar{R}_A (\Delta t_A) \Delta t_A \\ \Sigma \Delta x_B &= l \Sigma b_f \bar{R}_B (\Delta t_B) \Delta t_B \end{aligned}$$

soit

$$\Delta x_A = l a_s \bar{R}_A (\Delta t_A) \frac{l S^\circ}{l a_s \bar{R}_A (\Delta t_A) - \phi v S^\circ} \tilde{V}_A = \frac{l S^\circ}{1 - [\phi v S^\circ / l a_s \bar{R}_A (\Delta t_A)]} \tilde{V}_A \quad (4.42)$$

$$\Delta x_B = l b_f \bar{R}_B (\Delta t_B) \frac{l F^\circ}{l b_f \bar{R}_B (\Delta t_B) - \phi v F^\circ} \tilde{V}_B = \frac{l F^\circ}{1 - [\phi v F^\circ / l b_f \bar{R}_B (\Delta t_B)]} \tilde{V}_B \quad (4.43)$$

### Cas du transport à diffusion dominante:

La même approximation peut être faite pour les concentrations de silice et de fer au début et à la fin des précipitations de A et de B:  $S(t_1) \cong S^\circ$  et  $F(t_2) \cong F^\circ$ ;  $S(t_2) \cong 0$  et  $F(t_3) \cong 0$ . Les intégrales des flux de diffusion (4.34) et (4.35) peuvent être réécrites

$$\int_{t_1}^{t_2} F_{SiO_2}^D(t) dt = \frac{2\phi D_{SiO_2} S^\circ}{l_s} \Delta t_A$$

$$\int_{t_2}^{t_3} F_{Fe^{++}}^D(t) dt = \frac{2\phi D_{Fe^{++}} F^\circ}{l_f} \Delta t_B$$

Les temps moyens des précipitations de A et de B ainsi que les épaisseurs des bandes sont:

$$\Delta t_A = \frac{l S^\circ}{l a_s \bar{R}_A(\Delta t_A) - 2\phi S^\circ D_{SiO_2} / l_s} \quad (4.44)$$

$$\Delta t_B = \frac{l F^\circ}{l b_f \bar{R}_B(\Delta t_B) - 2\phi F^\circ D_{Fe^{++}} / l_f} \quad (4.45)$$

$$\Delta x_A = \frac{l S^\circ}{1 - [2\phi S^\circ D_{SiO_2} l_s^{-1} / l a_s \bar{R}_A(\Delta t_A)]} \tilde{V}_A \quad (4.46)$$

$$\Delta x_B = \frac{l F^\circ}{1 - [2\phi F^\circ D_{Fe^{++}} l_f^{-1} / l b_f \bar{R}_B(\Delta t_B)]} \tilde{V}_B \quad (4.47)$$

On peut considérer les rapports entre les flux de transport et de réaction  $[\phi v S^\circ / l a_s \bar{R}_A(\Delta t_A)]$ ,  $[\phi v F^\circ / l b_f \bar{R}_B(\Delta t_B)]$ ,  $[2\phi S^\circ D_{SiO_2} l_s^{-1} / l a_s \bar{R}_A(\Delta t_A)]$  et  $2\phi F^\circ D_{Fe^{++}} l_f^{-1} / l b_f \bar{R}_B(\Delta t_B)$  comme des délais d'approvisionnement de l'espèce par rapport à la consommation, c'est-à-dire comme des délais relatifs. On voit bien que les épaisseurs des bandes sont fonction de la composition du fluide entrant et des délais relatifs. Quand le fluide entrant est plus riche en silice et en fer et quand il y a moins de délai, les bandes formées sont plus épaisses.

L'épaisseur du front est de l'ordre de quelques dizaines de microns ( $10^{-2}$  cm) (Wang and Merino, 1990), les concentrations des espèces aqueuses dans le fluide entrant peuvent être supposées dans l'ordre de  $10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$ , les volumes molaires sont de l'ordre de  $0.1$   $dm^3$   $mol^{-1}$ . Si on suppose que les délais relatifs sont égaux à 0.99999, les épaisseurs des bandes sont de 0.1 centimètre [voir (4.42-4.43)]; pour un délai de 0.999999, les bandes formées sont épaisses de 1 centimètre. Ces épaisseurs correspondent aux observations qui ont été faites dans les chapitres 1 et 2. Donc pour former des bandes des épaisseurs de 0.1 à 1 centimètre il faut de très petits délais de 0.999999 à 0.99999. Cela signifie que les flux de transport et de réaction ont exactement le même ordre de grandeur, et on retrouve la condition de couplage discutée dans le chapitre 3. Si l'on a des délais plus grands, c'est-à-dire que les vitesses de la consommation sont plus rapides que celles de



l'approvisionnement, on va très rapidement épuiser la silice ou le fer, par conséquent, on pourra avoir des bandes A ou B trop minces que l'on ne peut observer macroscopiquement. Par exemple, pour un de délai de 0.9, les épaisseurs des bandes sont de l'ordre de 0.000001 centimètre.

## **CHAPITRE 5**

# **ANALYSE DE STABILITE**



## CHAPITRE 5

### ANALYSE DE STABILITE

Dans le chapitre 3 on a démontré qu'il y a au moins une boucle de dissolution/précipitation qui va conduire à des instabilités, mais on n'a pas traité quantitativement toutes les variables et tous les paramètres dans les discussions. Dans ce chapitre, on va utiliser la méthode de l'analyse de stabilité pour voir dans quelles conditions les instabilités apparaissent. L'analyse de stabilité se fait en deux étapes: D'abord la détermination des états stationnaires, puis l'étude de stabilité des états stationnaires (Nicolis et Prigogine, 1977; Vidal et Lemarchand, 1988). Les dérivées par rapport au temps des concentrations sont prises égales à zéro et constituent un système d'équations non linéaires. La résolution de ce système donne les états stationnaires. L'étude de stabilité consiste à linéariser le système d'équations autour de l'état stationnaire, à examiner son comportement par rapport à de petites perturbations et à rechercher des solutions particulières de ces équations linéarisées afin de voir si une petite perturbation sera amortie (état stationnaire stable) ou amplifiée (état stationnaire instable). Les systèmes d'équations utilisés ici sont de forme adimensionnée (voir chapitre 4).

#### 5.1 Détermination des états stationnaires pour le modèle de convection-réaction

La recherche des états stationnaires consiste à trouver les solutions réelles positives du système des équations suivant:

$$\begin{cases} f_c + k' \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h - a_c \frac{k_a'}{C^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c \frac{k_b'}{C^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\ f_f - a_f \frac{k_a'}{F^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_f \frac{k_b'}{F^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\ f_s - a_s \frac{k_a'}{S^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_s \frac{k_b'}{S^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\ f_h + a_H \frac{k_a'}{H^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H \frac{k_b'}{H^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) - vk' h = 0 \end{cases} \quad (5.1)$$

(5.1) est un système d'équations non linéaires, aucune méthode de résolution analytique n'est disponible qui permette d'accéder à ces solutions et les exprimer. Les conditions nécessaires

pour avoir des solutions réelles positives ne sont pas bien étudiées, donc le seul moyen est la résolution numérique.

La résolution numérique du système (5.1) par la méthode de Newton-Raphson\* (Mathews, 1987) montre qu'il n'y a pas de solutions réelles positives. Traitons un exemple, celui des alternances diopside/magnétite, (5.1) est

$$\begin{cases} f_c + k' \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h - \frac{k'_a}{C^{eq}} \left( \frac{c s^2}{h^4} - 1 \right) H(\psi_a) = 0 \\ f_f - 3 \frac{k'_b}{F^o} \left( \frac{f^3}{h^6} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\ f_s - 2 \frac{k'_a}{S^o} \left( \frac{c s^2}{h^4} - 1 \right) H(\psi_a) = 0 \\ f_h + 4 \frac{k'_a}{H^{eq}} \left( \frac{c s^2}{h^4} - 1 \right) H(\psi_a) + 6 \frac{k'_b}{H^{eq}} \left( \frac{f^3}{h^6} - 1 \right) H(\psi_b) - 2k'h = 0 \end{cases} \quad (5.2)$$

On recherche les solutions qui permettent que les deux minéraux sont saturés, c'est-à-dire que les deux fonctions de Heavyside sont égales à 1. En introduisant la deuxième et la troisième équation à la dernière, on obtient

$$h = \frac{1}{2k'} \left( f_h + 2 \frac{S^o f_s}{H^{eq}} + 2 \frac{F^o f_f}{H^{eq}} \right)$$

---

\* Supposons que le système d'équations non linéaires est

$$F(X) = 0$$

La méthode de Newton-Raphson consiste à résoudre le système d'équations linéaires suivant pour chaque itération p:

$$\frac{\partial F}{\partial X^{(p)}} (X^{(p+1)} - X^{(p)}) = -F(X^{(p)})$$

L'itération continue jusqu'au

$$|X^{(p+1)} - X^{(p)}| \leq \text{Tolérance}$$

Le programme est écrit en langage C.

Comme tous les paramètres sont positifs,  $h$  est donc positif. A partir de la deuxième équation, on obtient

$$f = h^2 \sqrt[3]{1 + \frac{F^0 f_f}{3k_b}}$$

Pour obtenir  $c$  et  $s$ , on a

$$\begin{cases} f_c + k' \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h - \frac{k_a'}{C^{eq}} \left( \frac{c s^2}{h^4} - 1 \right) = 0 \\ f_s - 2 \frac{k_a'}{S^0} \left( \frac{c s^2}{h^4} - 1 \right) = 0 \end{cases}$$

A priori, il n'y a pas de solutions pour  $c$  et  $s$ , même si  $f_s = f_c + k' \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h$ , toutes les valeurs de  $c$  et  $s$  satisfaisant la relation  $\frac{c s^2}{h^4} = \frac{f_s S^0}{2k_a'} + 1$  sont les solutions, autrement dit, il n'y a pas de solution stationnaire pour ce système. La résolution numérique confirme cette analyse.

S'il est impossible de déterminer l'état stationnaire, bien évidemment, on ne peut pas utiliser la méthode de l'analyse de stabilité pour le modèle de convection-réaction. Pour savoir le comportement dynamique du système, il faut résoudre le système d'équations (4.14) numériquement.

## 5.2 Analyse de stabilité pour le modèle de diffusion-réaction

### 5.2.1 Détermination des états stationnaires

La recherche des états stationnaires consiste à trouver les solutions réelles positives des équations suivantes:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \hat{f}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \hat{s}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \hat{h}}{\partial r^2} = 0 \end{cases} \quad (5.3)$$

$$\begin{cases}
\left. \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{c}}{\partial r} \right|_{r=0} + k^* \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h - a_c \frac{k_a^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c \frac{k_b^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\left. \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{f}}{\partial r} \right|_{r=0} - a_f \frac{k_a^*}{F^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_f \frac{k_b^*}{F^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\left. \frac{D_s \varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{s}}{\partial r} \right|_{r=0} - a_s \frac{k_a^*}{S^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_s \frac{k_b^*}{S^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\left. \frac{D_h \varepsilon}{e} \frac{\partial \hat{h}}{\partial r} \right|_{r=0} + a_H \frac{k_a^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H \frac{k_b^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) - \nu k^* h = 0
\end{cases} \quad (5.4)$$

La résolution de (5.3) donne des profils linéaires des concentrations dans le skarn formé, et compte tenu des conditions aux limites (4.26) et (4.27), (5.4) devient

$$\begin{cases}
\frac{\varepsilon}{e} (c^o - c) + k^* \frac{H^{eq}}{C^{eq}} h - a_c \frac{k_a^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_c \frac{k_b^*}{C^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\frac{\varepsilon}{e} (1 - f) - a_f \frac{k_a^*}{F^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_f \frac{k_b^*}{F^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\frac{D_s \varepsilon}{e} (1 - s) - a_s \frac{k_a^*}{S^o} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) - b_s \frac{k_b^*}{S^o} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) = 0 \\
\frac{D_h \varepsilon}{e} (h^o - h) + a_H \frac{k_a^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{a_c} f^{a_r} s^{a_s}}{h^{a_H}} - 1 \right) H(\psi_a) + b_H \frac{k_b^*}{H^{eq}} \left( \frac{c^{b_c} f^{b_r} s^{b_s}}{h^{b_H}} - 1 \right) H(\psi_b) - \nu k^* h = 0
\end{cases} \quad (5.5)$$

(5.5) est un système d'équations non linéaires, il est impossible de trouver une solution analytique. Le seul moyen est la résolution numérique. Néanmoins, il n'est pas difficile de vérifier que la solution de (5.5) dépend non seulement des conditions aux limites, mais aussi de l'évolution du système, c'est-à-dire de l'épaisseur du skarn formé. Si  $e$  est très petit, les termes liés à la diffusion deviennent prépondérants, et l'état stationnaire n'est autre que

$$\begin{cases}
c = c^o \\
f = 1 \\
s = 1 \\
h = h^o
\end{cases} \quad (5.6)$$

Lorsque le front avance, l'épaisseur du skarn formé  $e$  croît, et l'état stationnaire résulte de l'effet croisé de la diffusion et des réactions chimiques.

La méthode de Newton-Raphson permet de résoudre (5.5). On va prendre comme exemple les alternances diopside/magnétite. En choisissant

$$\varepsilon / e = 1, D_s = D_h \cong 1, k^* = 1, k_a^* = k_b^* = 10^{-4}, C^{eq} = F^o = H^{eq} = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

on obtient l'équation suivante

$$\begin{cases} c^o - c + h - \left(\frac{c s^2}{h^4} - 1\right)H(\psi_a) = 0 \\ 1 - f - 3 \frac{10^{-5}}{F^o} \left(\frac{f^3}{h^6} - 1\right)H(\psi_b) = 0 \\ 1 - s - 2 \frac{10^{-5}}{S^o} \left(\frac{c s^2}{h^4} - 1\right)H(\psi_a) = 0 \\ h^o - h + 4 \left(\frac{c s^2}{h^4} - 1\right)H(\psi_a) + 6 \left(\frac{f^3}{h^6} - 1\right)H(\psi_b) - 2h = 0 \end{cases} \quad (5.7)$$

On recherche les solutions en fonction de la composition du fluide entrant. Pour une composition du fluide entrant donnée, les essais numériques montrent que l'on peut avoir souvent trois solutions réelles; il y a au moins une solution positive qui remplit la condition de la sursaturation de deux minéraux; mais les autres solutions soit comportent des valeurs négatives soit ne satisfont pas aux conditions de la sursaturation, donc elles ne sont pas prises en compte. Les résultats sont rapportés dans la figure 5.1.

On constate que la concentration stationnaire du calcium augmente avec l'augmentation de la concentration dans le fluide entrant, par contre la concentration stationnaire de la silice diminue (figure 5.1A); si la concentration de la silice dans le fluide entrant augmente, la concentration stationnaire de la silice augmente, et celle du calcium diminue; l'augmentation des concentrations du fer et de  $H^+$  provoquent des augmentations des concentrations stationnaires de quatre espèces aqueuses. On peut donc conclure que l'augmentation de la concentration d'une espèce dans le fluide entrant peut provoquer l'augmentation de sa concentration stationnaire. On suppose que l'on a la même conclusion pour les systèmes concernant les autres types d'alternances.



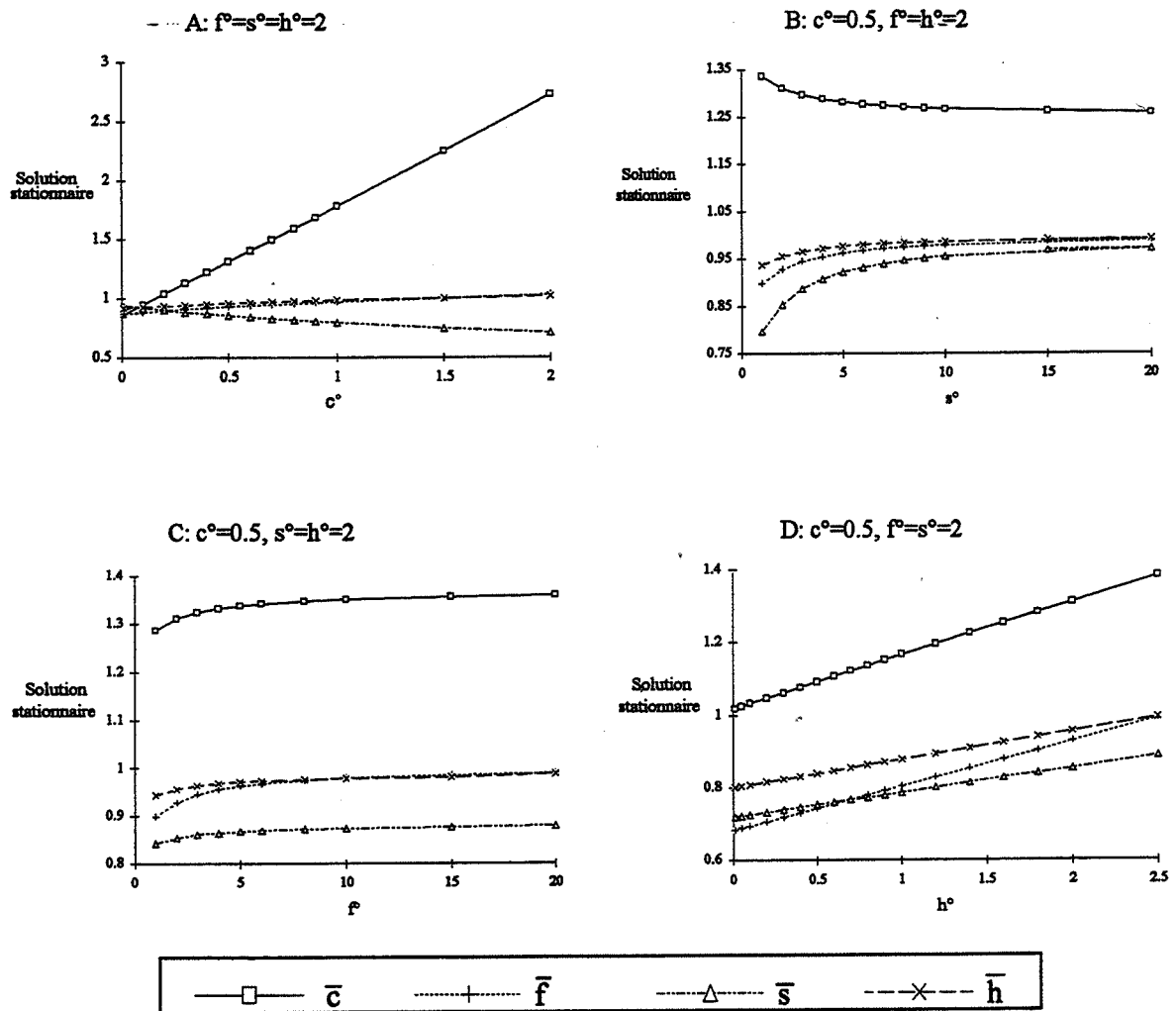


Figure 5.1 Représentation des solutions stationnaires en fonction de la composition du fluide pour le modèle de diffusion-réaction. Les concentrations sont normalisées à  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ .

### 5.1.2 Etude de stabilité linéaire

En posant

$$\begin{aligned}
 \hat{c} &= \bar{c} + \delta c, \quad \hat{f} = \bar{f} + \delta f, \quad \hat{s} = \bar{s} + \delta s, \quad \hat{h} = \bar{h} + \delta h \\
 c &= \bar{c} + \delta c, \quad f = \bar{f} + \delta f, \quad s = \bar{s} + \delta s, \quad h = \bar{h} + \delta h
 \end{aligned}
 \tag{5.8}$$

où  $\bar{c}, \bar{f}, \bar{s}, \bar{h}$  sont les solutions de (5.3) qui sont des profils linéaires,  $\bar{c}, \bar{f}, \bar{s}, \bar{h}$  sont les solutions de (5.5) La linéarisation des équations (4.24-4.27) autour des valeurs  $\bar{c}, \bar{f}, \bar{s}, \bar{h}, \bar{c}, \bar{f}, \bar{s}$  et  $\bar{h}$  conduit à

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \delta \hat{c}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \delta \hat{f}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \delta \hat{s}}{\partial r^2} = 0 \\ \frac{\partial^2 \delta \hat{h}}{\partial r^2} = 0 \end{cases} \quad (5.9)$$

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial \delta c}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \delta \hat{c}}{\partial r} \right|_{r=0} + z_{11} \delta c + z_{12} \delta f + z_{13} \delta s + z_{14} \delta h \\ \left. \frac{\partial \delta f}{\partial \tau} = \frac{\varepsilon}{e} \frac{\partial \delta \hat{f}}{\partial r} \right|_{r=0} + z_{21} \delta c + z_{22} \delta f + z_{23} \delta s + z_{24} \delta h \\ \left. \frac{\partial \delta s}{\partial \tau} = \frac{D_s \varepsilon}{e} \frac{\partial \delta \hat{s}}{\partial r} \right|_{r=0} + z_{31} \delta c + z_{32} \delta f + z_{33} \delta s + z_{34} \delta h \\ \left. \frac{\partial \delta h}{\partial \tau} = \frac{D_h \varepsilon}{e} \frac{\partial \delta \hat{h}}{\partial r} \right|_{r=0} + z_{41} \delta c + z_{42} \delta f + z_{43} \delta s + z_{44} \delta h \end{cases} \quad (5.10)$$

$$\begin{cases} \delta \hat{c}(r=0) = \delta \hat{c}(0) = \delta c \\ \delta \hat{f}(r=0) = \delta \hat{f}(0) = \delta f \\ \delta \hat{s}(r=0) = \delta \hat{s}(0) = \delta s \\ \delta \hat{h}(r=0) = \delta \hat{h}(0) = \delta h \end{cases} \quad (5.11)$$

$$\begin{cases} \delta \hat{c}(r=1) = 0 \\ \delta \hat{f}(r=1) = 0 \\ \delta \hat{s}(r=1) = 0 \\ \delta \hat{h}(r=1) = 0 \end{cases} \quad (5.12)$$

où les notations des coefficients sont définies dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1 Les notations des coefficients dans (5.10)

$z_{11} = -a_c^2 \frac{k_a^*}{C^{eq}} \bar{c}^{a_c-1} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_c^2 \frac{k_b^*}{C^{eq}} \bar{c}^{b_c-1} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{12} = -a_c a_f \frac{k_a^*}{C^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f-1} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_c b_f \frac{k_b^*}{C^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f-1} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{13} = -a_c a_s \frac{k_a^*}{C^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^{a_s-1} \bar{h}^{-a_H} - b_c b_s \frac{k_b^*}{C^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^{b_s-1} \bar{h}^{-b_H}$
$z_{14} = a_c a_H \frac{k_a^*}{C^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H-1} + b_c b_H \frac{k_b^*}{C^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H-1} + k^* \frac{H^{eq}}{C^{eq}}$
$z_{21} = -a_f a_c \frac{k_a^*}{F^o} \bar{c}^{a_c-1} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_f b_c \frac{k_b^*}{F^o} \bar{c}^{b_c-1} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{22} = -a_f^2 \frac{k_a^*}{F^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f-1} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_f^2 \frac{k_b^*}{F^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f-1} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{23} = -a_f a_s \frac{k_a^*}{F^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^{a_s-1} \bar{h}^{-a_H} - b_f b_s \frac{k_b^*}{F^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^{b_s-1} \bar{h}^{-b_H}$
$z_{24} = a_f a_H \frac{k_a^*}{F^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H-1} + b_f b_H \frac{k_b^*}{F^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H-1}$
$z_{31} = -a_s a_c \frac{k_a^*}{S^o} \bar{c}^{a_c-1} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_s b_c \frac{k_b^*}{S^o} \bar{c}^{b_c-1} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{32} = -a_s a_f \frac{k_a^*}{S^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f-1} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} - b_s b_f \frac{k_b^*}{S^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f-1} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{33} = -a_s^2 \frac{k_a^*}{S^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^{a_s-1} \bar{h}^{-a_H} - b_s^2 \frac{k_b^*}{S^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^{b_s-1} \bar{h}^{-b_H}$
$z_{34} = a_s a_H \frac{k_a^*}{S^o} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H-1} + b_s b_H \frac{k_b^*}{S^o} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H-1}$
$z_{41} = a_H a_c \frac{k_a^*}{H^{eq}} \bar{c}^{a_c-1} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} + b_H b_c \frac{k_b^*}{H^{eq}} \bar{c}^{b_c-1} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{42} = a_H a_f \frac{k_a^*}{H^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f-1} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H} + b_H b_f \frac{k_b^*}{H^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f-1} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H}$
$z_{43} = a_H a_s \frac{k_a^*}{H^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^{a_s-1} \bar{h}^{-a_H} + b_H b_s \frac{k_b^*}{H^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^{b_s-1} \bar{h}^{-b_H}$
$z_{44} = -a_H^2 \frac{k_a^*}{H^{eq}} \bar{c}^{a_c} \bar{f}^{a_f} \bar{s}^a \bar{h}^{-a_H-1} - b_H^2 \frac{k_b^*}{H^{eq}} \bar{c}^{b_c} \bar{f}^{b_f} \bar{s}^b \bar{h}^{-b_H-1} - vk^*$

Les solutions du système (5.9)-(5.12) sont recherchées en utilisant la méthode de variables séparées,

$$\delta X(r, \tau) = f(r) T(\tau)$$

où X est un vecteur de variables, f est un vecteur de fonction sur l'espace et T est un vecteur de fonction sur le temps

La résolution dans un premier temps du système partiel (5.9) et (5.12) conduit à des solutions de la forme (voir l'Annexe A)

$$\begin{cases} \delta \hat{c} = \delta \hat{c}^0 (1-r)^{1/2} J_{1/2}(iqe(1-r)) e^{q^2 \tau} \\ \delta \hat{f} = \delta \hat{f}^0 (1-r)^{1/2} J_{1/2}(iqe(1-r)) e^{q^2 \tau} \\ \delta \hat{s} = \delta \hat{s}^0 (1-r)^{1/2} J_{1/2}(iqe(1-r) / \sqrt{D_s}) e^{q^2 \tau} \\ \delta \hat{h} = \delta \hat{h}^0 (1-r)^{1/2} J_{1/2}(iqe(1-r) / \sqrt{D_h}) e^{q^2 \tau} \end{cases} \quad (5.13)$$

où q est arbitraire, ses valeurs admissibles sont celles qui permettent aux solutions (5.13) de satisfaire (5.10) et (5.11), c'est-à-dire

$$\begin{cases} q^2 \delta \hat{c}(0) = -iq \frac{\varepsilon J_{-1/2}(ieq)}{e J_{1/2}(ieq)} \delta \hat{c}(0) + z_{11} \delta \hat{c}(0) + z_{12} \delta \hat{f}(0) + z_{13} \delta \hat{s}(0) + z_{14} \delta \hat{h}(0) \\ q^2 \delta \hat{f}(0) = -iq \frac{\varepsilon J_{-1/2}(ieq)}{e J_{1/2}(ieq)} \delta \hat{f}(0) + z_{21} \delta \hat{c}(0) + z_{22} \delta \hat{f}(0) + z_{23} \delta \hat{s}(0) + z_{24} \delta \hat{h}(0) \\ q^2 \delta \hat{s}(0) = -iq \frac{D_s \varepsilon J_{-1/2}(ieq / \sqrt{D_s})}{e J_{1/2}(ieq / \sqrt{D_s})} \delta \hat{s}(0) + z_{31} \delta \hat{c}(0) + z_{32} \delta \hat{f}(0) + z_{33} \delta \hat{s}(0) + z_{34} \delta \hat{h}(0) \\ q^2 \delta \hat{h}(0) = -iq \frac{D_h \varepsilon J_{-1/2}(ieq / \sqrt{D_h})}{e J_{1/2}(ieq / \sqrt{D_h})} \delta \hat{h}(0) + z_{41} \delta \hat{c}(0) + z_{42} \delta \hat{f}(0) + z_{43} \delta \hat{s}(0) + z_{44} \delta \hat{h}(0) \end{cases} \quad (5.14)$$

On sait que  $\delta \hat{c}(0), \delta \hat{f}(0), \delta \hat{s}(0), \delta \hat{h}(0)$  ne sont pas nuls, donc

$$\begin{vmatrix}
z_{11} - q^2 - iq \frac{\varepsilon J_{-1/2}(iqe)}{e J_{1/2}(iqe)} & z_{12} & z_{13} & z_{14} \\
z_{21} & z_{22} - q^2 - iq \frac{\varepsilon J_{-1/2}(iqe)}{e J_{1/2}(iqe)} & z_{23} & z_{24} \\
z_{31} & z_{32} & z_{33} - q^2 - iq \frac{\sqrt{D_s} \varepsilon J_{-1/2}(iqe / \sqrt{D_s})}{e J_{1/2}(iqe / \sqrt{D_s})} & z_{34} \\
z_{41} & z_{42} & z_{43} & z_{44} - q^2 - iq \frac{\sqrt{D_s} \varepsilon J_{-1/2}(iqe / \sqrt{D_s})}{e J_{1/2}(iqe / \sqrt{D_s})}
\end{vmatrix} = 0
\tag{5.15}$$

Cette équation constitue l'équation aux valeurs propres, et l'étude de stabilité se ramène à la résolution de (5.15). La stabilité de l'état stationnaire dépend du signe de la partie réelle de  $\omega = q^2$  (Glandsdorff et Prigogine, 1971; Chaix et al, 1982):

<1> si  $\text{Re}(\omega) < 0$  pour toutes les valeurs admissibles, toutes les perturbations sont amorties et l'état stationnaire étudié est stable.

