



**HAL**  
open science

**Événements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en  
Châtaigneraie du Cantal : apport d'une analyse  
multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman)  
des minéraux et des fluides occlus à l'identification des  
sources de fluides hydrothermaux.**

Sophie Gama

► **To cite this version:**

Sophie Gama. Événements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal : apport d'une analyse multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman) des minéraux et des fluides occlus à l'identification des sources de fluides hydrothermaux.. *Minéralogie*. Université d'Orléans, 2000. Français. NNT: . tel-00002404

**HAL Id: tel-00002404**

**<https://theses.hal.science/tel-00002404>**

Submitted on 17 Feb 2003

**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.

## Thèse

présentée  
à l'Université d'Orléans  
pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université d'Orléans**

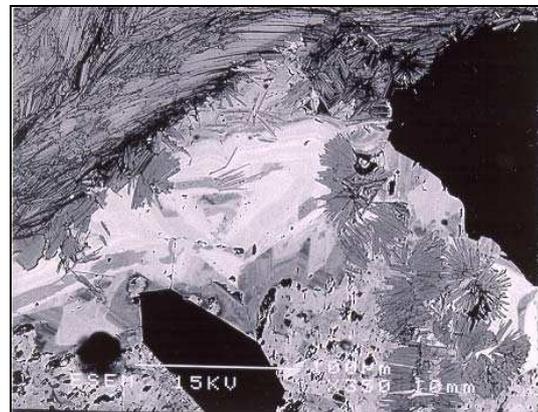
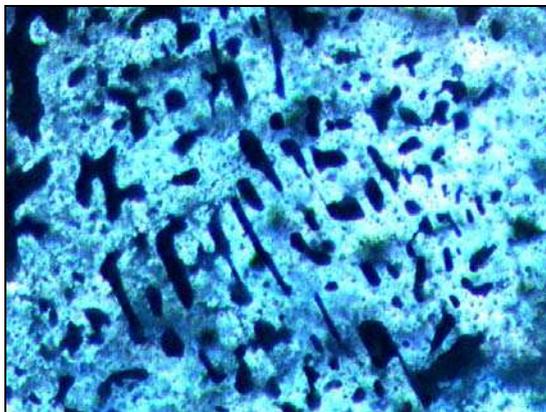
Discipline : *Géochimie*

par

**Sophie Gama**

sur le sujet :

**Evénements métallogéniques à W-Bi (Au) à 305 Ma en Châtaigneraie du Cantal :  
apport d'une analyse multi-spectrométrique (micro PIXE-PIGE et Raman)  
des minéraux et des fluides occlus  
à l'identification des sources de fluides hydrothermaux**



Soutenue publiquement le 20 décembre 2000

### ≡ Membres du Jury ≡

**Pr. Jean-Marc Lardeaux**  
**Pr. Laurent Turpin**  
**Pr. Guy Demortier**  
**Dr. Jean-Pierre Milesi**  
**Pr. Georges Hauret**  
**Dr. Claire Ramboz**  
**Pr. Michel Treuil**  
**Dr. Marcel Volfinger**

Université de Lyon I  
Université de Cergy-Pontoise  
Université de Namur  
Ingénieur - BRGM Orléans  
Université d'Orléans  
ISTO - CNRS Orléans  
Université de Paris VI  
ISTO - CNRS Orléans

Rapporteur  
Rapporteur  
Rapporteur de soutenance  
Examineur  
Président du jury  
Directeur de Thèse  
Invité  
Invité, Co-encadrant

Sur des centaines de kilomètres, Mermoz suivit la ligne du rivage. D'un côté, ondulaient les dunes au pelage de lion, de l'autre les flots aux couronnes d'écume. Le même mouvement semblait creuser ces immensités vides. Et Mermoz pouvait croire, par instants, que le désert était bleu, que la mer était fauve.

*Mermoz*  
Par Joseph Kessel

Comment ne pas dédier cette thèse à Marielle Lambert...  
L'amnésie dure une seconde, le temps d'oublier.

Comment ne pas offrir ces pages à mon grand-père...  
Il les aurait feuilletées avec tant d'attention.

## Merci ...

Je remercie Messieurs Turpin, Lardeaux, Milési et Treuil d'avoir accepté de juger ce travail. Une mention particulière pour Messieurs Demortier et Hauret qui donnent le point de vue et l'agrément du physicien à ce travail pluridisciplinaire. Un grand merci à Michel Pichavant, Jacques Roux et Elisabeth Vergès pour ces années passées au CRSCM mûri en ISTO.

Les années ont passé depuis les fameux cours de M. Jacques Choynet, le stage au sein de son équipe (et quelle équipe!). L'aventure a commencé par les pages jaunes consultées sur le critère -chimie-, ainsi M. Marcel Volfinger a pris la peine de répondre à ma lettre et de me rencontrer. Premiers regards furtifs au CNRS sur la géologie. L'idée saugrenue m'a ensuite prise de m'inscrire au DEA de M. Michel Faure, qui a relevé le défi. Premier arrêt en camp de terrain, je n'y comprends rien... La carte est en couleurs et les Alpes sont si belles. Tout à réapprendre, mes préjugés de chimiste confrontés à la roche. Alors j'ai résisté un peu, grâce à Marie-Lola Pascal. Ce sujet de DEA où tu t'es investie autant que moi et tes délicieux petits plats partagés à votre table. Claire Ramboz, Clairette... Les mots sont vains pour t'exprimer toute ma reconnaissance. Quel drôle de pari t'es-tu alors lancé? Monsieur Marcel et ses protons. Si les nuits ont été longues au CERI et au LPS, nous n'aurons jamais oublié d'en rire, faisceau ou pas faisceau...

Alors remercier les différents protagonistes de cette thèse. Ceux qui veillent au bon fonctionnement de l'accélérateur, l'ensemble des équipes de Gilbert Blondiaux au CERI d'Orléans et d'Isham Khojda au LPS de Saclay : merci à Yves, Benoît, Olivier ainsi que Jean-Paul et Laurent... pour leurs dépannages incessants.

Merci encore aux nombreux relecteurs de la partie PIXE et de l'article soumis à NIM : Iain Campbell, pour sa disponibilité e-mail, Michelle Mosbah, pour sa délicate attention à mon égard, Thierry Sauvage qui m'a consacré de son temps à clarifier la nature des processus physiques les plus fondamentaux...

Les hommes et femmes de terrain qui connaissent la Châtaigneraie par cœur : Colette Derré, pour les précieux échantillons collectés avec Claire Ramboz, Vincent Bouchot, pour avoir servi de guide dans ce district si riche et vaste, Jean-Yves Roig (la 3D!), Laurent Bailly (l'or!) et Catherine Lerouge qui a mis à disposition ses données minéralogiques et isotopiques ainsi que des échantillons et lames minces.

Florence Arnaud et ses échantillons si bien caractérisés et repérés : merci pour tes explications et compléments bibliographiques sur l'évolution de la Chaîne hercynienne dans le Massif central, et bonne chance pour ton projet plein d'avenir...

Michel et la différenciation magmatique (Pich, je vais bien finir par comprendre!), Bruno pour tes conseils, ton leucogranite himalayen si blanc (le GB4!) et tes croquis du toit du monde. Jean-Marc Stussi pour nous avoir confié ses données sur les granites de Margeride.

Olivier Rouer pour les analyses à la microsonde électronique dont ne se passera jamais l'analyse PIXE : bonne chance pour la suite! Mme Genty, reine du MEB, qui ne cesse de s'émerveiller sur la minéralogie. Jean-Michel Bény et son astucieux laser qui ne néglige aucune phase : n'oublie pas trop vite mes phases à bismuth! Yves Moëlo, pour l'interprétation des textures et assemblages de sulfures. Gleb, pour ses précieux conseils sur l'arsenic. Benoît, pour ta contribution à ce travail sur l'étude minutieuse des inclusions fluides. Jean-Louis et cette cristallographie qui m'est si chère...

Sans oublier Patricia ma chère colocataire et tous ceux qui animent le laboratoire et donnent envie de rester : Laurent, André, Didier et Chantal (Finis les chèques communs avec Clairette!)... ainsi que l'ensemble de l'équipe des cristallographes qui perpétuent l'esprit de physico-chimie du laboratoire.

Tant d'amis. Nathy, Babel, Carole, ne laissons pas le temps nous distraire. Pablo, le grand frère, confident à ses heures. Bon vent, la vie est dure et toi aussi. Mous "prends la vie du côté le plus simple, Soph!" et François que l'Irlande nous a emprunté. Betinha et ton soleil brésilien (Mantendo a nossa promessa!). Kalin si sobre aux conseils si sûrs (Za da si sponniam za nasheto priatelstvo)... Gianluca, c'est pas la ma faute (che cazzo fai sul stromboli?). Rémi, aux confidences si rares : la géochimie n'aura jamais été aussi chimie, alors aime-la. Michel, trois mois ont suffi à ton adoption complète. Hervé, veilleur d'un soir sur mon ivresse... Duncan et sa jolie petite famille. Alex et ses arséniates. JP, José, Lucepz... et les dernières recrues : Thi-Ngeune, Fidel...

Je salue notre bande de joyeux lurons qui ont osé jusqu'à ... m'emmener au ski! Yoann, Gaëlle et Maxime, Seb et Sandrine, Olivier et Julie, reviewers anonymes de ce travail. Pour nos fous rires, nos larmes versées ensemble... Nous sommes si bien ensemble, ne nous séparons pas...

Et remercier ces parents qui me sont si chers, cet homme et cette femme qui ont vibré en mai 68, mis au monde deux chipies de fille... Mes beaux-parents, les plus beaux... Vous me comblez tant. Raymonde, l'optimisme que tu as donné à ton fils. Bertrand, ses convictions, son charisme... Claire, Moïse, Céline et l'audacieuse Eva, pour nos coups de gueule et de cœur qui finissent toujours par nous faire rire... Sylvie, tante, mère, sœur et amie de tous les instants. Mes grands-parents... Vous m'avez aidée à grandir, forcée à mûrir avant l'âge... Mes larmes sont muettes. Votre amour intact. Marinette, garde tes doigts de fée qui redorent le monde... Ses grands-parents, déjà vous m'adoptez comme petite fille...

Enfin à toi, parce que nous prendrons toujours toutes nos décisions ensemble. Quelles qu'elles soient, elles seront toujours les meilleures car l'important c'est d'être heureux.

Sono con te.

Le district de la Châtaigneraie comporte deux mines de W de type filonien encaissées dans les micaschistes au contact des granites. Afin de contraindre la source de ces minéralisations, des analyses ponctuelles d'éléments traces dans des inclusions fluides et minéraux de la paragenèse minéralisée primaire ont été entreprises par PIXE-PIGE et comparées aux analyses des minéraux et des fluides des réservoirs métamorphique et leucogranitique, sources potentielles des métaux. L'emploi d'un "funny filter" lors de l'analyse PIXE permet la détection des éléments K à U. Ce travail illustre que cette méthode est absolue à condition que la géométrie du dispositif analytique soit connue précisément. La paragenèse primaire à W possède une signature d'éléments traces d'affinité leucogranitique (F, Mn, Zn, Ga, As, Nb, Sn, Ta, W, Bi). L'arsenic apparaît découplé des leucogranites et contrôlé par les micaschistes encaissants : cet élément est détecté dans les fluides du métamorphisme barrovien ( $\approx 340$  Ma) et les minéraux et fluides du stade à W ( $\approx 305$  Ma). Les caisses filoniennes subissent une fracturation en tension, une intense dissolution du quartz, un dépôt géodique de pyrite et muscovite, une paragenèse à bismuth natif, bismuthinite, molybdénite, chalcopryrite, covellite, tennantite, waylandite, cannonite, sidérite et chlorite. Des tourmalinites massives stériles se développent, en veines ou en remplacement, de façon contemporaine. Les tourmalinites de La Granière présentent du quartz cataclastique avec de nombreuses microinclusions de biotite, muscovite, feldspath potassique, ilménite, zircon, monazite et xénotime. Le cortège de traces de ce stade est caractérisé par Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Cr, Sc, V, Se, Zr, Ag, Cd, Ba, Sr, Sb, Hf, Y, La, Ce et Th. Les fluides associés sont aquo-carboniques, riches en K, Ca, métaux de base. Le caractère de ce fluide, alumino-potassique, sous-saturé en silice, phosphaté, chargé en métaux lourds et de transition (y compris Cr et Sc), REE, LILE et HFSE, suggère une affinité avec des fluides métasomatiques du manteau, ce que confirment la géochimie, la minéralogie et la texture d'un lamprophyre sécant sur une veine minéralisée. La chimie des minéraux et des fluides indique une ébullition généralisée des solutions à ce stade en liaison avec le flux thermique élevé et la remontée rapide du bâti en fin d'orogénèse.

Mots-clés : Châtaigneraie ; Géochimie des traces ; Tungstène ; PIXE-PIGE ; Leucogranites ; HFSE ; Manteau

La Châtaigneraie is a vein-type W-district which includes two mines within the metamorphic contact aureoles of granites. We have undertaken PIXE-PIGE trace element analyses of individual fluid inclusions and minerals associated with the primary W-ore stage. These were compared to trace element analyses of minerals and fluids from leucogranites and metamorphic schists. PIXE analysis using a "funny filter" allows elements from K to U to be detected. This study shows that the method becomes absolute, providing that the geometry of the analytical apparatus is well-controlled. The W primary paragenesis possesses a trace element pattern similar to that of leucogranites (F, Mn, Zn, Ga, As, Nb, Sn, Ta, W, Bi). Only arsenic is independent, and rather controlled by micaschists. It has been detected in barrobian metamorphic fluids ( $\approx 340$  Ma) and in fluids and minerals from the W-ore stage ( $\approx 305$  Ma). W-veins are affected by tensile fracturing, quartz dissolution and deposition of vuggy pyrite and muscovite. The secondary vein-stage consists of native bismuth, bismuthinite, molybdenite, chalcopryrite, covellite, tennantite, waylandite, cannonite, siderite and chlorite. Massive unmineralized tourmalinites develop synchronously in veins or as replacement. In the La Granière massive tourmalinites, cataclastic quartz contains numerous microinclusions of biotite, muscovite, K-feldspar, ilmenite, zircon, monazite and xenotime. The characteristic trace element pattern of the secondary ore-stage is Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Cr, Sc, V, Se, Zr, Ag, Cd, Ba, Sr, Sb, Hf, Y, La, Ce and Th. Associated fluids are H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bearing, with trace amounts of K, Ca and base metals. Stage II fluids appear to be silica-undersaturated, K-, PO<sub>4</sub>- and Al-bearing, enriched in heavy and transition metals (including Sc and Cr) and REE, LILE and HFSE. They are similar to mantle metasomatic fluids. This is further confirmed by the geochemistry, mineralogy and microstructures of a W-vein and a lamprophyre crosscutting it, at the Engualès mine. Mineral assemblages and fluid chemistry provide evidence for the generalized boiling of solutions in this district, in relation with the high heat flux and the rapid uplifting of the area at the late Hercynian.

Keywords : Châtaigneraie ; Trace geochemistry ; Tungsten ; PIXE-PIGE ; Leucogranites ; HFSE ; Mantle

# Sommaire

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 - Synthèses bibliographiques</b>	<b>5</b>
1. Orogène hercynien du Massif central français	5
1.1. Evolution tectonique.	5
1.2. Evolution métamorphique et magmatique tardi-varisque	8
2. Le Massif central français : une province à caractère polymétallique (Projet MCF 3D)	11
2.1. Corrélation entre les événements métallogéniques et l'évolution tectonique de la chaîne	11
2.2. Objectifs du programme GéoFrance 3D dans le Massif central (Projet MCF 3D)	12
3. Le district de La Châtaigneraie et ses minéralisations	15
3.1. Introduction	15
3.2. Lithostratigraphie	16
3.3. Déformation souple	17
3.4. Granites	18
3.4.1. Pétrologie des granites du district	
3.4.2. Métamorphisme de contact	
3.5. Relation plissements, magmatisme et métamorphisme	22
3.6. Métallogénie du district	22
3.6.1. Présentation du district polymétallique	
3.6.2. Minéralogie des gisements à W	
3.6.3. Contrôle structural de la mise en place des filons minéralisés à W	
3.6.4. Fracturation	
3.7. District polymétallique de Châtaigneraie : problématiques actuelles	29
4. Apports de l'analyse de traces pour la compréhension de l'hydrothermalisme	30
4.1. Historique des analyses nucléaires menées au CRSCM (ISTO)	31
4.2. Analyses menées dans le cadre de ce travail.	32
<b>Chapitre 2 - Méthodes choisies pour l'analyse quantitative d'éléments mineurs et traces</b>	<b>35</b>
1. La méthode PIXE	37
1.1. Emission X : interaction des particules chargées avec la matière	37
1.1.1. Ralentissement des particules incidentes dans la cible (Pouvoir d'arrêt)	
1.1.2. Probabilité d'émission X	
1.1.3. Emission continue : bruit de fond du spectre X	
1.2. Détection X : interaction des photons X émis avec la matière	44
1.2.1. Absorption	
1.2.2. Principe de détection des photons X en dispersion d'énergie (EDS)	
1.3. Bilan : expression quantitative de l'émission X par la méthode PIXE	46

<b>2. Complémentarité de la méthode PIGE</b> .....	<b>48</b>
2.1. Principe de l'analyse PIGE .....	48
2.1.1. Excitations coulombiennes	
2.1.2. Réactions nucléaires de capture	
2.1.3. Réactions utilisées pour l'analyse PIGE quantitative en Sciences de la Terre, en parallèle avec l'analyse PIXE sous faisceau de protons	
2.1.4. Raies supplémentaires	
2.1.5. Bruit de fond	
2.2. Pige : analyse quantitative .....	50
<b>3. L'appareillage PIXE-PIGE</b> .....	<b>53</b>
3.1. Présentation générale de l'accélérateur Van de Graaff .....	53
3.2. Ligne de faisceau .....	56
3.3. Chambre d'analyse .....	56
3.3.1. L'installation du CERI	
3.3.2. L'installation du LPS	
3.4. Système de détection .....	58
3.4.1. Détecteur à rayons X : Si(Li) et Low Energy Germanium LEGe	
3.4.2. Détecteur à rayons $\gamma$ : Ge intrinsèque	
3.4.3. Chaîne d'acquisition	
<b>4. Comparaison avec d'autres méthodes de microanalyse</b> .....	<b>59</b>
4.1. Microsonde électronique (EPMA) .....	60
4.2. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) et Accelerator Mass Spectrometry (AMS) .....	61
4.3. Synchrotron Radiation Induced X-ray Emission (SXRf) .....	61
 <b>Chapitre 3 - Qualité des analyses PIXE</b> .....	 <b>63</b>
<b>1. Programmes de traitement des spectres PIXE</b> .....	<b>63</b>
1.1. Traitement de l'émission continue. ....	64
1.2. Modélisation du spectre. ....	64
1.3. Calcul des concentrations. ....	65
1.3.1. Expression théorique	
1.3.2. Etalonnage des standards	
1.3.3. Fluorescence secondaire	
1.3.4. Erreur et limite de détection (LOD)	
1.3.5. Limitations du programme	
<b>2. Importance des paramètres instrumentaux</b> .....	<b>67</b>
2.1. Problématique. ....	67
2.1.1. Mesures de H avec un filtre en Al 100 $\mu\text{m}$	
2.1.2. Utilisation de funny filter	
2.2. Discussion sur le choix des standards. ....	71
2.3. Simulation théorique des variations du paramètre instrumental H à partir des mesures expérimentales réalisées avec le minifaisceau du CERI (Orléans) à 3 MeV. ....	72
2.3.1. Accuracy of PIXE analyses using a funny filter	
2.3.2. Conclusions	
2.4. Mesures de H avec le microfaisceau du LPS à 3,2 MeV. ....	84
2.4.1. Filtre de béryllium	
2.4.2. Variation de la distance détecteur/cible	

2.4.3. Variation de l'épaisseur du funny filter en aluminium 100/200/300 $\mu\text{m}$ pour une même distance de 50 mm	
2.4.4. Autres indéterminations du système d'analyse	
2.5. Application des valeurs ajustées. ....	91
2.6. Conclusions. ....	93
<b>Chapitre 4 - Minéralisations économiques à W de La Châtaigneraie : source leucogranitique ou «métamorphique»?</b>	<b>95</b>
<b>Introduction. ....</b>	<b>95</b>
<b>1. Le débat classique sur les différentes sources possibles des minéralisations à Sn-W : magmatique ou "métamorphique"?. ....</b>	<b>96</b>
1.1. Processus de concentration de Sn et W dans les magmas granitiques. ....	96
1.2. Source magmatique de W(Sn) en Châtaigneraie : granite ou leucogranite? ....	97
1.3. Veines hydrothermales à Sn-W : rôle du réservoir métamorphique. ....	98
<b>2. Techniques analytiques (Rappel) ....</b>	<b>99</b>
<b>3. Echantillonnage dans les gisements et les réservoirs étudiés. ....</b>	<b>101</b>
3.1. Les séries métamorphiques de Châtaigneraie et des Cévennes. ....	101
3.1.1. Généralités	
3.1.2. Gneiss à silicates calciques de Châtaigneraie	
3.1.3. Exsudats des Cévennes	
3.1.4. Gneiss à silicates calciques des Cévennes	
3.2. Leucogranite himalayen et leucogranites hydrothermalisés de la Margeride . ....	104
3.3. Minéralisation. ....	106
<b>4. Résultats : analyses de traces des fluides et minéraux. ....</b>	<b>107</b>
4.1. Caractérisation du fond métamorphique. ....	107
4.1.1. Séries cévenoles	
4.1.2. Influence du métamorphisme de contact	
4.2. Le réservoir leucogranitique. ....	109
4.2.1. Analyses d'inclusions fluides aqueuses secondaires dans le quartz d'un leucogranite de Châtaigneraie (CA 02-1)	
4.2.2. Analyses de traces dans les minéraux des différents leucogranites	
4.3. Les minéralisations. ....	112
<b>5. Interprétation et discussion des données géochimiques. ....</b>	<b>114</b>
5.1. Géochimie de l'arsenic dans l'histoire tectono-métamorphique hercynienne. ....	114
5.1.1. Mobilisation de l'As dans les séries métamorphiques des Cévennes	
5.1.2. Transport et dépôt de l'arsenic en périphérie des granites	
5.1.3. Implications pour le comportement géochimique de l'arsenic dans les failles de Villefort et d'Argentat	
5.2. Apport de l'analyse de traces à l'identification des processus magmatiques et hydrothermaux dans les leucogranites. ....	116
5.3. Apport de l'analyse de traces à l'identification des sources des minéralisations à W. ...	118
5.3.1. Piégeage des métaux dans les phases associées à la minéralisation	
5.3.2. Géochimie de l'As dans les minéraux du stade I minéralisé à Engualès et Leucamp	
5.4. Apport de l'analyse de traces dans les sulfures à l'évaluation de l'influence métamorphique dans le stade I. ....	120