<2> si, pour au moins une valeur propre,  $\text{Re}(\omega) > 0$ , alors certaines perturbations sont amplifiées et l'état stationnaire étudié est instable.

## 5.2.3 Discussion

La discussion peut se faire dans les deux cas extrêmes où l'épaisseur du skarn formé est soit très petite, soit très grande, puisqu'on ne peut évaluer les fonctions de Bessel que dans des cas particuliers.

### 5.2.3.1 Cas de faibles épaisseurs

Lorsque  $e$  est petit, on peut utiliser pour  $J_{\pm 1/2}(z)$  la forme asymptotique (voir Annexe A)

$$J_m(z) = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^m}{\Gamma(1+m)}
\tag{5.16}$$

les solutions (5.13) sont alors de la forme

$$\begin{cases} \delta\hat{c} = b'_c (1-r) e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{f} = b'_f (1-r) e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{s} = b'_s (1-r) e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{h} = b'_h (1-r) e^{q^2\tau} \end{cases} \quad (5.17)$$

En introduisant (5.16) dans (5.15), on trouve l'équation aux valeurs propres

$$\begin{vmatrix} z_{11} - q^2 - \frac{\varepsilon}{e^2} & z_{12} & z_{13} & z_{14} \\ z_{21} & z_{22} - q^2 - \frac{\varepsilon}{e^2} & z_{23} & z_{24} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} - q^2 - \frac{D_s \varepsilon}{e^2} & z_{34} \\ z_{41} & z_{42} & z_{43} & z_{44} - q^2 - \frac{D_h \varepsilon}{e^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.18)$$

Lorsque l'épaisseur  $e$  est très petite, les termes  $z_{ij}$  sont négligeables devant les termes  $\varepsilon/e^2$ ,  $\varepsilon D_s/e^2$  et  $\varepsilon D_h/e^2$ , et on peut donc approcher (5.18) par

$$\begin{vmatrix} -q^2 - \frac{\varepsilon}{e^2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -q^2 - \frac{\varepsilon}{e^2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -q^2 - \frac{D_s \varepsilon}{e^2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -q^2 - \frac{D_h \varepsilon}{e^2} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.19)$$

En notant  $\omega = q^2$ , (5.19) devient

$$\left(\omega + \frac{\varepsilon}{e^2}\right)^2 \left(\omega + \frac{D_s \varepsilon}{e^2}\right) \left(\omega + \frac{D_h \varepsilon}{e^2}\right) = 0 \quad (5.20)$$

Dans ces conditions, les quatre valeurs propres sont négatives. En d'autres termes, pour des épaisseurs suffisamment faibles du skarn formé, l'avancement du front de dissolution/précipitation est toujours stable. En effet, lorsque  $e$  est petit, on a un très grand gradient de concentration, par conséquent, la diffusion apparaît rapide devant les réactions chimiques. Dans ces conditions, l'évolution du système est dominée par la diffusion.

### 5.2.3.2 Cas des grandes épaisseurs

Lorsque  $\varepsilon$  est assez grand, on peut utiliser pour  $J_{\pm 1/2}(z)$  la forme asymptotique (voir Annexe A)

$$J_m(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{1}{2}m\pi - \frac{1}{4}\pi\right) \quad (5.21)$$

Les solutions (5.13) sont alors de la forme (voir l'Annexe A)

$$\begin{cases} \delta\hat{c} = b_c \sqrt{1/2\pi} e^{qe(1-r)} e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{f} = b_f \sqrt{1/2\pi} e^{qe(1-r)} e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{s} = b_s \sqrt{1/2\pi} e^{qe(1-r)/\sqrt{D_s}} e^{q^2\tau} \\ \delta\hat{h} = b_h \sqrt{1/2\pi} e^{qe(1-r)/\sqrt{D_h}} e^{q^2\tau} \end{cases} \quad (5.22)$$

avec la condition

$$q_r = \text{Re}(q) > 0 \quad (5.23)$$

Maintenant il faut vérifier la possibilité d'avoir  $q_r$  positive. Pour ce faire, on va introduire (5.21) dans (5.15), et on obtient l'équation aux valeurs propres:

$$\begin{vmatrix} z_{11} - q^2 - q \frac{\varepsilon}{e} & z_{12} & z_{13} & z_{14} \\ z_{21} & z_{22} - q^2 - q \frac{\varepsilon}{e} & z_{23} & z_{24} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} - q^2 - q \frac{D_s \varepsilon}{e} & z_{34} \\ z_{41} & z_{42} & z_{43} & z_{44} - q^2 - q \frac{D_h \varepsilon}{e} \end{vmatrix} = 0 \quad (5.24)$$

Pour  $\varepsilon$  suffisamment grand, (5.24) devient

$$\begin{vmatrix} z_{11} - q^2 & z_{12} & z_{13} & z_{14} \\ z_{21} & z_{22} - q^2 & z_{23} & z_{24} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} - q^2 & z_{34} \\ z_{41} & z_{42} & z_{43} & z_{44} - q^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (5.25)$$

En notant  $\omega = q^2$ , (5.25) se réduit à

$$\begin{vmatrix} z_{11} - \omega & z_{12} & z_{13} & z_{14} \\ z_{21} & z_{22} - \omega & z_{23} & z_{24} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} - \omega & z_{34} \\ z_{41} & z_{42} & z_{43} & z_{44} - \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (5.26)$$

(5.26) peut être également écrite sous forme

$$|L_c - w| = 0 \quad (5.27)$$

où  $L_c$  est composée de  $z_{ij}$ ,  $w$  est une matrice diagonale composée de  $\omega$ .

L'étude de stabilité se ramène à trouver les valeurs propres du jacobien  $L_c$ . La stabilité de l'état stationnaire dépend du signe de la partie réelle des valeurs propres (Nicolis et Prigogine, 1977; Vidal et Lemarchand, 1988):

Les valeurs propres peuvent être trouvées à l'aide de la résolution de l'équation de polynôme caractéristique

$$\omega^4 - T(L_c)\omega^3 + \Theta(L_c)\omega^2 - \Lambda(L_c)\omega + \Delta(L_c) = 0 \quad (5.29)$$

où  $T(L_c)$ ,  $\Theta(L_c)$ ,  $\Lambda(L_c)$ ,  $\Delta(L_c)$  sont la trace, la somme des mineurs principaux de rang 3, la somme des mineurs principaux de rang 2 et le déterminant du jacobien  $L_c$

En utilisant le logiciel Mathematica (Wolfram, 1988), on peut calculer (5.29). Les calculs pour les différentes alternances montrent que

$$\Delta(L_c) = 0 \quad (5.30)$$

c'est-à-dire qu'il n'y a que trois équations indépendantes parmi les quatre équations dans (5.30), ce qui n'est pas étrange car on n'a que trois réactions chimiques indépendantes. Le rang de la matrice stoechiométrique de trois réactions est égale à 3. Ce résultat indique qu'une valeur propre parmi les quatre est égale à zéro, et on note

$$\omega_4 = 0 \quad (5.31)$$

(5.29) peut être écrite

$$\omega^3 - T(L_c)\omega^2 + \Theta(L_c)\omega - \Lambda(L_c) = 0 \quad (5.32)$$



En notant

$$Q = \frac{T^3 \Lambda}{27} - \frac{\Theta^2 T^2}{108} + \frac{\Lambda^2}{4} - \frac{T \Theta \Lambda}{6} + \frac{\Theta^3}{27} \quad (5.33)$$

- (1) si  $Q > 0$ , l'équation (5.32) a une racine réelle et deux racines complexes conjuguées;
- (2) si  $Q = 0$ , l'équation (5.32) a trois racines réelles et deux racines sont égales parmi les trois;
- (3) si  $Q < 0$ , l'équation (5.32) a trois racines réelles .

On s'intéresse ici au cas (1), parce que seul le cas (1) est favorable à l'existence d'un cycle limite (Hanusse, 1973).

Les signes de trois valeurs propres peuvent être déterminés par

$$\omega_1 \omega_2 \omega_3 = \Lambda(L_c) \quad (5.34)$$

Si  $\Lambda(L_c) > 0$ , il y a au moins une valeur propre à partie réelle positive, et l'état stationnaire étudié est instable. La condition de l'existence d'un cycle limite est:

$$\begin{cases} Q > 0 \\ \Lambda(L_c) \end{cases} \quad (5.35)$$

A l'aide du logiciel Mathematica (Wolfram, 1988), on peut effectuer les calculs symboliques de  $Q$  et de  $\Lambda(L_c)$ . L'expression de  $Q$  est très complexe, seule l'évaluation numérique permet d'obtenir la valeur numérique. Néanmoins, l'expression de  $\Lambda(L_c)$  est moins complexe. Si l'on suppose qu'une valeur de  $Q$  positive est obtenue, l'analyse de stabilité se ramène à déterminer le signe de la somme des mineurs principaux  $\Lambda(L_c)$ . A partir des résultats des calculs de  $Q$  (voir le Tableau 5.2), on peut discuter des conditions d'instabilité, c'est-à-dire les conditions nécessaires pour la formation des alternances.

Tableau 5.2 La somme des mineurs principaux de la matrice  $L_C$   
pour différents types d'alternances

Type d'alternances	$\Lambda(L_d)$
Andradite/magnétite	$81k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{c}^2\bar{f}^4\bar{s}^2}{F^\circ\bar{h}^{16}} \left( \frac{\bar{s}}{C^{eq}} - \frac{\bar{c}}{S^\circ} \right)$
Hédenbergite/Ilvaïte	$4k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{c}\bar{f}^3\bar{s}^3}{F^\circ\bar{h}^{12}} \left( \frac{\bar{s}}{C^{eq}} - \frac{4\bar{c}}{S^\circ} \right)$
Forstérite/Magnétite	$18k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{c}\bar{f}^2}{F^\circ\bar{h}^{12}} \left( \frac{4\bar{s}}{C^{eq}} - \frac{\bar{c}}{S^\circ} \right)$
Diopside/Magnétite	$18k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{f}^2\bar{s}}{F^\circ\bar{h}^{10}} \left( \frac{\bar{s}}{C^{eq}} - \frac{4\bar{c}}{S^\circ} \right)$
Ilvaïte/Quartz	$k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{f}^2\bar{s}^2}{S^\circ\bar{h}^8} \left( \frac{7\bar{f}}{C^{eq}} - \frac{9\bar{c}}{F^\circ} \right)$
Hédenbergite/Quartz	$k^*k_a^*k_b^* \frac{\bar{s}^2}{S^\circ\bar{h}^4} \left( \frac{3\bar{f}}{C^{eq}} - \frac{\bar{c}}{F^\circ} \right)$

### Conditions nécessaires pour la formation des alternances dans les skarns

(1) Si l'inégalité suivante pour les quatre premiers types d'alternances mentionnés dans le Tableau 5.2

$$ms^{\circ} S^{\circ} > nc^{\circ} C^{eq} \quad (5.36)$$

est vérifiée, les états stationnaires sont instables. Dans cette expression m et n sont des nombres entiers différents suivant les types d'alternances. (5.36) indique que si la concentration stationnaire du calcium est raisonnablement supérieure à celle de la silice, on peut avoir de valeurs propres positives. L'étude de l'état stationnaire (voir la section 5.2.1) montre que la concentration stationnaire d'une espèce est proportionnelle à sa concentration dans le fluide entrant. Par conséquent, (5.36) suggère que l'on peut avoir au moins une valeur propre positive si le fluide entrant est riche en silice et pauvre en calcium.

(2) Pour les alternances ilvaïte/quartz et hédenbergite/quartz, si les inégalités

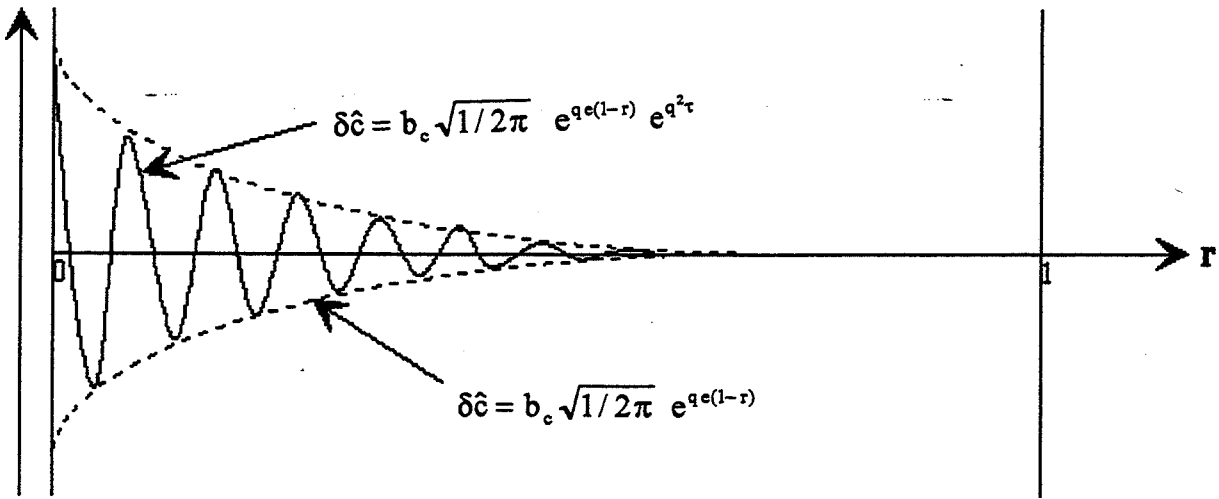
$$\frac{7f^s}{C^{eq}} > \frac{9c^s}{F^o} \text{ et } \frac{3f^s}{C^{eq}} > \frac{c^s}{F^o} \quad (5.37)$$

sont vérifiées, l'état stationnaire est instable. Pour la même raison que celle citée ci-dessus, (5.37) signifie qu'il y a au moins une valeur propre positive si le fluide entrant est riche en fer et pauvre en calcium.

Les remarques précédentes montrent qu'un fluide entrant riche en silice et pauvre en calcium est la condition nécessaire de la formation du premier groupe d'alternances, et que pour la formation du deuxième groupe d'alternances il faut un fluide riche en fer et pauvre en calcium. L'apparition du quartz dans les alternances pyroxène/ilvaïte et de la magnétite ou l'hématite dans les alternances quartz/ilvaïte confirment cette conclusion.

Rappelons que dans le chapitre 3 on a conclu qu'un fluide riche en silice ou riche en fer est une condition nécessaire à la formation d'une boucle de dissolution/précipitation. L'analyse de stabilité confirme qualitativement la conclusion obtenue, en plus on a montré qu'une basse concentration du calcium dans le fluide entrant est aussi nécessaire. En effet l'irréversibilité de la dissolution de calcite requiert une basse concentration du calcium dans le fluide entrant. Il faut reconnaître que ce résultat semble évident après l'analyse de stabilité mais ce n'était pas bien évident dans un cadre qualitatif. L'analyse quantitative est non seulement un complément de l'analyse qualitative mais aussi une façon de valider le modèle qualitatif.

Revenons sur (5.22), si au moins une valeur propre est positive, les perturbations seront amplifiées exponentiellement avec l'avancement du front de dissolution/précipitation, et les profils seront oscillants. Dans la figure 5.2, le profil de la perturbation sur la concentration de calcium sur le front est montré d'une façon schématique, et les profils pour les autres espèces suivront le même schéma. Les oscillations des concentrations peuvent conduire à des précipitations périodiques, c'est-à-dire la formation des alternances.



*Figure 5.2 Schéma de la forme de l'amplification des perturbations*



# CONCLUSIONS



## CONCLUSIONS

Les skarns de Rio Marina montrent *deux types de zonation*: à l'échelle métrique, la zonation est Hédenbergite | Hédenbergite+Ilvaïte | Ilvaïte | Ilvaïte+Quartz | Calcaire ; à l'échelle centimétrique, Ilvaïte | Hédenbergite | Calcaire. Associé à ces skarns, on a découvert *deux types d'alternances*: alternances de bandes claires de pyroxène (hédenbergitique) et bandes sombres d'ilvaïte, et alternances de bandes claires de quartz et bandes sombres d'ilvaïte. Les premières se situent entre la zone à hédenbergite et la zone à ilvaïte; les deuxièmes se trouvent entre la zone à ilvaïte et le calcaire. Les directions des bandes sont parallèles à la zonation des skarns ou au contact entre le skarn et le calcaire. L'épaisseur moyenne des bandes est d'environ 6 millimètres. Il faut noter également que la taille moyenne des grains de minéraux dans les alternances est fortement inférieure à celle dans les skarns ordinaires.

Les études pétrographiques et géochimiques mettent en évidence que les skarns à alternances et les skarns ordinaires (skarns à hédenbergite et skarns à ilvaïte) sont formés sur des calcaires massifs et homogènes, et que la formation des skarns nécessite des apports importants de silice et de fer et des lessivages de calcium et de gaz carbonique. Le même fluide est responsable de la formations des skarns ordinaires et des skarns à alternances.

Dans un but comparatif, d'autres exemples d'alternances ont été étudiés. La comparaison de ces alternances a permis d'énoncer les règles suivantes:

–Les alternances apparaissent généralement sous deux formes: des strates alternantes ou des structures orbiculaires.

–Les épaisseurs des bandes varient de 0.2 millimètre à 6 millimètres; les épaisseurs des bandes claires et des bandes sombres ne sont pas très différentes, dans la plupart des cas elles sont presque les mêmes.

–Dans les alternances il y a au moins un minéral qui est constitué non seulement d'un élément provenant de la dissolution des carbonates comme Ca et Mg, et mais aussi d'un élément provenant du fluide comme Si et Fe; par exemple, pour le diopside, la forstérite, l'andradite, l'hédenbergite, l'idocrase et la serpentine. Ces minéraux peuvent constituer les bandes sombres ou les bandes claires dans les alternances. La formation de ces bandes requiert *le couplage de la précipitation*



*des minéraux en alternances et de la dissolution de la roche carbonatée.* Le deuxième minéral dans les alternances est composé essentiellement d'éléments provenant du fluide comme Si et Fe; par exemple, magnétite, quartz et ilvaïte. Il est très important dans la compréhension de la formation des alternances que dans toute les alternances il y a certainement des bandes, soit des bandes sombre soit des bandes claires, sont constituées de l'éléments provenant du fluide et des éléments provenant de la dissolution des carbonates.

A partir des observations précédentes et de l'analyse des conditions de couplage entre différents processus susceptibles d'intervenir dans la formation des alternances, des modèles qualitatifs ont été établis pour discuter le mécanisme possible d'apparition de ce type de structure spatiale. Le mécanisme essentiel est *la boucle de dissolution/précipitation*. Cette boucle est *une boucle de rétroaction positive* qui est une sorte de réaction auto-catalytique indirecte; elle crée nécessairement *un délai entre la réaction et le transport*, ce délai va provoquer l'arrêt de l'activité de la boucle, mais à un certain moment le transport va combler ce délai, et la boucle reprend son activité. Les alternances sont le résultat de l'apparition répétitive de cette boucle. Cette répétitivité est due au couplage réaction-transport. La condition nécessaire pour la formation d'alternances composées de bandes sombres de magnétite ou d'ilvaïte est une haute concentration en silice dans le fluide entrant, et celle pour les alternances composée de bandes claires de quartz est une haute concentration en fer, ces conditions garantissent l'observabilité macroscopique de l'effet de la boucle répétitive.

Il est nécessaire de quantifier les modèles qualitatifs pour les tester. A partir de ces modèles, la discussion sur la grandeur des épaisseurs des bandes indique qu'il faut un très petit délai entre la vitesse de transport et la vitesse de réaction pour la formation des alternances, ce qui est conforme à la condition de couplage de ces deux processus.

L'analyse de stabilité est une façon quantitative d'exploiter et de valider les modèles établis. Cette méthode permet d'étudier la stabilité d'un état stationnaire d'un système dynamique. On a montré que les hautes concentrations de la silice (pour le premier groupe d'alternances) ou du fer (pour le deuxième groupe d'alternances) dans le fluide entrant peut déstabiliser l'état stationnaire. Ce résultat confirme ce que l'on a obtenu à partir des modèles qualitatifs. Une basse concentration de calcium dans le fluide entrant favorisera la déstabilisation de l'état stationnaire, cela garantira l'irréversibilité de la dissolution de carbonate. On a pu également prévoir la possibilité de précipitations oscillantes.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aagaard P. and Helgeson H. C. (1982) Thermodynamic and kinetic constraints on the reaction rate among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *Am. J. Sci.* 282, 237-285.
- Bagnoli G., Gianelli G., Puxeddu M., Rau A., Squarci P., and Tongiorgi M. (1979) A tentative stratigraphic reconstruction of the Tuscan Paleozoic Basement. *Mem. Soc. Geol. Ital.* 20, 99-116.
- Barberri F., Dallan L., Franzini M., Giglia G., Innocenti F., Marinelli G., Raggi G., Squarci P., Taffi L., and Trivisan L. (1969) Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 100 000, Foglio 126, Isola d'Elba. *Serv. Geol. d'Italia.*
- Bartholomé P. and Evrard P. (1967) On the genesis of the zoned skarn complex at Temperino, Tuscany (abstr.). *Inst. Mining and Metall. (London) Trans.* 76, Sec.B, p.B 220.
- Boudreau A. E. (1984) Examples of patterns in igneous rocks. In: *Chemical instabilities—Applications in Chemistry, Engineering, Geology and Materials sciences* (eds Nicolis G. and Baras F.), p.299-304, D. Reidel.
- Bowers T. S. and Helgeson H. C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system  $H_2O-CO_2-NaCl$  on phase relations in geologic systems: metamorphic equilibria at high pressures and temperatures. *Am. Mineral.* 68, 1059-1075.
- Bowers T. S., Jackson K. J. and Helgeson H. C. (1984) Equilibrium activity diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kb and 600°C. Springer-Verlag, 397p.
- Burt D. (1972) Mineralogy and geochemistry of Ca-Fe-Si skarn deposits. Unpublished Ph.D. Thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass., U.S.A., 445p.
- Busenberg E. and Plummer L. N. (1982) The kinetics of dissolution of dolomite in  $CO_2-H_2O$  systems at 1.5 to 65°C and 0 to 1 atm  $P_{CO_2}$ . *Am. J. Sci.* 282, 45-78.
- Chaix J. M. (1983) Etude d'instabilités et de phénomènes non-linéaires en réactivité des solide. Thèse Doct. Univ. Dijon, 190p., annexes 33p.

- Chou L., Garrels R. M. and Wollast R. (1989) Comparative study of the kinetics and mechanisms of dissolution of carbonate minerals. *Chem. Geol.* 78, 269-282.
- Cournil M. (1983) Stabilité d'un système hétérogène constitué d'un solide divisé et sa solution aqueuse. *C. R. Acad. Sc., Paris* 297, II, 463-466.
- Croze V. (1989) Etude du skarn à tungstène de Longobucco (Calabre, Italie) dans son environnement granitique: Pétrographie et géochimie. Thèse de Docteur de l'Univ. Paris VI, 318p.
- Daly R. A., Edward Manger G. and Clark Jr. S. P. (1966) Density of rocks. in *Handbook of Physical Constants (ed. S. P. Clark Jr.)*, 19-26, The geological Society of America, Inc.
- Del Tredici F. (1990) Studio del giacimento a skarn di Sassi Neri ( Isola d'Elba). Tesi di Univ. degli studi di Firenze, 200p.
- Dimanche F. (1974) Les gisements de fer de l'île d'Elbe (Archipel Toscan, Italie) et leur cadre géologique. *Riviera scientifique* 2, 33-44.
- Duranti S.; Palmeri R., Pertusati P.C. et Ricci C.A. (1992) Geological evolution and metamorphic petrology of the basal sequences of eastern Elba (complex II). *Acta Vulcanologica* 2 (Marinelli Volume), 213-229.
- Einaudi M. T., Meinert L. D. and Newberry R. J. (1981) Skarn deposits. *Econ. Geol.*, 75th anniversary volume, 317-391.
- Ferrara G. and Tonarini S. (1985) Radiometric geochronology in Tuscany: Results and problems. *Rend. Soc. Ital. Miner. e Petr.* 40, 111-124.
- Fischesser R. (1950) Cours de minéralogie: Données des principales espèces minérales. Ecole National Supérieure des Mines de Paris, 432p.
- Fletcher R. C. and Hofmann A. W. (1974) Simple model of diffusion and combined diffusion-infiltration metasomatism. In *Geochemical transport and kinetics* (eds. A. W. Hofmann, B. T. Giletti, H. S. Yoder and R. A. Yund), 243-259, Canegie Inst. of Washington, Pub.634.
- Flicker M. and Ross J. (1974) Mechanism of chemical instability for periodic precipitation. *J. Chem. Phys.* 60, p.3458-3465.
- Fonteilles M. (1978) Les mécanismes de la métasomatose. *Bull. Minéral.* 101, 166-194.

- Garcia D., Guy B. et Fontelles M. (1990) Formulation géochimique du bilan de matière et rapport eau/roche lié à la progression d'un front dans le modèle de la chromatographie. C .R. Acad. Sci. 310, Série II, 1227-1232.
- Getmanskaya T. I., Zabolotnaya N. P., Novikova M. I. and Panteleyev A. I. (1972) Beryllium mineralization in a polymetallic ore district in Siberia. Internat. Geol. Rev. 14, p.829-836.
- Glansdorff P. et Prigogine I. (1971) Structure, stabilité et fluctuations. Masson, 288p.
- Grant J. A. (1986) The isocon diagram -- a simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. Econ. Geol. 91, 1976-1982.
- Gresens R. L. (1967) Composition-volume relationships of metasomatism. Chem. Geol. 2, p.47-65.
- Gruffat J.J. et Guy B. (1984) Un modèle pour les précipitations alternantes de minéraux dans les roches métasomatiques: l'effet autocatalytique des surfaces. C. R. Acad. Sc. Paris 299, II, 961-964.
- Guy B. (1981) Certaines alternances récurrentes rencontrées dans les skarns et les structures dissipatives au sens de Prigogine: un rapprochement. C. R. Acad. Sc., Paris 292, II, 413-416.
- Guy B. (1981) A nonlinear phenomenon of chemical dynamics in geology: the case of skarns. In: *Nonlinear phenomena in chemical dynamics* (eds. C. Vidal and A. Pacault), Bordeaux, Sept. 1981, Synergetics, vol.12, p.263, Springer Verlag.
- Guy B. (1984) Contribution to the theory of infiltration metasomatic zoning; the formation of sharp fronts: a geometry model, Bull. Minéral. 107, 93-105.
- Guy B. (1987) Non linear convection problems in geology. In: *Irreversible phenomena and dynamical systems analysis in geosciences* (eds. C. Nicolis and G. Nicolis), 511-521, D. Reidel.
- Guy B. (1988) Contribution à l'étude des skarns de Costabonne (Pyrénées Orientales, France) et à la théorie de la zonation métasomatique. thèse Doctorat d'Etat de l'Université Paris VI, 928p.
- Guy B. (1989) Banded skarns. Personal communication.
- Guy B. (1993) Mathematical revision of Korzhinskii's Theory of infiltration metasomatic zoning. Eur. J. Mineral. 5, 317-339.

- Guy B., Cournil M., Conrad F. and Kalaydjian F. (1984) Chemical instabilities and "shocks" in a nonlinear convection problem issued from geology. In: *Chemical instabilities* (eds. G. Nicolis and Baras F.), 341-348, D. Reidel.
- Haase C. S., Chadam J., Fein D. and Ortoleva P. (1980) Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. *Science*. 209, p.272-1135.
- Haken H. (1983) *Advanced synergetics—Instability hierarchies of self-organizing systems and devices*. Springer-Verlag, 356p.
- Hanusse P. (1973) Etude des système dissipatifs chimiques à deux et trois espèces intermédiaires. *C. R. Acad. Sc. Paris* 277, Série C, p.263-266.
- Helferich F. G. (1989) The theory of precipitation/dissolution waves. *AIChE Journal* 35, 75-87.
- Helgeson H. C., Murphy W. M. and Aagaard P. (1984) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2405-2432.
- Hsieu C. Y. (1963) A study of the tin deposits in China. *Scientia Sinica*. XII, No. 3, p.373-390.
- Huang Y. H., Dou S. H. and Chou S. C (1988) *Hsianhualing rochs, mineral deposits and minerals*. Scientific and Technic Publishing House of Beijing, 255p..
- Jiang C. (1986) Geology and geochemistry of the ore-bearing metasomatites in the tin-polymetallic deposits at Malage, Gejiu, Yunan Province, China. Unpubl. M.Sc. Thesis of Chinese Academy of Geological Sciences, 78p.
- Jiang C. (1992) Alternances récurrentes dans les skarns et croissance compétitive des grains: une approche par l'analyse de stabilité des équations de réaction-diffusion. *Bull. de liaison de la S.F.M.C.* 4/2, p.31.
- Jahns R. H. (1944) "Ribbon rock", an unusual beryllium bearing tactite. *Econ. Geol.* XXXIX, 3, 173-205.
- Kerrick D. M. (1977) The genesis of zoned skarns in the Sierra Nevada, California. *J. Petro.* 18, Part 1, 144-181.
- Knapp R. B. (1989) Spatial and temporal scales of local equilibrium in dynamic fluid-rock systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1955-1964.

- Kirkpatrick R.J (1981) Kinetics of crystallization of igneous rocks. In: Kinetics of geochemical processes, Reviews in Mineralogy, Vol.8 (eds. Lasaga A. C. and Kirkpatrick R. J.), p.321-398.
- Kopinsky J., Aris R. and Cussler E. L. (1988) Theories of precipitation induced by dissolution. AIChE Journal 34, 2005-2010.
- Korzhinskii D. S. (1970) Theory of metasomatic zoning. Clarendon Press, Oxford, 162p.
- Kwak T. A. P. and Askins P. W. (1981) Geology and genesis of the F-Sn-W (-Be-Zn) skarn (Wrigglite) at Moina, Tasmania. Econ. Geol. 76, 439-467.
- Labotka T. C. (1991) Chemical and physical Properties of fluids. In *Contact Metamorphism* (ed. Ribbe P. H.), 43-104, Review in Mineralogy, Vol.26.
- Lasaga A. C. (1984) Chemical kinetics of water-rock interactions. J. Geophysical Research 89, 4009-4025.
- Lichtner P. C. (1988) The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 143-165.
- Lovett R., Ortoleva P. and Ross J. (1978) Kinetic instabilities in first order phase transitions. J. Chem. Phys. 69, p.947-955.
- MacLean W. H. and Kranidiotis P. (1987) Immobile elements as monitors of mass transfer in hydrothermal alteration: Phelps Dodge massive sulfide deposits, Matagami, Quebec. Econ. Geol. 82, 951-962.
- Marsily G. de (1986) Quantitative hydrology. Academic Press, Inc.
- Mathews J. H. (1987) Numerical methods for computer sciences, engineering and mathematics. Printice-Hall International, Inc., 507p.
- McBirney A. R. and Noyes R. M. (1979) Crystallization and layering of the Skaergaard intrusion: J. Petrol. 20, p.487-554.
- Merino E. (1984) Survey of geochemical self-patterning phenomena. in: Chemical instabilities, Nicolis G. and Turner J. S. ed., D. Reidel Publishing Co., 305-328.
- Moore A. C. (1984) Orbicular rhythmic layering in the Palabora Carbonatite, South Africa. Geol. Mag. 121, p.53-60.



- Möller P. (1983) Lanthanoids as a geochemical probe and problems in lanthanoid geochemistry distribution and behaviour of lanthanoids in non-magmatic-phases. In *Systematics and the properties of the lanthanides* (ed. Sinha S. P.), 561-616, D.Reidel Publishing Co.
- Muller F. (1912) Die ertzlagersätten von Traversella im Piemont, Italien. Z. Prakt. Geol. 20, 209-240.
- Murphy W. M. and Helgeson H. C. (1989) Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. IV. Retrieval of rate constants and activation parameters for the hydrolysis of pyroxene, wollastonite, olivine, andalusite, quartz, and nepheline. Am. J. Sci. 289. 17-101.
- Nance W. B. and Talor S. R. (1976) Rare earth element patterns and crustal evolution—I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochem. et Cosmochim. Acta.* 40, 1539-1551.
- Nicolis G. and Prigogine I. (1977) *Self-organization in non equilibrium systems.* Wiley, 491p.
- Norton D. (1979) Transport phenomena in hydrothermal systems: the redistribution of chemical components around cooling magmas. *Bull. Minéral.* 102, 471-486.
- Novak C. F., Schechter R. S. and Lake L. W. (1989) Diffusion and solid dissolution/precipitation in permeable media. *AIChI Journal* 35, 1057-1073.
- Oelkers E. H. and Helgeson H. C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures/ Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000 °C and 5 kb
- Ortoleva P., Merino E., Moore C. and Chadam J. (1987) Geochemical self-organization I: Reaction-transport feedbacks and modeling approach. *Am. J. Sci.* 287, 979-1007.
- Pacault A. et Vidal C. (1982) Mise au point: structures chimiques spatiales, ondes chimiques. *J. Chim. Phys.* 79, 691-707.
- Pacault A., Hanusse P., Vidal C., De Kepper P., Boissonade J. et Dulos E. (1990) Réactions chimiques et diffusion: sources de structuration spatio-temporelle. *J. Chim. Phys.* 87, 1347-1373.

- Pandelli E. and Puxeddu M. (1990) Paleozoic age for the Tuscan upper metamorphic sequences of Elba and its implications for the geology of the Northern Apennines (Italy). *Eclogae geol. Helv.* 83/1, 123-142.
- Perrin M. (1975) L'île d'Elbe et la limite Alpes-Apennin: données sur la structure géologique et l'évolution tectogénétique de l'Elbe alpine de l'Elbe apennine. *Boll. Soc. Geol. It.* 94, 1929-1955.
- Puxeddu M., Saupé F., Déchomets R., Gianelli G. and Moine B. (1984) Geochemistry and stratigraphic correlations. Applications to the investigation of geothermal and mineral resources of Tuscany, Italy. (Contribution to the knowledge of the ore deposits of Tuscany, II). *Chem. Geol.* 43, 77-113.
- Robie R. A., Hemingway B. S. and Fisher J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  pascals) pressure and at higher temperatures. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 456p.
- Schoeller H. (1962) *Les eaux souterraines*. Masson & Cie, Paris.
- Shabelyn L. I. (1977) The origin of rhythmically banded skarn-greisen structures. *Geokhimiya*, No.9, p.1424-1435.
- Sibley D. F., Vogel T. A., Walker B. M. and Byerly G. (1976) The origin of oscillatory zoning in plagioclase: a diffusion and growth controlled model. *Am. J. Sci.* 276, 275-284.
- Sjöberg E. L. and Richard D. T. (1984) Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62°C at PH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 48, 485-493.
- Soustelle M. (1990) *Modélisation macroscopique des transformations physico-chimiques*. MASSON, 458p.
- Steeffel C. I. and Van Cappellen P. (1990) A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: The role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, p.2657-2677.
- Theodore T. G. and Hammarstrom J. M. (1991) Petrochemistry and fluid inclusion study of skarns from the Northern Battle Mountain Mining District, Nevada. In: *Skarns—Their genesis and metallogeny* (eds Aksyuk A. M., Collins L. G., Dobrovolskaya M., Lun-Chi Hu, Lowell G. R., Van Marcke de Lummen G., Shimazaki H., Liren Wu, Zarikov V. A. and Augustithis S. S), 497-554, THEÓPHRASTUS PUBLICATIONS S. A., Athens.

- Tongiorgi M. et Bagnoli G. (1981) Stratigraphie du socle Paléozoïque de la bordure continentale de l'Apennin septentrional (Italie centrale). Bull. Soc. Géol. France 7 (t.23), 319-323.
- Torrini G. (1990) Studio del giacimento a skarn e magnetite di Capo Calamita, isola d'Elba (Cantieri settentrionali). Tesi di Univ. degli di Firenze, 162p.
- Trusdelt O. (1907) Die erzlagerstätten von Pitkaranta an Lagoda See. Bull. Comm. Géol. Finlande 19, 233p.
- Vai G.B. and Coczza T. (1986) Tentative schematic zonation of the Hercynian chain in Italy. Bull. Soc. Géol. France 8 (t.II), 95-114.
- Van der Auwera J. (1988) Pétrologie et géochimie (terres rares,  $O^{18} / O^{16}$ ,  $C^{13} / C^{12}$ ,  $Sr^{87} / Sr^{86}$ ) des skarns ferrifères et tungstifères de Traversella (Ivrea, Italie). Thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293p., annexes 150p.
- Van Marcke G. (1983) Pétrologie et géochimie des skarnoides du site tungstifère de Costaboone (Pyrénées Orientales). Thèse Doct. Univ. Cath. Louvain, 293p.
- Verkaeren J.(1971) Les grenats biréfringents des skarns à magnétite de San Leone (Sardaigne SW). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 94, 492-499.
- Verkaeren J. and Bartholomé P. (1979) Petrology of the San Leone Magnetite skarns deposits (S.W. Sardaigne). Econ. Geol. 74, 53-66.
- Vidal C. et Lemarchand H. (1988) La réaction créatrice – Dynamique des systèmes chimiques. Hermann, Paris, 301p.
- Wang Y. and Merino E. (1990) Self-organizational origin of agates: Banding, fiber twisting, composition, and dynamic crystallization model. Geochim. et Cosmochim. Acta 54, 1627-1638.
- Wang Y. and Merino E. (1992) Dynamic model of oscillatory zoning of trace elements in calcite: Double layer, inhibition, and self-organization. Geochim. et Cosmochim. Acta 56, 587-596.
- Wedepohl K. H. (1978) Handbook of geochemistry. Vol. II-2, Springer-Verlag.
- Wolfram S. (1988) Mathematica--A system for doing mathematics by computer. Addison-Wesley Publishing Co., 749p.

- Zahm A. (1987) *Pétrologie, minéralogie et géochimie des cornéennes calciques et des skarns minéralisés dans le gisement de scheelite de Salau (Pyrénées)*. Thèse Docteur de l'Univ. Paris VI, 383p.
- Zasedatelev A. M. (1973) The problem of genesis of berylliferous skarns. *Internat. Geol. Rev.* 15, p.213-224.
- Zhao Y., Lin W., Bi C., Li D. and Jiang C. (1990) *Skarn deposits of China* ( in Chinese with English detailed abstract). Geological Publishing House, Beijing, 354 p.



# **ANNEXES**



## ANNEXE A:

### RESOLUTION DE L'EQUATION DE DIFFUSION

#### A.1 Calcul des solutions de l'équation de diffusion

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \quad x \in [0,1] \quad (\text{A.1})$$

avec la condition

$$g(x=1,t) = 0 \quad (\text{A.2})$$

les solutions sont recherchées sous la forme

$$g(x,t) = (1-x) f(x) T(t) \quad (\text{A.3})$$

(A.1) s'écrit alors

$$(1-x) f(x) T'(t) = DT(t) [(1-x) f''(x) - 2f'(x)]$$

soit

$$\frac{T'(t)}{T(t)} = \frac{D[(1-x)f''(x) - 2f'(x)]}{(1-x)f(x)} = q^2 \quad (\text{A.4})$$

d'où

$$T(t) = e^{q^2 t} \quad (\text{A.5})$$

et

$$D(1-x)f''(x) - 2Df'(x) - q^2(1-x)f(x) = 0 \quad (\text{A.6})$$

avec

$$u = (1-x)$$

(A.6) devient

$$f''(u) + \frac{2}{u} f'(u) - \frac{q^2}{D} f(u) = 0 \quad (\text{A.7})$$

La condition (A.2) devient

$$g(u=0,t) = 0 \quad (\text{A.8})$$



Selon Abramowitz et Stegun (1972, p.362), si on a une équation différentielle

$$f''(u) + \frac{1-2p}{u} f'(u) + \left[ (\lambda w u^{w-1})^2 + \frac{p^2 - v^2 w^2}{u^2} \right] f(u) = 0 \quad (\text{A.9})$$

la solution est

$$f(u) = u^p [a J_\nu(\lambda u^w) + b Y_\nu(\lambda u^w)] \quad (\text{A.10})$$

où  $J_{-1/2}$  et  $Y_{-1/2}$  sont les fonctions de Bessel d'ordre  $-1/2$ ,  $a$  et  $b$  sont des coefficients à déterminer.

En comparant (A.7) avec (A.9), on a

$$p = -\frac{1}{2}, w = 1, v = \pm \frac{1}{2}, \lambda = i \frac{q}{\sqrt{D}}.$$

Donc la solution de (A.8) est de la forme suivante

$$f(u) = a u^{-1/2} J_{-1/2}(iqu / \sqrt{D}) + b u^{-1/2} Y_{-1/2}(iqu / \sqrt{D}) \quad (\text{A.11})$$

On sait que

$$J_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\cos(z)}{\sqrt{z}} \quad \text{et} \quad Y_{-1/2}(z) = -J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sin(z)}{\sqrt{z}}$$

(A.11) peut s'écrire

$$f(u) = u^{-1/2} u^{-1/2} \left[ a \sqrt{\frac{2}{\pi}} (iq / \sqrt{D})^{-1/2} \cos(iqu / \sqrt{D}) - b \sqrt{\frac{2}{\pi}} (iq / \sqrt{D})^{-1/2} \sin(iqu / \sqrt{D}) \right]$$

(A.3) devient

$$g(u, t) = \left[ a \sqrt{\frac{2}{\pi}} (iq / \sqrt{D})^{-1/2} \cos(iqu / \sqrt{D}) - b \sqrt{\frac{2}{\pi}} (iq / \sqrt{D})^{-1/2} \sin(iqu / \sqrt{D}) \right] e^{qt}$$

Donc la condition (A.7) permet de voir que  $a = 0$ . Comme, par ailleurs,  $J_{1/2} = Y_{-1/2}$ , les solutions de (A.1) et (A.2) sont donc

$$g(x, t) = b(1-x)^{1/2} J_{1/2}(iq(1-x) / \sqrt{D}) e^{qt} \quad (\text{A.12})$$

## A.2 Expressions asymptotiques

Dans notre problème, l'équation (A.1) est de la forme

$$e^2 \frac{\partial g}{\partial t} = a \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \quad (\text{A.13})$$

et les solutions sont

$$g(x, t) = b(1-x)^{1/2} J_{1/2}(iqe(1-x)/\sqrt{a}) e^{q^2 t} \quad (\text{A.14})$$

<1>. pour e petit, on a le développement (Abramowitz, et Stegun, 1972)

$$J_{1/2}(z) = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^{1/2}}{\Gamma(3/2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} z^{1/2}$$

soit

$$g(x, t) = b(1-x)^{1/2} i^{1/2} (1-x)^{1/2} \sqrt{\frac{2qe}{\pi a^{1/2}}} e^{q^2 t} = b' (1-x) e^{q^2 t} \quad (\text{A.15})$$

<2>. pour e grand

$$J_{1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}\right) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin(z)$$

$$g(x, t) = b \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{2i} \left( e^{\frac{qe}{\sqrt{a}}(1-x)} - e^{-\frac{qe}{\sqrt{a}}(1-x)} \right) e^{q^2 t} = b' \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \left( e^{\frac{qe}{\sqrt{a}}(1-x)} - e^{-\frac{qe}{\sqrt{a}}(1-x)} \right) e^{q^2 t} \quad (\text{A.16})$$

e étant grand, seul le terme contenant un exposant à partie réelle positive est important, ce qu'on peut écrire

$$\begin{cases} g(x, t) = b' \sqrt{\frac{1}{2\pi}} e^{\frac{qe}{\sqrt{a}}(1-x)} e^{q^2 t} \\ \text{Re}(q) > 0 \end{cases} \quad (\text{A.17})$$



## ANNEXE B

# MODELISATION NUMERIQUE D'UN SYSTEME DE REACTION-DIFFUSION-CONVECTION

Les modèles mathématiques présentés dans le chapitre 4 ne s'occupent que du front de dissolution/précipitation et de son voisinage, et ils ont des avantages en ce qui concerne la compréhension des phénomènes. Nous allons tenter dans cette annexe de proposer une modélisation plus complète et plus globale qui intègre tous les processus, tels que les réactions chimiques, la diffusion et la convection, et qui s'étend sur tout l'espace.

### B.1 Modèle mathématique

#### B.1.1 Equations de conservation de la masse et du volume

En considérant un système de réaction-diffusion-convection qui contient  $N$  espèces aqueuses et  $M$  minéraux, et en supposant que la vitesse du fluide est constante, on peut présenter les réactions chimiques dans le système sous la forme suivante:

$$A_m = \sum_{i=1}^N v_{mi} A_i \quad (m = 1, 2, \dots, M) \quad (\text{B.1})$$

où  $A_m$  et  $A_i$  désignent respectivement minéral  $m$  et l'espèce aqueuse  $i$ ;  $v_{mi}$  est le coefficient stoechiométrique de la réaction  $m$ . Les équations de conservation de la masse en une dimension sont:

$$\frac{\partial[\phi(x,t)C_i(x,t)]}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[ \phi(x,t) \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right] - v \frac{\partial[\phi(x,t)C_i(x,t)]}{\partial x} - \sum_{m=1}^M v_{mi} \rho_m \frac{\partial \Phi_m(x,t)}{\partial t} \quad (\text{B.2})$$

où  $C_i$  est la concentration de l'espèce  $i$  ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ ), et  $\Phi_m$  et  $\rho_m$  sont la fraction volumique et la densité molaire du minéral  $m$  ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ );  $D$  est le coefficient de diffusion ( $\text{dm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) (on suppose que ce coefficient a la même valeur pour toutes les

espèces aqueuses);  $v$  est la vitesse du fluide (dm/s);  $\phi$  est la porosité.

La conservation de volume s'écrit

$$\phi(x, t) + \sum_{m=1}^M \Phi_m(x, t) = \phi_R \quad (\text{B.3})$$

où  $\phi_R$  désigne la fraction volumique réactionnelle totale occupée par les minéraux et le fluide.  $\phi_R$  peut être inférieure ou égale à 1, s'il existe des pores isolés qui n'appartiennent pas à la porosité de l'écoulement du fluide, ainsi que des roches inertes qui ne réagissent pas avec le fluide (Lichtner, 1988). Cette contrainte exige que la solution admissible de l'équation de conservation de la masse soit celle dont la fraction molaire satisfait l'inégalité

$$0 \leq \Phi_m(x, t) \leq \phi_R \quad (\text{B.4})$$

On peut noter les derniers termes dans (B.2)

$$R_i(x, t) = \sum_{m=1}^M v_{mi} \rho_m \frac{\partial \Phi_m(x, t)}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

$R_i(x, t)$  mesure le nombre de moles de l'espèce  $i$  produites ou consommées par toute les réactions chimiques par unité de temps et par unité de volume ( $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ), on l'appelle souvent le terme de source. La vitesse de réaction dépend de la loi cinétique utilisée. Pour les minéraux présents initialement dans le système, on utilise la loi cinétique de dissolution-précipitation. Pour les minéraux susceptibles d'être formés par sursaturation, on dispose de la loi cinétique de germination-croissance.

## B.1.2 Lois cinétiques

### Loi cinétique de dissolution-précipitation

Une forme possible de la vitesse de réaction basée sur la théorie du complexe activé (Aagaard and Helgeson, 1982; Helgeson et al., 1984) s'écrit de façon suivante:

$$\frac{\partial \Phi_m(x, t)}{\partial t} = k_m S_m(x, t) \tilde{V}_m \left( \frac{Q_m(x, t)}{K_m} - 1 \right) \quad (\text{B.6})$$

où  $k_m$ ,  $K_m$  sont la constante cinétique ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) et la constante d'équilibre de la réaction (1.1);  $\tilde{V}_m$  est le volume molaire du minéral  $m$  ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ );  $S_m$  est la surface réactionnelle du minéral  $m$  par unité de volume de roche ( $\text{cm}^2 / \text{dm}^3$ ) et peut être calculée par la relation suivante (Lichtner, 1988):

$$S_m(x, t) = S_m^0 \Phi_m^{\circ -2/3} \Phi_m(x, t)^{2/3} \quad (\text{B.7})$$

où  $S_m^0$  et  $\Phi_m^0$  sont la surface réactionnelle et la fraction molaire initiales à  $t = 0$ . D'après (B.6), la vitesse de réaction est négative pour les dissolutions quand  $Q_m(x, t) < K_m$ , et est positive pour les éventuelles réprécipitations quand  $Q_m(x, t) > K_m$ . Quand  $Q_m(x, t) = K_m$ , la vitesse est nulle et l'équilibre est atteint.

La relation (B.6) peut également être écrite

$$\frac{\partial \Phi_m(x, t)}{\partial t} = k'_m \Phi_m(x, t)^{2/3} \left( \frac{Q_m(x, t)}{K_m} - 1 \right) \quad (\text{B.8})$$

où  $Q_m$  est le produit de concentration des espèces aqueuses de la réaction  $m$  et s'écrit

$$Q_m(x, t) = \prod_{i=1}^N C_i(x, t)^{\nu_{mi}} \quad (\text{B.9})$$

et

$$k'_m = k_m S_m^0 \Phi_m^{\circ -2/3} \tilde{V}_m \quad (\text{B.10})$$

### Cinétique de germination-croissance

Si l'on suppose que les germes sont sphériques, et que  $I_m(x, t)$  et  $G_m(x, t)$  sont la vitesse de germination mesurée par nombre de grains formés par unité de volume et par unité de temps ( $\text{dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) et la vitesse de croissance mesurée par augmentation de rayon des grains par unité de temps ( $\text{dm s}^{-1}$ ), la fraction volumique de minéraux formés pendant l'intervalle de temps 0 à temps  $t$  (Kirkpatrick, 1981) est

$$\Phi_m(x, t) = \int_{t'=0}^{t'=t} \left\{ I_m(x, t') \phi(x, t') \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \int_{t''=t'}^{t''=t} G_m(x, t'') dt'' \right)^3 \right] \right\} dt' \quad (\text{B.11})$$

La vitesse de germination peut être exprimée de façon suivante (Steefel et al., 1990)

$$I_m(x, t) = I_m^o \exp\left(-b_m / \left\{ \ln\left[\left(Q_m(x, t) / K_m\right)^{1/v_m}\right]\right\}^2\right) H_m(Q_m(x, t) - K_m) \quad (\text{B.12})$$

où  $I_m^o$  est une constante dont la valeur est liée à la température, par exemple à 25°C,  $I_m^o$  varie de  $10^{17}$  à  $10^{34} \text{ dm}^{-3}\text{s}^{-1}$ ;  $b_m$  est une constante liée à la tension superficielle et à la température (Steefel et al., 1990);  $v_m = \sum_{i=1}^N v_{mi}$ ;  $H_m(Q_m(x, t) - K_m)$  est la fonction de Heavyside; quand la valeur des quantités dans la parenthèse est supérieure à zéro, c'est-à-dire que le système est sursaturé par rapport au minéral  $m$ , la fonction prend la valeur 1; dans les cas où le système est sous-saturé ou en équilibre, la fonction est nulle.

Le vitesse de croissance est

$$G_m(x, t) = g_m \left( \frac{Q_m(x, t)}{K_m} - 1 \right) \quad (\text{B.13})$$

où  $g_m$  est une constante et est définie par  $g_m = k_m \tilde{V}_m$ . Ici  $k_m$  et  $\tilde{V}_m$  sont la constante cinétique ( $\text{mol dm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) et le volume molaire ( $\text{dm}^3/\text{mol}$ ).

### B.1.3 Conditions initiales et conditions aux limites

Les conditions initiales sont:

$$\begin{cases} C_i(x, 0) = C_i^{eq} \\ \Phi_m(x, 0) = \Phi_m^o \end{cases} \quad (0 < x < L) \quad (\text{B.14})$$

où  $C_i^{eq}$  est la concentration d'équilibre. (B.14) signifie que le fluide est en équilibre avec la roche initiale.