Conclusion .....	121
<b>Chapitre 5 - Minéralogie, géochimie et origine du stade fissural en Châtaigneraie</b> .....	<b>123</b>
<b>1. Minéralogie et géochimie du stade fissural dans les veines de Leucamp et d'Engualès</b> .....	<b>123</b>
1.1. Développement de la microfissuration .....	123
1.1.1. Schistosité de fracture	
1.1.2. Enregistrement de chocs thermiques par le quartz	
1.1.3. Géodisation	
1.2. Destabilisation des minéraux primaires .....	126
1.3. Paragenèse fissurale .....	126
1.3.1. Pyrite géodique	
1.3.2. Muscovite	
1.3.3. Paragenèse polymétallique	
1.3.4. Phosphates	
1.3.5. Chlorites	
1.4. Carbonates .....	135
1.5. Rétromorphose du filon minéralisé «Blanche» au contact d'un lamprophyre dans la mine d'Engualès .....	137
1.6. Conclusions préliminaires sur les manifestations du stade II dans les veines minéralisées .....	138
<b>2. Tourmalinisations stériles : dépôts sans quartz et silicification</b> .....	<b>139</b>
2.1. Localisation des tourmalinites étudiées .....	140
2.2. Présentation des échantillons .....	140
2.3. Géochimie en roche totale des tourmalinites et muscovitites .....	140
2.4. Minéralogie et géochimie .....	143
2.4.1. Tourmalines	
2.4.2. Muscovites	
2.4.3. Apatites	
2.4.4. Oxydes de titane	
2.4.5. Pyrites d'Engualès et de La Granière	
2.4.6. Hématite et plumbogummite à La Granière	
2.4.7. Quartz à minéraux de La Granière	
<b>3. Fluides du stade II</b> .....	<b>156</b>
3.1. Rappel sur les fluides associés à la minéralisation à W .....	156
3.2. Fluides dans un quartz englobé dans la pyrite massive fissurale .....	156
3.3. Fluides des tourmalinisations stériles .....	157
3.4. Déformation des inclusions .....	158
3.5. Données PIXE sur les fluides du stade II .....	158
<b>4. Conclusions sur les caractéristiques du stade II en Châtaigneraie</b> .....	<b>159</b>
<b>5. Minéralogie et géochimie de roches magmatiques filoniennes de Châtaigneraie</b> .....	<b>163</b>
5.1. Description pétrographique .....	163
5.1.1. Intrusion d'un dyke de lamprophyre (F9-3) dans une veine minéralisée de la mine d'Engualès (niveau - 527 m)	
5.1.2. Dykes granodioritiques 99E2 et 99E34	
5.2. Comparaison du comportement des éléments incompatibles dans les roches basiques et les muscovitites du stade II .....	166
5.3. Géochimie des traces dans les minéraux du lamprophyre .....	168

6. Interprétation et conclusion .....	169
<b>Conclusions générales</b> .....	<b>171</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>175</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>193</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>201</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>205</b>

## INTRODUCTION

---

Plus que toute autre discipline, les Sciences de la Terre nécessitent des observations à différentes échelles allant de centaines de kilomètres au micromètre. De la lame mince aux levés de terrain ou études aéroportées, le géologue se trouve constamment confronté dans ses interprétations au report d'une échelle à une autre. Au cours de ce travail, les observations et mesures ont été réalisées sur des objets millimétriques à micrométriques provenant d'un district minéralisé en W de la Chaîne varisque (Châtaigneraie, Massif central français). Ces données permettent d'avancer des interprétations extrapolables à l'échelle de la croûte, par référence aux synthèses minéralogiques, géochimiques et géodynamiques disponibles sur la Chaîne hercynienne, notamment dans le cadre du GéoFrance 3D. Cette étude a donc nécessité un premier bilan de l'évolution générale structurale et thermique de la chaîne au Carbonifère à l'échelle de la croûte et du manteau. D'autre part, l'originalité de ce travail provient des analyses réalisées par une technique nucléaire afin de déterminer les teneurs en éléments traces des différents minéraux et les inclusions fluides associées. Ces mesures ont à leur tour requis une connaissance approfondie des phénomènes d'interaction entre les atomes de la matrice analysée et le faisceau de particules. L'identification et la quantification des teneurs en traces par cette méthode permettent de caractériser la signature géochimique des phases hydrothermales successives et donc de mieux les discriminer et comprendre leurs origines.

- **Chapitre 1** - La Chaîne varisque européenne témoigne d'une crise métallogénique développée entre 330 et 270 Ma, ponctuée par les mises en place successives de minéralisations à W, Au, Sb puis U (Ledru *et al.*, 1994 ; Bril *et al.*, 1994 ; Marignac et Cuney, 1999). Ces processus métallifères sont synchrones des phases d'extension de la chaîne : la croûte épaissie lors de la collision tend à retrouver son équilibre par cette extension syn- à post-épaississement responsable de l'exhumation de la croûte profonde le long de grandes zones de cisaillement (Van Den Driessche, 1994). L'étroite relation entre les évolutions tectonique et métallogénique de la chaîne a permis d'identifier une crise métallifère ponctuelle majeure datée vers 310-305 Ma (Bouchot *et al.*, 1997), responsable des circulations de fluides hydrothermaux à l'échelle de la croûte et du dépôt des principales minéralisations à W-As-Au-Sb-U. Le projet national MCF 3D "Cartographie et métallogénie 3D du Massif central français" (GéoFrance 3D, 1995) s'est intéressé au développement de cette crise le long d'un transect "Limousin-Châtaigneraie-Cévennes" dans le Massif central (Fig. 1) par la caractérisation des sources, des drains et des pièges des fluides hydrothermaux. Cette crise est synchrone de l'intrusion de leucogranites dans la croûte, de la granitisation du Velay qui s'accompagne de la mise en place de roches potassiques et magnésiennes mantelliques comme des vaugnérites et des lamprophyres (Montel *et al.*, 1992 ; Mougeot *et al.*, 1997). Cette crise a particulièrement affecté le district de La Châtaigneraie (Fig. 2) avec la mise en place de nombreux indices et gisements tungstifères (paragenèse P1, Bouchot *et al.*, 1997) présents à la fois sous forme de veines de quartz à tourmaline-wolframite-mispickel dominant ou de

niveaux de quartzites minéralisées en scheelite et mispickel. Les minéralisations à W sont localisées dans les auréoles de métamorphisme de contact des monzogranites d'Entraygues et de Veinazès et dessinent, par ailleurs, un axe N-S, transverse par rapport à l'axe de la chaîne et à l'allongement des batholites (Derré, 1982). Des leucogranites recoupent également le granite d'Entraygues et la série métamorphique selon cet axe (Fig. 11). Les âges équivalents obtenus pour les minéralisations de Leucamp (et/ou d'Engualès) et les leucogranites de Châtaigneraie (tableau 2) renforcent l'hypothèse d'un lien génétique entre magmatisme leucogranitique et minéralisations à W. Celles-ci seraient donc diachrones par rapport aux monzogranites et granites peralumineux. Dans le cadre du projet MCF 3D, nous avons entrepris de caractériser en nature et en concentration les éléments traces présents dans des minéraux et des inclusions fluides précisément repérés dans les paragenèses des gisements et indices à W(Sn,Au) de Châtaigneraie. Le but d'une telle méthodologie serait idéalement de caractériser un ou plusieurs événements hydrothermaux par leur signature géochimique et leurs conditions P-T-t. Pour l'instant, cette méthodologie n'est qu'exploratoire car l'identification et l'analyse chimique quantitative de microphases solides et fluides n'est pas triviale. Notons que la microspectrométrie Raman couplée à l'analyse chimique ponctuelle EPMA et PIXE-PIGE s'avère cependant performante pour identifier et analyser les microphases minérales.

- **Chapitres 2 & 3** - L'émission de rayons X et  $\gamma$  induite par un bombardement de protons (PIXE-PIGE) a permis d'analyser des silicates, des oxydes et des sulfures contenant des éléments traces en concentration supérieure aux limites de détection de la méthode (soit de quelques ppm à quelques dizaines de ppm selon les éléments). Cette technique est présentée en détail car elle repose sur différents phénomènes physiques mis en jeu lors de l'interaction des particules chargées avec les atomes du minéral analysé. L'intérêt supplémentaire d'une telle analyse est d'accéder à la chimie d'objets occlus dans les minéraux, telles les inclusions fluides, témoins directs des paléofluides. La méthode PIXE permet d'analyser à la fois les éléments légers et lourds ( $15 < Z < 92$ ) dans les minéraux et les inclusions fluides, lorsqu'on utilise un filtre spécial, appelé "funny filter". Celui-ci permet au détecteur X de ne pas être saturé par l'émission X des éléments majeurs et d'améliorer ainsi la détection des traces. L'emploi de tels filtres devient contraignant lorsque la géométrie de détection n'est pas correctement caractérisée. Dans le cadre de ce travail, les difficultés analytiques rencontrées ont été discutées, par le biais d'analyses de standards, afin de pouvoir assurer la justesse de l'analyse, indispensable à l'interprétation géochimique qui s'ensuit. Les analyses PIXE sont réalisées à l'échelle de phases minérales millimétriques à micrométriques préalablement caractérisées par MEB, spectrométrie Raman et par microsonde électronique pour la détermination de leur composition en éléments majeurs.

- **Chapitre 4** - L'interprétation de la signature géochimique des circulations fossiles en terme de source de métaux et de fluides se fait par référence aux caractéristiques géochimiques de réservoirs de métaux ou de fluides potentiels. Classiquement le débat en ce qui concerne les minéralisations hercyniennes porte sur leur source granitique ou métamorphique (Linnen, 1998 ; Maignac et Cuney, 1999). Des données relatives à la signature géochimique des minéraux et des fluides des réservoirs métamorphiques ou leucogranitiques de référence font défaut. Dans ce travail, nous avons donc effectué une étude pétrographique et géochimique des (micro)phases solides ou fluides propres aux différents réservoirs potentiels : (1) des gneiss à silicates calciques et des exsudats des Cévennes centrales (Brouder, 1963 ; Weisbrod, 1967 ; Arnaud, 1997) ont été choisis comme représentatifs de l'encaissant métamorphique, en raison de leur éloignement de toute intrusion granitique et de toute minéralisation économique à W ; (2) un leucogranite himalayen a été choisi comme référence pour son caractère magmatique bien préservé (Scaillet *et al.*, 1995) et différents faciès de leucogranites et de pegmatites de Châtaigneraie ont aussi été étudiés, bien qu'ils soient plus altérés.

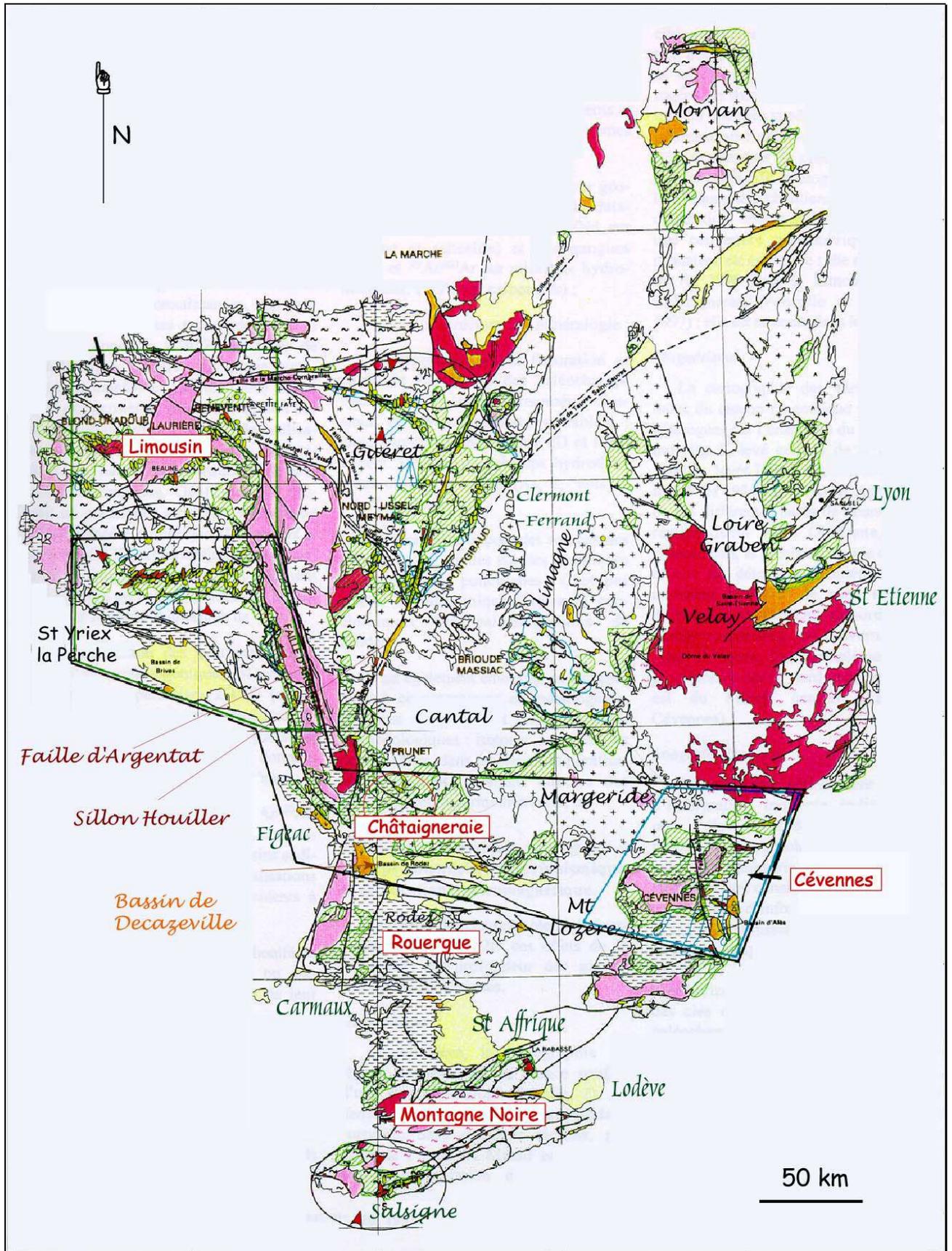


Figure 1. Carte du transect Limousin-Châtaigneraie-Cévennes dans le Massif central français du programme national GéoFrance 3D (Bouchot *et al.*, 1997)

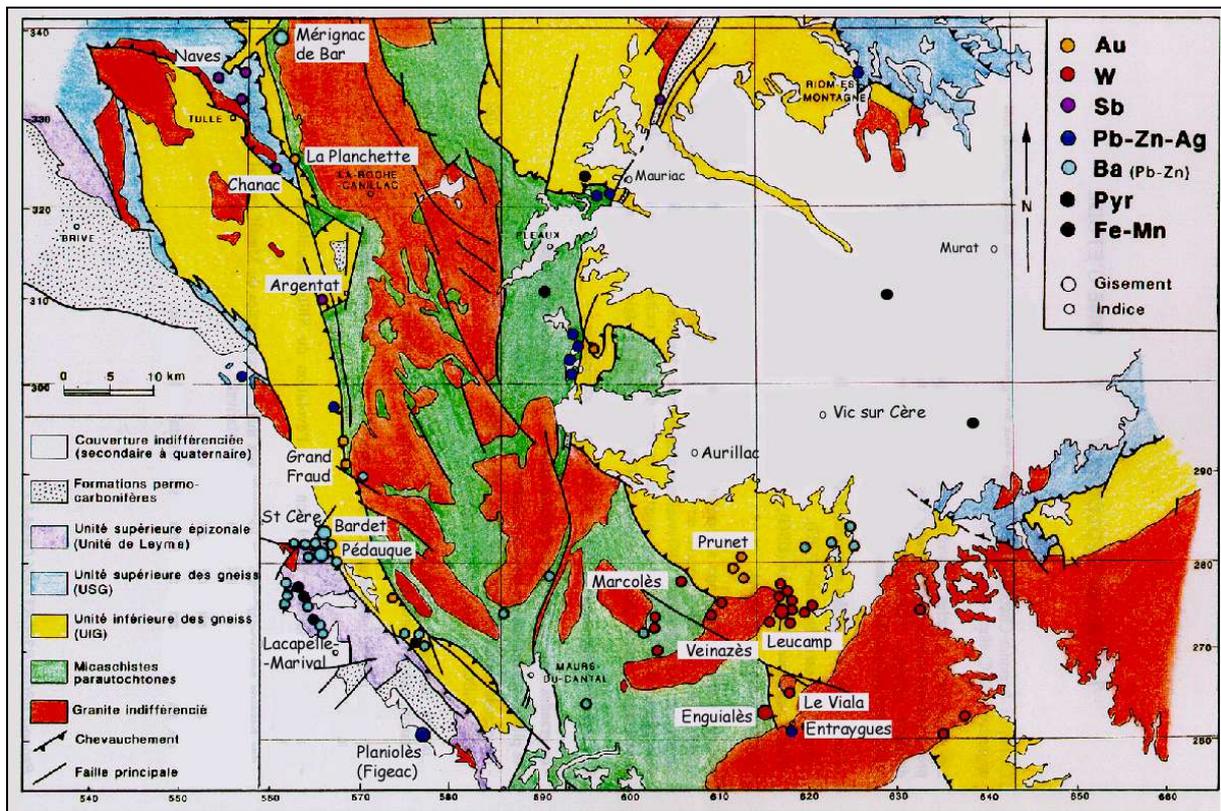


Figure 2. Localisation des principaux indices minéralisés dans le contexte géologique simplifié du district d'Argentat - Châtaigneraie (Aveyron-Cantal) (D'après Bouchot et Marroncle, 1992)

- **Chapitre 5** - En Châtaigneraie, comme dans tout le domaine hercynien français, des paragenèses secondaires à sulfures de Cu, Pb, Bi, Sb, Mo, etc..., carbonates et Au, natif ou caché, se développent en microfissures rétomorphosant les quartz à wolframite de la minéralisation primaire P1 (Bouchot *et al.*, 1997). Nous avons analysé ces phases et développé l'étude de microinclusions minérales nouvelles (phosphates, sulfates...) associées à ce stade tardif à Leucamp et à Engualès. A Engualès et sur la bordure occidentale du granite de Veinazès (indice de La Granière), la paragenèse de type P2 s'exprime aussi sous forme de tourmalinites primaires, qualifiées de stériles car faiblement minéralisées en W(Bi). Dans ce travail, nous insistons particulièrement sur le caractère sous-saturé en silice de ces assemblages tardifs : ils seront qualifiés de stade II par opposition à la paragenèse P1 wolframifère localisée dans une gangue de quartz correspondant au stade I. Les minéraux du stade II révèlent un cortège d'éléments traces spécifique dont la signature présente des analogies avec le métasomatisme de roches mantelliques. C'est pourquoi nous avons caractérisé la minéralogie et la signature géochimique d'un lamprophyre échantillonné en profondeur dans la mine d'Engualès. La rétomorphose subie par une veine de quartz à W au contact du lamprophyre est également décrite.

## SYNTHESES BIBLIOGRAPHIQUES

---

Dans ce premier chapitre, nous présentons les principales étapes de l'histoire varisque du Massif central français. Nous résumons les principales avancées réalisées dans le cadre du projet "Massif central 3D" au niveau du secteur métallogénique de la Châtaigneraie grâce aux données géophysiques (gravimétrie, modélisation 3D) et géochimiques (anomalies géochimiques, datations) nouvellement acquises.

### 1. Orogène hercynien du Massif central français

---

#### 1.1. Evolution tectonique

La tectonique des plaques est le cadre général dans lequel s'intègrent de nombreux processus géologiques. La plupart des chaînes de montagnes résultent de la collision entre des plaques. La Chaîne hercynienne européenne (Fig. 3), qui s'étend depuis la péninsule ibérique jusqu'à l'Oural, résulte de la collision (du milieu à la fin de l'ère paléozoïque) entre les continents de Gondwana et Laurussia (ou Laurentia-Baltica) (Autran et Cogné, 1980). Cette collision, qui s'est prolongée pendant plus de 100 Ma entre le Dévonien et l'Autunien, est responsable de l'épaississement de la croûte continentale (Burg *et al.*, 1984 ; Matte, 1986), estimé à plus de 50-60 km (Pin et Vielzeuf, 1983 ; Rey *et al.*, 1992). La chaîne est constituée de différents grands domaines :

- les domaines internes allochtones, composés principalement de gneiss migmatitiques d'origine grésopélitique, incluant à leur base le complexe leptyno-amphibolite d'âge tardi-paléozoïque (Ledru *et al.*, 1994), témoins d'une croûte océanique relique ou de bassins arrière-arc (Bodinier *et al.*, 1986). Ces domaines correspondent à des chevauchements, l'un vers le nord et le second vers le sud.
- les domaines externes, composés d'une part d'une unité gneissique inférieure et de micaschistes paraautochtones cambriens à protérozoïques ; d'autre part, le complexe de nappes paléozoïques, le plus externe au sud (Albigeois-Montagne Noire-Cévennes), composé de terrains volcano-sédimentaires précambriens à viséens (Guérangé-Lozes et Burg, 1990 ; Maluski *et al.*, 1991).
- un domaine central peu affecté par la déformation et le métamorphisme varisque.