Les conditions aux limites sont:

$$\begin{cases} C_i(0, t) = C_i^m \\ C_i(L, t) = C_i^L \end{cases} \quad (t > 0) \quad (\text{B.15})$$

où  $L$  est la longueur du système. Dans le cas du système semi-infini ( $x=[0, \infty]$ ), on

prend une longueur  $L$  suffisamment grande pour que au point  $x=L$  il n'y ait jamais d'effet de réaction-diffusion-convection, c'est-à-dire que le système reste en état d'équilibre pour l'échange entre les minéraux et les espèces aqueuses; la concentration à  $x=L$  est la concentration d'équilibre. Dans le cas où le système est limité dans l'espace,  $L$  est la dimension réelle du système considéré, par exemple, la largeur d'une fracture, l'épaisseur d'une zone réactionnelle, etc., on peut aussi imposer des concentrations aux limites  $x=0$  et  $x=L$ .

### B.1.4 Adimensionnement des équations

On adimensionne le système en utilisant le changement de variables suivant:

$$c_i = C_i / C_i^{\text{eq}}, \tau = Dt / L^2, r = x / L \quad (\text{B.16})$$

(B.2) prend la forme suivante

$$\frac{\partial[\phi(r, \tau)c_i(r, \tau)]}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} \left[ \phi(r, \tau) \frac{\partial c_i(r, \tau)}{\partial r} \right] - v' \frac{\partial[\phi(r, \tau)c_i(r, \tau)]}{\partial r} - R_i(r, \tau)$$

soit

$$\begin{aligned} \phi(r, \tau) \frac{\partial c_i(r, \tau)}{\partial \tau} + c_i(r, \tau) \frac{\partial \phi(r, \tau)}{\partial \tau} = \\ \frac{\partial \phi(r, \tau)}{\partial r} \frac{\partial c_i(r, \tau)}{\partial r} + \phi(r, \tau) \frac{\partial^2 c_i(r, \tau)}{\partial r^2} - v' \phi(r, \tau) \frac{\partial c_i(r, \tau)}{\partial r} - v' c_i(r, \tau) \frac{\partial \phi(r, \tau)}{\partial r} - R_i(r, \tau) \end{aligned} \quad (\text{B.17})$$

(B.8) devient

$$\frac{\partial \Phi_m(r, \tau)}{\partial \tau} = k_m^* \Phi_m(r, \tau)^{2/3} (q_m(r, \tau) - 1) \quad (\text{B.18})$$

(B.11) devient

$$\begin{aligned} \Phi_m(r, \tau) = \\ \int_{\tau'=0}^{\tau=\tau} \left\{ I_m^* \phi(r, \tau') \exp \left( -b_m / \left( \ln(q_m(r, \tau')^{1/v_{m1}}) \right)^2 \right) H_m(q_m(r, \tau') - 1) \left[ \frac{4}{3} \pi \left( \int_{\tau''=\tau'}^{\tau''=\tau} g_m^*(q_m(r, \tau'')) - 1 \right) dt'' \right]^3 \right\} d\tau' \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

où



$$v' = vL/D, k_m^* = k_m L^2/D, g_m^* = g_m L^2/D, I_m^* = I_m^0 L^2/D \text{ et } q_m(r, \tau) = \prod_{i=1}^N c_i(r, \tau)^{v_{mi}} \quad (\text{B.20})$$

$$R_i(r, \tau) = \sum_{m=1}^M v_{mi} \frac{\rho_m}{C_i^{\text{eq}}} \frac{\partial \Phi_m(r, \tau)}{\partial \tau} \quad (\text{B.21})$$

Les conditions initiales et les conditions aux limites deviennent

$$\begin{cases} c_i(r, 0) = 1 \\ \Phi_m(r, 0) = \Phi_m^0 \end{cases} \quad (\text{B.22})$$

$$\begin{cases} c_i(0, \tau) = C_i^{\text{in}} / C_i^{\text{eq}} = c_i^{\text{in}} \\ c_i(1, \tau) = C_i^{\text{L}} / C_i^{\text{eq}} = c_i^{\text{L}} \end{cases} \quad (\text{B.23})$$

(B.17-19), (B.21-23) et (B.3) constituent une description complète de la dynamique du système de réaction-diffusion-convection. Les paramètres  $v'$ ,  $k_m^*$ ,  $g_m^*$  et  $I_m^*$  représentent les importances de la convection et des cinétiques par rapport à la diffusion.

## B.2 Méthode numérique

L'espace est discrétisé en  $K+1$  points ( $k=0, 1, \dots, K$ ) par l'intervalle  $\Delta r=1/K$ , le temps en  $P$  pas ( $p=0, 1, \dots, P$ ) par l'intervalle  $\Delta \tau$ .

En utilisant le schéma d'Euler explicite on peut évaluer la fraction volumique des minéraux initialement présents à  $r = r_k$  et à  $\tau = \tau_p$  de la façon suivante:

$$\Phi_m(r_k, \tau_p) = \Phi_m(r_k, \tau_{p-1}) + \Delta \tau k_m^* \Phi_m(r_k, \tau_{p-1})^{2/3} (q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1) \quad (m=1, \dots, M') \quad (\text{B.24})$$

$$\Phi_m(r_k, \tau_p) = \Phi_m(r_k, \tau_{p-1}) +$$

$$\frac{4}{3} \pi (g_m^* (q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1))^3 \Delta \tau^3 \sum_{p=1}^p I_m^* \phi(r_k, \tau_{p-1}) \exp\left(-b_m / (\ln(q_m(r_k, \tau_{p-1}))^{1/v_{mi}})\right)^2 H_m(q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1) \Delta \tau \quad (m=M'+1, \dots, M) \quad (\text{B.25})$$

où  $p$  est le pas de temps ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ),  $\Delta \tau$  est la longueur du pas. Le nombre

de minéraux présents initialement est  $M'$  et le nombre de minéraux néoformés par la sur saturation est donc  $(M-M')$ . Le terme de source de l'espèce  $i$  ( $R_i(r, \tau)$ ) est

$$R_i(r_k, \tau_p) = \sum_{m=1}^{M'} v_{mi} \frac{\rho_m}{C_i^{eq}} k_m^* \Phi_m(r_k, \tau_{p-1})^{2/3} (q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1) + \sum_{m=M'+1}^M \frac{\rho_m}{C_i^{eq}} \frac{4}{3} \pi (g_m^* (q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1))^3 \Delta \tau^3 \sum_{p=1}^p I_m^* \phi(r_k, \tau_{p-1}) \exp\left(-b_m / (\ln(q_m(r_k, \tau_{p-1}))^{1/v_{mi}})\right)^2 H_m(q_m(r_k, \tau_{p-1}) - 1) \quad (B.26)$$

La porosité est obtenue par

$$\phi(r_k, \tau_p) = \phi_R - \sum_{m=1}^M \Phi_m(r_k, \tau_p) \quad (k=0, 1, \dots, K-1) \quad (B.27)$$

En vue d'éviter les problèmes d'instabilité numérique (Lichtner, 1985), on va utiliser le schéma d'Euler implicite pour approcher les dérivées sur le temps, c'est-à-dire que si l'on a une équation différentielle:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(t, u(t)) \quad (B.28)$$

on a:

$$\frac{u(\tau) - u(\tau - \Delta\tau)}{\Delta\tau} = \lambda \Delta\tau f(\tau, u(\tau)) \quad (B.29)$$

Les dérivées sur l'espace sont évaluées par un schéma de différences finies décentré en espace. La discrétisation de l'équation de la conservation de masse (B.17) donne

$$\begin{aligned} \phi(r_k, \tau_p) \frac{c_i(r_k, \tau_p) - c_i(r_k, \tau_{p-1})}{\Delta\tau} + c_i(r_k, \tau_p) \frac{\phi(r_k, \tau_p) - \phi(r_k, \tau_{p-1})}{\Delta\tau} = \\ \frac{\phi(r_k, \tau_p) - \phi(r_{k-1}, \tau_p)}{\Delta r} \frac{c_i(r_k, \tau_p) - c_i(r_{k-1}, \tau_p)}{\Delta r} + \phi(r_k, \tau_p) \frac{c_i(r_{k+1}, \tau_p) - 2c_i(r_k, \tau_p) + c_i(r_{k-1}, \tau_p)}{\Delta r^2} \\ - v' \phi(r_k, \tau_p) \frac{c_i(r_k, \tau_p) - c_i(r_{k-1}, \tau_p)}{\Delta r} - v' c_i(r_k, \tau_p) \frac{\phi(r_k, \tau_p) - \phi(r_{k-1}, \tau_p)}{\Delta r} - R_i(r_k, \tau_p) \end{aligned}$$

Soit



$$b_{K-1} = \phi(r_{K-1}, \tau_p) c_i(r_{K-1}, \tau_{p-1}) - \Delta\tau R_i(r_{K-1}, \tau_p) + \frac{\Delta\tau}{\Delta r^2} \phi(r_{K-1}, \tau_p) c_i(r_K, \tau_p)$$

Le système d'équations (B.27) est un système d'équations linéaires tri-diagonale, La méthode de Gauss-Seidel permet de le résoudre.

En posant  $p_1 = 0$  et  $s_{K-1} = 0$ , la solution du système (B.27) est:

$$c_i^{(q)}(r_k, \tau_p) = \frac{b_k - p_k c_i^{(q-1)}(r_{k-1}, \tau_p) - s_k c_i^{(q-1)}(r_{k+1}, \tau_p)}{a_k} \quad (k=1, 2, \dots, K-1) \quad (B.32)$$

Cette itération continue jusqu'au l'inégalité suivante soit satisfaite pour  $k=1, 2, \dots, K-1$

$$|c_i^{(q+1)}(r_k, \tau_p) - c_i^{(q)}(r_k, \tau_p)| \leq \text{Tolérance}$$

où  $q$  représente  $q^{\text{ième}}$  itération, le paramètre "Tolérance" est l'erreur maximale que l'on accepte pour la résolution du système (B.32).

### B.3 Programmation en langage C pour la simulation numérique

Le programme est écrit en ("ANSI Standard C") pour raison de portabilité, il peut tourner sur d'autres machines que IBM PC. L'organisation d'ensemble du programme est présenté dans la figure B.1.

Le programme comprend deux blocs, le premier est le bloc "Acquisition des données", il sert à entrer des paramètres du système, le nombre de points de la discrétisation en espace, la longueur du pas de temps, les conditions initiales et les conditions aux limites; toutes les données seront écrites sur un fichier nommé RDC.INP. Le deuxième bloc est la résolution numérique du système proprement dite, le déroulement de la simulation est détaillé dans la figure B.1.

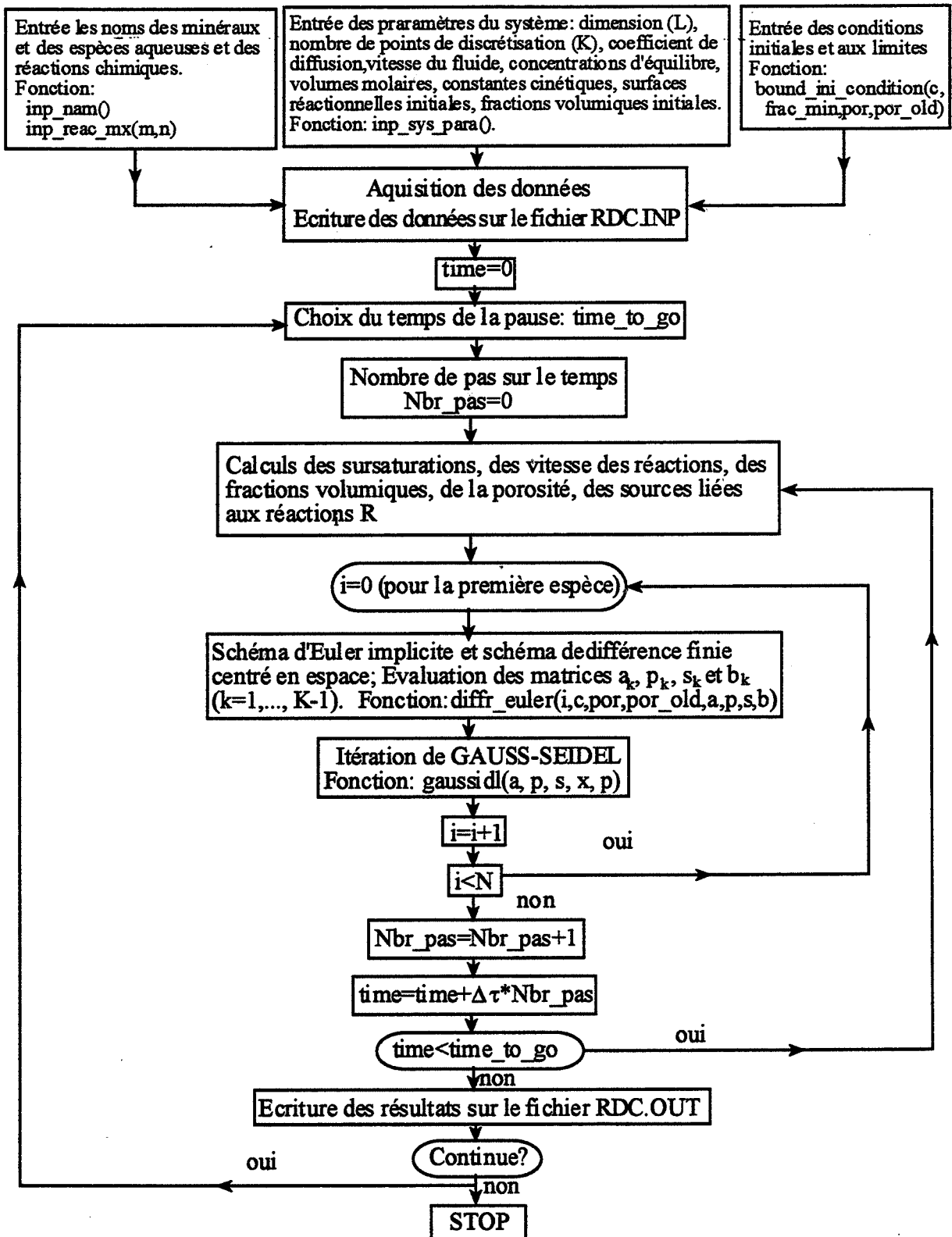
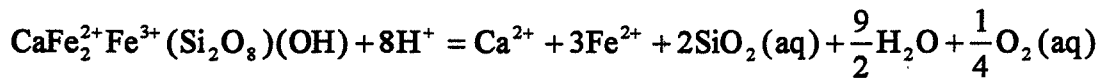
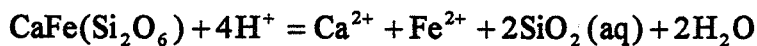


Figure B.1 Organigramme

## B.4 Application à la formation de la zonation

Nous allons tester le programme par une application concrète, celle de la formation de la zonation ilvaïte | hédénbergite | calcaire que nous avons décrite dans le chapitre 1. On a déjà évoqué que la diffusion réciproque du fer et du calcium est responsable de la formation de cette zonation centimétrique. Si l'on suppose que la silice est très abondante et que les concentrations de l'oxygène et de  $H^+$  sont tamponnées par la solution, on peut considérer que les concentrations de la silice, de l'oxygène et de  $H^+$  sont constantes. Les réactions chimiques sont



Compte tenu de l'hypothèse faite ci-dessus, on peut calculer les concentrations d'équilibre de  $Ca^{2+}$  et de  $Fe^{2+}$  à partir de deux constantes d'équilibre. Evidemment, les concentrations d'équilibre dépendent des concentrations des espèces tamponnées, en choisissant bien ces dernières on peut obtenir que les concentrations d'équilibre de  $Ca^{2+}$  et de  $Fe^{2+}$  sont  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . Les autres paramètres choisis pour la simulation sont:

$$L = 10\text{cm}, D = 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, v' = 0, g_{hd}^* = g_{iv}^* = \frac{10^{-11}10^2}{10^{-4}} 0.1 = 10^{-6}.$$

On considère que le fer est issu du fluide et que le calcium provient de la dissolution de la calcite, on peut donc prendre les conditions initiales et aux limites suivantes:

$$c_{Ca^{2+}}(r, 0) = c_{Fe^{2+}}(r, 0) = 1, c_{Ca^{2+}}(0, \tau) = 1, c_{Ca^{2+}}(1, \tau) = 100, c_{Fe^{2+}}(0, \tau) = 100 \text{ et } c_{Ca^{2+}}(1, \tau) = 1$$

Les conditions aux limites choisies impliquent deux gradients de concentration opposés. La simulation numérique montre que dans ces conditions la formation de la zonation est bien possible. On constate sur la figure B.2 que la germination de l'hédénbergite commence à la proximité du front de dissolution de la calcite et au milieu du système, et que la germination de l'ilvaïte se fait à l'amont du fluide entrant et au milieu du système. Les deux gradients de concentration opposés suggèrent

qu'à l'amont du fluide l'ilvaïte est saturé et à coté du calcaire l'hédenbergite est saturé, et qu'au milieu du système les deux minéraux sont saturés. Les processus de germination-croissances commencent dans des régions relativement restreintes et puis se propagent vers le reste de l'espace. Les deux minéraux se séparent bien dans l'espace.

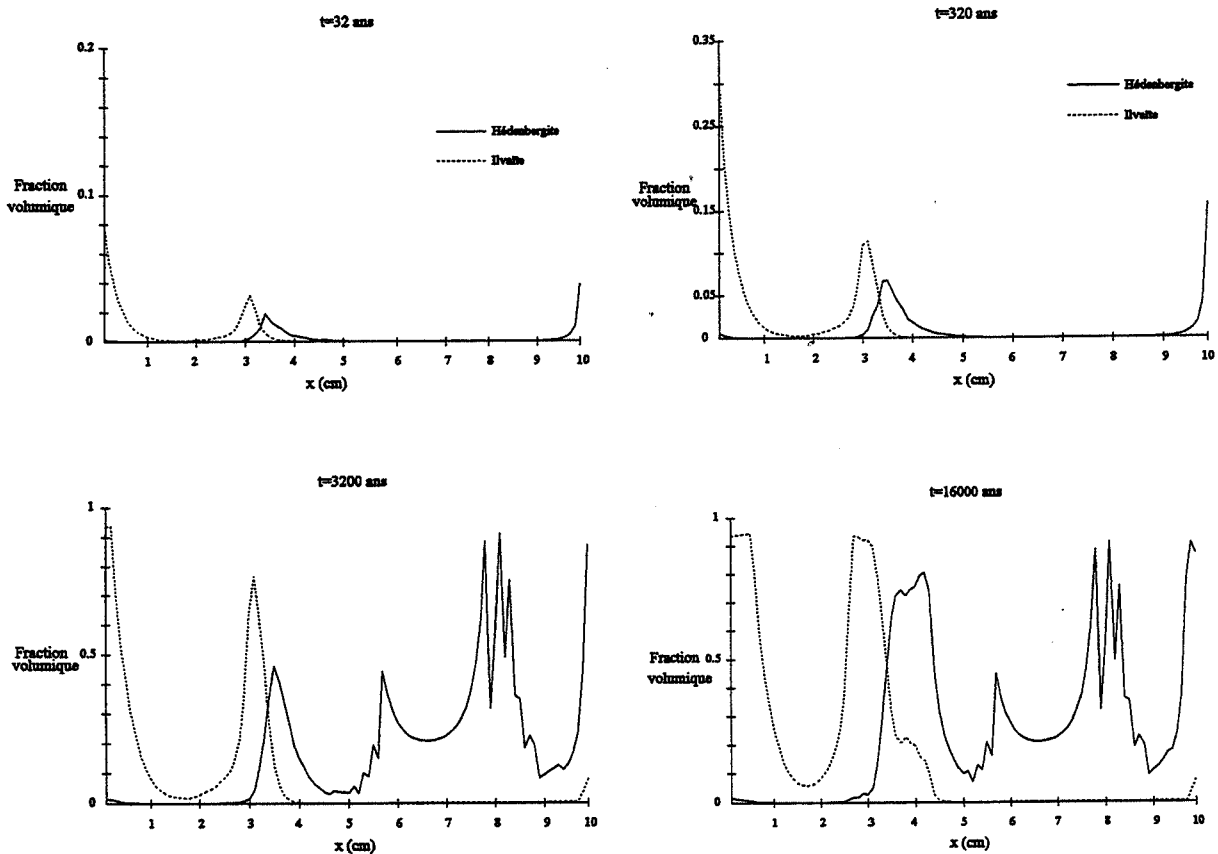


Figure B.2 Simulation numérique de la formation de la zonation ilvaïte | hédenbergite | calcite.

## ANNEXE C

### RESULTATS DES ANALYSES A LA MICROSONDES DES MINERAUX

Tous les minéraux sont analysés à l'Ecole des Mines de Paris à Fontainebleau (Microsonde Camebax) de et à l'Université Paris VI (Microsonde Cammebax).

#### **Type:**

Px = skarn à pyroxène;

Px+Ep = skarn à pyroxène et épidote;

Ep+Px = skarn à épidote et pyroxène;

Px/Ilv = skarn à alternances pyroxène/ilvaïte;

Ilv = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires;

Ilv' = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires marneux;

Ilv+Ep = skarn à ilvaïte et épidote;

Qz/Ilv = skarn à alternances quartz/ilvaïte;

Schi = calcschiste ou schiste;

Calcschi = calcschiste;

Schi\_Bi = schiste à biotite.



## C.1 Composition des pyroxènes dans les skarns de Rio Marina (île d'Elbe, Italie)

Echan.	RM-23	RM-23	RM-23	RM-26	RM-26	RM-26	RM-26	RM-26	RM-26	RM-26
Type	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px
Point	120	121	122	140	141	142	143	144	145	146
SiO <sub>2</sub>	49.50	49.70	49.50	49.40	49.90	49.50	49.20	49.00	49.30	48.80
TiO <sub>2</sub>	0.02	0.00	0.08	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.22	1.27	1.02	1.05	0.47	1.41	1.69	0.98	0.21	0.26
FeO	19.20	18.60	19.30	19.10	20.60	18.50	17.70	20.40	22.10	21.00
MnO	5.12	5.65	5.05	5.15	3.85	5.39	6.15	4.77	2.99	4.41
MgO	22.40	22.20	22.80	22.10	22.50	22.40	22.50	22.50	22.70	22.70
CaO	0.66	0.54	0.72	0.62	1.34	0.46	0.52	0.49	1.77	0.49
Na <sub>2</sub> O	0.33	0.36	0.18	0.32	0.19	0.51	0.42	0.31	0.07	0.13
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.45	98.32	98.65	97.76	98.88	98.18	98.18	98.45	99.14	97.80
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.980	1.980	1.980	1.990	2.010	1.980	1.960	1.980	2.000	1.990
Ti	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.058	0.060	0.048	0.050	0.022	0.066	0.080	0.047	0.010	0.012
Fe <sup>2+</sup>	0.645	0.621	0.648	0.643	0.695	0.620	0.591	0.688	0.751	0.717
Mn	0.022	0.018	0.024	0.021	0.046	0.016	0.018	0.017	0.061	0.017
Mg	0.306	0.336	0.302	0.310	0.231	0.321	0.366	0.287	0.181	0.268
Ca	0.961	0.952	0.979	0.956	0.969	0.960	0.962	0.973	0.987	0.994
Na	0.026	0.028	0.014	0.025	0.015	0.040	0.033	0.024	0.006	0.010
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Echan.	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-25	RMC-22a
Type	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px	Px/Ilv
Point	III-96	III-97	III-98	III-99	III-100	III-103	III-104	III-105	III-106	III-108
SiO <sub>2</sub>	47.11	48.49	47.77	47.22	48.89	47.72	47.65	48.10	48.48	48.37
TiO <sub>2</sub>	0.12	0.07	0.16	0.08	0.02	0.21	0.02	0.06	0.03	0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.13	1.10	1.13	1.18	1.32	1.15	1.43	0.79	0.85	0.71
FeO	23.44	24.18	23.92	24.08	24.40	24.25	23.78	25.26	24.83	23.20
MnO	0.78	0.89	0.73	0.76	0.75	0.88	0.75	0.82	0.74	0.81
MgO	2.19	1.99	2.23	2.24	1.52	2.00	1.60	1.62	1.79	3.21
CaO	21.62	21.95	21.95	21.22	21.83	21.85	21.25	22.01	21.69	21.81
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.43	0.31	0.40	0.66	0.31	0.69	0.27	0.31	0.24
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05
Total	96.65	99.10	98.19	97.18	99.38	98.38	97.16	98.93	98.70	98.42
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.974	1.983	1.971	1.972	1.994	1.970	1.987	1.982	1.993	1.982
Ti	0.004	0.002	0.005	0.002	0.001	0.006	0.001	0.002	0.001	0.001
Al	0.056	0.053	0.055	0.058	0.063	0.056	0.070	0.038	0.041	0.034
Fe <sup>2+</sup>	0.821	0.827	0.825	0.841	0.832	0.837	0.829	0.870	0.853	0.795
Mn	0.028	0.031	0.026	0.027	0.026	0.031	0.027	0.029	0.026	0.028
Mg	0.137	0.121	0.137	0.140	0.092	0.123	0.099	0.100	0.110	0.196
Ca	0.970	0.962	0.970	0.949	0.954	0.966	0.949	0.971	0.955	0.958
Na	0.011	0.017	0.012	0.016	0.026	0.012	0.028	0.011	0.012	0.010
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002

Echan.	RMC-22a	RMC-22a	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv
Point	III-109	III-110	III-121	III-122	III-123	III-126	III-127	5	7	9
SiO2	49.08	48.32	48.16	47.97	48.82	48.80	48.04	49.20	49.20	49.00
TiO2	0.01	0.04	0.02	0.00	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.40	0.26	0.00	0.78	0.54	0.09	0.14	0.17	0.18	0.22
FeO	24.83	22.30	24.56	24.84	24.19	23.99	23.30	23.00	23.70	23.60
MnO	0.94	0.83	2.23	0.78	0.75	1.13	1.17	3.23	3.03	3.17
MgO	2.01	3.46	1.13	1.72	2.19	2.22	2.17	22.80	22.60	22.80
CaO	22.61	22.27	22.32	21.85	22.35	22.50	21.72	1.56	1.21	1.26
Na2O	0.13	0.12	0.05	0.36	0.23	0.14	0.17	0.12	0.14	0.18
K2O	0.00	0.00	0.03	0.05	0.02	0.03	0.04	0.00	0.01	0.01
Total	100.00	97.59	98.49	98.34	99.12	98.90	96.79	100.08	100.07	100.24
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.994	1.991	2.001	1.986	1.995	2.001	2.009	1.990	1.990	1.980
Ti	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Al	0.019	0.013	0.000	0.038	0.026	0.004	0.007	0.008	0.009	0.010
Fe2+	0.843	0.768	0.853	0.860	0.827	0.823	0.815	0.775	0.801	0.797
Mn	0.032	0.029	0.079	0.028	0.026	0.039	0.042	0.053	0.041	0.043
Mg	0.122	0.213	0.070	0.106	0.134	0.136	0.135	0.194	0.182	0.191
Ca	0.984	0.983	0.993	0.969	0.978	0.989	0.973	0.986	0.980	0.987
Na	0.005	0.005	0.002	0.014	0.009	0.005	0.007	0.009	0.011	0.014
K	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.000	0.001	0.001
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Echan.	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv
Point	15	18	19	20	21	22	23	25	26	27
SiO2	47.80	48.90	47.90	48.10	49.00	48.20	47.70	48.00	48.30	48.80
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.62	0.16	0.59	0.20	0.20	0.12	0.28	0.08	0.08	0.08
FeO	24.60	22.80	24.70	23.40	24.80	23.20	24.40	24.80	24.30	23.90
MnO	2.13	3.23	2.25	2.86	0.75	1.19	0.70	1.96	2.28	2.80
MgO	22.30	22.60	22.40	22.70	22.00	22.90	22.50	22.80	22.90	23.10
CaO	0.76	1.11	0.78	1.21	1.48	1.08	1.00	1.15	1.36	1.21
Na2O	0.41	0.23	0.33	0.20	0.05	0.04	0.03	0.05	0.09	0.06
K2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Total	98.62	99.04	98.95	98.67	98.28	96.73	96.62	98.84	99.31	99.95
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.970	1.990	1.970	1.980	2.030	2.020	2.010	1.980	1.980	1.980
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.030	0.008	0.029	0.010	0.010	0.006	0.014	0.004	0.004	0.004
Fe2+	0.850	0.776	0.849	0.806	0.856	0.813	0.861	0.856	0.834	0.813
Mn	0.027	0.038	0.027	0.042	0.052	0.038	0.036	0.040	0.047	0.042
Mg	0.131	0.196	0.138	0.175	0.046	0.074	0.044	0.121	0.139	0.169
Ca	0.985	0.987	0.988	1.000	0.976	1.030	1.020	1.010	1.010	1.000
Na	0.033	0.018	0.026	0.016	0.004	0.003	0.002	0.004	0.007	0.005
K	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000

Echan.	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	33	34	35	36	37	38	51	52	53	54
SiO2	47.90	48.70	48.50	48.20	47.80	48.00	50.20	50.20	51.40	51.70
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.11	0.08
Al2O3	0.10	0.10	0.95	0.87	0.18	0.94	0.13	0.14	0.86	0.86
FeO	26.00	24.20	24.60	24.80	26.00	25.00	21.00	21.50	14.80	14.10
MnO	0.91	2.55	1.74	2.30	1.04	2.15	4.76	4.16	8.13	8.81
MgO	22.50	22.80	22.00	22.00	22.60	22.40	23.20	23.00	23.50	23.60
CaO	1.87	1.34	0.85	0.76	1.72	0.81	0.49	0.52	0.45	0.44
Na2O	0.11	0.09	0.69	0.46	0.15	0.48	0.00	0.10	0.25	0.27
K2O	0.01	0.01	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
Total	99.40	99.79	99.33	99.43	99.49	99.79	99.79	99.65	99.50	99.87
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.980	1.980	1.980	1.970	1.980	1.960	2.000	2.010	1.990	1.990
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.003	0.002
Al	0.005	0.005	0.046	0.042	0.009	0.045	0.006	0.007	0.039	0.039
Fe2+	0.899	0.826	0.843	0.847	0.901	0.854	0.699	0.719	0.480	0.453
Mn	0.066	0.046	0.029	0.026	0.060	0.028	0.017	0.018	0.015	0.014
Mg	0.056	0.155	0.106	0.140	0.064	0.131	0.283	0.248	0.470	0.506
Ca	1.000	0.995	0.965	0.964	1.000	0.980	0.990	0.986	0.977	0.974
Na	0.009	0.007	0.055	0.036	0.012	0.038	0.000	0.008	0.019	0.020
K	0.001	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Echan.	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	55	56	57	58	59	60	61	62	64	66
SiO2	50.10	50.00	50.80	51.80	50.00	50.30	49.90	50.60	50.10	50.20
TiO2	0.00	0.00	0.05	0.07	0.08	0.06	0.02	0.02	0.09	0.05
Al2O3	0.02	0.02	0.47	0.90	0.34	0.28	0.43	0.08	0.37	0.13
FeO	20.00	20.50	18.70	14.70	21.00	20.50	21.50	19.70	20.90	19.00
MnO	4.07	4.05	6.24	8.42	4.31	4.97	4.22	5.21	4.25	5.40
MgO	23.40	23.20	23.30	23.60	23.10	23.20	22.60	23.40	23.40	22.90
CaO	2.03	2.04	0.47	0.44	0.69	0.56	0.75	1.14	0.68	1.11
Na2O	0.01	0.03	0.20	0.23	0.13	0.12	0.19	0.11	0.17	0.13
K2O	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.03	0.00
Total	99.63	99.84	100.24	100.17	99.65	99.99	99.63	100.26	99.99	98.92
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	2.010	2.000	1.990	1.990	2.000	1.990	2.000	2.000	2.000	2.010
Ti	0.000	0.000	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002
Al	0.001	0.001	0.022	0.041	0.016	0.013	0.020	0.004	0.017	0.006
Fe2+	0.669	0.686	0.613	0.472	0.700	0.682	0.720	0.650	0.696	0.633
Mn	0.069	0.069	0.016	0.014	0.023	0.019	0.025	0.038	0.023	0.038
Mg	0.243	0.242	0.365	0.483	0.257	0.294	0.252	0.307	0.253	0.321
Ca	1.000	0.995	0.979	0.972	0.988	0.988	0.969	0.990	0.998	0.978
Na	0.001	0.002	0.015	0.017	0.010	0.009	0.015	0.008	0.013	0.010
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000

Echan.	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22	RM-22
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	71	72	74	76	78	79	80	81	82	83	
SiO2	49.30	49.80	49.40	49.40	49.60	49.70	49.30	49.50	49.50	49.60	
TiO2	0.03	0.06	0.01	0.06	0.02	0.03	0.04	0.00	0.00	0.06	
Al2O3	0.50	0.70	0.09	0.37	0.27	0.12	0.31	0.10	0.20	0.16	
FeO	22.60	22.10	21.50	21.00	23.00	22.10	21.90	21.90	21.90	21.40	
MnO	3.19	3.36	3.94	4.10	2.94	3.43	3.66	3.69	3.79	3.98	
MgO	22.30	22.60	22.90	22.60	23.00	22.80	22.50	23.10	22.50	22.70	
CaO	0.76	0.93	0.66	0.67	0.83	0.76	0.80	0.77	0.67	0.79	
Na2O	0.17	0.25	0.11	0.18	0.12	0.12	0.14	0.09	0.11	0.11	
K2O	0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	98.86	99.80	98.61	98.42	99.78	99.06	98.65	99.15	98.67	98.80	

Formules structurales basées sur 6 oxygènes

Si	2.000	2.000	2.000	2.000	2.000	2.010	2.000	2.000	2.000	2.000
Ti	0.001	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.002
Al	0.024	0.033	0.004	0.018	0.013	0.006	0.015	0.005	0.010	0.008
Fe2+	0.767	0.741	0.728	0.712	0.775	0.747	0.743	0.739	0.741	0.724
Mn	0.026	0.032	0.023	0.023	0.028	0.026	0.027	0.026	0.023	0.027
Mg	0.193	0.201	0.238	0.247	0.177	0.206	0.221	0.222	0.229	0.240
Ca	0.970	0.971	0.992	0.979	0.993	0.987	0.977	1.000	0.976	0.982
Na	0.013	0.019	0.009	0.014	0.009	0.009	0.011	0.007	0.009	0.009
K	0.001	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Echan.	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31	RM-31
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	88	89	91	93	94	95	96	97	98	99
SiO2	48.20	49.40	48.80	49.00	49.20	48.60	49.80	49.20	48.80	49.30
TiO2	0.00	0.06	0.06	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05	0.00
Al2O3	0.09	0.34	0.41	0.37	0.18	0.44	0.07	0.15	0.05	0.17
FeO	22.70	22.00	23.60	22.40	24.00	22.20	22.80	24.20	22.80	23.70
MnO	3.64	3.67	2.89	3.45	2.47	4.14	3.52	2.33	2.99	2.70
MgO	22.60	22.70	22.50	22.40	22.70	21.50	23.00	23.00	22.60	22.70
CaO	0.58	0.88	0.84	0.78	0.74	0.64	0.77	0.86	0.71	0.73
Na2O	0.09	0.11	0.22	0.12	0.13	0.17	0.06	0.12	0.16	0.12
K2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	97.90	99.16	99.32	98.56	99.42	97.69	100.02	99.89	98.16	99.42

Formules structurales basées sur 6 oxygènes

Si	1.980	2.000	1.980	2.000	2.000	1.990	2.000	1.990	2.000	2.000
Ti	0.000	0.002	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000
Al	0.004	0.016	0.020	0.018	0.009	0.021	0.003	0.007	0.002	0.008
Fe2+	0.781	0.742	0.803	0.763	0.816	0.759	0.766	0.822	0.782	0.805
Mn	0.020	0.030	0.029	0.027	0.026	0.022	0.026	0.030	0.025	0.025
Mg	0.223	0.221	0.175	0.209	0.150	0.253	0.211	0.141	0.183	0.163
Ca	0.997	0.982	0.981	0.976	0.990	0.942	0.991	0.998	0.992	0.988
Na	0.007	0.009	0.017	0.009	0.010	0.013	0.005	0.009	0.013	0.009
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Echan.	RM-31	RM-31	RM-31	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-9
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	100	101	102	II-2	II-3	II-4	II-8	II-9	II-11	II-51
SiO2	49.60	49.50	49.90	50.28	50.00	49.65	45.81	50.59	49.20	47.68
TiO2	0.01	0.03	0.00	0.10	0.05	0.05	0.04	0.12	0.10	0.02
Al2O3	0.23	0.09	0.05	0.85	0.98	1.06	0.33	1.25	0.54	0.14
FeO	23.00	22.10	22.90	19.85	19.30	20.46	21.86	18.79	21.87	22.24
MnO	3.46	3.99	3.46	0.83	0.73	0.86	0.96	0.56	0.64	0.79
MgO	22.70	23.10	22.90	5.04	4.98	4.62	2.83	5.37	4.09	3.83
CaO	0.69	0.50	0.69	22.64	21.13	22.77	24.24	22.64	21.48	21.47
Na2O	0.19	0.10	0.10	0.24	0.29	0.25	0.19	0.40	0.15	0.12
K2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.00	0.02	0.02	0.04	0.00
Total	99.88	99.41	100.00	99.83	97.51	99.73	96.26	99.73	98.12	96.29
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	2.000	2.000	2.000	1.991	2.014	1.978	1.938	1.992	1.999	1.990
Ti	0.000	0.001	0.000	0.003	0.001	0.002	0.001	0.003	0.003	0.001
Al	0.011	0.004	0.002	0.040	0.046	0.050	0.016	0.058	0.026	0.007
Fe2+	0.774	0.745	0.768	0.657	0.650	0.682	0.773	0.619	0.743	0.776
Mn	0.024	0.017	0.023	0.028	0.025	0.029	0.034	0.019	0.022	0.028
Mg	0.208	0.240	0.207	0.297	0.299	0.274	0.178	0.315	0.248	0.239
Ca	0.979	0.996	0.986	0.961	0.912	0.972	1.099	0.955	0.935	0.960
Na	0.015	0.008	0.008	0.019	0.023	0.020	0.015	0.031	0.012	0.010
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001	0.002	0.000
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Echan.	RMC-9	RMC-9	RMC-9	RMC-9	RMC-9	RMC-9	RMC-9	RMC-12	RMC-12	RMC-12
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep
Point	II-52	II-53	II-54	II-55	II-56	II-57	II-59	II-60	II-61	II-62
SiO2	49.28	49.68	50.18	48.98	46.17	49.18	48.39	47.83	48.34	48.82
TiO2	0.00	0.05	0.03	0.00	0.04	0.08	0.00	0.00	0.01	0.00
Al2O3	0.51	0.37	0.06	0.08	5.71	0.22	0.23	0.77	0.90	1.09
FeO	22.10	23.89	22.57	21.52	20.38	23.36	23.38	23.46	25.07	24.54
MnO	0.97	0.78	0.66	0.84	0.64	0.86	1.04	1.74	1.70	1.39
MgO	3.61	3.03	3.30	3.84	2.59	3.16	2.71	2.15	1.63	1.88
CaO	21.85	21.25	22.31	21.94	20.76	21.70	21.33	19.91	21.08	21.37
Na2O	0.20	0.19	0.07	0.10	0.07	0.11	0.13	0.24	0.16	0.19
K2O	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.05	0.00	0.02
Total	98.51	99.24	99.19	97.31	96.36	98.69	97.21	96.15	98.88	99.31
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	2.001	2.011	2.023	2.011	1.894	2.005	2.007	2.008	1.989	1.990
Ti	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.024	0.018	0.003	0.004	0.276	0.011	0.011	0.038	0.043	0.052
Fe2+	0.750	0.809	0.761	0.739	0.699	0.796	0.811	0.823	0.863	0.837
Mn	0.033	0.027	0.023	0.029	0.022	0.030	0.037	0.062	0.059	0.048
Mg	0.218	0.183	0.198	0.235	0.158	0.192	0.168	0.135	0.100	0.114
Ca	0.951	0.921	0.964	0.965	0.912	0.948	0.948	0.895	0.929	0.934
Na	0.016	0.014	0.006	0.008	0.005	0.008	0.010	0.019	0.013	0.015
K	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.001

Echan.	RMC-28	RMC-28	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	II-63	II-64	II-65	II-68	II-70	III-18	III-19	III-20	III-26	III-27
SiO2	48.853	48.975	48.583	50.241	49.265	49.219	49.304	49.415	47.978	48.911
TiO2	0.00	0.04	0.04	0.02	0.00	0.01	0.07	0.00	0.02	0.03
Al2O3	0.87	0.47	0.13	0.58	1.06	0.12	0.24	0.17	0.00	0.10
FeO	23.33	24.93	25.06	22.44	22.16	22.34	22.65	22.80	25.01	23.17
MnO	1.62	1.77	1.35	1.24	1.12	0.97	0.68	0.59	1.60	0.77
MgO	2.02	1.31	2.03	3.07	3.57	3.47	3.48	3.60	1.11	3.22
CaO	21.61	21.86	21.74	21.74	21.29	22.91	22.73	22.90	22.60	22.67
Na2O	0.17	0.16	0.12	0.20	0.32	0.14	0.12	0.16	0.01	0.12
K2O	0.01	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Total	98.48	99.53	99.09	99.54	98.78	99.17	99.27	99.64	98.32	98.99

Formules structurales basées sur 6 oxygènes

Si	2.001	2.002	1.996	2.017	1.992	1.996	1.995	1.994	1.997	1.993
Ti	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.001	0.001
Al	0.042	0.023	0.006	0.028	0.050	0.006	0.011	0.008	0.000	0.005
Fe2+	0.799	0.852	0.861	0.754	0.750	0.758	0.767	0.769	0.871	0.790
Mn	0.056	0.061	0.047	0.042	0.038	0.034	0.023	0.020	0.057	0.027
Mg	0.123	0.080	0.125	0.183	0.215	0.210	0.210	0.217	0.069	0.195
Ca	0.948	0.958	0.957	0.935	0.923	0.995	0.985	0.990	1.008	0.990
Na	0.013	0.013	0.009	0.016	0.025	0.005	0.005	0.006	0.000	0.005
K	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000

Echan.	RMC-28	RMC-28	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	III-28	III-29	III-33	III-34	III-36	III-42	III-43	III-44	III-47	III-48
SiO2	48.652	48.14	48.399	49.608	48.549	48.11	48.857	48.763	48.786	48.611
TiO2	0.03	0.02	0.01	0.09	0.03	0.08	0.01	0.11	0.04	0.04
Al2O3	0.13	0.32	0.71	0.74	0.38	0.71	0.17	0.82	0.24	0.49
FeO	23.27	23.56	23.26	21.10	21.13	20.32	21.69	21.54	23.24	22.47
MnO	0.88	0.87	0.97	0.83	0.85	0.70	0.90	0.72	0.92	0.79
MgO	2.94	3.17	3.16	4.44	4.34	4.46	3.76	4.28	2.68	3.31
CaO	22.86	22.03	22.67	22.76	22.65	21.92	22.56	22.73	22.58	22.59
Na2O	0.11	0.14	0.23	0.17	0.17	0.26	0.14	0.26	0.14	0.19
K2O	0.00	0.19	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
Total	98.87	98.44	99.41	99.75	98.11	96.56	98.10	99.22	98.61	98.50

Formules structurales basées sur 6 oxygènes

Si	1.99	1.981	1.97	1.983	1.981	1.985	1.997	1.969	1.998	1.986
Ti	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.002	0.000	0.003	0.001	0.001
Al	0.006	0.016	0.034	0.035	0.018	0.035	0.008	0.039	0.012	0.024
Fe2+	0.796	0.810	0.791	0.705	0.721	0.701	0.741	0.727	0.796	0.768
Mn	0.031	0.030	0.034	0.028	0.030	0.025	0.031	0.025	0.032	0.028
Mg	0.179	0.195	0.192	0.265	0.264	0.274	0.229	0.258	0.164	0.202
Ca	1.001	0.971	0.988	0.974	0.990	0.969	0.988	0.983	0.990	0.989
Na	0.004	0.005	0.009	0.006	0.007	0.010	0.006	0.010	0.005	0.008
K	0.000	0.010	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000

Echan.	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-34
Type	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep
Point	III-57	III-58	III-59	III-61	III-62	III-63	III-64	III-65	III-66	III-67
SiO <sub>2</sub>	49.687	49.828	49.428	48.714	48.842	49.287	48.249	48.558	48.9	48.885
TiO <sub>2</sub>	0.043	0.012	0.003	0.033	0.015	0	0.012	0.022	0.025	0.027
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.13	0.88	0.22	0.14	0.23	0.60	0.11	0.42	0.39
FeO	21.78	22.28	21.58	23.75	22.84	23.67	23.12	22.72	21.80	22.25
MnO	0.47	0.59	0.74	0.76	0.76	0.69	1.06	1.85	0.84	0.62
MgO	4.21	3.61	3.63	2.74	3.37	2.79	2.59	2.76	3.96	3.55
CaO	22.83	22.95	22.43	22.53	22.69	22.37	22.51	22.41	22.40	22.55
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.12	0.39	0.14	0.11	0.13	0.18	0.04	0.25	0.22
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Total	99.33	99.51	99.09	98.87	98.76	99.16	98.32	98.48	98.62	98.48
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	1.998	2.006	1.994	1.993	1.993	2.004	1.985	1.995	1.988	1.993
Ti	0.001	0	0	0.001	0	0	0	0.001	0.001	0.001
Al	0.009	0.006	0.042	0.010	0.007	0.011	0.029	0.005	0.020	0.019
Fe <sup>2+</sup>	0.732	0.750	0.728	0.813	0.779	0.805	0.795	0.780	0.741	0.758
Mn	0.016	0.020	0.026	0.026	0.026	0.024	0.037	0.065	0.029	0.021
Mg	0.252	0.217	0.218	0.167	0.205	0.169	0.159	0.169	0.240	0.216
Ca	0.984	0.990	0.969	0.987	0.992	0.975	0.992	0.986	0.976	0.985
Na	0.005	0.005	0.015	0.005	0.004	0.005	0.007	0.002	0.010	0.009
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Echan.	RMC-34	RMC-34	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30
Type	Px+Ep	Px+Ep	Ep+px	Ep+px	Ep+px	Ep+px	Ep+px	Ep+px	Ep+px	Ep+px
Point	III-68	III-69	III-70	III-71	III-72	III-74	III-75	III-77	III-77	III-77
SiO <sub>2</sub>	48.784	48.609	47.929	49.263	49.931	48.872	48.228	48.943	48.943	48.943
TiO <sub>2</sub>	0.005	0.033	0.077	0	0.12	0.03	0.088	0.007	0.007	0.007
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.15	0.65	0.41	0.16	1.35	0.09	0.63	0.15	0.15	0.15
FeO	24.65	23.24	22.43	21.32	22.33	21.87	22.35	21.88	21.88	21.88
MnO	0.76	0.98	0.86	0.79	0.64	0.75	0.82	0.77	0.77	0.77
MgO	1.96	2.73	3.06	4.10	3.77	3.70	3.13	3.84	3.84	3.84
CaO	22.55	22.36	22.33	22.73	18.15	22.85	22.39	22.78	22.78	22.78
Na <sub>2</sub> O	0.11	0.29	0.15	0.12	0.37	0.10	0.19	0.11	0.11	0.11
K <sub>2</sub> O	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.97	98.88	97.24	98.48	96.72	98.27	97.82	98.47	98.47	98.47
Formules structurales basées sur 6 oxygènes										
Si	2.002	1.986	1.987	2	2.039	1.996	1.984	1.994	1.994	1.994
Ti	0	0.001	0.002	0	0.004	0.001	0.003	0	0	0
Al	0.007	0.031	0.020	0.008	0.065	0.005	0.030	0.007	0.007	0.007
Fe <sup>2+</sup>	0.846	0.794	0.778	0.724	0.762	0.747	0.769	0.745	0.745	0.745
Mn	0.027	0.034	0.030	0.027	0.022	0.026	0.029	0.027	0.027	0.027
Mg	0.120	0.166	0.189	0.248	0.230	0.225	0.192	0.233	0.233	0.233
Ca	0.991	0.979	0.992	0.988	0.794	1.000	0.987	0.994	0.994	0.994
Na	0.004	0.011	0.006	0.005	0.015	0.004	0.008	0.004	0.004	0.004
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

## C.2 Composition des ilvaïtes dans les skarns de Rio Marina (île d'Elbe, Italie)

Echan.	RMC-6	RMC-6	RMC-6	RMC-6	RMC-6	RMC-7	RMC-7	RMC-7	RMC-7
Type	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep
Point	II-16	II-17	II-18	II-23	II-29	II-36	II-37	II-38	II-39
SiO <sub>2</sub>	29.18	28.69	29.12	29.83	29.48	30.02	29.69	29.29	29.43
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.21	0.06	0.07	0.28	0.07	0.02	0.04	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.39	0.71	0.71	0.58	0.22	1.81	1.92	0.97	0.19
FeO	49.84	50.80	49.89	51.12	49.92	48.27	46.02	48.49	50.22
MnO	1.58	1.19	1.25	1.18	1.36	1.40	1.99	1.98	1.06
MgO	0.09	0.14	0.12	0.11	0.17	0.37	0.33	0.24	0.26
CaO	13.29	13.13	12.98	13.51	13.70	13.64	13.40	13.34	13.31
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.02	0.01	0.03
K <sub>2</sub> O	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00
<b>Total</b>	<b>94.40</b>	<b>94.87</b>	<b>94.16</b>	<b>96.43</b>	<b>95.12</b>	<b>95.59</b>	<b>93.40</b>	<b>94.35</b>	<b>94.65</b>
Formules structurales basées sur 17 valences									
Si	2.004	1.966	1.998	2.001	2.005	2	2.015	1.997	2.012
Ti	0.000	0.011	0.003	0.004	0.014	0.003	0.001	0.002	0.008
Al	0.031	0.057	0.058	0.046	0.017	0.142	0.153	0.078	0.015
Fe <sup>3+</sup>	0.954	0.971	0.954	0.956	0.947	0.897	0.871	0.922	0.957
Fe <sup>2+</sup>	1.909	1.941	1.908	1.912	1.893	1.793	1.741	1.843	1.914
Mn	0.092	0.069	0.072	0.067	0.078	0.079	0.114	0.114	0.061
Mg	0.009	0.014	0.012	0.011	0.017	0.036	0.033	0.024	0.026
Ca	0.978	0.964	0.954	0.971	0.999	0.974	0.975	0.975	0.975
Na	0.000	0.001	0.003	0.004	0.000	0.002	0.002	0.001	0.004
K	0.003	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000
Formules structurales basées sur 17 valences									
Formules structurales basées sur 17 valences									
Echan.	RMC-7	RMC-7	RMC-7	RMC-8	RMC-8	RMC-13	RMC-13	RMC-13	RMC-13
Type	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv'	Ilv'	Ilv'	Ilv'
Point	II-40	II-41	II-42	II-49	II-50	II-71	II-72	II-73	II-74
SiO <sub>2</sub>	29.21	29.03	28.93	29.25	29.85	28.83	28.72	29.54	29.29
TiO <sub>2</sub>	0.25	0.27	0.05	0.00	0.05	0.02	0.04	0.01	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.62	0.28	0.18	0.37	0.89	0.09	0.45	0.69	0.99
FeO	49.44	50.48	49.85	49.49	49.01	50.36	49.77	50.55	48.56
MnO	2.08	1.18	1.41	1.48	1.80	1.96	1.45	1.47	2.05
MgO	0.15	0.18	0.24	0.09	0.15	0.43	0.45	0.23	0.53
CaO	12.93	13.07	13.17	12.99	13.03	12.59	12.29	12.96	13.12
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.01	0.03	0.00	0.04	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
<b>Total</b>	<b>94.74</b>	<b>94.50</b>	<b>93.86</b>	<b>93.68</b>	<b>94.83</b>	<b>94.31</b>	<b>93.17</b>	<b>95.43</b>	<b>94.54</b>
Formules structurales basées sur 17 valences									
Si	1.994	1.994	2.000	2.020	2.022	1.992	1.998	2.001	1.993
Ti	0.013	0.014	0.002	0.000	0.003	0.001	0.002	0.000	0.000
Al	0.050	0.023	0.015	0.031	0.071	0.008	0.037	0.055	0.079
Fe <sup>3+</sup>	0.941	0.967	0.961	0.953	0.925	0.970	0.965	0.955	0.921
Fe <sup>2+</sup>	1.882	1.934	1.922	1.905	1.851	1.940	1.930	1.909	1.843
Mn	0.120	0.069	0.082	0.087	0.103	0.115	0.085	0.084	0.118
Mg	0.016	0.018	0.025	0.010	0.016	0.044	0.046	0.023	0.054
Ca	0.946	0.962	0.976	0.961	0.946	0.932	0.916	0.940	0.957
Na	0.009	0.001	0.004	0.000	0.006	0.003	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