Dans la partie sud du Massif central, la schistosité plate So-S1 (Arnaud et Burg, 1993), synchrone d'un métamorphisme barrovien MT-HP généralisé, témoigne du charriage vers le sud de la partie interne de la chaîne sur les parties externes (Burg et Matte, 1978 ; Matte, 1991 ; Ledru *et al.*, 1989) (événement D1-D2).

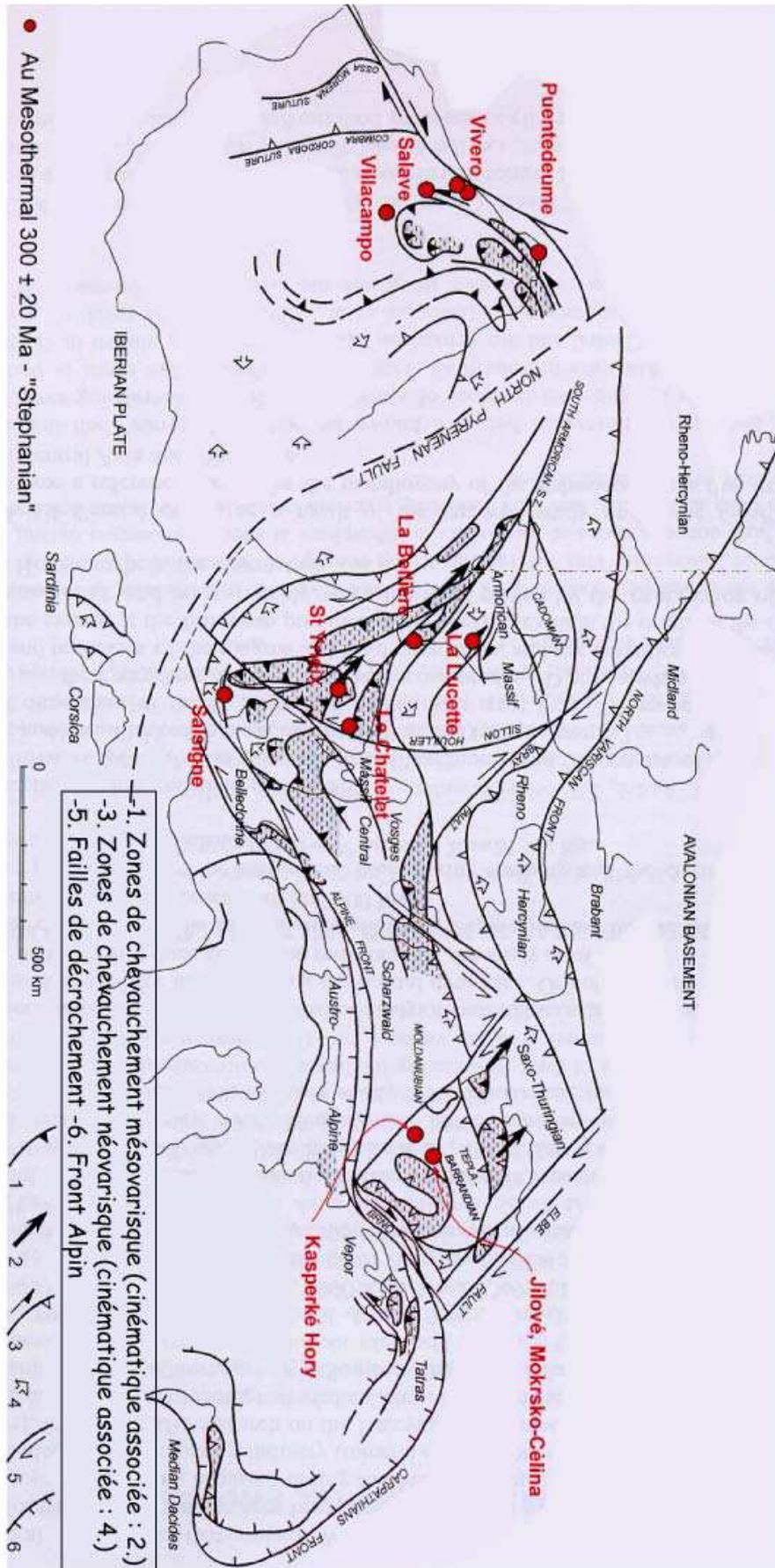


Figure 3. Carte de la Chaîne hercynienne d'Europe, du Portugal à l'Oural, avec les différents continents au Carbonifère. (Bouchot *et al.*, 1999b)

La coupe du Massif central dans son état actuel (Fig. 4) montre que les parties charriées ne subsistent plus qu'à l'état de klippes sur le domaine externe, décrites en détail dans la synthèse de Quénardel *et al.* (1991) (Albigeois, Rouergue, Montagne Noire : Burg et Matte, 1978 ; Burg *et al.*, 1984). Dans les Cévennes centrales, des exsudats à quartz-apatite dans la série schisteuse fossilisent les circulations de fluides à la base des nappes, le long de plans lithostratigraphiques de rhéologie contrastée ; les inclusions piégées dans l'apatite préservent les conditions du métamorphisme barrovien (500°C, ~5 MPa), témoignant de la présence de nappes sur les Cévennes centrales aujourd'hui totalement érodées (Arnaud, 1997). L'épaississement crustal induit la fusion de la croûte inférieure à moyenne entre le début du Carbonifère et le début du Permien, dont témoignent les nombreux granites calco-alcalins à peralumineux hercyniens (Vidal *et al.*, 1984 ; Stussi et de La Roche, 1984).

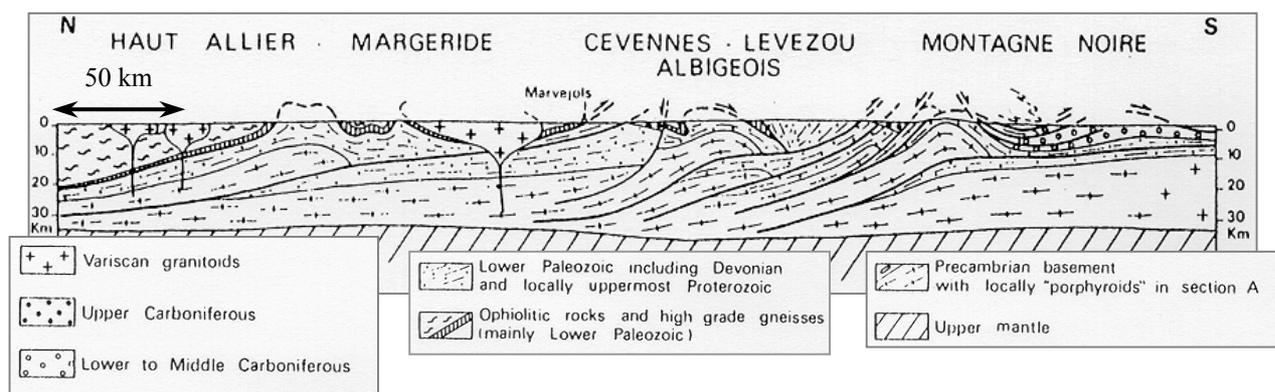


Figure 4. Coupe du Massif central français résultant de l'évolution polyphasée de la chaîne : épisodes de compression, charriage de la zone interne sur les zone externes, granitisation puis extension syn- à post-épaississement (d'après Matte, 1991)

L'histoire des chaînes actuelles et anciennes témoigne que la croûte orogénique épaissie s'amincit pour retrouver un équilibre gravitaire selon plusieurs processus : isostasie et érosion, ou dénudation tectonique. Certaines chaînes de collision récentes, comme l'Himalaya ou les "Southern Alps" de Nouvelle Zélande, présentent des vitesses d'érosion élevées, de l'ordre de plus de 10 mm/an pendant des millions d'années (références dans Koons, 1987). De telles vitesses de remontée et d'érosion peuvent engendrer la fusion partielle de la croûte par simple décompression (Albarède, 1976 ; Rey *et al.*, 1992). En revanche, dans la Chaîne varisque où les vitesses d'érosion sont évaluées à  $\leq 1,5$  mm/an (cf. infra), il faut invoquer une dénudation tectonique en plus de l'érosion pour générer la fusion partielle de la croûte (Albarède, 1976 ; Rey *et al.*, 1992). L'effondrement gravitaire de la croûte épaissie (collapse) résulte d'un amollissement lors de la relaxation thermique des domaines épaissis (Van Den Driessche, 1994). Dans la Chaîne hercynienne, l'étirement de la croûte se produit, selon le modèle tectonique établi dans le Basin and Range californien, par le jeu de failles ductiles normales plates qui se redressent en surface (Allmendiger *et al.*, 1983 ; Ménard et Molnar, 1988). Ces détachements favorisent la remontée de croûte ductile plus ou moins migmatitique, qui affleure en dômes ("metamorphic core complexes"), comme dans le Velay, le Pilat ou la Montagne Noire (Malavieille *et al.*, 1990 ; Burg et Vanderhaeghe, 1993). Des modélisations analogiques ont montré que l'extension crustale se produit le long d'un détachement lorsqu'il existe une hétérogénéité juste sous l'interface croûte ductile/croûte fragile (Van Den Driessche, 1994 ; Brun *et al.*, 1994). En l'absence d'une telle hétérogénéité, l'extension s'effectue par étirement de la croûte ductile en profondeur et est accommodée par une extension en horsts et grabens dans la croûte fragile. Ce dernier mécanisme a été proposé par Arnaud (1997) dans les Cévennes centrales pour expliquer la conservation de la déformation liée à la mise en place des nappes lors de l'épaississement, sans remontée de croûte ductile. Ces nappes s'insèrent dans un système en duplex affecté par une déformation fragile en extension.

La Chaîne hercynienne, large de 200 km dans le Massif central, a subi un étirement d'un facteur environ 2 par extension tectonique (Burg *et al.*, 1994a et b). Les deux grands stades d'extension visibles au Tibet et dans le Basin and Range ont été identifiés dans la Chaîne hercynienne par Ménard et Molnar (1988). Deux épisodes D3 et D4 tectonométamorphiques ont été caractérisés plus précisément par Burg *et al.* (1994a et b) à l'échelle de la chaîne Varisque d'Europe occidentale et par Faure (1995) à l'échelle du Massif central français. On peut leur faire correspondre par ailleurs des événements magmatiques distincts (Montel *et al.*, 1992).

**Extension syn-épaississement D3** - Du tardi-Viséen au Wetsphalien, les forces de volume deviennent suffisamment importantes pour que la croûte épaisse commence à s'affaisser alors que la convergence continentale continue. Les bassins intra-montagneux commencent à se remplir dès cette époque (Ex. Bassins de Decazeville et de Bosmoreau, d'après les datations U/Pb sur zircons de Bruguier *et al.*, 1998). Cet épisode d'extension a d'ailleurs limité l'épaississement des zones internes de la chaîne. Le taux d'érosion lors de cette phase d'extension syn-épaississement NW-SE est faible : 0,5 mm/an au nord du Limousin (Scaillet *et al.*, 1996) et 0,5 à 1 mm/an au niveau du Velay (Montel *et al.*, 1992).

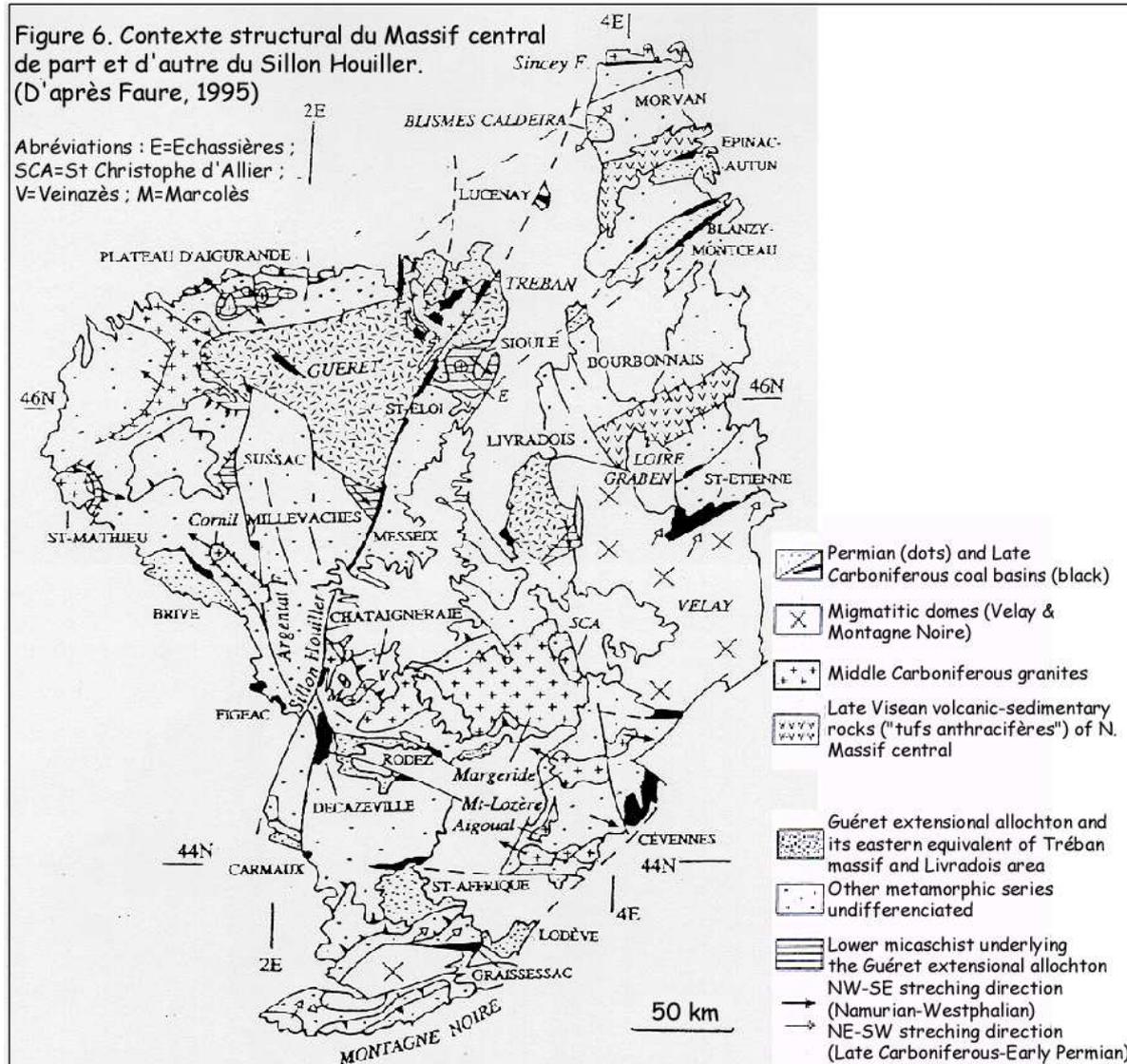
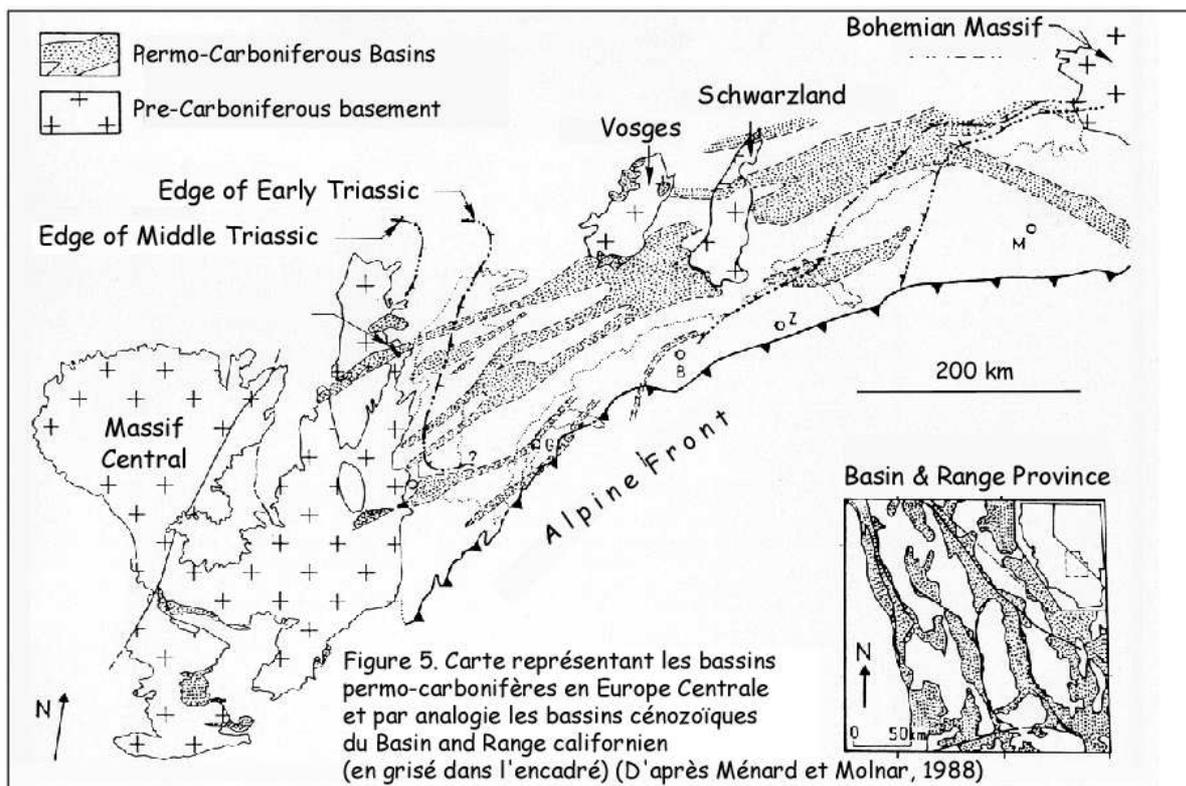
**Extension post-épaississement D4** - Du Stéphanien au Permien inférieur, l'extension post-épaississement (WNW-ESE dans le Limousin et N-S à NE-SW à l'est du Sillon Houiller) devient généralisée, conduisant au réajustement isostatique de la croûte. Dans le Limousin, Scaillet *et al.* (1996) et Le Carlier et Royer (1999) estiment une augmentation brusque du taux d'érosion à 1,5 mm/an entre 305 et 300 Ma. Dans le cœur du dôme du Velay, le taux d'érosion lors de la transition D3-D4 est évalué à 0,4-0,7 mm/an (Montel *et al.*, 1992).

Des failles décrochantes subméridiennes à faible rejeu (environ 60 km), comme le Sillon Houiller ou la faille d'Argentat, affectent le Massif central. Elles sont interprétées comme des failles de transfert accommodant les deux directions différentes d'extension globale post-épaississement dans les domaines situés de part et d'autre : extension WNW-ESE subparallèle à l'orogène dans le Massif armoricain et le Limousin, extension NE-SW transverse à la chaîne dans le Massif central oriental (Burg *et al.*, 1990). Les sédiments qui proviennent du démantèlement de la chaîne s'accumulent dans des bassins intramontagneux d'âge stéphano-permien : ils sont bien conservés vers l'est jusqu'en Europe centrale, semblables aux bassins cénozoïques du Basin and Range californien (Fig. 5). Ils ont été en revanche en grande partie érodés sur le Massif central (Fig. 6).

## 1.2. Evolution métamorphique et magmatique tardi-varisque

L'évolution thermique et magmatique tardi-hercynienne du Massif central en deux stades est contrainte par les travaux de Pin et Vielzeuf (1983) et Montel *et al.* (1992) puis précisée par les datations disponibles sur les granites, les lamprophyres et les roches granulitiques de la chaîne.

**L'événement M3** entre 330 et 320 Ma est marqué par un métamorphisme qui culmine à 314 Ma au niveau de la zone migmatitique du Velay à 680-740°C et 5-7 kbar, dans le champ de la stabilité de la biotite (Mougeot *et al.*, 1997 ; Montel *et al.*, 1992). Il est synchrone de la fin de la granulitisation MT-HP de la base de la croûte liée à la collision (430-330 Ma). Il s'accompagne d'une migmatitisation à grande échelle et de la mise en place de monzogranites et de granodiorites syntectoniques, qui résultent d'un mélange de liquides silicatés issus de la fusion saturée en eau de la base de la croûte et de magmas basiques (Downes *et al.*, 1997 ; Fig. 7). Une première génération de roches plutoniques magnésio-potassiques se met en place pendant l'événement D3 dans la croûte moyenne à inférieure (Turpin *et al.*, 1988 ; Ledru *et al.*, 1994).



**L'événement M4** est marqué à 301 Ma dans le Velay (Mougeot *et al.*, 1997) par la mise en place de granites et migmatites à cordiérite et, dans l'ensemble de la chaîne, par la genèse de leucogranites. Ces magmatismes, d'origine essentiellement crustale (Vidal *et al.*, 1984 ; Williamson *et al.*, 1996), résultent de la fusion de la croûte en condition de sous-saturation en eau (début de fusion de la biotite), rendue possible par un réchauffement quasi isobare de la croûte jusqu'à 850°C (Montel *et al.*, 1992 ; Fig. 8). Ceci correspond à une élévation du gradient géothermique jusqu'à ~ 45°C/km. Une seconde phase de granulitisation de plus haute température affecte la base de la croûte et une seconde génération de lamprophyres recoupe les séries métamorphiques et les granites.