Echan.	RMC-13	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-19	RMC-35	RMC-35
Type	Ilv'	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv'	Ilv'
Point	II-75	III-1	III-2	III-4	III-5	III-6	III-9	III-10	III-10	III-49	III-50
SiO2	29.41	29.15	28.73	24.23	28.63	28.22	28.59	28.78	28.30	28.30	28.30
TiO2	0.23	0.02	0.03	0.00	0.05	0.03	0.01	0.04	0.04	0.04	0.04
Al2O3	0.96	0.24	0.13	0.00	0.58	1.91	0.15	1.28	1.34	1.34	0.76
FeO	49.17	50.27	50.18	37.53	47.93	48.11	50.41	49.48	44.36	44.36	48.14
MnO	1.54	1.32	1.47	1.08	2.16	1.38	1.36	1.45	3.33	3.33	2.51
MgO	0.47	0.19	0.39	0.24	0.16	0.37	0.26	0.24	0.17	0.17	0.18
CaO	12.71	13.82	13.63	11.08	14.18	13.62	13.67	13.69	13.41	13.41	13.62
Na2O	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	94.49	95.02	94.58	74.18	93.68	93.64	94.43	94.97	90.95	90.95	93.56
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>											
Si	1.999	1.993	1.979	2.084	1.98	1.939	1.975	1.959	1.993	1.964	1.964
Ti	0.012	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.000	0.002	0.002	0.002	0.002
Al	0.077	0.019	0.011	0.000	0.047	0.155	0.012	0.103	0.111	0.062	0.062
Fe3+	0.932	0.958	0.963	0.900	0.924	0.921	0.971	0.939	0.871	0.931	0.931
Fe2+	1.863	1.916	1.927	1.800	1.847	1.843	1.942	1.878	1.742	1.862	1.862
Mn	0.088	0.077	0.086	0.079	0.127	0.081	0.080	0.084	0.200	0.149	0.149
Mg	0.047	0.019	0.040	0.031	0.016	0.038	0.027	0.025	0.017	0.019	0.019
Ca	0.926	1.012	1.006	1.021	1.050	1.003	1.012	0.999	1.012	1.013	1.013
Na	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>											
Echan.	RMC-35	RMC-35	RMC-35	RMC-35	RMC-37a	RMC-22a	RMC-22a	RMC-22a	RMC-22a	RMC-22a	RMC-22a
Type	Ilv'	Ilv'	Ilv'	Ilv'	Ilv'	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv
Point	III-51	III-52	III-53	III-54	III-95	III-112	III-113	III-114	III-115	III-115	III-116
SiO2	28.30	28.52	28.31	29.29	28.38	28.00	28.40	29.37	28.75	28.75	29.01
TiO2	0.12	0.04	0.03	0.07	0.24	0.00	0.03	0.03	0.02	0.02	0.00
Al2O3	0.86	1.08	0.76	1.60	0.53	0.24	0.73	0.24	1.31	1.31	1.00
FeO	47.75	46.71	48.05	46.69	48.60	50.42	49.10	50.56	48.90	48.90	49.41
MnO	2.64	2.49	2.55	2.72	1.83	0.91	0.86	1.18	0.98	0.98	1.06
MgO	0.18	0.18	0.17	0.21	0.16	0.07	0.07	0.19	0.16	0.16	0.13
CaO	13.44	13.35	13.61	13.61	13.28	13.65	13.56	13.68	13.56	13.56	13.46
Na2O	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
K2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
Total	93.28	92.38	93.47	94.20	93.03	93.29	92.75	95.26	93.68	93.68	94.11
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>											
Si	1.966	1.988	1.966	1.989	1.979	1.963	1.983	2.001	1.977	1.977	1.99
Ti	0.006	0.002	0.001	0.004	0.013	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.000
Al	0.070	0.089	0.062	0.128	0.043	0.020	0.060	0.020	0.106	0.106	0.081
Fe3+	0.925	0.908	0.930	0.884	0.945	0.985	0.956	0.960	0.937	0.937	0.945
Fe2+	1.850	1.815	1.860	1.768	1.889	1.971	1.912	1.920	1.875	1.875	1.889
Mn	0.157	0.148	0.151	0.157	0.109	0.054	0.051	0.069	0.058	0.058	0.062
Mg	0.018	0.019	0.017	0.021	0.017	0.007	0.007	0.019	0.016	0.016	0.013
Ca	1.000	0.997	1.013	0.990	0.992	1.025	1.014	0.998	0.999	0.999	0.989
Na	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
K	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002

Echan.	RMC-22a	RMC-22a	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv
Point	III-117	III-118	III-120	III-124	III-125	III-128	2	3	8	10
SiO2	28.74	28.65	28.51	29.43	29.68	28.90	29.30	29.40	30.00	29.30
TiO2	0.03	0.05	0.03	0.02	0.03	0.04	0.04	0.00	0.00	0.04
Al2O3	0.88	0.74	0.30	0.80	1.01	0.21	0.69	0.24	0.80	1.09
FeO	49.58	49.23	48.19	50.01	49.19	49.62	50.00	50.00	48.90	49.10
MnO	0.96	1.03	0.95	0.99	0.87	1.19	0.21	0.15	0.23	0.19
MgO	0.17	0.19	0.14	0.09	0.15	0.11	13.80	13.80	13.80	13.80
CaO	13.64	13.40	13.32	13.80	13.80	13.65	1.19	1.57	1.15	1.05
Na2O	0.02	0.00	0.02	0.03	0.04	0.07	0.01	0.02	0.00	0.03
K2O	0.00	0.00	0.02	0.03	0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	94.00	93.29	91.48	95.20	94.79	93.81	95.24	95.18	94.88	94.60

Formules structurales basées sur 17 valences

Si	1.978	1.987	2.015	1.997	2.01	2	2.01	1.99	2	2.03
Ti	0.001	0.002	0.001	0.001	0.002	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000
Al	0.071	0.060	0.025	0.064	0.081	0.017	0.032	0.055	0.019	0.064
Fe3+	0.951	0.951	0.949	0.946	0.929	0.957	0.937	0.937	0.941	0.911
Fe2+	1.903	1.903	1.899	1.891	1.858	1.915	1.903	1.903	1.910	1.849
Mn	0.056	0.061	0.057	0.057	0.050	0.070	0.065	0.068	0.091	0.066
Mg	0.017	0.020	0.015	0.009	0.015	0.012	0.013	0.021	0.015	0.023
Ca	1.006	0.996	1.009	1.003	1.001	1.012	0.998	1.010	1.000	0.998
Na	0.001	0.000	0.002	0.002	0.003	0.005	0.011	0.001	0.003	0.000
K	0.000	0.000	0.001	0.003	0.001	0.002	0.001	0.000	0.001	0.001

Echan.	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM2(G)	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Px/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv
Point	17	28	29	30	31	32	1	3	4	5
SiO2	28.80	29.00	29.10	29.00	29.00	28.90	28.80	28.60	28.40	28.60
TiO2	0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01
Al2O3	0.52	0.06	0.28	0.21	0.20	0.85	0.20	0.22	0.74	0.57
FeO	48.80	50.20	50.00	50.20	49.70	50.10	48.60	48.60	48.70	48.30
MnO	0.16	0.28	0.14	0.14	0.14	0.31	0.10	0.12	0.14	0.11
MgO	13.70	13.20	13.80	13.80	13.80	13.50	13.08	13.10	13.05	13.19
CaO	1.40	1.72	1.38	1.32	1.59	1.39	0.95	0.89	0.90	1.21
Na2O	0.07	0.03	0.06	0.01	0.04	0.23	0.04	0.04	0.00	0.02
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	93.46	94.49	94.76	94.73	94.49	95.39	91.79	91.57	91.94	92.01

Formules structurales basées sur 17 valences

Si	1.99	1.99	2	2	1.99	1.99	1.97	2.02	2	2.01
Ti	0.002	0.001	0.000	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
Al	0.087	0.042	0.005	0.023	0.017	0.016	0.068	0.018	0.061	0.047
Fe3+	0.921	0.931	0.954	0.944	0.950	0.944	0.941	0.947	0.944	0.934
Fe2+	1.869	1.889	1.936	1.916	1.930	1.916	1.910	1.923	1.916	1.896
Mn	0.061	0.082	0.100	0.080	0.077	0.093	0.080	0.053	0.054	0.072
Mg	0.019	0.016	0.029	0.014	0.014	0.014	0.031	0.013	0.015	0.012
Ca	1.010	1.020	0.973	1.010	1.010	1.020	0.983	0.992	0.983	0.992
Na	0.004	0.009	0.004	0.008	0.001	0.005	0.030	0.005	0.000	0.003
K	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	0.009	0.001	0.000	0.000

Echan.	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a	RM-a	RM-12	RM-13
Type	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv - Ilv	Ilv
Point	6	7	8	10	11	12	14	19	105	106
SiO2	28.30	28.60	29.00	29.10	28.90	29.20	29.30	29.20	29.10	29.40
TiO2	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.02
Al2O3	0.12	0.76	0.80	0.56	0.74	0.59	0.53	0.44	0.32	0.28
FeO	49.00	48.50	48.50	48.90	49.80	48.90	49.90	49.40	50.50	50.50
MnO	0.12	0.14	0.14	0.13	0.15	0.13	0.13	0.10	0.20	0.17
MgO	13.08	13.20	13.28	13.32	13.48	13.46	13.38	13.28	13.58	13.70
CaO	0.92	0.85	0.86	0.79	0.84	1.18	0.95	1.05	1.04	1.03
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Total</b>	<b>91.55</b>	<b>92.08</b>	<b>92.58</b>	<b>92.82</b>	<b>93.93</b>	<b>93.55</b>	<b>94.20</b>	<b>93.47</b>	<b>94.74</b>	<b>95.11</b>
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>										
Si	2.01	2	2.01	2.02	1.99	2.01	2.01	2.02	1.99	2
Ti	0.001	0.001	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.001
Al	0.010	0.063	0.066	0.046	0.060	0.048	0.043	0.035	0.026	0.023
Fe3+	0.960	0.937	0.931	0.937	0.947	0.931	0.944	0.941	0.957	0.950
Fe2+	1.950	1.903	1.889	1.903	1.923	1.889	1.916	1.910	1.943	1.930
Mn	0.055	0.050	0.051	0.046	0.049	0.069	0.055	0.061	0.060	0.059
Mg	0.013	0.014	0.015	0.013	0.014	0.013	0.013	0.010	0.020	0.017
Ca	0.994	0.992	0.989	0.991	0.994	0.994	0.984	0.983	0.997	1.000
Na	0.000	0.001	0.000	0.003	0.003	0.001	0.001	0.000	0.000	0.003
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>										
Echan.	RM-14	RM-15								
Type	Ilv	Ilv								
Point	107	108								
SiO2	29.20	28.60								
TiO2	0.00	0.04								
Al2O3	0.26	0.30								
FeO	50.00	50.10								
MnO	0.17	0.21								
MgO	13.69	13.59								
CaO	1.05	1.07								
Na2O	0.02	0.02								
K2O	0.00	0.00								
<b>Total</b>	<b>94.39</b>	<b>93.93</b>								
<b>Formules structurales basées sur 17 valences</b>										
Si	2	1.98								
Ti	0.000	0.002								
Al	0.021	0.025								
Fe3+	0.947	0.957								
Fe2+	1.923	1.943								
Mn	0.061	0.063								
Mg	0.017	0.022								
Ca	1.010	1.010								
Na	0.003	0.003								
K	0.000	0.000								

### C.3 Composition des épidotes dans les skarns et les roches encaissantes à Rio Marina (île d'Elbe, Italie)

Echan.	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-5	RMC-6	RMC-6	RMC-6
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep
Point	II-5	II-6	II-7	II-10	II-13	II-14	II-15	II-20	II-21	II-22
SiO <sub>2</sub>	38.10	37.57	37.92	38.01	37.33	36.95	38.10	34.57	36.45	36.94
TiO <sub>2</sub>	0.18	0.03	0.14	0.20	0.02	0.05	0.27	0.16	0.08	0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.86	23.73	23.13	21.67	23.87	21.87	22.50	21.01	21.66	20.94
FeO	11.45	12.21	11.89	12.10	10.99	12.83	11.06	12.08	13.49	13.75
MnO	0.13	0.44	0.11	0.09	0.11	0.00	0.06	0.12	0.24	0.18
MgO	0.03	0.03	0.09	0.18	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.01
CaO	23.12	22.14	22.59	21.83	22.00	22.30	23.07	19.54	21.70	21.94
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.05	0.07	0.08
K <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.03	0.01	0.07	0.01
Total	95.90	96.17	95.87	94.18	94.34	94.02	95.09	87.60	93.77	93.97
Formules structurales basées sur 25 valences										
Si	3.02	2.975	3.007	3.068	2.991	3.011	3.038	3.01	2.988	3.028
Ti	0.011	0.002	0.008	0.012	0.001	0.003	0.016	0.010	0.005	0.008
Al	2.135	2.215	2.162	2.061	2.254	2.100	2.115	2.156	2.093	2.024
Fe	0.759	0.809	0.789	0.817	0.737	0.874	0.737	0.880	0.925	0.942
Mn	0.009	0.029	0.007	0.006	0.008	0.000	0.004	0.009	0.017	0.013
Mg	0.004	0.003	0.010	0.022	0.000	0.000	0.002	0.007	0.000	0.002
Ca	1.964	1.879	1.919	1.888	1.889	1.947	1.971	1.823	1.906	1.927
Na	0.000	0.002	0.001	0.007	0.002	0.002	0.000	0.009	0.011	0.012
K	0.002	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.003	0.001	0.007	0.001
Formules structurales basées sur 25 valences										
Echan.	RMC-6	RMC-6	RMC-6	RMC-7	RMC-7	RMC-7	RMC-7	RMC-7	RMC-12	RMC-12
Type	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Ilv+Ep	Px+Ep	Px+Ep
Point	II-26	II-27	II-28	II-30	II-31	II-33	II-34	II-35	II-66	II-67
SiO <sub>2</sub>	37.90	37.37	37.40	37.21	24.33	36.79	36.32	37.03	37.68	37.81
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.18	0.15	0.34	0.18	0.10	0.18	0.08	0.27	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.66	20.69	21.20	18.98	0.56	19.61	20.24	21.68	24.09	22.80
FeO	14.54	14.24	13.91	16.53	43.32	15.85	15.40	13.91	11.29	13.00
MnO	0.30	0.06	0.11	0.08	1.12	0.09	0.24	0.13	0.11	0.33
MgO	0.00	0.03	0.03	0.01	0.30	0.02	0.05	0.09	0.02	0.05
CaO	22.25	22.52	22.48	21.91	11.33	21.57	21.04	21.75	21.78	22.42
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.04	0.02	0.12	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00
K <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.00	0.01	0.06	0.05	0.00	0.10	0.03	0.03
Total	95.73	95.08	95.31	95.09	81.31	94.10	93.48	94.77	95.26	96.63
Formules structurales basées sur 25 valences										
Si	3.057	3.036	3.024	3.06	2.924	3.046	3.018	3.007	2.989	2.995
Ti	0.005	0.011	0.009	0.021	0.016	0.006	0.011	0.005	0.016	0.012
Al	1.964	1.981	2.021	1.840	0.079	1.914	1.982	2.075	2.252	2.129
Fe	0.981	0.967	0.941	1.137	4.355	1.098	1.070	0.945	0.749	0.861
Mn	0.021	0.004	0.007	0.006	0.114	0.006	0.017	0.009	0.007	0.022
Mg	0.000	0.003	0.003	0.001	0.054	0.002	0.006	0.011	0.002	0.005
Ca	1.923	1.960	1.948	1.931	1.459	1.914	1.873	1.892	1.851	1.903
Na	0.000	0.000	0.007	0.004	0.027	0.002	0.002	0.002	0.000	0.000
K	0.000	0.001	0.000	0.001	0.009	0.005	0.000	0.010	0.003	0.003

Echan.	RMC-12	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-20	RMC-20
Type	Px+Ep	Px+Ep	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	II-69	III-11	III-23	III-24	III-25	III-30	III-31	III-32	III-35	III-37	
SiO <sub>2</sub>	37.91	37.91	38.29	37.76	40.69	35.92	37.24	36.67	37.72	37.16	
TiO <sub>2</sub>	0.01	0.07	0.09	0.19	0.08	0.05	0.07	0.07	0.13	0.01	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.83	24.37	27.29	24.83	16.16	23.88	23.30	21.02	23.67	22.54	
FeO	13.29	10.01	6.51	9.03	12.30	11.10	11.45	14.42	10.30	11.57	
MnO	0.09	0.06	0.03	0.01	0.24	0.07	0.06	0.03	0.15	0.08	
MgO	0.01	0.04	0.04	0.26	2.99	0.07	0.11	0.01	0.06	0.03	
CaO	22.27	23.43	23.45	23.08	22.04	22.44	23.11	22.69	23.30	23.04	
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.01	0.02	0.04	0.12	0.00	0.02	0.02	0.02	0.00	
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.04	0.10	0.04	0.03	0.01	0.00	0.01	0.00	
Total	95.42	33.56	95.76	95.30	94.73	93.55	95.39	94.93	95.37	94.44	
Formules structurales basées sur 25 valences											
Si	3.042	2.981	2.952	2.972	3.283	2.920	2.973	2.993	2.992	3.000	
Ti	0.001	0.004	0.005	0.011	0.005	0.003	0.004	0.004	0.008	0.001	
Al	2.065	2.259	2.479	2.303	1.537	2.288	2.192	2.022	2.213	2.144	
Fe	0.892	0.658	0.420	0.594	0.830	0.754	0.764	0.984	0.683	0.781	
Mn	0.006	0.004	0.002	0.000	0.016	0.005	0.004	0.002	0.010	0.006	
Mg	0.001	0.005	0.005	0.030	0.360	0.009	0.014	0.001	0.007	0.003	
Ca	1.914	1.973	1.937	1.946	1.905	1.954	1.976	1.984	1.980	1.993	
Na	0.000	0.001	0.002	0.003	0.010	0.000	0.001	0.001	0.001	0.000	
K	0.000	0.000	0.004	0.010	0.004	0.003	0.001	0.000	0.001	0.000	
Formules structurales basées sur 25 valences											
Echan.	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-20	RMC-34	RMC-34	RMC-34	RMC-30	
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Ep+Px	
Point	III-38	III-39	III-40	III-41	III-45	III-46	III-55	III-56	III-60	III-76	
SiO <sub>2</sub>	36.77	37.41	37.58	36.59	37.55	37.47	36.88	36.96	37.58	37.35	
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.30	0.08	1.09	0.33	0.06	0.10	0.25	0.02	0.22	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.48	23.53	22.65	22.09	23.50	23.41	21.68	22.01	22.05	23.41	
FeO	10.66	10.94	11.44	11.87	10.75	11.00	12.74	11.45	12.43	10.82	
MnO	0.10	0.03	0.08	0.11	0.02	0.35	0.09	0.10	0.01	0.08	
MgO	0.02	0.03	0.02	0.00	0.03	0.02	0.03	0.07	0.00	0.08	
CaO	22.81	23.09	22.99	22.94	23.09	21.97	22.63	22.15	22.93	22.99	
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.04	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	
K <sub>2</sub> O	0.14	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	94.13	95.36	94.87	94.75	95.27	94.35	94.14	92.99	95.01	94.97	
Formules structurales basées sur 25 valences											
Si	2.966	2.977	3.014	2.957	2.986	3.008	3.006	3.024	3.024	2.982	
Ti	0.005	0.018	0.005	0.066	0.02	0.003	0.006	0.015	0.001	0.013	
Al	2.232	2.206	2.141	2.104	2.202	2.215	2.082	2.122	2.091	2.203	
Fe	0.719	0.728	0.767	0.802	0.715	0.738	0.868	0.783	0.836	0.723	
Mn	0.007	0.002	0.005	0.007	0.002	0.024	0.006	0.007	0.001	0.005	
Mg	0.003	0.004	0.002	0.000	0.003	0.002	0.004	0.008	0.000	0.009	
Ca	1.971	1.968	1.975	1.986	1.967	1.889	1.976	1.941	1.977	1.967	
Na	0.005	0.003	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	
K	0.014	0.000	0.001	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	

Echan.	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RMC-30	RM-1 -	RM-1	RM-1
Type	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Calcschi	Calcschi	Calcschi
Point	III-78	III-79	III-80	III-81	III-82	III-83	III-84	125	126	127
SiO2	37.19	36.74	37.06	37.11	37.14	37.51	37.05	37.40	37.30	37.00
TiO2	0.16	0.04	0.11	0.03	0.05	0.32	0.13	0.04	0.08	0.04
Al2O3	22.53	20.33	21.70	21.60	20.50	23.71	22.50	21.40	21.50	21.10
FeO	11.88	14.74	12.94	13.01	14.09	10.57	11.86	13.60	13.30	13.40
MnO	0.00	0.06	0.00	0.11	0.00	0.11	0.06	0.04	0.12	0.04
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.04	0.00	0.02	0.04
CaO	22.70	22.47	22.76	22.51	22.83	23.29	22.83	22.30	22.80	22.60
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.05	0.03	0.07
K2O	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00
Total	94.48	94.38	94.57	94.37	94.62	95.61	94.49	94.96	95.18	94.37
Formules structurales basées sur 25 valences										
Si	3.001	3.021	3.008	3.018	3.035	2.973	2.993	2.990	3.000	3.000
Ti	0.009	0.002	0.007	0.002	0.003	0.019	0.008	0.002	0.002	0.008
Al	2.143	1.970	2.075	2.071	1.974	2.215	2.142	2.050	2.070	2.050
Fe	0.802	1.014	0.878	0.884	0.963	0.700	0.801	0.966	0.916	0.933
Mn	0.000	0.004	0.000	0.008	0.000	0.007	0.004	0.005	0.030	0.016
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.005	0.000	0.002	0.002
Ca	1.963	1.980	1.979	1.961	1.999	1.977	1.975	1.960	1.940	1.960
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.002
K	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000
Formules structurales basées sur 25 valences										
Echan.	RM-1	RM-2	RM-2	RM-2	RM-30	RM-4	RM-4	RM-4	RM-4	RM-22
Type	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
Point	128	27	28	35	113	41	42	44	45	69
SiO2	36.60	37.20	37.20	37.10	36.70	37.70	37.10	36.40	36.90	38.30
TiO2	0.06	0.04	0.04	0.13	0.09	0.03	0.07	0.02	0.24	0.08
Al2O3	21.40	21.60	21.80	21.50	22.30	23.70	22.00	22.60	22.00	23.30
FeO	12.10	14.40	13.60	13.80	12.50	11.40	13.10	11.80	12.90	11.80
MnO	0.08	0.07	0.44	0.23	0.05	0.03	0.02	0.16	0.03	0.13
MgO	0.16	0.00	0.02	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.02	0.08
CaO	21.40	22.80	22.40	22.60	22.80	22.80	22.80	21.70	22.60	23.50
Na2O	0.07	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
K2O	0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	92.13	96.13	95.52	95.56	94.51	95.71	95.30	92.76	95.01	97.22
Formules structurales basées sur 25 valences										
Si	2.99	2.99	2.99	2.99	3	3.01	3	2.99	2.98	3.01
Ti	0.002	0.004	0.001	0.015	0.005	0.009	0.011	0.016	0.005	0.003
Al	2.210	2.090	2.190	2.100	2.150	2.170	2.190	2.190	2.130	2.140
Fe	0.754	0.888	0.809	0.873	0.774	0.720	0.702	0.730	0.848	0.804
Mn	0.002	0.001	0.011	0.002	0.009	0.000	0.007	0.002	0.003	0.011
Mg	0.002	0.001	0.002	0.002	0.009	0.027	0.015	0.006	0.000	0.024
Ca	1.940	1.970	1.910	1.970	1.970	1.950	1.970	1.960	1.980	1.930
Na	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.006	0.003
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.002	0.001	0.002

Echan. Type Point	RM-22 Ep+Px 70	RM-22 Ep+Px 73	RM-31 Ep+Px 90	RM-18 Ep+Px 123	RM-18 Ep+Px 124
SiO2	38.20	38.30	37.80	37.00	37.30
TiO2	0.160	0.190	0.270	0.050	0.130
Al2O3	23.400	23.600	23.600	22.300	23.300
FeO	10.900	10.700	11.100	11.800	10.700
MnO	0.000	0.100	0.030	0.160	0.060
MgO	0.230	0.130	0.050	0.200	0.070
CaO	23.100	23.400	23.200	22.200	23.000
Na2O	0.000	0.010	0.000	0.020	0.010
K2O	0.000	0.000	0.020	0.020	0.000
<b>Total</b>	<b>96.040</b>	<b>96.480</b>	<b>96.470</b>	<b>93.790</b>	<b>94.660</b>
<b>Formules structurales basées sur 13 oxygènes</b>					
Si	2.990	3.030	3.010	3.020	3.040
Ti	0.008	0.002	0.005	0.002	0.004
Al	2.200	2.050	2.050	2.030	2.090
Fe	0.717	0.925	0.899	0.913	0.838
Mn	0.004	0.003	0.008	0.003	0.006
Mg	0.008	0.000	0.002	0.005	0.020
Ca	1.970	1.940	1.970	1.970	1.900
Na	0.002	0.008	0.005	0.011	0.011
K	0.000	0.000	0.002	0.000	0.021

#### C.4 Composition des micas dans les schistes à Rio Marina (île d'Elbe, Italie)

Echan.	RMC-3	RMC-3	RMC-3	RMC-3	RM-1	RM-1	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28	RMC-28
Type	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Schi_Bi	Schi_Bi	Schi_Bi	Schi_Bi	Schi_Bi
Min.	Mi	Mi	Mi	Mi	Mi	Mi	Bi	Bi	Bi	Bi	Bi
Point	I-2	I-3	I-6	I-7	134	135	III-12	III-13	III-14	III-16	III-17
SiO2	47.71	48.55	47.87	49.73	49.65	46.62	37.06	36.50	36.58	36.41	36.34
TiO2	0.90	0.09	0.12	0.01	0.08	0.06	0.45	0.24	0.30	0.36	0.26
Al2O3	27.00	26.56	27.87	28.31	25.59	24.79	11.47	12.78	12.28	11.80	12.67
FeO	5.68	4.59	4.71	3.35	4.03	5.32	28.78	28.63	28.11	28.37	28.21
MnO	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.07	0.35	0.46	0.42	0.38	0.42
MgO	2.91	2.63	2.37	2.57	3.13	4.99	7.08	7.53	7.91	7.30	7.62
CaO	0.07	0.02	0.04	0.01	0.06	0.07	0.15	0.08	0.13	0.13	0.18
Na2O	0.62	0.26	0.27	0.34	0.22	0.15	0.06	0.05	0.07	0.07	0.10
K2O	8.66	9.85	9.07	10.00	10.30	9.19	8.45	8.51	8.27	8.57	7.95
<b>Total</b>	<b>93.54</b>	<b>92.54</b>	<b>92.34</b>	<b>94.32</b>	<b>93.10</b>	<b>91.24</b>	<b>93.84</b>	<b>94.77</b>	<b>94.05</b>	<b>93.39</b>	<b>93.75</b>
<b>Formules structurales basées sur 22 valences</b>											
Si	3.285	3.369	3.317	3.358	3.422	3.306	3.006	2.929	2.949	2.970	2.937
Ti	0.046	0.004	0.007	0.001	0.004	0.003	0.028	0.014	0.019	0.022	0.015
Al	2.190	2.173	2.276	2.254	2.079	2.071	1.097	1.209	1.167	1.134	1.207
Fe3+	0.327	0.266	0.273	0.189	0.232	0.316	1.953	1.922	1.895	1.936	1.905
Mn	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.004	0.024	0.032	0.029	0.026	0.029
Mg	0.298	0.273	0.244	0.259	0.321	0.527	0.856	0.901	0.950	0.888	0.917
Ca	0.004	0.001	0.003	0.001	0.004	0.006	0.013	0.007	0.011	0.012	0.015
Na	0.083	0.035	0.036	0.045	0.030	0.020	0.009	0.008	0.010	0.010	0.015
K	0.760	0.872	0.802	0.861	0.906	0.831	0.875	0.871	0.850	0.892	0.820