L'analyse géochronologique réalisée par Mougeot *et al.* (1997) étaye le synchronisme des événements tectono-magmatiques D3/M3 et D4/M4 ; elle montre par ailleurs que la croûte hercynienne moyenne a subi un événement thermique sur 20 Ma entre 320 et 300 Ma avant de se refroidir par exhumation entre 305 et 295 Ma. Pour expliquer l'existence d'un gradient paléogéothermique moyen conductif de caractère océanique dans le Massif central, Berger (1977) avait suggéré l'existence d'un diapirisme du manteau supérieur. Il est maintenant plutôt admis qu'un processus d'intrusion de roches basiques en base de croûte (underplating) est responsable du flux de chaleur requis pour permettre la fusion sous-saturée en eau des métasédiments génératrice des leucogranites (Pichavant *et al.*, 1988a et b). Notons que dans certaines chaînes de collision récentes, comme le long de la Faille Alpine des "Southern Alps" de Nouvelle Zélande ou dans le Massif de Nanga Parbat au Pakistan, ce sont des vitesses d'érosion élevées de 10 à 20 mm/an qui expliquent les forts gradients géothermiques jusqu'à 100 à 150°C/km mesurés en subsurface (Craw et Koons, 1989 ; Craw *et al.*, 1994).

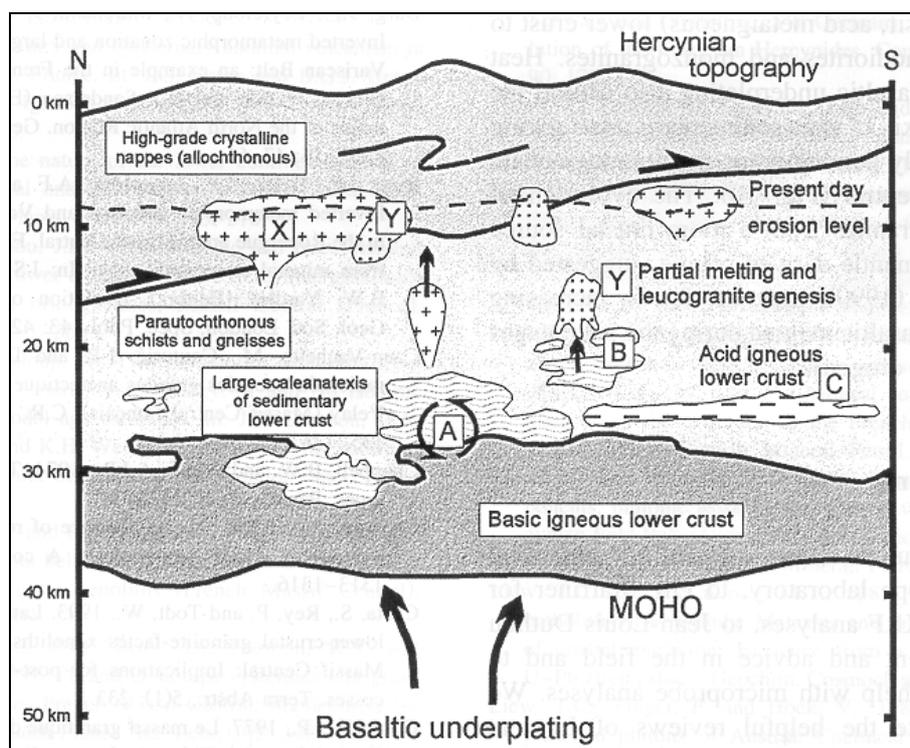


Figure 7. Coupe schématique à travers le Massif central vers 325 Ma d'après Downes *et al.* (1997) ; Anatexis à grande échelle de la croûte inférieure (B), favorisée par underplating en base de croûte (A) ;  
 X= Granodiorites et monzogranites générés par mélange (voir texte) ;  
 C=monzogranites issus de roches acides métainées ;  
 Y=Leucogranites issus de la fusion d'une source métasédimentaire (Williamson *et al.*, 1996)

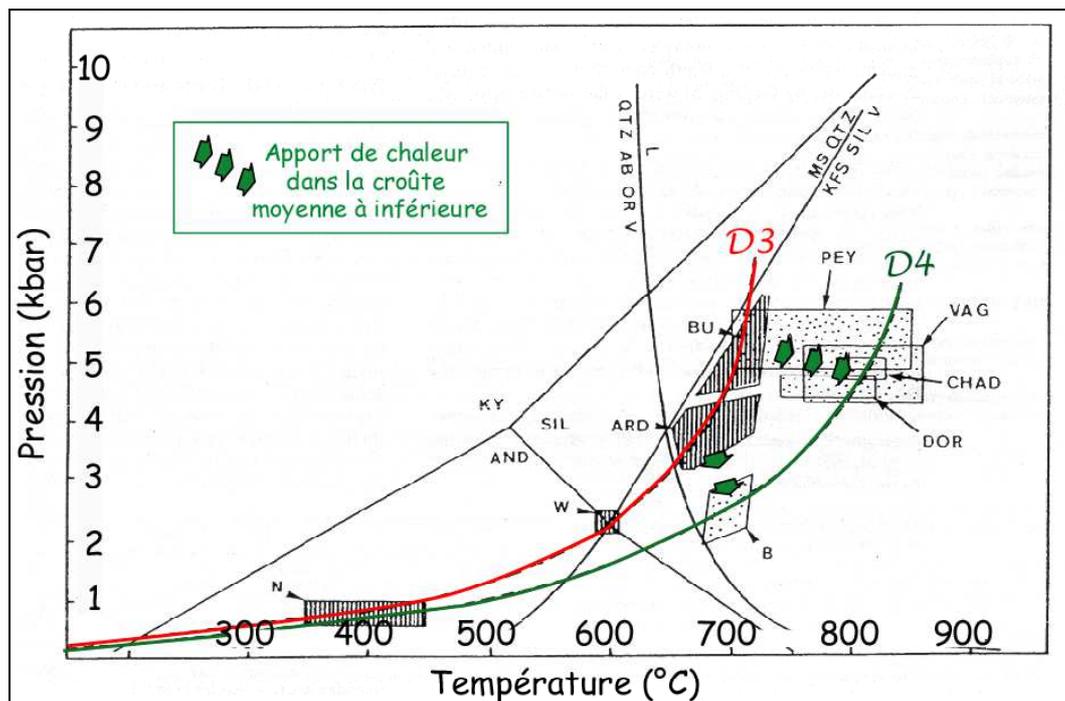


Figure 8. Schéma résumant les conditions thermobarométriques des différentes phases D3 et D4 (D'après Montel *et al.*, 1992)

## 2. Le Massif central français : une province à caractère polymétallique (Projet MCF3D)

### 2.1. Corrélation entre les événements métallogéniques et l'évolution tectonique de la chaîne

Sur le territoire français, la Chaîne varisque est soulignée du Massif armoricain au Massif central par des minéralisations à W-As-Au-Sb-U, témoins d'une crise métallogénique majeure (Chauris, 1977 ; Bril *et al.*, 1994 ; Fig. 9). Le transfert et le piégeage des métaux W-Au-Sb et U à 310-305 Ma dans la croûte ne coïncident ni avec la mise en place des grandes masses magmatiques dans la croûte (360 Ma-Guéret, 330-315 Ma-Saint-Sylvestre et Margeride), ni avec la transition tectonique entre la compression et l'extension syn-épaississement vers 330 Ma. En revanche, le développement de cette crise métallogénique majeure est contemporain de la phase d'extension généralisée (310-305 Ma) et synchrone de la granulitisation BP-HT de la base de la croûte, dont les leucogranites sont directement issus (Williamson *et al.*, 1996 ; Pichavant, 1993 ; Marignac et Cuney, 1999). Cette période néovarisque correspond au principal épisode métallogénique de l'histoire du Massif central français : tous les gisements identifiés à Sn, W, Au, Sb, la majorité des sites à U et une part significative de ceux à Zn-Pb sont déposés pendant la période permo-carbonifère (Bril *et al.*, 1994 ; Bouchot *et al.*, 1997). La plupart de ces dépôts est liée à l'activité hydrothermale autour des granites ou à des paléochamps le long des failles. La mauvaise connaissance de l'évolution P-T-t des différents districts métallifères et le manque de datations précises des différentes minéralisations rendent difficile de proposer une corrélation généralisée entre l'évolution tectonométamorphique et les événements métallogéniques. Néanmoins différents modèles de succession des événements métallogéniques tardi-varisques sont aujourd'hui proposés (Bouchot *et al.*, 1997, 1999b ; Marignac et Cuney, 1999 ; Tableau 1 et Fig. 9).

## 2.2. Objectifs du programme GéoFrance 3D dans le Massif central (MCF3D)

Conjointement au développement au niveau mondial de la prospection de l'or dans le Protérozoïque et le Paléozoïque (Colvine *et al.*, 1988), la prospection du tungstène et de l'or a été relancée en France (Colloques sur les gisements de Tungstène et Gold89, Toulouse, 1982 et 1989, respectivement) et plus particulièrement dans le Massif central, conduisant à l'identification de nouveaux prospects recensés notamment sur la carte "Or 300" (Milési *et al.*, 1997) et dans les 33 fiches signalétiques de districts aurifères français présentées par Bouchot *et al.* (1997).

Episode	Evènement métallogénique
Phase Sudète	Dépôt de scheelite stratiforme dans des gneiss à silicates calciques, rapporté à la circulation de fluides métamorphiques dans le sud du Massif central
Namurien-début du Stéphaniien	Mise en place des quartz minéralisés en W(Sn) autour des massifs granitiques, synchrone de l'extension syn- à post-épaississement
fin du Westphalien au Stéphaniien	Mise en place d'une génération de leucogranite à métaux rares Li-F (type Echassières) synchrone du développement des systèmes de veines à Au et Sb dans des zones de cisaillement
Permien	Activité géothermique dans une croûte amincie et minéralisations à U, Pb, Zn, F, Ba..., parfois associées à des roches volcaniques affleurantes

Tableau 1. Différents stades de l'histoire polymétallique tardi-hercynienne de la Chaîne varisque. (D'après Marignac et Cuney, 1999)

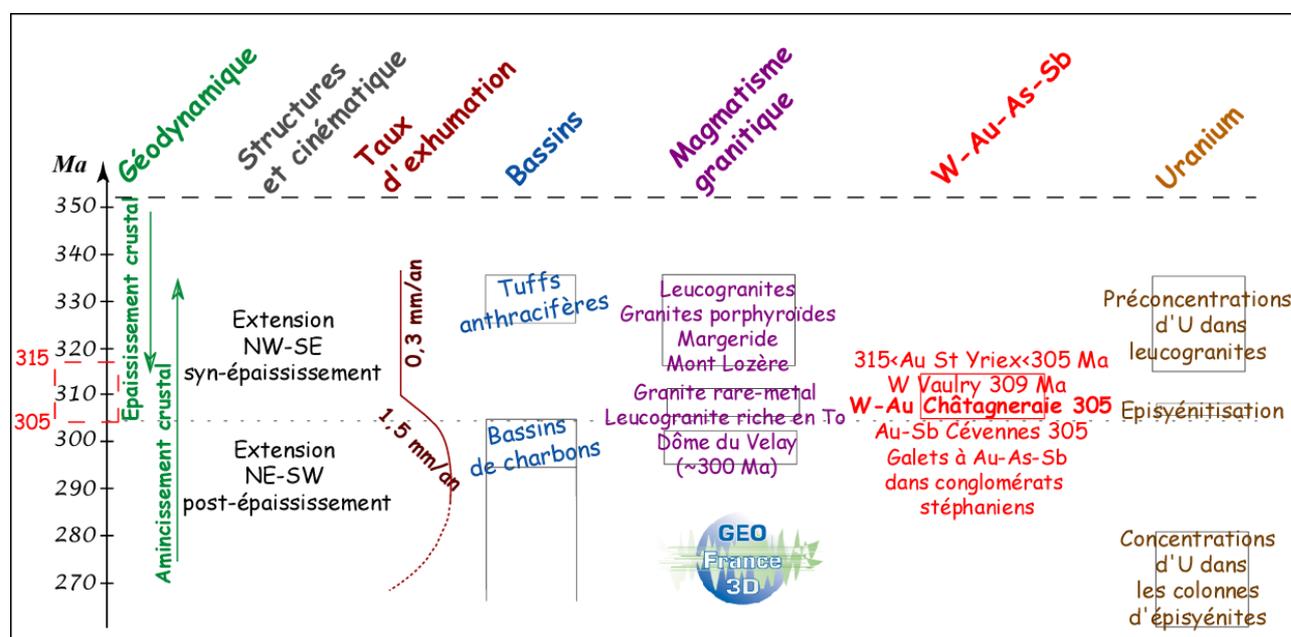


Figure 9. Evènements métallifères à W-(Sn)-Au-(Sb)-U durant l'évolution tardi-varisque du Massif central français (d'après Bouchot *et al.*, 1999b)

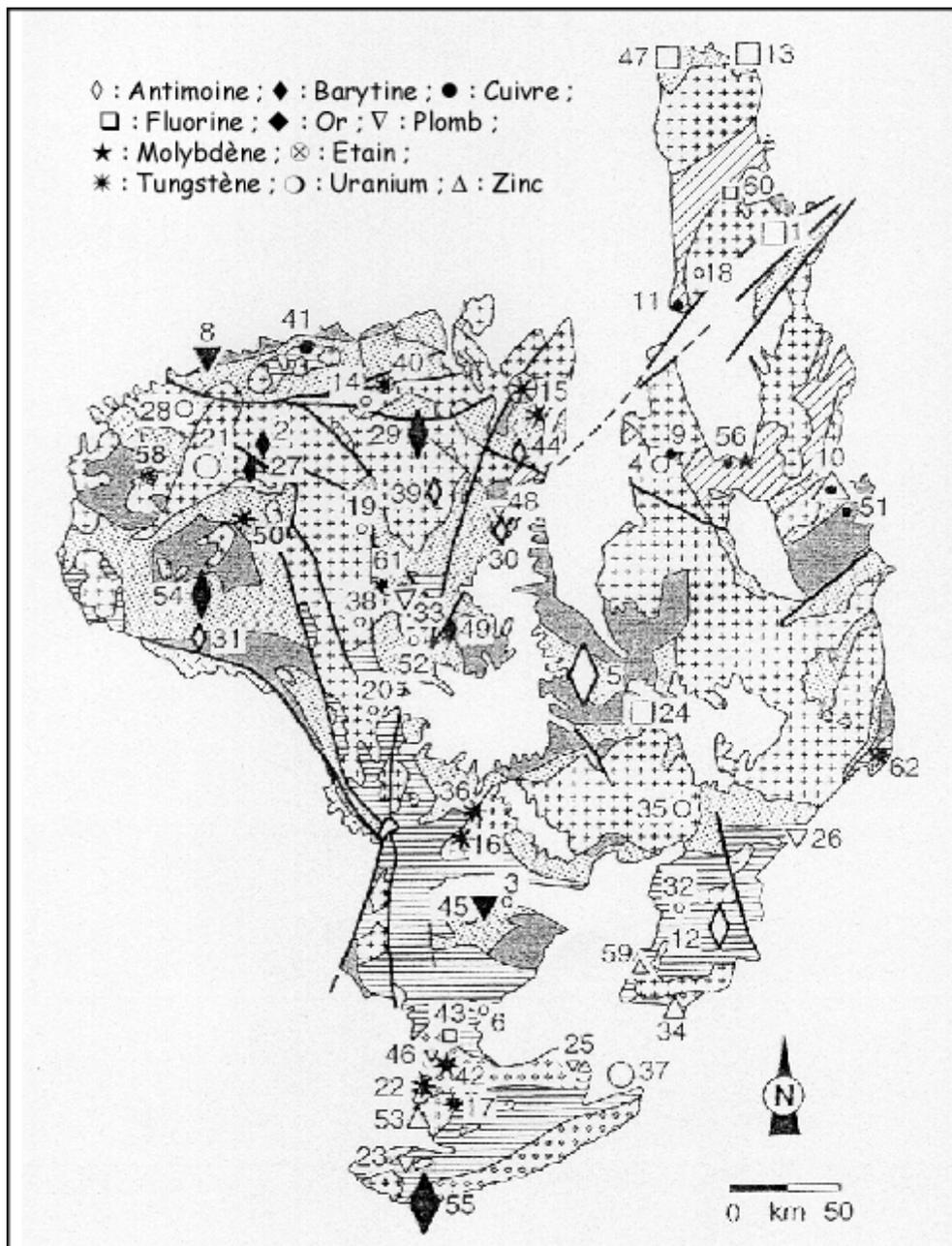


Figure 10. Localisation des principaux gîtes métallifères du Massif central (modifié d'après Bril *et al.*, 1994 par Marignac et Cuney, 1999)

Ce regain d'intérêt pour les circulations de fluides dans la Chaîne varisque est renouvelé par les problèmes posés par le stockage des déchets radioactifs ou l'exploitation géothermique. En effet, des études sont également développées pour caractériser les fluides fossiles et actuels présents dans les granites français : leur composition, leur état d'équilibre ou de déséquilibre avec la roche et leur source (Savoye *et al.*, 1998 ; Beaucaire *et al.*, 1999).

Dans le Massif central, l'arsenic est minéralogiquement associé aux minéralisations W-Sn (Marignac et Cuney, 1999) et aux gîtes aurifères varisques (Bonnemaison et Marcoux, 1989). Sur la carte "Or 300", tous les gîtes aurifères répertoriés sont situés dans l'enveloppe de l'anomalie en As "stream-sédiment" (>80 ppm As). L'arsenic, en quantité facile à doser, est un traceur fiable des circulations hydrothermales à W-Sn-Au-Sb entre 330 et 300 Ma. Il délimite des paléochamps hydrothermaux d'extension régionale autour des batholites et des accidents décrochants (Bouchot *et al.*, 1997 ; Roig *et al.*, 1997). Cette géométrie corrobore l'hypothèse d'une crise métallogénique polymétallique dans le domaine hercynien français liée à des phénomènes tectono-magmatiques relativement brefs (Milési *et al.*, 1997). Le projet

"Cartographie et Métallogénie 3D du Massif central" a été lancé afin de préciser la durée de cette crise métallifère, de mieux comprendre les relations entre la mise en place des minéralisations Au-Sb, Sn-W mais aussi uranifères. L'objectif est aussi de reconstituer l'historique du réseau d'accidents ayant servi de drains hydrothermaux à l'échelle de la croûte supérieure, soit la perméabilité de la lithosphère lors de la mise en place des différentes minéralisations. Les études géologiques ont été focalisées sur un transect allant du Limousin aux Cévennes (Fig. 1), qui englobe les principaux paléochamps hydrothermaux minéralisés : Au-Sb dans les Cévennes (Au-Alteyrac, Sb-Collet de Dèze ; Bouchot et Lescuyer, 1995 ; Charonnat *et al.*, 1999a & b), Au-W dans La Châtaigneraie (Au-Prunet, W-Engualès et Leucamp ; Bogdanoff *et al.*, 1987) et Au±Sb dans le sud du Limousin (Au-Saint Yrieix, Sb-Biards ; Bouchot *et al.*, 1988, 1989). Ces districts métallifères sont déjà très documentés par d'innombrables travaux antérieurs : des prospections minières, des cartographies géologiques et métallogéniques, des études structurales, un forage scientifique (Echassières, programme Géologie Profonde de la France) et des études géophysiques. L'un des objectifs du projet MCF 3D est de faire la synthèse de ces anciennes données, souvent sous-exploitées, et d'en acquérir de nouvelles complémentaires (gravimétrie, aéromagnétisme, profil sismique, levé d'anomalie géochimique et radiochronologie), afin de réaliser des cartes et des modèles 3D inédits répondant aux besoins des communautés scientifique et économique. En effet, à défaut d'observations directes en profondeur, la combinaison d'informations géologiques et géophysiques permet de prévoir par modélisation la position des différentes structures (séries encaissantes, batholites, leucogranites, minéralisations). La confrontation des modèles réalisés dans le Limousin (Le Carlier et Royer, 1999), le long de la faille d'Argentat (Roig *et al.*, 1997), en Châtaigneraie (Truffert *et al.*, 1999) et dans les Cévennes (Charonnat, 2000) aux cartes d'anomalies géochimiques de surface a permis de mieux définir la circulation des fluides à l'échelle crustale ainsi que la mise en place des minéralisations. Par exemple, en Limousin, la modélisation 3D fait apparaître une vaste surface de contact entre la faille d'Argentat et l'unité supérieure des gneiss par laquelle les systèmes hydrothermaux méridiens ont alimenté le district de Saint Yrieix la Perche vers l'ouest (Fig. 1).