## C.5 Composition des forstérites dans les alternances forstérite+calcite/magnétite de Traversella (Ivrea, Italie)

Echan. Point	TRB6 209	TRB6 210	TRB6 213	TRB6 214	TRB6 216	TRB6 218	TRB6 224	TRB6 226	TRB6 228
SiO2	41.80	41.70	42.10	42.10	41.90	42.10	42.00	42.40	42.20
TiO2	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02
Al2O3	0.01	0.03	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02
FeO	2.37	2.24	2.25	2.18	2.33	2.21	2.13	1.69	2.07
MnO	0.19	0.26	0.24	0.19	0.20	0.17	0.20	0.12	0.18
MgO	55.30	55.70	55.70	55.70	55.90	55.80	55.70	56.30	55.80
CaO	0.05	0.03	0.02	0.04	0.03	0.04	0.04	0.02	0.03
Na2O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
K2O	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Total</b>	<b>99.73</b>	<b>99.97</b>	<b>100.33</b>	<b>100.26</b>	<b>100.38</b>	<b>100.35</b>	<b>100.11</b>	<b>100.56</b>	<b>100.32</b>
<b>Formules structurales basées sur 4 oxygène</b>									
Si	0.994	0.989	0.994	0.994	0.990	0.994	0.993	0.996	0.996
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
Fe2+	0.047	0.044	0.044	0.043	0.046	0.044	0.042	0.033	0.041
Mn	0.004	0.005	0.005	0.004	0.004	0.003	0.004	0.002	0.004
Mg	1.960	1.970	1.960	1.960	1.970	1.960	1.970	1.970	1.960
Ca	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
K.	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000



## C.6 Composition des diopsides dans les alternances diopside/magnétite à Traversella (Ivrea, Italie)

Echan.	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8
Point	41	40	42	43	45	134	135	136	137
SiO <sub>2</sub>	52.10	54.90	53.30	53.30	53.50	53.60	53.00	53.60	53.70
TiO <sub>2</sub>	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.16	0.52	0.59	0.57	1.08	1.34	1.68	0.88	0.82
FeO	4.46	1.20	5.74	5.73	3.28	2.78	4.01	3.53	5.26
MnO	0.24	0.03	0.40	0.35	0.21	0.17	0.16	0.29	0.34
MgO	15.80	18.10	15.10	15.20	16.70	17.10	16.10	16.30	15.70
CaO	25.20	25.70	24.90	25.00	25.50	25.50	25.30	25.20	24.40
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.19	0.03	0.08	0.02	0.02	0.02	0.02	0.15
K <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
<b>Total</b>	<b>100.00</b>	<b>100.65</b>	<b>100.07</b>	<b>100.24</b>	<b>100.29</b>	<b>100.51</b>	<b>100.27</b>	<b>99.83</b>	<b>100.38</b>
<b>Formules structurales basées sur 6 oxygènes</b>									
Si	1.920	1.980	1.970	1.970	1.960	1.950	1.940	1.970	1.970
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.094	0.022	0.026	0.025	0.047	0.057	0.073	0.038	0.036
Fe <sup>2+</sup>	0.138	0.036	0.178	0.177	0.100	0.085	0.123	0.108	0.162
Mn	0.008	0.001	0.013	0.011	0.007	0.005	0.005	0.009	0.011
Mg	0.869	0.971	0.831	0.840	0.911	0.928	0.882	0.894	0.860
Ca	0.996	0.995	0.990	0.991	0.999	0.993	0.996	0.993	0.961
Na	0.000	0.013	0.002	0.006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.011
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
<b>Formules structurales basées sur 6 oxygènes</b>									
Echan.	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8	TRB8
Point	138.00	140.00	141.00	142.00	143.00	146.00	147.00	148.00	149.00
SiO <sub>2</sub>	54.60	52.20	52.30	53.80	53.60	52.70	52.90	51.70	50.20
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	2.21	1.74	0.73	0.62	1.15	0.54	2.15	2.89
FeO	0.50	6.14	4.89	5.75	4.67	5.30	6.00	5.23	6.29
MnO	0.00	0.31	0.26	0.29	0.29	0.38	0.35	0.28	0.26
MgO	18.20	14.40	15.40	15.10	15.80	15.40	14.80	15.20	14.30
CaO	25.50	24.80	25.20	24.90	25.20	24.50	24.70	25.00	24.90
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.11	0.05	0.04	0.01	0.12	0.06	0.02	0.05
K <sub>2</sub> O	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
<b>Total</b>	<b>99.02</b>	<b>100.19</b>	<b>99.85</b>	<b>100.61</b>	<b>100.19</b>	<b>99.55</b>	<b>99.35</b>	<b>99.60</b>	<b>98.89</b>
<b>Formules structurales basées sur 6 oxygènes</b>									
Si	1.990	1.930	1.940	1.980	1.970	1.960	1.970	1.920	1.890
Ti	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Al	0.006	0.097	0.076	0.032	0.027	0.050	0.024	0.094	0.128
Fe <sup>2+</sup>	0.015	0.190	0.151	0.177	0.144	0.165	0.187	0.163	0.198
Mn	0.000	0.010	0.008	0.009	0.009	0.012	0.011	0.009	0.008
Mg	0.989	0.797	0.851	0.828	0.868	0.855	0.826	0.842	0.804
Ca	0.997	0.985	1.000	0.982	0.993	0.975	0.989	0.996	1.010
Na	0.005	0.008	0.004	0.003	0.001	0.009	0.004	0.001	0.004
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Echan. Point	TRB8 152	TRB8 153	TRB8 154	TRB8 155	TRB8 157	TRB8 158	TRB8 162	TRB8 163	TRB8 164
SiO2	52.40	52.50	55.00	53.00	53.00	52.70	50.20	53.20	53.30
TiO2	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Al2O3	1.82	0.90	0.65	1.21	0.99	1.18	2.00	1.00	0.88
FeO	3.44	8.41	5.98	6.04	3.78	5.15	10.10	3.40	2.68
MnO	0.15	0.63	0.31	0.40	0.19	0.28	0.34	0.20	0.12
MgO	16.20	13.50	15.00	15.00	16.30	15.40	12.10	16.90	17.00
CaO	25.20	24.40	24.70	25.00	25.00	25.00	24.30	25.20	25.20
Na2O	0.01	0.01	0.08	0.04	0.00	0.03	0.11	0.01	0.00
K2O	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01
Total	99.26	100.36	101.72	100.71	99.27	99.75	99.16	99.91	99.19
Formules structurales basées sur 6 oxygènes									
Si	1.940	1.960	2.000	1.950	1.960	1.950	1.920	1.950	1.960
Ti	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.079	0.040	0.028	0.053	0.043	0.052	0.090	0.043	0.038
Fe2+	0.106	0.263	0.181	0.186	0.117	0.160	0.323	0.104	0.082
Mn	0.005	0.020	0.010	0.012	0.006	0.009	0.011	0.006	0.004
Mg	0.895	0.752	0.811	0.825	0.899	0.854	0.690	0.926	0.934
Ca	0.998	0.979	0.960	0.988	0.993	0.992	0.995	0.990	0.995
Na	0.001	0.001	0.006	0.003	0.000	0.002	0.008	0.001	0.000
K	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Formules structurales basées sur 6 oxygènes									
Echan. Point	TRB8 165.00	TRB8 166.00	TRB8 167.00	TRB8 168.00	TRB8 169.00	TRB8 170.00	TRB8 171.00	TRB8 173.00	TRB8 175.00
SiO2	52.00	52.60	52.40	53.10	51.30	51.80	53.10	52.90	51.00
TiO2	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.02
Al2O3	1.85	1.42	0.93	1.04	1.26	1.11	1.06	1.26	1.74
FeO	4.24	3.41	6.44	3.51	9.14	6.61	3.23	3.24	7.09
MnO	0.19	0.18	0.30	0.24	0.42	0.31	0.18	0.18	0.33
MgO	15.70	16.60	14.60	16.60	13.30	14.40	16.60	16.60	14.20
CaO	24.90	25.30	24.90	25.10	24.00	24.80	25.10	25.10	24.80
Na2O	0.01	0.01	0.04	0.02	0.18	0.04	0.01	0.04	0.05
K2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.89	99.52	99.62	99.61	99.62	99.07	99.28	99.32	99.23
Formules structurales basées sur 6 oxygènes									
Si	1.940	1.940	1.960	1.960	1.940	1.950	1.960	1.950	1.920
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.001
Al	0.081	0.062	0.041	0.045	0.056	0.049	0.046	0.055	0.077
Fe2+	0.132	0.105	0.201	0.108	0.289	0.208	0.100	0.100	0.223
Mn	0.006	0.006	0.009	0.007	0.013	0.010	0.006	0.006	0.011
Mg	0.873	0.911	0.811	0.913	0.748	0.805	0.911	0.913	0.799
Ca	0.993	0.999	0.998	0.990	0.973	1.000	0.993	0.994	1.000
Na	0.001	0.001	0.003	0.001	0.013	0.003	0.001	0.003	0.004
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

## C.7 Composition des grenats dans les alternances grenat/magnétite à San Leone (Sardaigne, Italie)

Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	47	46	48	49	50	51	52	53	54	55
Y *	73.00	74.00	72.00	72.00	72.00	72.00	71.00	70.00	70.00	69.00
SiO <sub>2</sub>	35.80	35.40	34.30	33.90	31.40	32.80	34.30	32.20	33.60	32.80
TiO <sub>2</sub>	0.10	0.52	0.09	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.11	0.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.32	7.96	5.67	1.30	1.28	1.85	1.25	1.52	1.64	3.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.70	21.00	23.40	29.70	28.80	29.10	29.60	29.60	28.40	26.70
MnO	2.34	6.12	5.32	0.76	0.76	0.91	0.86	0.69	0.82	0.71
MgO	0.21	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00
CaO	31.50	28.80	29.70	32.90	33.30	33.30	32.70	33.30	33.30	33.70
<b>Total</b>	<b>98.97</b>	<b>99.81</b>	<b>98.51</b>	<b>98.59</b>	<b>95.57</b>	<b>98.00</b>	<b>98.73</b>	<b>97.32</b>	<b>97.89</b>	<b>97.44</b>
<b>Formules structurales basées sur 12 oxygènes</b>										
Si	2.970	2.920	2.910	2.910	2.820	2.850	2.940	2.830	2.910	2.840
Ti	0.006	0.032	0.006	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.007	0.000
Al	0.618	0.773	0.566	0.132	0.135	0.189	0.126	0.157	0.167	0.360
Fe <sup>3+</sup>	1.420	1.310	1.490	1.920	1.940	1.900	1.910	1.950	1.850	1.740
Mn	0.164	0.427	0.382	0.055	0.058	0.067	0.062	0.051	0.060	0.052
Mg	0.026	0.001	0.004	0.004	0.004	0.001	0.003	0.001	0.003	0.000
Ca	2.800	2.550	2.700	3.030	3.190	3.100	3.010	3.130	3.080	3.130
<b>Formules structurales basées sur 12 oxygènes</b>										
Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66
Y *	68	67	67	65	65	64	64	63	63	62
SiO <sub>2</sub>	33.30	33.10	33.20	33.50	34.10	33.50	33.40	34.00	34.80	33.10
TiO <sub>2</sub>	0.00	0.03	0.15	0.09	0.00	0.00	0.04	0.08	0.36	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.93	1.39	1.71	3.89	1.23	1.87	2.27	2.13	3.32	3.29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30.00	29.60	29.00	25.90	29.60	28.90	28.40	28.40	26.90	26.80
MnO	0.76	0.81	0.70	0.79	0.69	0.78	0.64	0.74	1.22	0.83
MgO	0.00	0.03	0.01	0.04	0.03	0.02	0.04	0.04	0.04	0.04
CaO	32.70	33.20	33.20	33.60	33.00	32.90	33.10	32.90	32.70	33.50
<b>Total</b>	<b>97.69</b>	<b>98.16</b>	<b>97.97</b>	<b>97.81</b>	<b>98.65</b>	<b>97.97</b>	<b>97.89</b>	<b>98.29</b>	<b>99.34</b>	<b>97.66</b>
<b>Formules structurales basées sur 12 oxygènes</b>										
Si	2.900	2.870	2.880	2.870	2.930	2.900	2.880	2.920	2.930	2.860
Ti	0.000	0.002	0.010	0.006	0.000	0.000	0.003	0.005	0.023	0.006
Al	0.095	0.142	0.175	0.393	0.125	0.190	0.231	0.215	0.329	0.335
Fe <sup>3+</sup>	1.970	1.930	1.890	1.670	1.910	1.880	1.840	1.830	1.710	1.740
Mn	0.056	0.059	0.051	0.057	0.050	0.057	0.047	0.054	0.087	0.061
Mg	0.000	0.004	0.001	0.005	0.004	0.003	0.005	0.005	0.005	0.005
Ca	3.050	3.080	3.080	3.090	3.030	3.040	3.060	3.020	2.950	3.090

\*: Y est la coordonnée spatiale des lames minces lors de l'analyse à la microsonde.

Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	67	68	69	70	71	74	75	92	93	96
Y *	61.00	61.00	61.00	61.00	60.00	62.00	62.00	182.00	182.00	182.00
SiO2	34.80	33.90	33.00	33.00	33.00	35.50	33.40	35.40	35.50	35.10
TiO2	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.61	0.09	0.09	0.10	0.54
Al2O3	2.03	2.41	2.57	2.01	1.99	9.42	2.20	9.73	11.80	8.20
Fe2O3	27.50	27.80	27.90	29.20	29.10	19.20	28.80	19.00	16.70	20.40
MnO	0.82	0.79	0.70	1.06	0.96	6.27	0.66	5.84	8.62	6.03
MgO	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.05	0.02	0.00	0.02	0.02
CaO	33.80	33.40	33.50	32.80	32.80	29.00	33.10	28.70	26.00	28.30
Total	99.00	98.33	97.70	98.07	97.86	100.05	98.27	98.76	98.74	98.59
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.960	2.910	2.860	2.860	2.860	2.900	2.870	2.920	2.920	2.930
Ti	0.001	0.001	0.001	0.000	0.000	0.038	0.006	0.006	0.006	0.034
Al	0.203	0.244	0.262	0.205	0.203	0.908	0.223	0.948	1.140	0.805
Fe3+	1.760	1.790	1.820	1.900	1.900	1.180	1.870	1.180	1.030	1.280
Mn	0.059	0.057	0.051	0.078	0.071	0.434	0.048	0.409	0.600	0.426
Mg	0.004	0.001	0.001	0.000	0.001	0.006	0.003	0.000	0.002	0.002
Ca	3.080	3.070	3.100	3.040	3.050	2.540	3.060	2.540	2.290	2.530
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
Y *	183	183	184	184	185	186	186	187	187	188
SiO2	33.30	33.20	33.20	33.10	32.50	32.50	33.00	33.00	33.30	34.00
TiO2	0.06	0.16	0.14	0.00	0.01	0.00	0.02	0.05	0.05	0.04
Al2O3	3.37	4.83	2.43	3.20	1.57	0.37	0.93	2.87	2.74	1.79
Fe2O3	26.80	26.10	26.90	26.60	30.20	30.80	30.40	27.70	28.00	29.30
MnO	0.64	0.64	0.66	0.60	0.80	1.01	0.81	0.69	0.63	0.79
MgO	0.02	0.00	0.02	0.01	0.06	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00
CaO	33.30	33.50	33.20	33.30	33.30	32.20	32.50	33.10	33.20	32.70
Total	97.49	98.43	96.55	96.81	98.44	96.89	97.68	97.42	97.92	98.62
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.870	2.830	2.900	2.880	2.820	2.870	2.880	2.860	2.870	2.910
Ti	0.004	0.010	0.009	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.003	0.003
Al	0.342	0.484	0.250	0.328	0.160	0.039	0.096	0.293	0.278	0.181
Fe3+	1.740	1.670	1.770	1.740	1.970	2.050	2.000	1.810	1.820	1.890
Mn	0.047	0.046	0.049	0.044	0.059	0.076	0.060	0.051	0.046	0.057
Mg	0.003	0.000	0.003	0.001	0.008	0.001	0.003	0.001	0.000	0.000
Ca	3.080	3.050	3.110	3.100	3.090	3.050	3.040	3.070	3.070	3.010

Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116
Y *	189.00	190.00	192.00	193.00	194.00	196.00	197.00	198.00	198.00	198.00
SiO2	34.00	33.40	33.90	33.30	33.20	33.40	33.20	35.80	35.80	35.60
TiO2	0.07	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.09	0.57	0.27
Al2O3	2.20	2.85	1.03	2.38	2.13	2.69	2.07	8.29	7.86	7.24
Fe2O3	29.10	28.00	30.20	28.80	28.80	28.30	28.70	20.70	21.20	21.90
MnO	0.80	0.66	0.68	0.70	0.73	0.70	0.64	4.95	4.14	1.81
MgO	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.03	0.03
CaO	32.90	33.30	32.70	33.30	33.20	33.30	33.30	29.60	30.30	32.60
Total	99.08	98.23	98.53	98.49	98.09	98.40	97.94	99.45	99.90	99.45
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.900	2.870	2.920	2.860	2.870	2.870	2.870	2.950	2.940	2.930
Ti	0.004	0.001	0.000	0.000	0.001	0.001	0.000	0.006	0.035	0.017
Al	0.221	0.289	0.105	0.241	0.217	0.272	0.211	0.805	0.760	0.704
Fe3+	1.870	1.810	1.960	1.860	1.870	1.830	1.870	1.280	1.310	1.360
Mn	0.058	0.048	0.050	0.051	0.053	0.051	0.047	0.346	0.288	0.126
Mg	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.000	0.004	0.002	0.004	0.004
Ca	3.010	3.060	3.010	3.070	3.080	3.060	3.080	2.610	2.670	2.880
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126
Y *	199	60	60	61	61	64	64	70	73	73
SiO2	35.90	36.10	35.80	35.90	33.70	33.40	35.50	32.80	36.20	33.10
TiO2	0.42	0.05	0.49	0.08	0.01	0.10	0.69	0.00	0.09	0.00
Al2O3	7.78	2.63	8.62	10.10	2.56	1.86	7.85	1.42	11.00	1.54
Fe2O3	21.90	28.40	19.80	18.60	28.30	29.10	20.30	29.90	17.60	30.10
MnO	2.24	4.33	5.97	6.00	0.67	0.99	5.62	0.68	7.56	0.67
MgO	0.03	0.37	0.04	0.03	0.01	0.05	0.08	0.02	0.04	0.00
CaO	32.00	27.90	28.60	29.30	33.20	32.60	28.80	33.20	27.60	33.20
Total	100.27	99.78	99.32	100.01	98.45	98.10	98.84	98.02	100.09	98.61
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.930	3.030	2.950	2.930	2.890	2.880	2.950	2.850	2.940	2.860
Ti	0.026	0.003	0.030	0.005	0.001	0.006	0.043	0.000	0.005	0.000
Al	0.748	0.260	0.837	0.970	0.258	0.189	0.767	0.145	1.050	0.157
Fe3+	1.350	1.790	1.220	1.140	1.820	1.890	1.270	1.950	1.070	1.950
Mn	0.155	0.307	0.416	0.414	0.049	0.072	0.395	0.050	0.520	0.049
Mg	0.004	0.046	0.005	0.004	0.001	0.006	0.010	0.003	0.005	0.000
Ca	2.790	2.500	2.530	2.560	3.050	3.020	2.560	3.090	2.400	3.070

Echan.	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12	SL12
Point	127	128	129	130	131	132
Y *	74.00	76.00	78.00	79.00	80.00	80.00
SiO2	36.50	35.70	32.90	34.40	32.70	36.50
TiO2	0.08	0.55	0.00	0.00	0.00	0.11
Al2O3	6.73	7.18	1.28	1.43	1.33	11.90
Fe2O3	23.20	21.60	30.20	28.90	29.90	16.30
MnO	2.14	5.56	0.66	1.90	0.75	10.20
MgO	0.29	0.05	0.01	0.13	0.00	0.03
CaO	30.50	29.00	33.10	31.30	33.00	25.30
Total	99.44	99.64	98.15	98.06	97.68	100.34
Formules structurales basées sur 12 oxygènes						
Si	3.000	2.950	2.860	2.960	2.850	2.960
Ti	0.005	0.034	0.000	0.000	0.000	0.007
Al	0.651	0.699	0.131	0.145	0.137	1.130
Fe3+	1.430	1.340	1.970	1.870	1.960	0.994
Mn	0.149	0.389	0.049	0.139	0.055	0.699
Mg	0.035	0.006	0.001	0.017	0.000	0.004
Ca	2.680	2.570	3.080	2.890	3.090	2.190

Echan.	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**
Point	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Position***	B	C	B	B	B	B	B	C	B	B
SiO2	34.40	33.30	35.00	33.90	33.50	33.40	35.60	33.60	33.90	33.70
TiO2	0.11	0.06	0.22	0.05	0.02	0.02	0.70	0.05	0.07	0.04
Al2O3	1.88	2.21	6.89	5.71	2.19	1.85	7.51	1.65	5.11	1.53
Fe2O3	28.45	29.01	22.45	23.67	29.01	29.45	21.12	29.67	30.34	29.45
MnO	0.61	0.65	2.51	0.78	0.71	0.70	5.39	0.64	2.98	0.65
MgO	0.04	0.04	0.04	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.01
CaO	33.40	33.40	31.80	33.80	33.20	33.10	29.00	33.10	27.70	33.00
Totale	98.89	98.67	98.91	97.91	98.64	98.52	99.34	98.72	100.11	98.38
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.910	2.830	2.910	2.850	2.850	2.850	2.950	2.860	2.850	2.880
Ti	0.010	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.040	0.000	0.000	0.000
Al	0.190	0.220	0.670	0.560	0.220	0.190	0.730	0.170	0.510	0.150
Fe3+	1.810	1.860	1.400	1.490	1.860	1.890	1.280	1.900	1.780	1.890
Mn	0.040	0.050	0.180	0.060	0.050	0.050	0.380	0.050	0.210	0.050
Mg	0.010	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	3.030	3.040	2.820	3.040	3.020	3.030	2.580	3.020	2.500	3.020

\*\* : Les analyses sont fournies par B. Guy.

\*\*\* : Position de l'analyse à la microsonde. B et C signifient respectivement la bordure et le milieu des bandes claires composées de l'andradite.

Echan.	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**
Point	12	13	14	15	16	19	20	21	22	23
Position***	B	B	C	C	C	B	C	C	B	B
SiO2	35.80	33.40	33.30	33.10	35.70	33.10	33.50	33.50	33.60	33.50
TiO2	0.16	0.03	0.08	0.00	0.58	0.10	0.00	0.04	0.00	0.00
Al2O3	7.78	2.81	5.03	2.54	9.44	0.86	2.39	5.63	4.06	1.72
Fe2O3	21.56	28.34	25.78	28.34	18.89	28.78	28.56	23.89	27.12	30.12
MnO	4.74	0.65	0.67	0.72	7.09	0.22	0.61	0.67	1.15	0.85
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
CaO	29.70	33.50	33.90	33.40	27.80	32.60	33.20	33.90	33.30	32.10
Totale	99.74	98.73	98.76	98.10	99.52	95.66	98.26	97.63	99.24	98.30
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.950	2.830	2.780	2.820	2.930	2.910	2.850	2.820	2.820	2.870
Ti	0.010	0.000	0.010	0.000	0.040	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.760	0.280	0.500	0.260	0.920	0.090	0.240	0.560	0.400	0.170
Fe3+	1.330	1.810	1.620	1.820	1.140	1.900	1.830	1.510	1.710	1.940
Mn	0.330	0.050	0.050	0.050	0.490	0.020	0.040	0.050	0.080	0.060
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	2.620	3.040	3.040	3.050	2.450	3.070	3.030	3.060	2.990	2.950
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Echan.	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**	SL12**
Point	24	26	28	29	30	34	36	39	41	
Position***	B	B	B	B	B	B	B	C	C	
SiO2	35.10	33.40	33.50	33.20	33.30	36.30	33.50	36.00	35.70	
TiO2	0.69	0.00	0.03	0.06	0.01	0.18	0.04	0.06	0.42	
Al2O3	6.07	1.38	2.02	1.91	1.28	7.91	3.94	6.15	9.08	
Fe2O3	23.23	30.78	29.78	29.23	30.23	22.89	25.89	23.67	19.45	
MnO	0.90	0.65	1.82	0.64	0.65	2.86	0.62	3.83	2.75	
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.01	
CaO	33.30	33.10	33.10	33.20	33.30	29.00	33.20	30.00	31.90	
Totale	99.29	99.31	100.25	98.24	98.77	99.51	97.19	99.71	99.31	
Formules structurales basées sur 12 oxygènes										
Si	2.900	2.830	2.810	2.830	2.840	2.990	2.860	2.980	2.920	
Ti	0.040	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.030	
Al	0.590	0.140	0.200	0.190	0.130	0.770	0.400	0.600	0.870	
Fe3+	1.450	1.960	1.880	1.880	1.940	1.220	1.660	1.420	1.200	
Mn	0.060	0.050	0.130	0.050	0.050	0.200	0.040	0.270	0.190	
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000	0.000	
Ca	2.950	3.010	2.980	3.040	3.040	2.560	3.040	2.660	2.790	

## ANNEXE D

### **ANALYSES DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SKARNS ET DES ROCHES ENCAISSANTES**

**Analyses par Fluorescence X** à l'ENSMSE (analyste J.J.Gruffat) des éléments

majeurs: Si, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K et P;

traces (le chiffre indiqué entre parenthèses est le seuil de détection en ppm):

Sn (3), Cs (5), Ga (2), Rb (2), Zr (1.5), Hf (3), Cs (5), Pb (3).

**Analyses par ICP** à l'ENSMSE (analyste J. Mouÿte) des éléments suivants:

Ti, Th, Nb, Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba, Be, La, Ce, Nd, Eu, Dy, Y  
et Yb

**Notation des symboles utilisés:**

Cal = calcaire;

Cal\_m = calcaire marneux;

Schi\_Ca = fraction calcique dans les calcschistes;

Calcschi = fraction alumineuse dans les calcschistes;

Px = skarn à pyroxène;

Ilv = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires;

Ilv' = skarn à ilvaïte développé sur les calcaires marneux;

Px/Ilv = skarn à alternances pyroxène/ilvaïte;

Qz/Ilv = skarn à alternances quartz/ilvaïte;

Px+Ep = skarn à pyroxène et épidote;

Ep+Px = skarn à épidote et pyroxène;

Ilv+Ep = skarn à ilvaïte et épidote;

PF = perte au feu lors de la préparation de l'échantillon pour l'analyse  
par Fluorescence X;

SOM(TRR) = somme des teneurs des terres rares;

LnH/LnL = rapport terres lourdes/terres légères;

s.d. = seuil de détection.