Les différentes approches développées dans le projet MCF 3D ont impliqué une communauté pluridisciplinaire de géologues structuralistes, de géophysiciens et de géochimistes mettant à contribution les nouvelles technologies propres à chaque domaine. Dans le projet, un effort important est consacré à la caractérisation métallogénique des pièges et des sources des fluides qui ont circulé dans la croûte. Ces fluides sont piégés et préservés en partie à l'état d'inclusions dans la plupart des minéraux, des minéralisations et dans les roches encaissantes. Cet effort a fait appel, en plus des analyses en roche totale, à différentes techniques analytiques ponctuelles pour l'identification et l'analyse chimique quantitative des différentes phases minérales et de leur relation avec les fluides (optique, MEB, cathodoluminescence, Raman, EPMA...), ainsi que la caractérisation physico-chimique des inclusions fluides. Cette caractérisation y compris isotopique des fluides et des minéraux a permis de suggérer la participation de fluides magmatiques et métamorphiques dans les minéralisations W(Sn)-Au-U (Cathelineau *et al.*, 1999 ; Bouchot *et al.*, 1999b). Deux types d'événements métallifères sont à présent mieux identifiés (Bouchot *et al.*, 1999b) : (I) une pulsation métallogénique à W-As-Au-Sb liée à un événement hydrothermal d'échelle crustale de très courte durée (< 10 Ma) entre 310 et 300 Ma, synchrone de la surrection post-épaississement de la Chaîne varisque ; (II) une longue période uranifère entre 330 et 270 Ma comprenant les étapes suivantes : mise en place de granites uranifères vers 330-315 Ma (granites de St Sylvestre et Millevaches), épisyénitisation des granites vers 305 Ma puis concentration de l'uranium dans les colonnes d'épisyénites entre 280 et 270 Ma qui aboutit aux concentrations permienues.

La présente contribution au projet MCF 3D concerne principalement l'étude minéralogique *s.l.* de l'encaissant et des minéralisations de La Châtaigneraie (Cantal-Aveyron). Ce district métallogénique est remarquable par ses deux mines de W exploitées, par l'existence d'un

paléochamp Au-As et par la circulation de paléofluides uranifères dont témoignent, entre autres, de nombreux quartz fumés ou la présence de minéraux à U/Th. L'approche originale de l'étude est basée sur la caractérisation ponctuelle des phases hydrothermales, y compris de paragenèses de microphases fluides et solides, par les méthodes MEB, Raman et EPMA, conjointement avec l'analyse multi-élémentaire des éléments mineurs et traces (Li à U) par les méthodes micro-PIXE-PIGE.

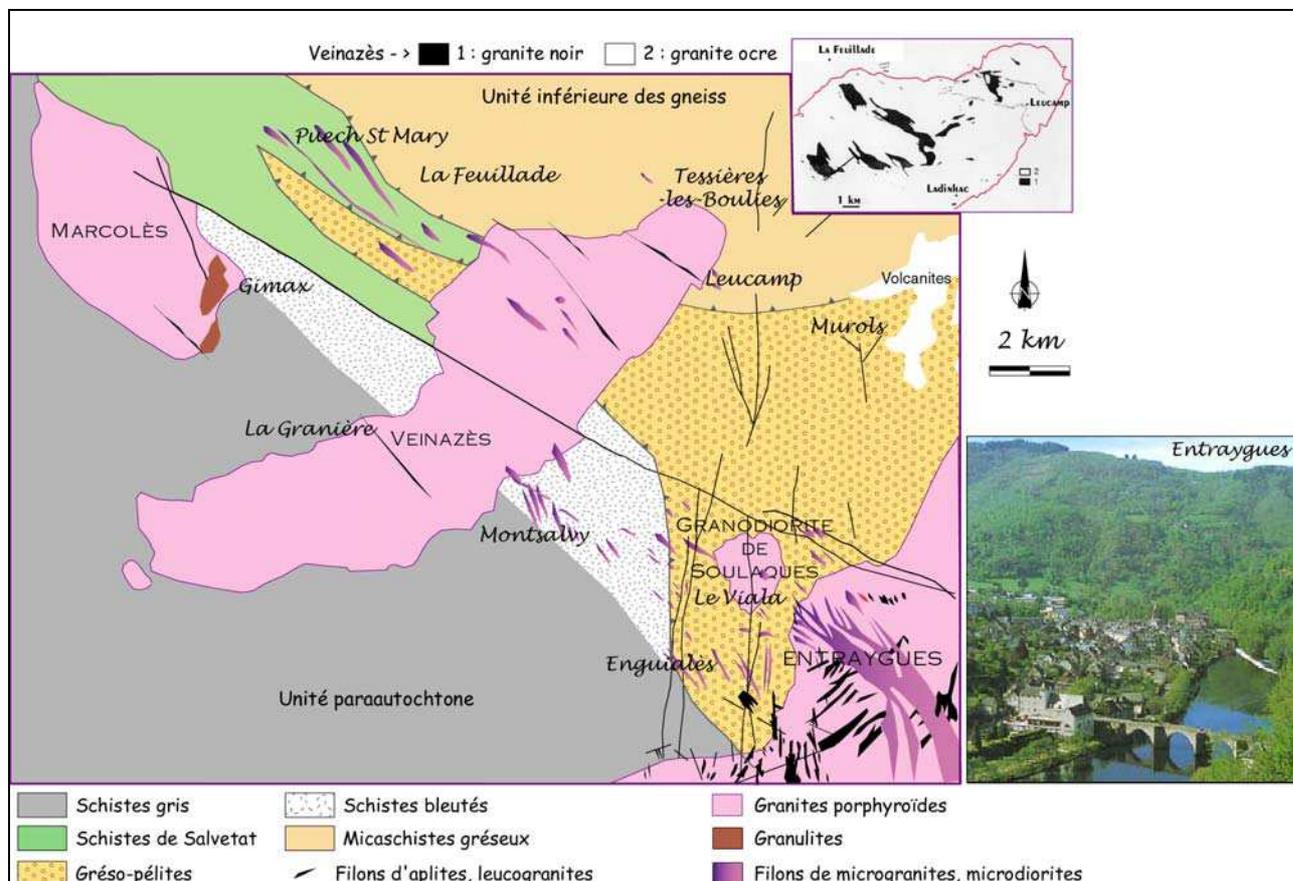


Figure 11. Carte géologique simplifiée du district de Châtaigneraie, réalisée d'après Chèze (1975), Derré (1983), Bogdanoff *et al.* (1987), Nicolas (1985) et Roig *et al.* (1999a)

Encadré en haut à droite : faciès noir et ocre du granite de Veinazès (d'après Nicolas, 1985)  
Photographie : Entraygues-sur-Truyère (Aveyron)

### 3. Le district de La Châtaigneraie et ses minéralisations

#### 3.1. Introduction

Le chantier de La Châtaigneraie fait le lien entre les chantiers du Limousin et des Cévennes sur le transect du projet MCF 3D (Fig. 1). Ce district tungstifère est situé à 40 km au sud d'Aurillac dans les départements du Cantal et de l'Aveyron. Il est caractérisé par une série relativement monotone de micaschistes (Chèze, 1975 ; Boesse, 1980 ; Bogdanoff *et al.*, 1987) intrudée par les massifs granitiques à granodioritiques d'Entraygues, de Soulaque, de Veinazès, de Marcolès, de Boisset et d'Omps, d'âge namurien à permien. Il disparaît au nord sous les dépôts sédimentaires cénozoïques du bassin d'Aurillac, recouverts à leur tour par les épanchements volcaniques tertiaires des Monts du Cantal. Il est limité à l'ouest par les accidents du Sillon Houiller, au sud par le bassin de Decazeville et les sédiments permien du graben du détroit de Rodez et à l'est par le massif granitique d'Entraygues (extrémité occidentale du batholite de la Margeride). Le granite d'Entraygues est séparé du batholite de

la Margeride par un accident NW-SE (Lapadu-Hargues, 1951) sur lequel se sont épanchées les coulées volcaniques de l'Aubrac (Fig. 2).

### 3.2. Lithostratigraphie

La lithostratigraphie de la Châtaigneraie est connue par les études récentes de Boesse (1980), Derré (1983) et Nicolas (1985), qui ont résumé les travaux anciens et les ont complétés, notamment dans les secteurs minéralisés en tungstène. Bogdanoff *et al.* (1987) ont réalisé l'étude géochimique de ces séries cristallophylliennes. Elles appartiennent à un ensemble de micaschistes que l'on retrouve à l'est du Sillon Houiller dans la Vallée du Lot, les Cévennes, l'Albigeois et probablement la Montagne Noire (Bogdanoff *et al.*, 1987). Ces séries sont affectées de chevauchements cisailants hérités de la collision intra-continentale (Guérangé-Lozes et Burg, 1990).

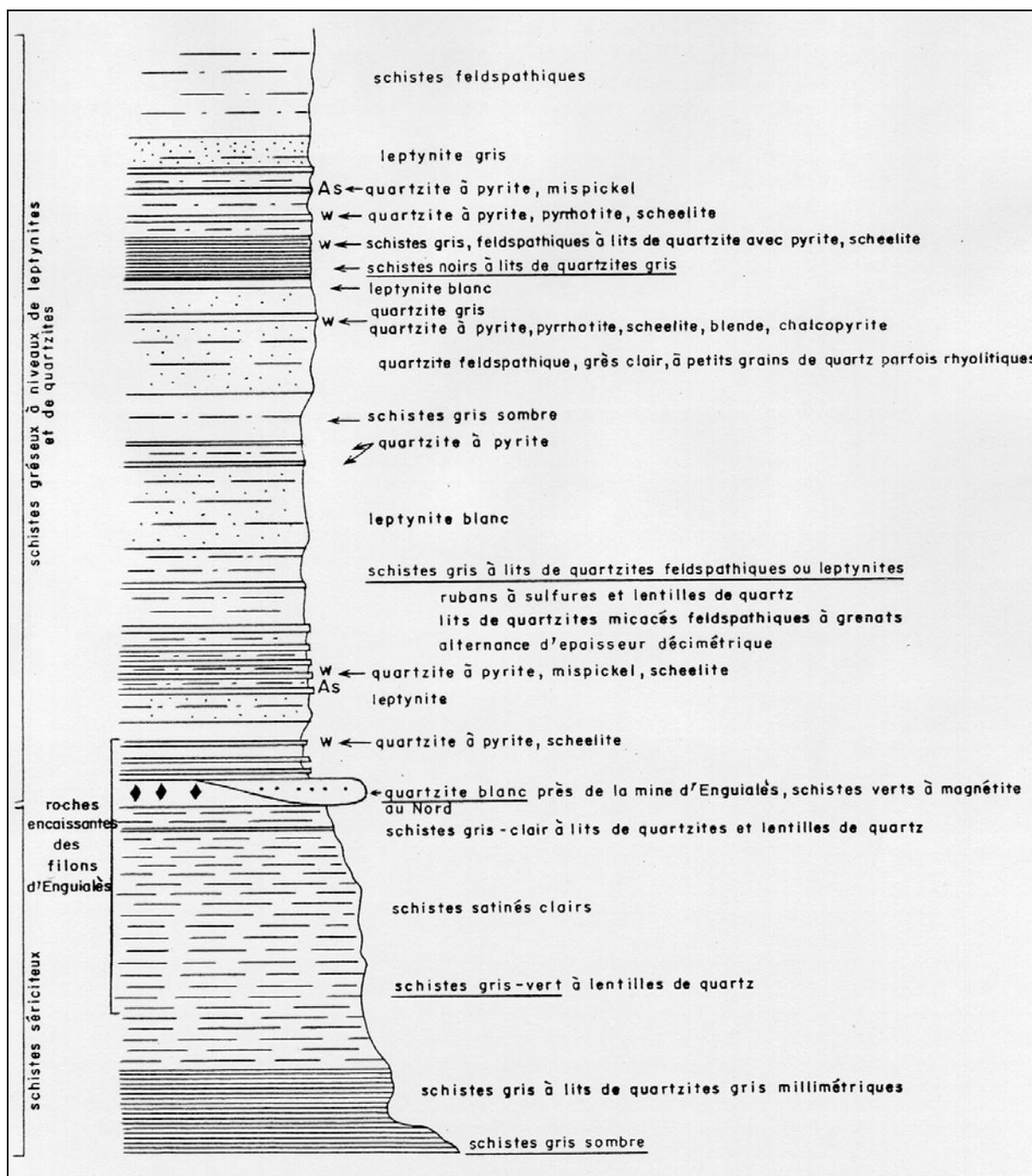


Figure 12. Coupe lithologique synthétique (Derré, 1983)

Les micaschistes de Châtaigneraie entre le granite d'Entraygues et le bassin d'Aurillac peuvent être décrits comme la superposition de deux faciès (Figs 2 et 11).

-un groupe pélitique structuralement inférieur, incluant la formation des schistes gris et la formation des schistes bleus à niveaux de leptynites (série équivalente à l'Unité Parautochtone des Micaschistes de Millevaches : carte géologique de la région Argentat-Châtaigneraie). Ces formations constituent l'encaissant du gisement d'Engualès.

-un groupe grésopélitique structuralement supérieur, incluant la formation des grésopélites et la formation des micaschistes gréseux (série équivalente à l'Unité Inférieure des Gneiss : carte géologique de la région Argentat-Châtaigneraie). Ces formations encaissent le gisement de Leucamp ainsi que les quartzites à scheelite stratiforme.

Du point de vue sédimentologique, ces séries sont des flyschs de plateforme non carbonatée. Les sédiments du groupe pélitique sont très matures, pauvres en feldspaths et bien triés alors que les sédiments du groupe grésopélitique sont immatures. Le groupe grésopélitique, en dépit de sa monotonie, présente quelques caractères remarquables, qui ont été signalés également dans les séries cévenoles. Il comporte des niveaux repères de quartzites à scheelite, qui témoignent d'une fraction carbonatée transformée en épidote ou plagioclase. Il comporte aussi des intercalations de schistes noirs à sulfures, enrichis en matière carbonée (Fig. 12). Enfin, cet ensemble a un caractère sodique marqué, lié à l'omniprésence d'ocelles d'albite. L'origine de ce caractère sodique a été fortement discutée (Nicolas, 1985). Bogdanoff *et al.* (1987) propose de l'attribuer à un apport de cendres volcaniques plutôt qu'à un héritage diagénétique ou métamorphique.

### 3.3. Déformation souple

Les séries métamorphiques monotones de Châtaigneraie ont été intensément tectonisées lors de l'orogénèse hercynienne. Plusieurs phases de déformation ont été mises en évidence par Gros *et al.* (1981), Derré (1983), Demange et Nicolas (1983), Gros (1984) et Demange *et al.* (1988), lors de travaux de cartographie et relevés structuraux réalisés en surface, autour du granite du Veinazès et dans le secteur des mines de Leucamp et Engualès (Fig.13).

Plissement P1. La phase P1 syn-métamorphe est marquée par de rares lentilles de quartz centimétriques plissées de façon isoclinale, montrant une schistosité S1 indistincte de la stratification S<sub>0</sub> (Nicolas, 1985). Comme dans les Cévennes (Arnaud et Burg, 1993), l'importance de cette phase P1 est mise en doute en Châtaigneraie (Gros, 1984), mais nous avons conservé ici un plissement P1 antérieur à la phase de tectonique tangentielle majeure, par souci de cohérence avec la nomenclature utilisée dans les Cévennes, le Velay, les Vosges... (Montel *et al.*, 1992 ; Rey *et al.*, 1992 ; Mougeot *et al.*, 1997 ; Najoui *et al.*, 2000).

Plissement P2. La phase P2 est marquée par des plis isoclinaux synfoliaux d'axe E-W à N70E (Joubert, 1978 ; Derré, 1983, respectivement) avec un plongement sub-horizontale. La schistosité S2 de plan axial est orientée WNW-ESE, faiblement pentée vers le nord (N150, 25-30NE : Derré, 1983). L'extension des plis P2 est centimétrique à décimétrique, mais aucune structure cartographique P2 n'a été reconnue.

Plissement P3. Cette phase, majeure en Châtaigneraie, engendre des plis fortement dissymétriques à vergence sud, d'axe N70 à N130. Elle s'accompagne d'une schistosité S3 de plan axial qui est pénétrative et orientée WNW-ESE, pentée vers le nord (N120, 55-60NE : Derré, 1983). Dans la région de Leucamp, où domine la phase P3, des couloirs à schistosité S3 verticalisée correspondent aux flancs courts des plis P3, alors que les flancs longs sub-horizontaux reprennent la schistosité S2 (Nicolas, 1985).

Plissements P4 et P5. Ces plissements tardifs engendrent des ondulations à grand rayon de courbure de la schistosité S2, des virgations de la schistosité S3 et se marquent par des plis en

kinks ouverts cylindriques, chacun selon deux directions conjuguées, accompagnés d'une schistosité de fracture. Les directions reconnues pour les phases P4 et P5 sont N105 et N130, N15 et N165, respectivement (Demange et Nicolas, 1983 ; Gros, 1984).

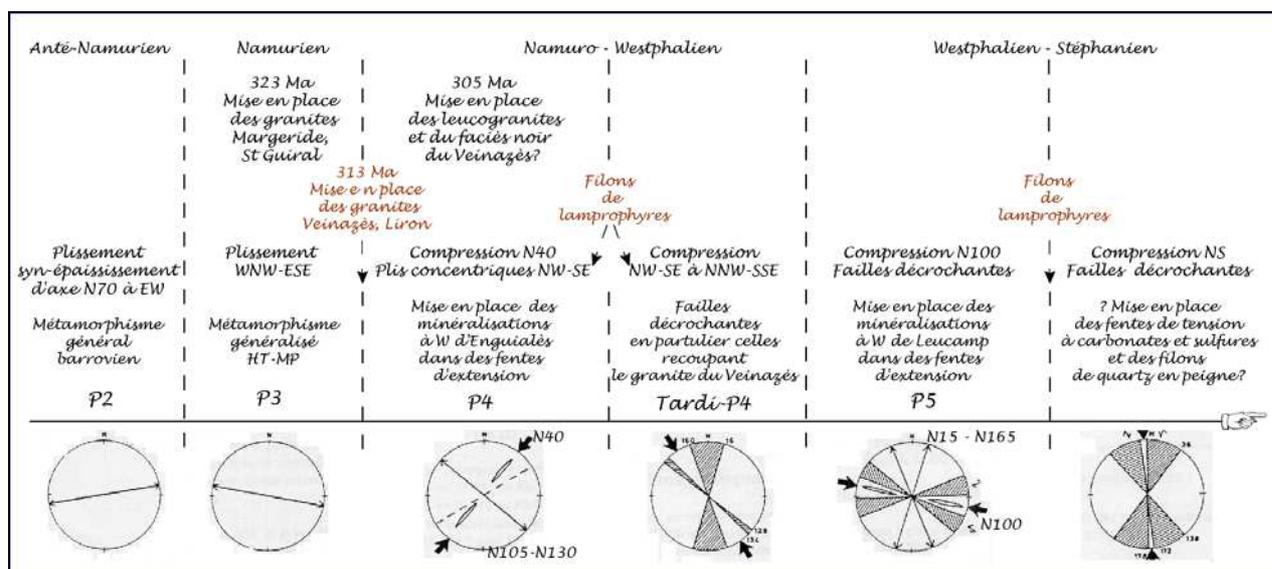


Figure 13. Chronologie des événements tectoniques et datations des épisodes métallogéniques en Châtaigneraie (modifié d'après Gros *et al.*, 1981 ; Derré, 1983 ; Demange et Nicolas, 1983 ; Gros, 1984 et Nicolas, 1985)

### 3.4. Granites

#### 3.4.1. Pétrologie des granites du district

Le granite de la Margeride est le plus grand pluton d'âge post-viséen du Massif central français. Il est composé de faciès granitiques variés mis en place en plusieurs injections entre le Viséen supérieur et le Westphalien (Tableau 2). Le faciès principal est un granite calco-alcalin à structure porphyroïde. La minéralogie du granite évolue de façon progressive depuis un faciès sombre comprenant des teneurs modales en biotite >15% et des mégacrists de feldspaths potassiques vers un faciès clair, plus albitique et à cordiérite-muscovite. Cette évolution est interprétée par un processus de cristallisation fractionnée (Couturié, 1977). Le granite est recoupé de petits massifs de leucogranite d'allongement NE-SW, à tourmaline, cordiérite et andalousite, et dans sa partie orientale, par des vaugnérites concentrées selon un axe NE-SW (Fig. 11). Les contacts le plus souvent concordants du granite avec les schistes encaissants suggèrent une disposition d'ensemble de type laccolithique sub-horizontale, plus profondément érodée vers l'est où s'observe la partie inférieure du pluton, plus biotitique, dans une zone anticlinale d'axe nord-sud (Bayer *et al.*, 1982). Les campagnes gravimétriques et sismiques ont permis de préciser l'épaisseur du granite, qui est au minimum de 4 km et peut atteindre 8 km dans sa partie occidentale (Bayer *et al.*, 1982). Celle-ci forme le **granite d'Entraygues**, séparé du granite de la Margeride par un grand accident NW-SE sur lequel s'est épanché le volcanisme tertiaire de l'Aubrac. Le granite d'Entraygues est recoupé par de nombreux leucogranites à tourmaline et aplites orientés N45E, eux-mêmes recoupés de filons de microgranites, microdiorites et lamprophyres d'orientation N135 à NS (Derré, 1982 ; Fig. 11).

Le **granite du Veinazès** est un granite composite d'allongement NE-SW, constitué de plusieurs venues co-magmatiques (Demange *et al.*, 1988). Le faciès porphyroïde principal est à grain moyen, plagioclase (An 45 à An5), feldspath potassique, biotite et quartz. Il inclut des enclaves et de petits stocks d'un granite noir plus ancien à amphibole, biotite, plagioclase (An65 à An10), feldspath potassique et quartz, riche en restites métasédimentaires alumineuses à corindon, spinelle, grenat, sillimanite (Nicolas, 1985 ; Demange *et al.*, 1988 ; Fig. 11). La partie sud-ouest du granite présente un faciès porphyroïde à microcline moins

différencié que le faciès principal. Le granite est découpé en gradins par des décrochements N130 rattachés à la phase tardi-P4 : faille du Langayroux, accident de Pons (Derré, 1983 ; Fig. 11). Comme le granite d'Entraygues, le granite de Veinazès et son encaissant sont recoupés de filons de microgranite et microdiorite, répartis selon deux familles conjuguées N60-N80 et NS à N15. Les données géophysiques récentes (Thèse Ameglio ; Tardif *et al.*, 1997) confirment que le granite du Veinazès a la structure d'un laccolite épais d'environ 2 km, enraciné sur une zone large de 2 km au nord de l'accident de Pons (Fig. 11). Le granite du Veinazès apparaît en continuité avec le **granite de Marcolès** vers le nord-ouest, plus leucocrate, qui présente lui aussi une zone d'enracinement kilométrique dans sa partie ouest. Le granite de Marcolès présente une apophyse leucogranitique sur sa bordure sud, orientée N130-N140 (Joubert, 1978). Ce leucogranite s'alignerait sur un linéament régional, l'accident de Pons, interprété comme un satellite de la faille d'Argentat (Chèze, 1975) : il s'agit d'un décrochement sénestre continu sur 30 km depuis le Sillon Houiller au nord. Au sud, il intersecte les minéralisations du Viala, sécantes sur la granodiorite de Soulaque (Bogdanoff *et al.*, 1987) et les leucogranites recoupant la bordure du granite d'Entraygues (Bayer *et al.*, 1982).

<b>Châtaigneraie</b>				<b>Margeride</b>			
	Age	Méthode	Réf.		Age	Méthode	Réf.
Granite Veinazès	314,2 ± 2,8	Ar/Ar biotite	[1]	Granite Margeride	322 ± 12	Rb/Sr r. t.	[2]
Granite Marcolès	315 ± 5	Rb/Sr r. t.	[9]	Granite Margeride	334 ± 7	U/Pb zircon	[5]
Granite Omeps	313 ± 13	Rb/Sr r. t.	[9]	Granite Chambon Est Margeride	311 ± 6	U/Pb monazite	[6]
Granite Boisset	292 ± 10	Rb/Sr r. t.	[9]	Granite St Christophe d'Allier	305 ± 14	U/Pb monazite	[6]
Dacite Engualès	314,9 ± 2,8	Ar/Ar biotite	[1]				
Leucogranite Entraygues	302,7 ± 1,2	Ar/Ar muscovite	[1]	Leucogranite Grandrieu	305 ± 9	U/Pb monazite	[3]
				Leucogranite Grandrieu	298 ± 4	Rb/Sr r. t.	[4]
Filon mâle Engualès	304,9 ± 2,7	Ar/Ar muscovite	[1]	Episyénites Pierres Plantées	269 ± 9	U/Pb monazite néoformée	[5]
<b>Cévennes</b>				<b>Velay</b>			
	Age	Méthode	Réf.		Age	Méthode	Réf.
Granodiorite St Guiral	324 ± 2	Ar/Ar biotite	[7]	Leucosome dans l'encaissant (// stade M3)	314 ± 5	U/Pb monazite	[8]
Granodiorite Liron	310	Ar/Ar biotite	[7]	Granite à cordiérite (// stade M4)	301 ± 5	U/Pb monazite	[8]
Granite Pont-de-Montvert	316 ± 4	U/Pb monazite	[6]	Exhumation	289 ± 5	U/Pb apatite	[8]
Enclave basique dans granite Liron	310,5 ± 2,8	Ar/Ar amphibole	[1]				
Filon Au-As-Sb Pont de Rastel	313 ± 3	Ar/Ar muscovite	[1]				
Filon Au-As Travers	304 ± 2	Ar/Ar muscovite	[1]				

Tableau 2. Synthèse des âges des événements magmatiques et/ou minéralisateurs W-As-Au-Sb du transect Châtaigneraie-Margeride-Cévennes-Velay du Massif central français (modifié d'après Bouchot et Cuney, comm. pers.) (r.t. : roche totale) Références [] citées dans le texte

Le régime de contrainte dans lequel se sont mis en place les granites namuro-westphaliens du Massif central à structure laccolithique est encore actuellement discuté. Le vaste laccolite granitique de la Margeride se serait intrudé plutôt en régime compressif et une interprétation identique est retenue pour la mise en place des plutons du Veinazès et de Marcolès (Tardif *et al.*, 1997). Cependant, Faure (1995) interprète que tous les monzogranites porphyriques d'âge carbonifère moyen du Massif central français se sont mis en place en régime extensif, d'après leur forme, leur structure interne marquant un étirement NW-SE, et la cinématique de leur emplacement.

Le tableau 2 présente une synthèse des âges obtenus par différentes méthodes sur les différents événements magmatiques de Châtaigneraie d'après [1] Monié *et al.* (1999), [2] Couturié *et al.* (1979), [3] Lafon et Respaut (1988), [4] Couturié & Caen-Vachette (1980), [5] Respaut, 1984, [6] Respaut (GéoFrance 3D, 1997), [7] Najoui *et al.* (2000), [8] Mougeot *et al.* (1997) et [9] références dans Faure (1995) :

- Ar/Ar sur biotite/muscovite : passage de l'isotherme à 300°C
- Ar/Ar sur amphibole : passage de l'isotherme à 500°C
- U/Pb sur apatite : passage de l'isotherme à 350-550°C
- U/Pb sur monazite : température de fermeture à 700-750°C

### 3.4.2. Métamorphisme de contact

Autour des granites, l'empreinte du métamorphisme général sur les différents faciès de schistes est masquée par l'auréole de métamorphisme de contact des différents granites, cartée notamment par Derré (1983) et Croisé (1982). La constitution minéralogique est variable : association de cordiérite-séricite ou d'andalousite-quartz-cordiérite pinitisée ou de chlorite. D'après la cartographie des schistes tachetés par Derré (1983), l'empreinte du métamorphisme de contact ne se limite pas aux bordures des batholites. En effet, le massif d'Entraygues est enveloppé par une zone de cornéennes de 200 à 1000 m de largeur qui se prolonge selon un axe N-S vers le champ filonien d'Engualès : la granodiorite de Soulaque est séparée de la bordure NW du massif d'Entraygues par une bande de grés-pélites cornéifiées de plusieurs centaines de mètres, et des cornéennes sont aussi décrites dans un des niveaux profonds de la mine d'Engualès, associées aux filons de quartz minéralisés (Derré, 1983).

De même, autour des granites de Veinazès et de Marcolès, l'auréole de contact présente des développements très irréguliers de cornéennes : depuis la bordure NE du Veinazès, l'auréole de contact s'étend vers le nord du massif de Marcolès. Ces occurrences du métamorphisme de contact furent d'abord interprétées comme le témoignage de l'existence d'un corps granitique enfoui. Toutefois, l'absence d'une anomalie négative (caractérisant la présence d'un matériau léger : granites) entre les batholites contredit cette interprétation (Roig *et al.*, 1999b ; Figs 14b & c). Le massif d'Entraygues et les plutons du Veinazès et du Marcolès ne peuvent donc pas être reliés en profondeur. Le modèle géométrique 3D, présenté sur la figure 14d, est basé sur les informations lithostructurales et les données gravimétriques réinterprétées par des techniques d'inversion (Courrioux *et al.*, 1999 ; Roig *et al.*, 1999a & b). Leurs calculs donnent une profondeur moyenne de 4 km pour les trois monzogranites d'Entraygues, du Veinazès et du Marcolès. Cette modélisation 3D suggère que le granite recouvrait plutôt les affleurements actuels et aurait subi une importante érosion (Roig *et al.*, 1999b ; Figure 14d). Cette hypothèse corrobore les structures de granites des Cévennes médianes décrites par Weisbrod *et al.* (1980) : ces granites sont enracinés dans l'anatexie régionale et partiellement extravasés, ils présentent un contact globalement concordant entre le toit du massif et les micaschistes susjacsents, ceux-ci renfermant de nombreux sills satellites du même granite alimentés par des cheminées (dykes) subverticaux.

D'autre part, des anomalies négatives soulignent certaines zones à schistes tachetés (Figs 14b & c). Elles se corrélient avec les minéralisations d'Engualès puis se prolongent vers le nord en direction de l'indice du Viala et les minéralisations de Leucamp selon un axe N-S.

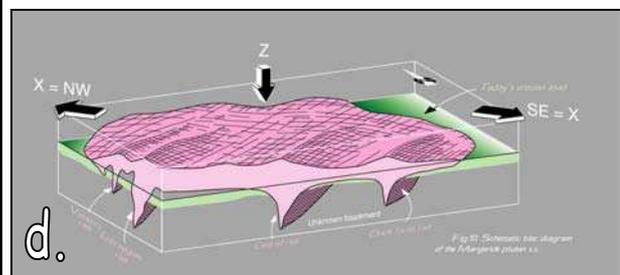
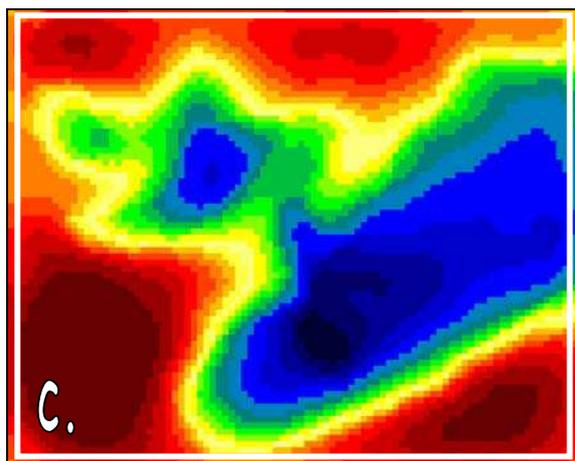
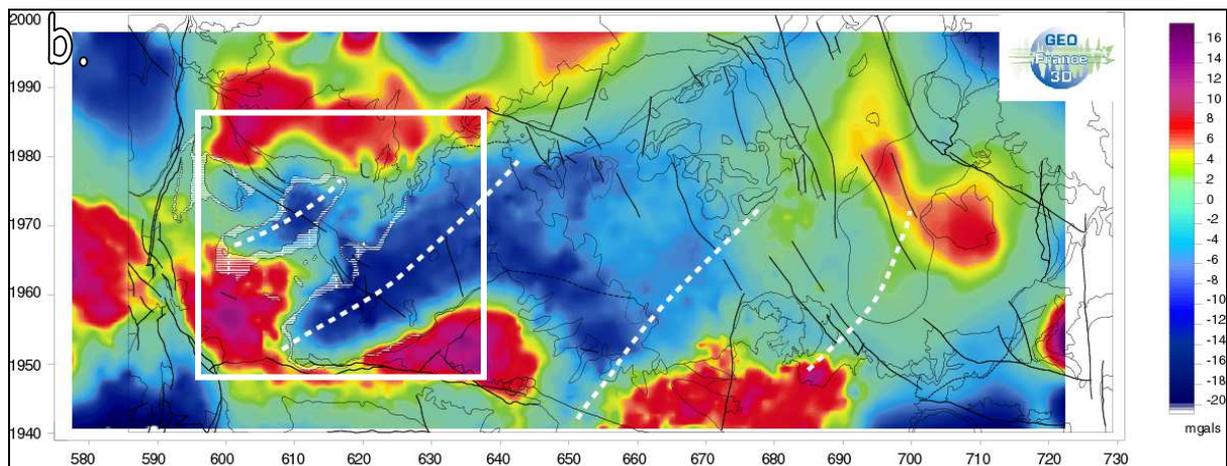
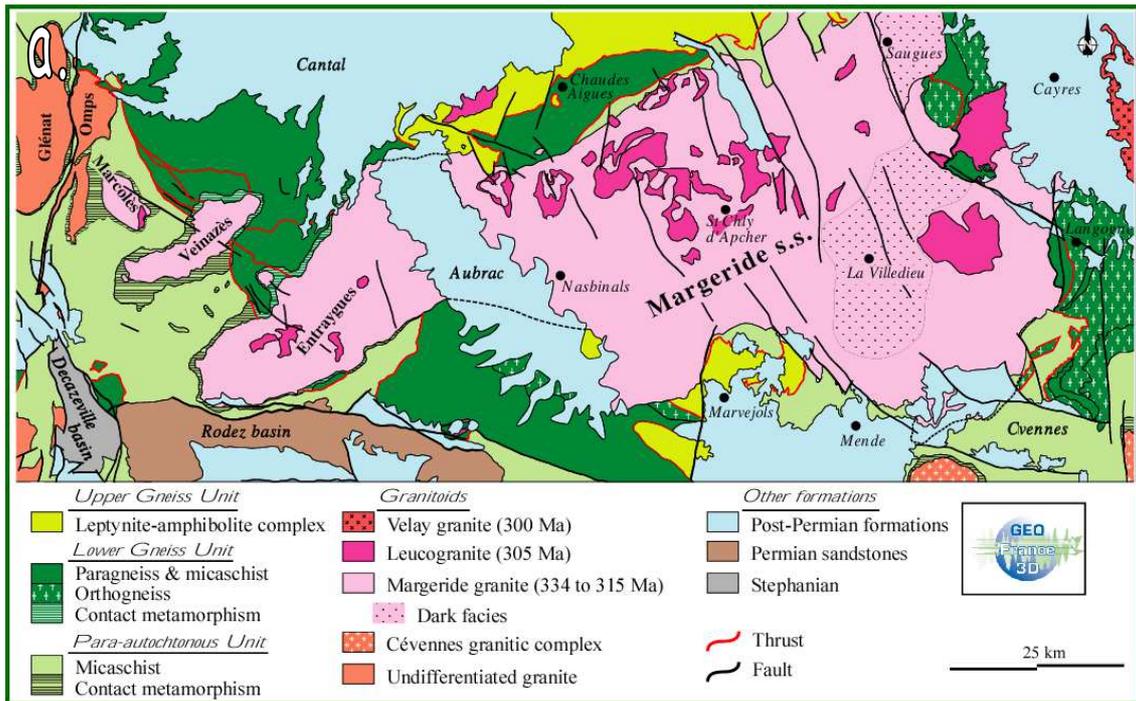


Figure 14. (a) Carte géologique du district Châtinais-Cévennes, représentant les unités lithostructurales et les différents plutons leucogranitiques  
 (b) Anomalie de Bouguer résiduelle du district Châtinais-Cévennes  
 (c) Anomalie de Bouguer résiduelle des batholites d'Entraygues, Veinazès et Marcolès  
 (d) Modèles géométriques des batholites (d'après Roig *et al.*, 1999b)

Roig *et al.* (1999b) ont suggéré l'existence de stocks leucogranitiques enfouis le long de ces zones, responsables du métamorphisme de contact identifié : en se basant sur une telle hypothèse, leur modélisation géométrique 3D rend bien compte des anomalies gravimétriques observées.

### **3.5. Relation plissements, magmatisme et métamorphisme**

La phase de plissement P2 est synchrone du métamorphisme barrovien syn-épaississement, la schistosité S2 est donc liée à la tectonique tangentielle à vergence SW qui affecte le Massif central lors de la collision intracontinentale entre 365 et 330 Ma. La phase de plissement P3, quasi co-axiale avec la phase P2, mais dont les plans axiaux de plis forment un angle important avec les plans axiaux des plis P2 (Nicolas, 1985), est régionalement réputée être en continuité avec la compression syn-collisionnelle P2, et d'âge anté-namurien à namurien (Bouchot, synthèse non publiée). Dans les Cévennes et le Velay, il est bien établi que la phase P3 est synchrone du métamorphisme général BP-HT, lui-même contemporain de la migmatisation M3 et de la mise en place des granodiorites et monzogranites d'âge Namurien précoce (granites de la Margeride, de Saint Guiral : Montel *et al.*, 1992 ; Najoui *et al.*, 2000). En Châtaigneraie, le granite du Veinazès recoupe la schistosité S3 (Nicolas, 1985), ce qui est cohérent avec sa mise en place tardive datée au Westphalien (Monié *et al.*, 1999 ; Tableau 2).

### **3.6. Métallogénie du district**

#### **3.6.1. Présentation du district polymétallique**

##### **a. Historique des exploitations minières (d'après Nicolas, 1985 ; Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Bouchot et Marroncle, 1992)**

Le district de la Châtaigneraie fit l'objet de nombreuses explorations minières (BRGM, SMMP, HEXAMINES, COGEMA), les besoins en tungstène étant importants notamment lors des conflits internationaux. Dès la découverte des gisements de Leucamp (Bancarel/Roquefeuil) en 1910, les travaux d'exploitation furent menés par la Société des Mines de Borralha, repris en 1917 jusqu'en 1919 par la Société Minière du Massif central puis de façon continue par une filiale du groupe Creusot-Loire de 1943 à 1959. Les autres gîtes localisés à la périphérie de Leucamp furent découverts plus tard, comme Murols-Soubeyre exploité seulement à partir de 1940 et Teissières-les-Bouliès en 1942. Encore plus tardivement, un prospecteur privé identifia les minéralisations d'Engualès, dont l'exploitation resta en activité de 1965 à 1979, conduite par la Société Minière et Métallurgique du Châtelet-SMMC).

Par l'exploitation de ces gisements, de 1916 à 1959, 2000 tonnes de wolfram furent extraites des gisements de "Leucamp", regroupant les sites de Leucamp, Murols-Soubeyre et Teissières-les-Bouliès, et de 1969 à 1978, 1500 tonnes à Engualès (Bogdanoff *et al.*, 1987). A partir de 1975, de nombreuses campagnes de prospection ont été réalisées par géochimie élémentaire et alluvionnaire, relevés d'indices au marteau, tranchées et sondages carottés, géophysique et télédétection par le BRGM (Bouchot et Marroncle, 1992). Au cours de ces différentes prospections menées par la SMMC ou le BRGM, de nombreux indices furent découverts : les indices de Lafeuillade, Puech-Saint Mary, Gimax, La Granière, Jurlhes, le Viala... En parallèle, de nombreux travaux de recherche ont été développés dans des laboratoires universitaires (cf. références dans Bogdanoff *et al.*, 1987). Cette exploration du district s'est donc avérée économiquement intéressante mais a aussi contribué à une meilleure connaissance géologique notamment par l'élaboration de cartes géologiques à différentes échelles, l'étude de la série métamorphique et l'étude des granites.

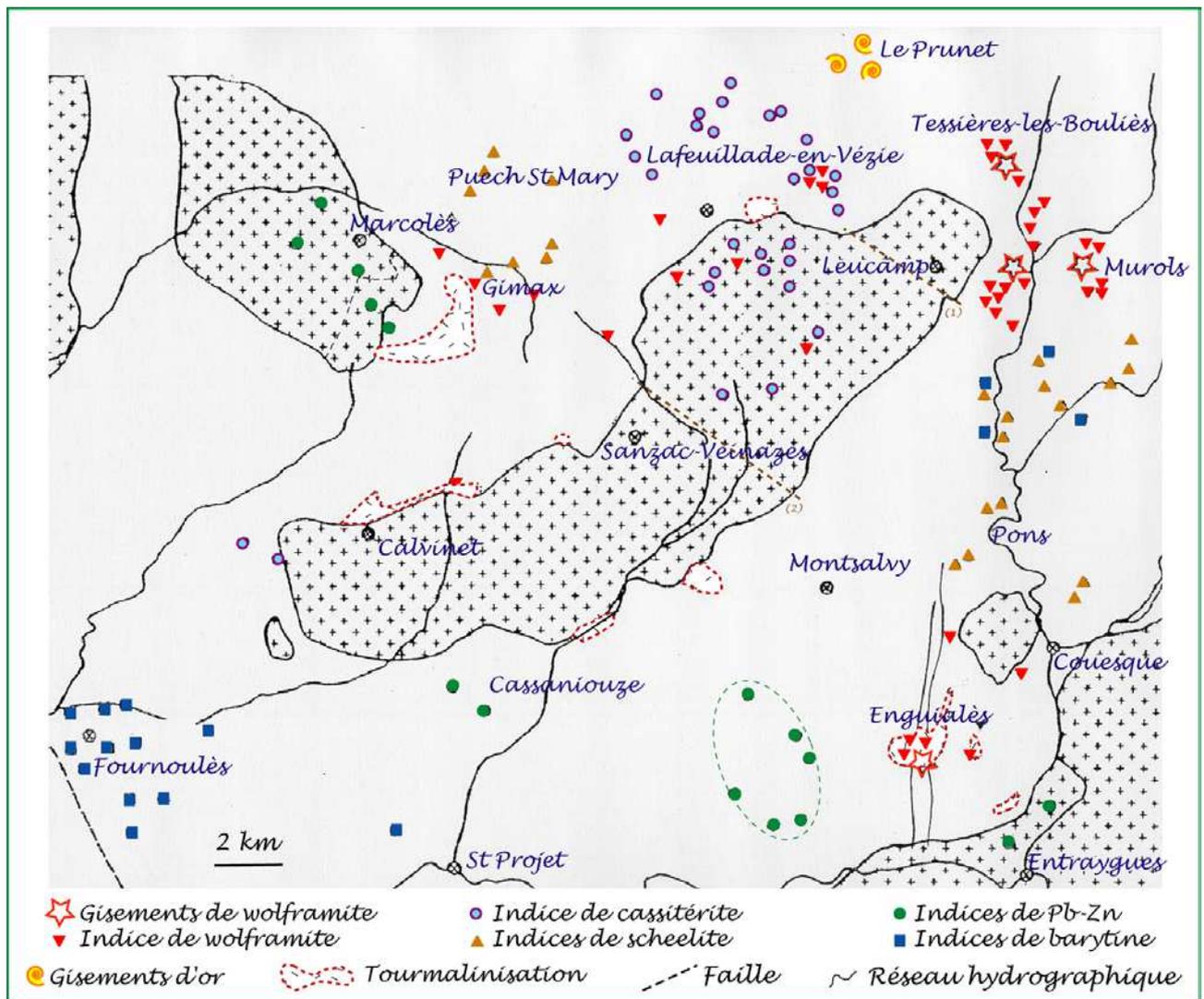


Figure 15. Localisation des principaux gîtes métallifères et indices alluvionnaires dans le district de la Châtaigneraie (d'après Nicolas, 1985) et report des schistes tourmalinisés (d'après Derré, 1983, Joubert, 1978 et Bouchot et Marroncle, 1992)

(1) "Faille" du Langayroux (2) Accident de Pons

### b. Synthèse des cartes d'anomalies "stream-sediment" du district

Dans le district de La Châtaigneraie, un jeu de cartes mono-élémentaires des anomalies en sédiments de ruisseau a été réalisé pour les éléments les plus discriminants : Be comme marqueur des intrusions granitiques, As-B-W-Au comme traceurs du paléochamp hydrothermal (Viallefond, comm. pers. ; Bouchot et Marroncle, 1992). Nous présentons ici la répartition des éléments les plus caractéristiques, introduisant la géochimie multi-élémentaire du district.