Echan.	RM-10	RM-27	RM-9	RMC-1	RMC-3	RM-32	RM-28	RM-29	RM-30
Type	Schi Ca	Schi Ca	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Calcschi	Sch Si	Sch Si
SiO2	12.93	30.99	40.7	48.77	27.28	34.11	34.86	68.09	53.35
TiO2	0.107	0.088	0.545	0.554	0.49	0.442	0.572	0.423	0.582
Al2O3	2.18	2.2	10.92	11.96	9.64	9.7	10.4	11.3	14.74
Fe2O3	1.01	2.31	5.24	4.97	3.97	4.62	4.83	3.9	7.23
MnO	0.09	0.514	0.067	0.197	0.144	0.226	0.166	0.05	0.167
MgO	1.1	1.38	1.8	1.91	2.11	2.44	1.96	1.97	1.02
CaO	46.03	33.34	19.69	13.95	27.74	23.81	24.62	2.71	5.87
Na2O	0.116	0.06	1.22	0.54	0.29	0.67	0.01	2.75	4.2
K2O	0.31	0.14	1.21	2.01	2.81	2.16	3.05	3.52	5.17
P2O5	0.08	0.06	0.14	0.09	0.09	0.08	0.09	0.09	0.12
PF	36.11	27.54	18.08	13.39	23.51	21.54	18.02	3.22	7.02
<b>Total</b>	<b>100.006</b>	<b>98.572</b>	<b>99.291</b>	<b>99.001</b>	<b>98.287</b>	<b>99.387</b>	<b>99.21</b>	<b>97.982</b>	<b>99.422</b>
Sn	<s.d.	<s.d.	<s.d.	3.9	4.1	<s.d.	5.2	<s.d.	32.6
Cs	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	5.4	7.5
Ga	5.5	6.9	16.9	15.2	11.4	15.8	14.9	14.3	14.8
Rb	21.1	12.1	55.6	85.6	106.4	99	122	178	242.9
Zr	52.1	31.7	83.5	117.1	89.5	80.2	111.5	103.8	164.8
Hf	4.7	3.4	5.1	12.5	14.6	4.9	4	5.8	6.1
Pb	23.1	10.1	13	10.3	11.7	11.7	59	10.6	10.8
Th	0.552	1.9	6.16	9.13	7.82	8.35	8.79	9.23	9.67
Nb	2.75	3.21	10.1	21.6	12.8	9.24	12.4	7.64	10.3
Li	9.89	33.7	46.1	55.8	53.7	71.7	56.8	43.3	39.8
Sc	1.83	2.17	10.1	11.6	9.12	10.3	10.7	7.85	9.68
V	36.7	26.7	113	80.9	78.4	89.7	88.7	52.6	63.6
Cr	40.7	49.4	76.2	88	58.7	99.4	63.5	80.4	101
Co	2.36	5.95	14.2	17.9	12.9	14.7	10.4	10.9	18.8
Ni	16.9	53.1	34.1	47.7	30.5	83.1	41.9	49.1	49.2
Cu	5.96	33.3	20.1	26.4	18.9	36.6	42.6	47.6	<s.d.
Sr	1341	300	504	243	338	539	419	257	412
Ba	110	55.8	237	272	319	220	454	592	1188
Be	0.352	0.263	0.502	0.88	0.351	1.04	1.55	1.42	1.09
La	6.39	15.5	23.6	26	25.9	21.7	31.3	17.8	28.2
Ce	12.4	20.2	44.9	54.1	52.8	38.5	60.4	35.8	59.7
Nd	6.42	10.6	21.4	26.5	25.3	17.3	27.1	14.6	22.7
Eu	0.464	0.612	1.07	1.28	1	1.06	1.28	0.682	0.6
Dy	1.5	3.09	3.82	4.47	3.88	4.36	4.99	2.83	4.02
Y	9.33	15.2	17.7	19.5	19.5	20.3	25.1	11.9	18.6
Yb	0.728	1.24	1.63	1.97	1.74	2.14	2.58	1.54	2.12
SOM(TRR)	37.232	66.442	114.12	133.82	130.12	105.36	152.75	85.152	135.94
LnH/LnL	0.45	0.416	0.254	0.24	0.239	0.341	0.272	0.236	0.222

Echan.	RMC-14	RM-20	RMC-5	RMC-6	RMC-18	RMC-20	RMC-26	RMC-27	RMC-28b
Type	Sch_Bi	Sch_Bi	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px	Ep+Px
SiO2	35.82	53.64	40.07	28.58	39.17	43.98	39.83	41.82	41.03
TiO2	0.495	0.754	0.467	0.637	0.367	0.357	0.618	0.381	0.387
Al2O3	10.09	15.48	10.99	11.27	8.52	8.75	13.83	8.2	7.64
Fe2O3	8.49	9.75	16.51	20.52	18.5	19.58	15.37	18.51	18.6
MnO	0.21	0.17	0.438	0.592	0.808	0.664	0.379	0.508	0.64
MgO	2.43	1.76	2.28	0.48	1.65	2.23	1.42	2.34	2.62
CaO	19.67	3.48	21.66	21.46	20.14	22.66	22.41	22.37	21.6
Na2O	0.66	4.07	0.28	0.34	0.18	0.47	0.12	0.16	0.02
K2O	3.14	5.52	0.08	0.13	0.15	0.04	0.05	0.05	0.32
P2O5	0.13	0.15	0.09	0.12	0.11	0.09	0.13	0.09	0.1
PF	15.7	3.92	5.24	14.39	8.9	0.53	4.55	3.93	5.64
<b>Total</b>	<b>96.762</b>	<b>98.601</b>	<b>98.121</b>	<b>98.456</b>	<b>98.422</b>	<b>98.99</b>	<b>98.887</b>	<b>98.343</b>	<b>99.034</b>
Sn	3.4	46.4	76	223.9	63.8	83.3	104.7	84.4	52.4
Cs	14.3	36.3	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Ga	13.3	20.8	17.9	22.8	13.4	16.2	21.9	15.1	13.3
Rb	234.9	391.7	10.8	10.8	26.5	8.9	10.1	5.9	33.9
Zr	65.7	198.1	90.4	119.8	67.8	60.1	97.5	63	56.8
Hf	10.8	4.1	14.5	15.5	15.2	20.1	17.3	19.9	15.2
Pb	5.6	38.1	50.3	157.1	25.2	5.9	6	<s.d.	9.4
Th	5.8	13.3	5.69	7.85	5.81	6.11	5.37	5.3	3.6
Nb	8.99	14	10.9	12.6	7.42	8.2	11.7	8.05	5.53
Li	49.5	54.5	11.6	19.3	21.9	16.5	12.7	18.4	17.5
Sc	8.98	12.6	8.74	11.9	8.91	9.12	12.5	7.39	7.7
V	115	102	85.2	96	76.5	79.5	155	99	75.6
Cr	94.6	182	70.6	68.4	67.8	67.2	121	62.3	68.7
Co	19	23.6	22.7	41.7	29.8	31	19.5	22.2	21.3
Ni	45.6	129	35	48.9	64.2	48.2	23.1	30.7	29.5
Cu	52.8	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Sr	535	417	1209	1692	1187	1008	1590	1087	964
Ba	452	1059	9.26	15.9	24.9	155	11.8	11.8	13.3
Be	0.48	1.02	1.3	0.976	5	4.58	1.31	1.63	2.08
La	15.5	34.3	21.5	28.1	25.1	22.4	19.1	20.6	13.6
Ce	31	67.2	45.5	56.9	44.2	40.2	39.1	40.5	24.6
Nd	16.3	31.2	20.1	25.5	23.1	20.9	18.6	18.2	14.8
Eu	0.83	0.752	0.328	0.351	0.766	0.525	0.278	0.265	0.162
Dy	4.1	5.41	3.88	4.12	4.92	4.37	3.35	3.44	3.6
Y	21.7	25	19.2	25.3	26.1	26.5	19.5	20	22.8
Yb	1.81	2.84	2.36	2.38	2.47	2.9	2.28	2.16	2.12
SOM(TRR)	91.24	166.702	112.868	142.651	126.656	117.795	102.208	105.165	81.682
LnH/LnL	0.434	0.249	0.291	0.287	0.359	0.402	0.326	0.322	0.536

Echan. Type	RMC-29 Ep+Px	RMC-30 Ep+Px	RMC-31 Ep+Px	RM-18 Ep+Px	RM-31 Ep+Px	RMC-7 Ilv+Ep	RMC-8 Ilv+Ep	RMC-33 Ilv+Ep	RMC-2 Cal_m
SiO2	36.11	39.62	38.51	41.22	43.03	27.74	26.79	35.79	22.4
TiO2	0.616	0.447	0.575	0.527	0.283	0.136	0.138	0.193	0.088
Al2O3	15.89	8.68	10.26	10.81	6.15	2.85	3.31	3.93	2
Fe2O3	15.77	18.41	16.1	18	21.5	44.09	40.23	35.2	0.95
MnO	0.431	0.651	0.488	0.509	0.625	1.318	1.132	1.092	0.134
MgO	0.66	1.84	1.29	2.03	2.87	0.45	0.79	1.4	0.66
CaO	19.45	19.93	22.27	21.69	20.37	14.66	13.39	18.4	39.74
Na2O	0.04	0.06	0.09	0.13	0.08	0.05	0.3	0.19	0.16
K2O	0.21	0.06	0.06	0.05	0.08	0.13	0.26	0.16	0.34
P2O5	0.13	0.08	0.09	0.09	0.09	0.04	0.07	0.04	0.06
PF	8.25	8.16	8.86	3.76	3.97	5.2	10.42	1.6	32.1
<b>Total</b>	<b>97.582</b>	<b>98.013</b>	<b>98.46</b>	<b>98.796</b>	<b>99.041</b>	<b>96.649</b>	<b>96.822</b>	<b>97.987</b>	<b>98.611</b>
Sn	181.7	70.6	96.4	80.8	47.5	45.2	243.4	29.2	<s.d.
Cs	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Ga	28.9	14.4	18.1	24.8	13.8	8.2	11.3	7	3.4
Rb	19.3	11.8	11.6	11.9	18.6	19.1	15.4	22.3	16.3
Zr	170.8	81.8	112.8	98.8	72.6	13.8	13.4	22.5	19.9
Hf	17.6	13.7	13.9	<s.d.	<s.d.	17	16.6	17.8	13.7
Pb	7.7	7.1	36.6	20.2	8.6	5.9	3.7	121.7	5.3
Th	9.52	5.78	8.05	7.13	5.72	2.65	2.32	2.3	2.74
Nb	11.1	8.8	12.1	10.7	6.75	3.67	3.58	4.17	5.4
Li	15.5	10.5	11	21.4	24.6	14.5	16.8	8.89	22.7
Sc	11.2	8.74	10.4	10.4	5.49	2.77	3.26	3.95	2.31
V	99.2	78.7	92.6	124	67.5	27.5	41.8	38.9	39.2
Cr	140	57	62.8	108	105	6.62	14.4	19.7	15.4
Co	19	18.9	19.5	28.2	23.1	38.3	37	31.8	4.74
Ni	25.4	22.7	19.5	69.3	73.8	34.9	55.9	25.5	11.6
Cu	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	15.6
Sr	1931	1178	1351	1173	772	427	276	495	470
Ba	26.6	49.8	46.5	9.55	14.9	20.2	18.5	18.8	50.9
Be	2.25	1.32	1.47	2.41	1.55	0.023	1.58	2.04	<s.d.
La	24.2	21.3	29.9	24.2	15.6	9.52	9.11	9.11	9.38
Ce	54.7	42.7	62.4	44.9	33.2	16.8	15.7	15.3	14.5
Nd	22.7	19.5	27.4	23.2	10.8	7.62	9.22	7.54	12.1
Eu	0.417	0.317	0.609	0.364	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	0.946
Dy	4.49	3.8	4.42	3.72	3.17	1.99	2.44	2.38	3.06
Y	25.3	20.1	22.7	17.6	9.87	12.4	16.1	9.01	15.9
Yb	2.94	2.04	2.24	2.38	1.96	2.28	2.71	1.92	1.14
SOM(TRR)	134.747	109.757	149.669	116.364	74.6	50.61	55.28	45.26	57.026
LnH/LnL	0.321	0.309	0.244	0.256	0.252	0.491	0.624	0.417	0.544

Echan.	RMC-4	RMC-36	RM-16	RMC-9	RMC-10	RMC-11	RMC-12	RMC-15	RMC-34
Type	Cal_m	Cal_m	Cal_m	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep	Px+Ep
SiO2	14.14	6.09	7.29	44.48	46.52	44.08	45.92	45.31	46.71
TiO2	0.114	0.164	0.108	0.27	0.056	0.218	0.096	0.205	0.069
Al2O3	2.18	2.12	1.73	5.68	0.72	6.38	1.99	5.84	3.2
Fe2O3	0.78	2.73	0.97	20.57	22.17	22.33	24.32	19.98	22.28
MnO	0.081	0.085	0.043	0.636	0.896	0.756	1.191	0.567	0.733
MgO	1.15	0.31	1.09	2.75	2.47	2.06	2.44	3.38	2.95
CaO	43.27	40.42	47.89	22.12	21.65	21.57	21.47	22.24	22.79
Na2O	0.06	0.06	0.01	0.31	0.34	0.31	0.34	0.57	0.52
K2O	0.44	0.01	0.21	0.04	0.07	0.18	0.1	0.05	0.05
P2O5	0.05	0.05	0.03	0.07	0.03	0.26	0.04	0.08	0.03
PF	35.8	35.2	38.86	1.49	3.26	0.9	1	0.59	0.00
<b>Total</b>	<b>98.035</b>	<b>87.179</b>	<b>98.228</b>	<b>98.382</b>	<b>98.17</b>	<b>99.282</b>	<b>99.062</b>	<b>98.491</b>	<b>98.859</b>
Sn	<s.d.	25.9	3	57.1	79.5	338.5	6.9	57.8	60.5
Cs	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Ga	3.5	4.5	5.4	10.3	6.1	20.9	5.2	11.9	8.5
Rb	20.8	5.6	18.3	4.4	5.9	16.9	7.2	5.5	10.9
Zr	26.2	30.6	37.3	43	2.2	34.9	10.6	34.5	6.9
Hf	16.2	15	<s.d.	16.1	17.2	14.9	17.3	15.4	16.3
Pb	11.9	3.2	9.2	<s.d.	5	35.9	5.6	8.1	4
Th	2.28	1.41	2.67	4.08	1.64	2.97	2.46	3	1.14
Nb	5.31	4.73	4.03	5.65	2.29	4.5	2.8	4.58	1.19
Li	17.5	9.07	22.8	16.8	24.8	28.6	26.9	18.2	9.58
Sc	2.42	2.92	1.45	5.93	1.98	5.09	1.9	4.81	1.8
V	39.7	61.8	33	74.5	23.8	117	32.7	66	33.2
Cr	17	20.9	19.5	36.4	12.2	72.1	14.6	44.2	13.5
Co	1.74	11.7	2.7	26.7	29.6	30.6	22	24.7	25.9
Ni	8.23	8.4	17.4	39.7	58.4	36.1	24.9	51	26.2
Cu	7.82	21.6	9.88	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Sr	534	570	290	728	147	811	214	680	387
Ba	50.9	5.63	25.7	12.9	11.5	11.5	10.8	18.1	13.7
Be	<s.d.	0.599	1.47	1.5	38.5	10.5	22.1	2.53	3.56
La	9.46	7.9	7.6	14.8	6.05	21.6	9.29	13.3	5.32
Ce	15.2	11.8	10.7	30.5	8.02	40.4	14.8	24.9	9.26
Nd	10.4	8.66	5.22	16.1	4.98	21	8.21	12.6	4.91
Eu	0.593	0.37	0.312	0.274	<s.d.	1.72	<s.d.	0.066	<s.d.
Dy	1.96	1.73	1.64	2.54	1.32	5.14	2.61	2.92	2.36
Y	11	8.01	4.08	15.3	7.49	33.8	12.3	14.1	12.7
Yb	1.01	0.912	0.774	1.76	1.61	2.48	1.61	1.81	1.6
SOM(TRR)	49.623	39.382	30.326	81.274	29.47	126.14	48.82	69.696	36.15
LnH/LnL	0.392	0.371	0.272	0.318	0.547	0.489	0.511	0.37	0.855

Echan.	RMC-32	RM-3	RMC-35	RMC-37	RMC-13	RM-11	RMC-19	RMC-21	RM-12
Type	Px+Ep	Px+Ep	Ilv'	Ilv'	Ilv'	Ilv	Ilv	Ilv	Ilv
SiO2	45.7	42.26	28.35	25.1	28.17	28.46	25.18	36.24	28.41
TiO2	0.141	0.175	0.106	0.068	0.038	0.033	0.013	0.005	0.006
Al2O3	5.46	5.27	1.63	1.33	0.45	0.49	0.39	0.3	0.34
Fe2O3	20.76	19.29	47.87	44.95	49.99	54.81	46.1	39.81	55.79
MnO	0.688	0.766	2.636	1.933	1.576	1.55	1.34	1.065	1.152
MgO	2.83	2.38	0.69	0.75	0.62	0.45	0.36	1.18	0.3
CaO	22.67	21.32	13.35	11.95	14.03	13.43	13.22	15.98	13.51
Na2O	0.15	0.14	0.08	0.17	0.04	0.05	0.01	0.21	0.02
K2O	0.02	0.07	0.35	0.89	0.02	0.02	0.05	0.02	0.03
P2O5	0.04	0.06	0.05	0.03	0.07	0.03	0.08	0.02	0.01
PF	0.68	7.36	1.32	10.2	1.04	0.33	9.8	2.92	0.00
<b>Total</b>	<b>99.009</b>	<b>99.045</b>	<b>96.427</b>	<b>97.364</b>	<b>96.035</b>	<b>99.661</b>	<b>96.538</b>	<b>97.749</b>	<b>99.549</b>
Sn	53.6	37.4	8.7	26	3.6	8.7	29.2	338.6	118.6
Cs	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Ga	9.4	13	7.1	5.7	5.4	10.9	6.3	8.5	22.1
Rb	9.3	10.6	37.3	100.1	4	7.2	8.6	5.3	<s.d.
Zr	30.2	50.4	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Hf	15.5	<s.d.	15.8	20.9	19.7	<s.d.	18.2	18.3	<s.d.
Pb	<s.d.	13.7	16.5	94.7	3.4	12.8	<s.d.	<s.d.	11.4
Th	1.99	3.67	2.05	1.81	1.14	2.23	1.66	0.905	1.34
Nb	3.43	4.17	3.07	2.12	1.97	2.8	1.44	1.31	2.45
Li	10.5	23.2	6.74	8.21	13.2	22.5	9.82	10.2	21
Sc	2.99	3.75	2.15	1.61	0.752	1.49	0.329	0.182	0.834
V	49.6	62.7	24.3	20.6	16.7	8	5	5.5	7.8
Cr	23.9	21.5	5.65	2.02	4.9	16.3	<s.d.	<s.d.	4.84
Co	33.7	18.7	38.9	54.9	42.3	37.3	47.8	32.8	36.7
Ni	31.2	21.8	32	25.5	38.4	36.1	29.2	26.2	28.4
Cu	31.8	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Sr	735	684	17.5	84	34.1	18.4	32.5	30.5	3.84
Ba	16.3	9.09	25	32.7	19.7	15.5	30	170	15.1
Be	2.07	1.59	0.483	0.348	0.046	0.935	0.347	9.13	1.04
La	4.02	10.5	5.53	4.75	4.2	7.6	3.34	1.08	4.72
Ce	9.04	23.1	10.3	9.75	8.5	10	6.42	3.65	6.7
Nd	4.26	10.7	4.83	4.19	3.77	3.56	2.81	1.84	2.37
Eu	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Dy	2.12	2.95	3.73	3.08	2.64	3.88	1.85	1.46	3.12
Y	11.5	10.8	5.8	7.7	8.2	8.83	5.09	3.9	5.13
Yb	1.48	1.66	2.12	2.16	2.29	2.82	2.13	1.8	2.56
SOM(TRR)	32.42	59.71	32.31	31.63	29.6	36.69	21.64	13.73	24.6
LnH/LnL	0.872	0.348	0.564	0.692	0.797	0.734	0.722	1.09	0.784

Echan.	RMC-22	RM1(G)	RMC-16	RMC-24	RMC-25	RM-13	RM-a	RM-24	RM-25	RM-6
Type	Px/Ilv	Px/Ilv	Px	Px	Px	Px	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Qz/Ilv	Cal
SiO2	32.03	29.72	47.82	47.02	46.87	46.67	27.31	28.46	28.88	3.81
TiO2	0.008	0.013	0.012	0.01	0.031	0.087	0.01	0.006	0.009	0.014
Al2O3	0.57	0.63	0.41	0.7	0.86	1.65	0.54	0.88	0.83	0.33
Fe2O3	42.2	49.79	23.94	26.12	26.95	24.78	51.49	54.06	52.11	0.27
MnO	1.057	1.021	0.64	0.931	0.942	0.849	0.98	1.501	1.018	0.095
MgO	0.7	0.26	3.19	2.57	1.94	2.54	0.26	0.42	0.4	0.66
CaO	15.34	14.12	21.96	21.26	21.41	21.88	12.32	13.05	13.76	52.67
Na2O	0.19	0.09	0.41	0.5	0.5	0.1	0.12	0.01	0.03	0.02
K2O	0.02	0.01	0.05	0.04	0.07	0.035	0.02	0.03	0.01	0.01
P2O5	0.02	0.03	0.02	0.02	0.05	0.08	0.01	0.02	0.01	0.03
PF	5.09	1.01	0.32	0.00	0.00	0.00	5.86	0.08	2.45	41.39
<b>Total</b>	<b>97.218</b>	<b>96.682</b>	<b>98.765</b>	<b>99.165</b>	<b>99.609</b>	<b>98.657</b>	<b>98.921</b>	<b>98.525</b>	<b>99.518</b>	<b>99.295</b>
Sn	618	879.4	36.4	208.4	202.1	43.7	1004.7	23.4	1429.5	<s.d.
Cs	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Ga	9.5	14.7	4.1	10.2	6.4	8.3	22	17.8	23.1	3.5
Rb	5.5	5.2	4.9	5.4	8.4	8.7	3.8	4.9	3.8	7.6
Zr	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.
Hf	18.6	19.2	18.3	15	18.3	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	3.5
Pb	117.8	4.6	<s.d.	8.4	11.5	24.9	160.8	32.6	24.6	6.2
Th	1.46	1.55	1.19	0.616	1.45	3.56	<s.d.	<s.d.	0.948	0.917
Nb	1.85	1.96	1.72	1.38	1.49	3.33	1.27	1.51	2.08	1.27
Li	12.9	9.43	20.3	19.8	18.6	19.6	12.3	17	13.5	10.6
Sc	0.283	1.58	0.77	0.554	1.68	2.62	1.03	0.378	0.552	0.252
V	8.5	7	1.8	11.5	11.6	24.8	6	6	8	10
Cr	<s.d.	<s.d.	7.28	4.48	9.82	19.6	2.84	91	28.3	7.02
Co	36	38.8	23	25.1	31.1	27.4	34.2	42.1	39	0.052
Ni	25.9	29.1	21.3	16.7	20.3	33.4	23.1	123	44.5	1.22
Cu	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	6.74	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	1.61
Sr	40.1	7.64	20	19.9	25	201	5.01	9.28	16.7	394
Ba	31.8	74.5	11.1	16.9	95	8.14	16.6	16.1	16.5	4.22
Be	6.13	0.618	13.2	44.5	36.8	3.53	0.077	0.351	0.819	<s.d.
La	2.04	2.51	1.11	1.01	2.35	9.21	0.477	2.38	2.75	2.5
Ce	4.55	4.52	3.31	2.05	9.08	10	5.61	6.5	5.06	3.51
Nd	2.44	5.42	0.454	0.939	9.04	5.93	1.62	<s.d.	0.11	0.681
Eu	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	<s.d.	0.272
Dy	1.79	3.32	0.927	1.1	2.28	2.95	2.2	2.74	2.56	0.809
Y	7.24	20.7	1.76	3.46	14.8	9.11	7.09	1.66	8.94	2.43
Yb	2.08	3.17	2.18	1.43	2.43	1.97	2.37	2.33	2.76	0.242
SOM(TRR)	20.14	39.64	9.741	9.989	50.53	39.17	19.367	15.61	22.18	10.444
LnH/LnL	1.23	2.184	0.999	1.498	0.953	0.558	1.513	0.758	1.801	0.5







# ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE

N° D'ORDRE : 95GD

Nom : JIANG Chongjun

Sujet : Etude des alternances récurrentes dans les skarns et des instabilités du front de dissolution/précipitation

Spécialité : Géologie et Recherche Minière

Mots clés : Skarns, Précipitation oscillante, Auto-organisation, Dissolution, Précipitation, Boucle de rétroaction, Analyse de stabilité

## Résumé :

Cette thèse se propose de discuter la formation des alternances récurrentes dans les skarns et la précipitation oscillante par métagénèse en contexte métamorphique.

On commence par discuter deux types d'alternances de Rio Marina (Ile d'Elbe, Italie): alternances de bandes claires de pyroxène (hédénbergitique) et de bandes sombres d'ilvaïte et alternances de bandes claires de quartz et de bandes sombres d'ilvaïte. Les directions des bandes sont parallèles à la zonation des skarns ou au contact entre le skarn et le calcaire. Les études géochimiques montrent que les skarns à alternances et les skarns ordinaires (skarns à hédénbergite et skarns à ilvaïte) sont formés sur des calcaires massifs et homogènes, et que la formation des skarns nécessite des apports importants de silice et de fer et des lessivages de calcium et de gaz carbonique. Le même fluide est responsable de la formation des skarns ordinaires et des skarns à alternances.

La comparaison des alternances de Rio Marina avec d'autres exemples d'alternances a permis d'énoncer les règles suivantes: (1) Les alternances apparaissent généralement sous deux formes: des strates alternantes ou des structures orbiculaires. (2) Les épaisseurs des bandes varient de 0.2 mm à 6 mm; les épaisseurs des bandes claires et des bandes sombres sont les mêmes dans la plupart des cas. (3) Dans les alternances il y a au moins un minéral qui est constitué non seulement d'un élément provenant de la dissolution des carbonates comme Ca et Mg, mais aussi d'un élément provenant du fluide comme Si et Fe. La formation des bandes requiert *le couplage de la précipitation des minéraux en alternances et de la dissolution de la roche carbonatée*. Le deuxième minéral dans les alternances est composé essentiellement d'éléments provenant du fluide comme Si et Fe.

A partir des observations précédentes et l'analyse des conditions de couplage entre les différents processus susceptibles d'intervenir dans la formation des alternances, des modèles qualitatifs sont établis pour discuter le mécanisme possible d'apparition de ce type de structure spatiale. Le mécanisme essentiel est *la boucle de dissolution/précipitation* où le couplage est opéré par les espèces en solution libérées ou consommées par les réactions de dissolution et précipitation. Cette boucle est *une boucle de rétroaction positive* qui est une sorte de réaction auto-catalytique indirecte; elle crée *un délai entre la réaction et le transport*, qui va provoquer l'arrêt de l'activité de la boucle, puis sa reprise lorsque le transport comble le délai. Les alternances sont le résultat de l'apparition répétitive de cette boucle due au couplage réaction-transport. L'analyse de stabilité sur un modèle quantitatif indique qu'une condition nécessaire pour la formation des alternances est une haute concentration en silice ou en fer et une basse concentration en calcium dans le fluide entrant.