#### - Éléments discriminants des faciès de granites

- **As** - Tout le district est caractérisé par un fond en As élevé, les contrastes de ce fond s'accordant avec la lithologie. Ce vaste paléochamp géothermal de l'arsenic moule l'auréole thermique des batholites mis en place à 325-313 Ma et se calque sur les accidents structuraux majeurs de la croûte, comme la faille d'Argentat (Roig *et al.*, 1997). Les granites peralumineux et calcoalcalins présentent des teneurs moyennes de 100 à 120 ppm et les schistes à leur contact sont enrichis jusqu'à 200 à 350 ppm, notamment sur la bordure du massif de la Margeride et sur la bordure nord du massif de Veinazès. L'anomalie en As souligne aussi l'axe minéralisé N-S entre les massifs d'Entraygues et du Veinazès.

- **Be**- Les concentrations de Be supérieures à 6 ppm délimitent parfaitement le contour des principaux massifs granitiques, au sein desquels se distinguent des faciès plus leucocrates (Be > 10 ppm). Le massif d'Entraygues présentent des zones plus enrichies pouvant correspondre aux intrusions tardives leucogranitiques. Le massif de Marcolès apparaît comme le granite le plus différencié (Be > 10 ppm), contrairement au granite du Veinazès. Les schistes encaissants présentent des teneurs en Be plus faibles (environ 4 ppm), correspondant grossièrement à l'auréole de métamorphisme de contact. Certaines plages sont anormalement élevées en Be (4 à 6 ppm), notamment selon un axe SSW-NNE entre les granites de Veinazès et d'Entraygues.

- **B** - Des teneurs élevées en bore (> 160 ppm), d'origine probablement hydrothermale, soulignent des zones d'accidents majeurs, comme la Faille d'Argentat. Des anomalies plus élevées (> 170 ppm) se calquent sur la périphérie des granites : le métamorphisme de contact se traduit par une tourmalinisation intense.

- **Ba** - Les teneurs en baryum des granites permettent d'estimer leur degré de différenciation. Les granites d'Entraygues et de Marcolès présentent des teneurs en Ba de l'ordre de 500 ppm. Le granite du Veinazès se distingue encore une fois des autres par une partie enrichie en Ba (> 900 ppm ; cf. Demange *et al.*, 1988).

#### - Indices minéralisés

- **Sn / W** - Les teneurs en Sn et W sont particulièrement élevées en bordure et au sein du granite d'Entraygues, corrélées à la présence de nombreuses cassitérites et de wolframites. Une anomalie à Sn/W jouxte le granite d'Entraygues jusqu'à l'indice du Viala, ainsi que sur la bordure nord du granite de Veinazès : indices Gimax, Puech St Mary, Cancelade, Lafeuillade... (Marignac, 1974). Les granites de Veinazès et de Marcolès sont caractérisés par des teneurs notables de Sn, sans cassitérite associée.

- **Ba** - Des teneurs élevées (> 1000 ppm) indiquent la présence de minéralisations à barytine (ex. prospect de Fournolès), fréquemment associées aux anomalies Pb-Zn. Des indices (10-100 g/m<sup>3</sup>) de barytine se superposent sur l'axe des minéralisations à wolframite entre Entraygues et Leucamp. Des gîtes à barytine ont été identifiés au SW du granite de Veinazès (Fournoulès) ainsi que dans le district de St Céré, encore plus à l'est (Bardet-Pédauque) : les structures filoniennes, orientées N110E et N140 à N160E, sont accompagnées de sphalérite et de galène et reprises par une silicification postérieure associée à des sulfures.

- **Au** - Au sein du district, aucune concentration aurifère d'intérêt économique n'a encore été identifiée, toutefois une vaste anomalie d'environ 100 km<sup>2</sup> fait du secteur de Prunet une zone aurifère potentiellement attractive. Les nombreux indices d'or alluvionnaires se superposent à de fortes teneurs en As (de 250 à plus de 3500 ppm). Les données alluvionnaires (or, cassitérite) et géochimiques (Cu) mettent en évidence une corrélation or-étain-cuivre. En effet, des tourmalinites à mispickel en filons ou stockwerks, à paragenèse As-Cu-Sn-Bi-B-Au-Ag, présentent des teneurs en or importantes (< 0,6 ppm), qui vont localement jusqu'à 1,1 ppm au niveau de la Brèche de Prunet. Cette brèche renferme aussi du cuivre (0,37 %), de l'étain (0,12 %) et de l'argent (30 ppm). D'autres types de structures aurifères ont été identifiées : des filons de quartz à cocarde dont la nature du remplissage est encore mal connue, des niveaux de micaschistes hydrothermalisés à sulfures repris par un stockwerk de quartz à mispickel près de Cancelade et Lafeuillade.

- **Pb** - Des teneurs élevées (>70-80 ppm) en Pb signalent la présence de minéralisations, associées à d'autres éléments Zn-Cu-As-Ag ou de minéraux présents en batée (blende, galène, barytine). Les indices de galène et de pyromorphite (Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl) se corrélient avec l'anomalie

Pb selon l'axe des minéralisations à wolframite N-S depuis la bordure du granite d'Entraygues jusqu'aux gisements de Leucamp.

- **U** - Les ressources en U les plus remarquables du district sont concentrées dans le gisement des Pierres Plantées, lié aux leucogranites de Grandrieu, ainsi qu'au niveau de la faille d'Argentat dans le secteur de La Besse. Notons que Nicolas (1985) signale la présence d'uraninite liée à de la matière organique dans le gisement de Leucamp.

- **Silicification**- Notons aussi l'importance des processus de silicification au niveau du district de la Châtaigneraie : au siècle dernier, certaines exploitations gallo-romaines semblent avoir été réutilisées pour l'extraction du quartz aurifère, notamment au village d'Aurières. De nombreux indices aurifères sont liés à des niveaux de quartzites et micaschistes hydrothermalisés, recoupés par des stockwerks de quartz à mispickel (indices de Lafeuillade, de Gramont ; Bouchot et Marroncle, 1992). D'autres indices réempruntent des zones de chevauchements synmétamorphes, mettant en contact les niveaux pélitiques inférieurs avec les grès pélitiques. Dans le nord du district, les aurières du Prunet sont associées à d'importants filons de quartz. Nicolas (1985) décrit une importante silicification dans le granite du Veinazès : le granite est recoupé par des aplites, des microgranites, des microdiorites mais aussi par des filons de quartz. Au niveau de l'accident de Pons, des filonnets centimétriques de quartz géodique et stérile d'orientations variées recoupent l'encaissant à la périphérie du granite. Par ailleurs, il existe aussi en périphérie du granite d'Entraygues des filons NS de quartz en peignes, quartz fumés et de barytines silicifiées (filon de Pargues, entre Entraygues et Enguialès : Bril, comm. pers.).

### 3.6.2. Minéralogie des gisements à W

Les minéralisations à W(Sn) sont remarquablement regroupées dans le district de la Châtaigneraie : les indices minéralisés à W(Sn) s'alignent nettement sur un axe NS depuis les mines d'Enguialès, l'indice du Viala jusqu'aux gisements de Leucamp et sur une transversale EW entre les granites du Veinazès et de Marcolès (quartz minéralisés à wolframite : La Granière, Gimax et Puy Saint Mary ; les indices à Sn : Lafeuillade). Seul le gîte du Viala ne se situe pas en contexte périgranitique : il est directement encaissé dans l'apophyse leucogranitique de la granodiorite de Soulaques. La mise en place des minéralisations et des altérations hydrothermales apparaît quasi analogue dans les différents gisements, les minéralisations d'Enguialès sont toutefois plus précoces que celles de Leucamp (Tableau 2).

Les minéralisations des différents filons sont principalement composées de wolframite, scheelite, mispickel, apatite, pyrrhotite (déstabilisée en pyrite) et chalcopryrite. De nombreuses phases secondaires succèdent à la minéralisation (phase 2, Tableau 3) : chalcopryrite, bismuth/bismuthinite, électrum, bornite, wittichenite, tétradymite, casolite, kobellite, sidérite, uranothorianite, molybdénite, blende noire et galène. La gangue du filon est essentiellement constituée de quartz avec de la tourmaline plus ou moins abondante. Les épontes altérées présentent de la tourmaline, des phyllites et quelques argiles. La tourmalinisation apparaît plus intense à Enguialès qu'à Leucamp : les épontes micaschisteuses sont intensément tourmalinisées de sorte que la tourmalinite pénètre aussi dans la gangue de quartz des veines. Les filons sont donc soudés à l'encaissant, l'abattage du filon lors de l'extraction provoque une forte pollution du minerai par l'encaissant.

	Leucamp	Engualès	La Granière
<b>Phase 1.1- Remplissage -&gt; W</b>			
Tourmaline d'éponte	+++	+++	+++
Muscovite d'éponte	+++	+++	+++
Tourmaline de veine	0 à ++	0 à ++	+
K-feldspath	0 à +	0 à +	
Muscovite de veine	0 à +	0 à +	
Apatite	+	+	+
Anatase	++	+	
Quartz 1	+++	+++	+++
Wolframite	+++	+++	++
Scheelite	+	+	
Löllingite	+		
Arsénopyrite	++	++	+
Pyrrhotite	+	+	+
Pyrite	+	+	+
<b>Phase 1.2 Déformation cassante/ductile à ductile</b>			
Quartz 2	+ à +++	+ à ++	
Tourmaline 2		++	
Séricite fine			
Arsénopyrite	+	+	
Pyrite	+	+	
<b>Phase 2 - Fissuration -&gt; Au</b>			
Quartz 3	0 à +	0 à +	
Bismuth natif	+	+	+
Bismuthinite	+	+	+
Tétradymite	+		
Pyrite	++	+	+
Sphalérite	+	+	
Chalcopyrite	++	+	
Molybdénite	+	+	
Electrum	+	+	
<b>Mise en place de dykes de microdiorites (Engualès, Leucamp)</b>			
<b>Phase tardive</b>			
Carbonates	+ Sid, Dol	+ Sid	
Quartz	+	0 à +	
Pyrite	+	+	
Galène	+	+	
Sphalérite	+	+	
Chalcopyrite	+	+	
Ferbérite	+	+	
Scheelite	+	+	
Fluorine	+	+	
Electrum		+	

Tableau 3. Synthèse des différentes paragenèses décrites dans les mines de Leucamp et d'Engualès et à l'indice de La Granière. (Bouchot, comm. pers.)

### 3.6.3. Contrôle structural de la mise en place des filons minéralisés à W

#### a. Calage dans l'histoire tectonique.

Les observations qui ont été réalisées dans les mines de Teissières-les-Bouliès et de Murols au nord et à l'est de Leucamp (Weppe, 1951), dans la mine d'Engualès lorsqu'elle était en exploitation (Derré, 1983), puis dans les mines d'Engualès (niveau 465) et de Leucamp (éperon de Roquefeuil) lors des travaux réalisés par le BRGM depuis 1975 (Gros *et al.*, 1981 ; Nicolas, 1985 ; Gros, 1984) ont permis de caler la mise en place des deux gisements dans la succession des phases de déformation (Tableau 2).

Dans la mine d'Engualès comme autour de Leucamp, on distingue deux types de filons de quartz minéralisés en W, selon qu'ils sont concordants à sub-concordants dans les plans de schistosité So-S1 et S2 (= filons mâles) ou qu'ils sont discordants (= filons femelles ; Gros *et al.*, 1981 ; Derré, 1983). Le tableau ci-dessous résume l'orientation des filons mâles et femelles des secteurs d'Engualès et de Leucamp.

	Engualès [1, 3]	Leucamp [2, 3]
<b>Filons mâles</b>	N150 30 à 40NE Syn So-S1, parfois syn-S2	Type 1 : E-W (N80 à N130) 50S à vertical Type 2 : E-W (N90 à N110) 50 à 70°N
<b>Filons femelles</b>	N40 (N20 à N 70) 45 à 70° NW	Type 3 : NS (N20 et N160E) verticaux

Tableau 4. Azimuths et pendages des filons à W mâles et femelles des mines d'Engualès et Leucamp (d'après Derré, 1983 [1] ; Demange et Nicolas, 1983 [2], Gros, 1984 [3]).

La disposition des trois types de filons reconnus à Leucamp et leur relation par rapport aux schistosités So-S1-S2 et S3 est illustrée dans la figure 16.

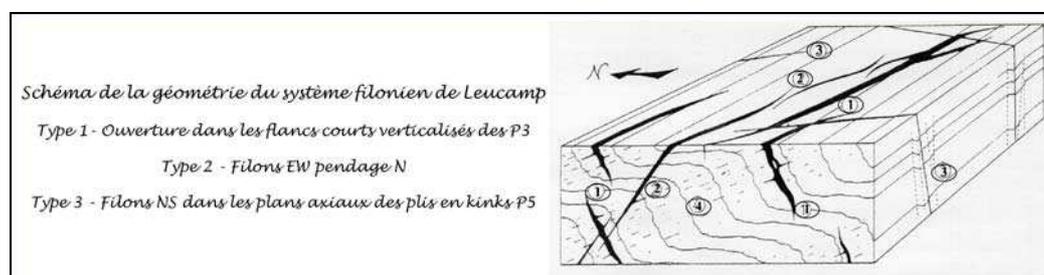


Figure 16. Système filonien de Leucamp (d'après Nicolas, 1985)

Dans les gisements de Leucamp et d'Engualès, l'analyse des relations d'intersection entre filons mâles et femelles, ainsi que la nature minéralogique des remplissages des deux types de filons démontrent que chaque système filonien s'est ouvert et rempli en une seule étape (Derré, 1983 ; Nicolas, 1985 ; Gros, 1984). Par ailleurs, les filons sécants de Leucamp ou Engualès présentent des allures de fentes de tension en relais, sans aucune évidence de mouvement de glissement ou de broyage aux épontes. La direction d'allongement des filons tungstifères sécants de Leucamp ou Engualès, ouverts en traction, est donc parallèle à la contrainte principale  $\sigma_1$  du champ de déformation contemporain de leur ouverture. Cette analyse a conduit à rattacher l'ouverture du système filonien d'Engualès à une phase de compression N40E (Derré, 1983). Celle-ci étant proche de celle ayant engendré les plis et bombements des micaschistes de la phase P4, la mise en place des filons minéralisés d'Engualès est donc interprétée comme syn-P4 (Gros, 1984). De la même façon, l'ouverture du système filonien de Leucamp est synchrone d'une compression N100E, compatible avec la formation des plis conjugués de direction N15 et N160 caractéristiques de la phase P5. Les filons à W de Leucamp sont donc interprétés comme synchrones de la phase P5, leur mise en

place est postérieure à celle des filons minéralisés d'Enguialès (Demange et Nicolas, 1983 ; Gros, 1984).

A Leucamp comme à Enguialès, l'ouverture en une seule étape des filons mâles et femelles pendant une phase de compression implique le rejeu des structures préexistantes, principalement des plans de schistosités So-S1-S2. Nicolas (1985) a noté que les minéralisations de la zone de Leucamp étaient localisées principalement dans les couloirs de schistosité S2 verticalisés lors de la phase P3 alors que Gros (1984) remarquait l'ouverture de filons à W également sur les flancs longs subhorizontaux des plis P3.

#### **b. Calage absolu, relation avec les épisodes magmatiques**

Les âges récents obtenus sur un filon minéralisé d'Enguialès et un filon leucogranitique sécant sur le granite d'Entraygues (Tableau 2) corroborent l'hypothèse couramment admise du synchronisme entre le magmatisme leucogranitique et les minéralisations de W de Châtaigneraie vers 305 Ma (Derré, 1983 ; Gros, 1984), étayée par exemple par une superposition à l'échelle du district des anomalies en W avec la zone d'anomalie en Be d'intensité intermédiaire (Bogdanoff *et al.*, 1987). Comme l'ont souligné Nicolas (1985) et Gros (1984), l'ouverture de joints en tension implique des pressions fluides élevées, sub-lithostatiques pour justifier de l'ouverture de plans de schistosité plats. Il reste que le volume des fluides minéralisateurs ayant circulé dans les veines de Leucamp et Enguialès est sans commune mesure avec les volumes de magmas leucogranitiques visibles à l'affleurement.

Les relations d'intersection entre les filons minéralisés et les différents filons de roches éruptives ont été décrites dans les mines d'Enguialès et de Leucamp. Au niveau -527 de la mine d'Enguialès, Derré (1983) décrit la mise en place d'un filon de lamprophyre selon la même direction N40 qu'un filon minéralisé discordant (filon Blanche), qu'il recoupe localement et bréchifie à ses épontes. La description minéralogique et géochimique de ce lamprophyre et du filon à W qu'il recoupe font l'objet du dernier chapitre. Dans le champ filonien de Leucamp, Nicolas (1985) et Gros (1984) décrivent la présence de filons de lamprophyre aussi bien antérieurs que postérieurs aux filons minéralisés. Ces observations suggèrent que les filons de lamprophyre de Châtaigneraie se sont mis en place entre les phases de plissement P4 et P5 et postérieurement à la phase P5 (Tableau 2). Les filons de microdiorite, de direction principalement N130, empruntent des directions S3 et S4 préexistantes (Nicolas, 1985) mais ils recoupent clairement les filons de leucogranite et les filons à wolframite du district (Derré, 1983).

#### **3.6.4. Fracturation**

Les champs filoniens à wolframite de Châtaigneraie sont intensément hâchés par des failles normales ou décrochantes, pouvant rejeouer en failles inverses.

Fractures NS à jeu précoce. Dans le secteur de la mine d'Enguialès, Derré (1983) a décrit une faille NS subverticale, peu visible à l'affleurement mais bien suivie en mine, qui limite le gisement à l'ouest (Fig. 11). Cette faille matérialise la direction NS de l'axe minéralisé en W identifié sur 17 km par Derré (1983), depuis un indice à wolframite dans un leucogranite sécant sur le granite d'Entraygues au sud jusqu'au gisement de Leucamp au nord (Fig. 15). La cartographie de l'auréole de métamorphisme de contact au sud du gisement d'Enguialès a révélé d'une part le jeu vertical de cette faille, et d'autre part son fonctionnement en flexure précoce (namuro-westphalien?) ayant guidé une ride du toit du granite alignée selon l'axe minéralisé (Fig. 11) : les données gravimétriques récentes étayent l'existence de cette ride leucogranitique sous les schistes (Roig *et al.*, 1999b ; Fig. 17). L'analyse en mine des microstructures associées aux failles NS révèle leurs jeux multiples, en failles normales puis en décrochements senestres les plus tardifs (Derré, 1983 ; Gros, 1984).

Episodes distensifs. A Leucamp comme à Enguialès, les filons à W sont intensément hachés par des failles normales (jeu métrique à décamétrique) ou décrochantes, pouvant rejouer en failles inverses. Ces fractures sont parallèles aux schistosités S1-S2 ou S3, ou empruntent les diaclases de phase P4 ou P5. Elles sont rattachées à des épisodes distensifs intercalés entre les phases compressives (Fig. 13).

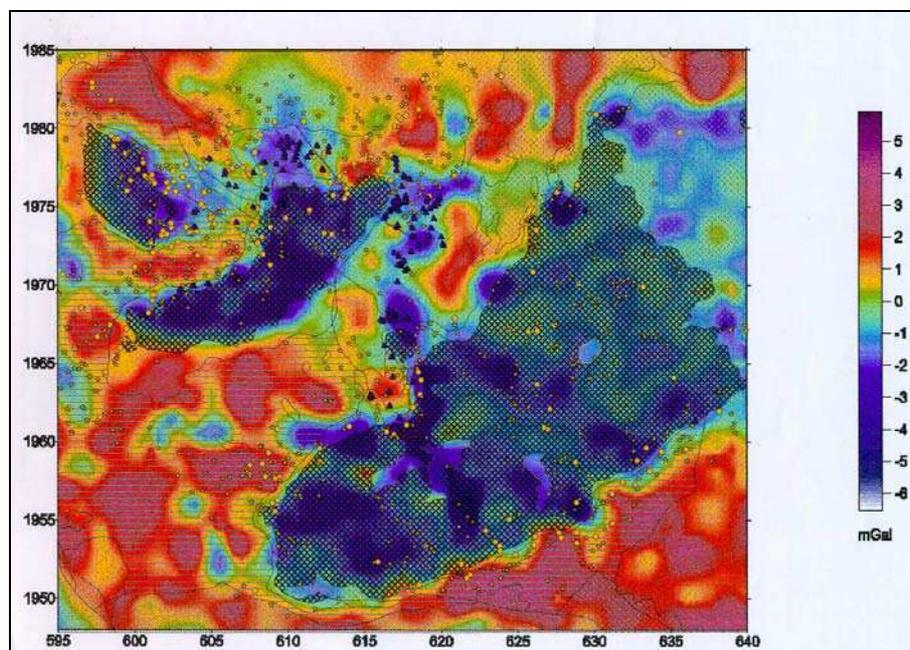


Figure 17. Anomalie de Bouguer résiduelle intermédiaire et marqueurs du paléochamp hydrothermal (W en bleu, As en jaune, Bi-Pb-Zn) (Bouchot, comm. pers.)

Des veines NS à carbonates et sulfures (Tableau 3), de taille millimétrique à rarement centimétrique mais regroupées en faisceaux grossièrement méridiens larges de quelques mètres, recoupent les filons minéralisés de l'éperon de Roquefeuil (travaux BRGM, 1975). Elles sont guidées par des diaclases NS, ré-ouvrent les plans de stratification ou de schistosité, imprègnent les brèches de faille et recoupent des microdiorites. Elles représentent l'événement hydrothermal le plus tardif du district.

### 3.7. District polymétallique de Châtaigneraie : problématiques actuelles

Compression versus extension - A l'échelle du Massif central, l'essentiel du dépôt de tungstène, d'or, d'antimoine et d'uranium s'effectue sur une courte période entre 330-270 Ma : cet événement métallogénique productif est interprété comme synchrone du retour à l'équilibre de la croûte épaissie par extension généralisée (Bouchot *et al.*, 1997). Cependant, les minéralisations de Châtaigneraie apparaissent comme des exceptions notables à ce modèle puisque les différents auteurs, ayant étudié les mines du district, interprètent que l'ouverture des deux systèmes filoniens s'est effectuée en deux régimes compressifs diachrones.

Problème des âges - Par ailleurs, le lien génétique généralement admis entre la mise en place des minéralisations et l'intrusion des leucogranites se trouve étayé en Châtaigneraie d'après différents arguments structuraux, chronologiques, isotopiques et gravimétriques. Or les diverses datations menées sur les leucogranites de Châtaigneraie et de Margeride sont voisines de  $305 \pm 5$  Ma alors que l'étude structurale des minéralisations d'Enguialès et Leucamp montre deux phases diachrones de remplissage de filons : l'âge du gisement d'Enguialès étant conforme à l'âge des leucogranites, il reste à préciser celui des minéralisations de Leucamp et à quel événement magmatique celles-ci sont associées. De plus, notons que dans le granite d'Entraygues, un filon de "dolérite" daté à 313 Ma recoupe un leucogranite daté à 305 Ma. Tous les problèmes d'âges ne sont donc pas résolus.

Volume de fluides - Pour ouvrir des fentes en tension lors d'épisodes compressifs, d'importants volumes de fluide sont nécessaires. D'après les arguments isotopiques, ces fluides sont d'origine magmatique : les fluides responsables des minéralisations wolframifères vers 400°C à Enguialès ont une signature isotopique de type magmatique (Lerouge *et al.*, 1999). L'existence de roches leucogranitiques enfouies, comme l'ont déjà suggéré Roig *et al.* (1999b), peut expliquer en partie un important volume de fluides magmatiques. Il est possible également que les fluides ne soient pas seulement d'origine magmatique.

Sources des métaux - Le caractère polymétallique du district soulève le problème des sources des différents types de minéralisations. D'après Bouchot *et al.* (1997), le gîte du Prunet marque la première phase d'introduction de l'or dans le bâti hercynien, mais quelle est la source de cet or? D'autre part, si l'on considère que le tungstène dérive des leucogranites, le baryum, comme le plomb, sont géochimiquement incompatibles avec une telle source : ils sont préférentiellement enrichis dans des magmas plus intermédiaires. Quant à l'uranium, s'il peut bien dériver de magmas leucogranitiques, il ne peut toutefois pas être transporté par les fluides réducteurs ayant mobilisé le tungstène, puisque l'uranium est soluble seulement en conditions oxydantes (Dubessy *et al.*, 1987).

#### **4. Apports de l'analyse de traces pour la compréhension de l'hydrothermalisme**

---

Les éléments présents en traces dans les minéraux, qu'ils soient d'origine hydrothermale ou magmatique, sont de précieux marqueurs du liquide à partir duquel ils se sont formés. Dans les systèmes hydrothermaux, les fluides interagissent fortement avec les roches ("wall-rock alteration"), certains éléments sont alors mobilisés en quantités majeures ou en traces par déstabilisation de leur minéral hôte : silicate, oxyde ou sulfure. Par exemple, des minéraux primaires magmatiques, comme une olivine ou un pyroxène, sont déstabilisés et relâchent dans le fluide des éléments comme du Cu ou du Zn ; simultanément, une altération secondaire vient déposer des minéraux du type amphibole ou chlorite qui peuvent incorporer les éléments traces juste relâchés dans le fluide hydrothermal. Sverjensky (1985) s'applique à déterminer une base de prédiction des constantes thermodynamiques d'équilibre (à 25 °C et 1 bar) de la distribution d'éléments traces divalents entre les solutions hydrothermales et les minéraux : Sr dans de la galène, Mg dans de la blende, Zn, Fe et Mn dans du clinocllore, etc... Chaque minéral présente une cristallographie particulière lui permettant de piéger différemment des éléments en traces. Selon les conditions thermobarométriques, la fugacité en O<sub>2</sub> et la composition du fluide, les minéraux en voie de cristallisation incorporent en traces certains éléments présents dans le fluide. Ces éléments traces se substituent à quelques atomes du réseau cristallin, s'insèrent dans un espace interstitiel du réseau ou encore forment des micro-inclusions dans le minéral hôte indétectables optiquement. Pour des conditions données (P, T, fO<sub>2</sub>...), certains minéraux peuvent se rééquilibrer facilement au contact d'un fluide et perdre les marques de leur processus de formation primaire alors que d'autres phases minérales conservent davantage d'informations. Depuis les travaux de Horowitz et Grodzins (1975), de nombreuses études (Cabri *et al.*, 1985 ; Huston *et al.*, 1995) utilisent l'analyse des traces dans les sulfures comme argument géochimique. Toutefois, les oxydes et les silicates possèdent une structure cristalline avec des sites cristallographiques plus divers, capables de piéger un large éventail d'éléments. Halden *et al.* (1995) rappellent que l'analyse d'une grande variété de minéraux d'une même roche permet de détecter des éléments de transition, des éléments lithophiles à large rayon ionique (LILE), des éléments à grand rapport de charge à rayon ionique (HFSE), des terres rares...

L'analyse globale classique des éléments traces de la roche par activation neutronique ou ICP-MS ne distingue pas quels sont les minéraux porteurs de ces traces, ni les minéraux de générations différentes. L'analyse locale des traces dans un minéral permet une meilleure

compréhension des processus géologiques de formation (Sie, 1997 ; Ryan, 1995). Cette analyse ponctuelle peut s'effectuer par différentes méthodes : les techniques nucléaires (PIXE-PIGE) sont largement requises notamment car elles ne sont pas destructives contrairement à l'ablation laser couplée à l'analyse ICP-MS. De plus, ces techniques nucléaires, du fait du long parcours des protons dans les matrices légères, permettent aussi l'analyse de petits objets occlus dans la matrice (Anderson *et al.*, 1989 ; MacArthur *et al.*, 1990 ; Ryan *et al.*, 1991, 1993) : l'étude des inclusions fluides par cette méthode apporte des informations directes sur la composition du fluide à l'origine du minéral ou ayant interagi avec lui lors de sa croissance. Une analyse globale par écrasement d'échantillon ne permet pas de rendre compte des différentes générations d'inclusions. La fluorescence X, depuis le développement des sources synchrotron, est devenue la technique concurrente des analyses par faisceaux d'ions : elle permet d'accéder au même type d'informations, avec une meilleure sensibilité pour la plupart des éléments. Toutefois, l'accès à cette méthode est beaucoup plus limité et de très basses limites de détection ne sont pas toujours primordiales pour interpréter des processus géologiques (Mosbah *et al.*, 1995).

#### **4.1. Historique des analyses nucléaires menées au CRSCM (ISTO)**

L'utilisation des méthodes nucléaires de micro-analyse PIXE-PIGE est venue naturellement au Centre de Recherches sur la Synthèse et la Chimie des Minéraux (restructuré en Institut des Sciences de la Terre d'Orléans depuis l'an 2000) où ces méthodes s'inscrivent bien dans son contexte analytique. Elles ont été appliquées aux objets géologiques à la suite d'autres méthodes nucléaires utilisées auparavant au CRSCM en collaboration avec le CERI (CNRS-Orléans), le BRGM (Orléans) et le LPS (Saclay). En premier, l'usage de traceurs radioactifs s'est révélé indispensable à la mesure aisée des coefficients de distribution d'éléments chimiques entre phases. Un grand nombre de travaux ont alors été réalisés pour obtenir des coefficients de partage entre silicates et fluides (Roux *et al.*, 1971), entre minéraux silicatés (Volfinger, 1975), entre minéraux et liquides silicatés (Wyart et Sabatier, 1971), entre liquides silicatés et fluides (Delbove, 1978). Les éléments concernés étaient très variés : alcalins, alcalino-terreux, halogènes, métaux de transition ou terres rares. La méthode d'analyse des  $\gamma$  prompts émis sous irradiation de particules  $\alpha$  monochargées de 3,5 MeV a été appliquée à des micas lithiques pulvérulents de synthèse, l'accélérateur étant alors situé à Strasbourg (Basutçu *et al.*, 1983). Cette dernière méthode a été par la suite adaptée à l'analyse de ce même type de micas dans un assemblage leucogranitique en lames minces. Les éléments Li, Be, B, F, Na y ont été déterminés quantitativement in situ à l'aide d'un mini-faisceau de 300  $\mu\text{m}$  au CERI à Orléans (Volfinger et Robert, 1994). L'activation neutronique en flux total et en épithermique a été principalement consacrée à la détermination des éléments du groupe du platine dans les roches basiques. Elle était réalisée dans les réacteurs nucléaires de Saclay et en collaboration étroite avec le BRGM (Cocherie *et al.*, 1987). L'activation aux particules chargées fut appliquée en complément. Des particules  $\alpha$  de 45 MeV accélérées dans le cyclotron d'Orléans furent employées à la détermination de Rh en traces (20 ppb) après radiochimie (Volfinger, 1989). Dans le milieu des années 80, le directeur du CERI Didier Isabelle entreprit de monter une minisonde PIXE derrière l'accélérateur Van de Graaff alors déplacé de Strasbourg à Orléans. Deux thèses de faisceauologie ont ainsi été réalisées sur cet appareillage (Zine, 1989 ; Azhara, 1993). Des applications en Sciences de la Terre ont été effectuées sur cette installation par C-G. Choï (Choï, 1996) en collaboration avec G. Rémond (Rémond *et al.*, 1995), M. Volfinger, M. Edon et C. Ramboz (Edon *et al.*, 1996 ; Volfinger *et al.*, 1997a et b). Depuis, les méthodes micro-PIXE-PIGE sont mises en oeuvre systématiquement pour l'étude des processus hydrothermaux au CRSCM-ISTO soit sur la sonde du CERI à Orléans, soit sur celle du LPS à Saclay (Aïssa, 1997 et Léost, 1999).

#### 4.2. Analyses menées dans le cadre de ce travail

Les analyses ponctuelles de traces ont été effectuées par la technique PIXE-PIGE notamment grâce à la minisonde nucléaire disponible au laboratoire du CERI d'Orléans (Zine *et al.*, 1990). Une autre partie des analyses, en particulier celles des inclusions fluides et des minéraux de petite taille ( $> 5 \mu\text{m}$ ), a été menée avec la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre Süe du CEA/CNRS de Saclay (Revel et Duraud, 1995).

L'analyse de traces requiert une étude préalable détaillée de l'échantillon : un examen optique de la roche et une détermination de la composition en éléments majeurs du minéral dont on analysera les traces. Ces différentes étapes préliminaires sont brièvement présentées avant d'aborder en détail le principe des techniques nucléaires et notamment celui des méthodes PIXE et PIGE.

Méthodes	Laboratoire	Impact	Volume d'analyse	LOD
<b>Détermination de la structure du matériau</b>				
Diffraction X	ISTO	Non-destructive	Globale	$> 5\%$ wt phases
Spectrométrie Raman	ISTO	Non-destructive	$>1 \mu\text{m}^2$	
<b>Détermination des teneurs en éléments chimiques</b>				
ICP-MS	SARM Nancy	Destructive	Globale	majeurs et traces (ppb)
MEB	ESEM Orléans	Non-destructive	$\sim 1 \mu\text{m}^2$	qualitative
EPMA	ISTO/BRGM	Non-destructive	$\sim 1 \mu\text{m}^2$	majeurs (0,1 %wt)
PIXE-PIGE	CERI Orléans LPS Saclay	Non-destructive	$>60 \times 30 \mu\text{m}^2$ $>3 \times 3 \mu\text{m}^2$	traces (10 ppm)

Tableau 5. Bilan synthétique des méthodes utilisées pour la caractérisation de nos échantillons

##### - Nature globale de l'échantillon

L'examen des roches en lame mince au microscope optique permet de connaître la nature, les proportions et les relations mutuelles des minéraux qu'elles contiennent et ainsi de leur attribuer un nom. Un cliché de diffraction X sur poudre caractérise les différentes phases majeures présentes et permet d'évaluer leurs proportions dans le mélange.

L'analyse ICP-MS de l'échantillon mis en solution détermine sa composition chimique globale en éléments majeurs et traces.

##### - Identification et analyse de cristaux individuels sur lame épaisse ou section polie

La Microscopie Electronique à Balayage est la méthode la plus classiquement utilisée pour caractériser la chimie majeure des différentes phases de la roche, leur taille pouvant être de l'ordre du micromètre. Son imagerie par électrons rétrodiffusés révèle les zonations chimiques de l'ordre du % pds, et les distingue d'autant mieux que les éléments marqueurs de la zonation sont de masses différentes.

Sur lame épaisse ou section polie, la microspectrométrie Raman permet de distinguer des structures minérales variées et de préciser la nature des minéraux, des fluides ou des gaz piégés dans une matrice minérale. Toutefois, l'interprétation de cette méthode est limitée faute d'une base de données rassemblant tous les spectres connus. Dans le cadre de notre étude, l'essentiel des identifications est basé sur le catalogue de spectres mentionné par Bény (1994).

L'analyse par microsonde électronique détermine la composition chimique des éléments majeurs et mineurs. Elle offre aussi la possibilité de cartographier la répartition chimique des éléments dans des cristaux.

Quant à la sonde nucléaire, elle permet d'obtenir par les méthodes PIXE-PIGE les concentrations en éléments traces dans les cristaux et la composition de fluides occlus dans des minéraux. Nos échantillons, étant pour la plupart tous destinés à cette analyse par faisceau de protons, sont préparés en lame de roche suffisamment épaisse ( $\geq 100 \mu\text{m}$ ) : le parcours des protons est, en effet, supérieur à l'épaisseur de  $30 \mu\text{m}$  d'une lame mince. D'autre part, des

lames épaisses se prêtent mieux à l'étude Raman : sur lame mince, la spectrométrie est gênée par la fluorescence de la colle.

Les deux chapitres suivants seront entièrement consacrés à la description des méthodes d'analyse par faisceau d'ions, qui constituent la spécificité de notre travail, et à l'exposé des problèmes analytiques auxquels nous avons été confrontés lors de la détermination quantitative des éléments traces dans les fluides et minéraux.



## METHODES CHOISIES POUR L'ANALYSE QUANTITATIVE D'ELEMENTS MINEURS ET TRACES

Afin de caractériser la géochimie des processus hydrothermaux, les techniques d'analyse par faisceaux d'ions sont tout à fait adaptées pour réaliser une détermination ponctuelle et quantitative des éléments présents dans les minéraux en concentrations mineures ou en traces. Ces analyses sont nécessaires pour la réalisation de ce type d'étude géochimique et complètent les analyses des éléments majeurs obtenues à la microsonde électronique. L'utilisation d'un faisceau de particules de faible masse et faiblement chargées (protons, deutons, alphas...) permet de réaliser des analyses ponctuelles de sensibilité satisfaisante. Ce bombardement est réalisé par des particules nucléaires, d'où la dénomination de "microsonde nucléaire". Pendant l'irradiation ponctuelle de l'échantillon, l'interaction des particules avec les atomes de la cible peut produire des rayonnements  $\gamma$  ainsi que des rayonnements X : la détection simultanée des différentes émissions permet de réaliser une analyse ponctuelle multi-élémentaire.

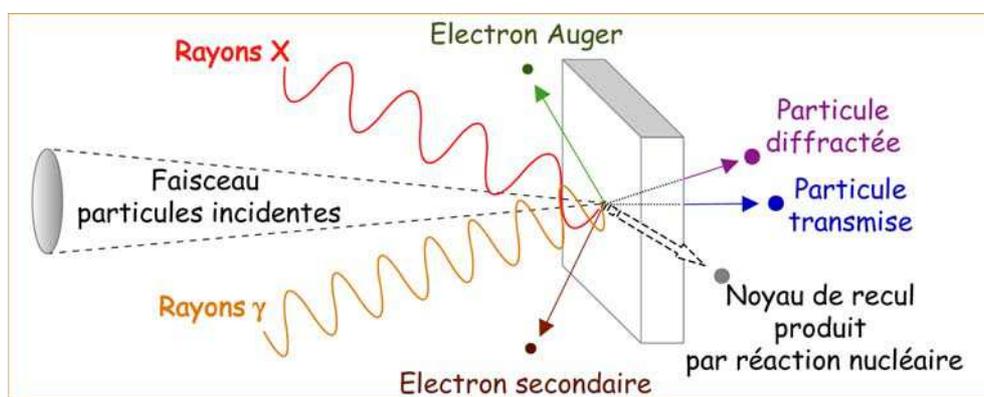


Figure 18. Signaux analytiques produits par le bombardement d'ions accélérés sous des tensions de l'ordre de quelques MeV (modifié d'après Cookson, 1991)

### Techniques d'analyse par faisceaux de particules chargées

Ces techniques permettent une analyse non-destructive in situ de grains individuels à l'échelle d'environ 10  $\mu\text{m}$ . Elles comportent une large gamme d'applications en géochimie et en minéralogie, recensée notamment par les actes des conférences ICNMTA (Ryan, 1995 ; Sie, 1997).

Ce mode d'analyse est basé sur l'interaction de particules chargées avec la matière. Lors du passage des ions au voisinage des atomes de la cible, de nombreuses interactions physiques se produisent avec les nuages électroniques et les noyaux :

- (1) Ionisation ou excitation des atomes cibles
- (2) Diffusion élastique ou inélastique de la particule incidente par le noyau cible
- (3) Réaction nucléaire de la particule incidente avec un noyau cible

Ces interactions se traduisent par émission de divers rayonnements ou de particules servant à caractériser la nature de la cible. Leur détection permet d'identifier et parfois de localiser en profondeur l'atome responsable de l'interaction. La figure 18 représente les principaux rayonnements détectables.

(1) La particule incidente interagit avec les électrons liés aux atomes cibles par diffusion inélastique, elle induit des excitations et des ionisations des atomes cibles. Un électron d'une couche profonde (K) peut être éjecté lorsque la fraction de l'énergie de la particule incidente qui lui est transférée est supérieure à son énergie de liaison. Pour revenir à son état fondamental, l'atome se désexcite par des transitions électroniques en cascade. Ce retour à l'état fondamental s'accompagne d'émissions de différents rayonnements dont la longueur d'onde (IR, visible, UV, X) correspond aux différences d'énergie entre deux niveaux de transition. Toutefois, cette transition peut être non radiative : la différence d'énergie est alors transférée à un électron d'une autre couche à son tour éjecté avec une énergie cinétique (émission Auger).

Johansson *et al.* (1970) ont développé la technique analytique "PIXE" (Particle Induced X-ray Emission) basée sur la spectrométrie X. Ils ont montré que l'émission des rayons X induits par les protons et leur détection par un détecteur Si(Li) permet l'analyse simultanée de plusieurs éléments à l'état de traces dans une matrice. Le spectre X détecté présente des pics dont les énergies sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon, et dont les intensités sont proportionnelles aux nombres d'atomes émetteurs. Cette méthode permet donc une analyse quantitative dont la sensibilité permet d'accéder à des teneurs de 10-100 ppm selon les éléments (Azarha, 1993).

(2) Lorsque l'ion incident interagit avec un noyau cible, il peut être dévié de sa trajectoire en subissant un choc purement coulombien (diffusion élastique).

Les méthodes de caractérisation RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) et ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) s'appuient sur le phénomène physique d'un choc élastique. Connaissant la nature et l'énergie de la particule incidente, la détection des particules émises permet de caractériser la nature de la cible. Ces méthodes ne seront pas davantage détaillées, n'étant pas employées dans le cadre de ce travail, notamment à cause de la complexité des matrices géologiques.

(3) Si la particule incidente a une énergie cinétique suffisante pour vaincre l'écran des répulsions électrostatiques (barrière coulombienne) entre la particule et le noyau chargés positivement (Amsel *et al.*, 1971), elle subit l'action des forces nucléaires : différents mécanismes de réactions peuvent alors intervenir donnant lieu à des émissions de particules et de rayonnement. Les méthodes d'analyse utilisant ces phénomènes physiques sont les suivantes :

(a) la méthode Particle-Induced Gamma-ray Emission (PIGE), basée sur la détection de rayonnements gamma prompts de désexcitation (Borderie, 1980). Nous avons mis en œuvre cette technique simultanément à l'analyse PIXE des minéraux.

(b) la méthode Charged Particle Activation Analysis (CPAA), analogue de l'activation neutronique, fondée sur la détection de rayonnements gamma émis après désexcitation du produit lourd radioactif.

(c) la méthode Nuclear Reaction Analysis (NRA), basée sur la détection des produits légers émis lors de réaction nucléaire.

## 1. La méthode P.I.X.E.

Cette technique fut développée en 1970 par Johansson *et al.* au moyen d'un accélérateur Van De Graaff à simple étage installé au Lund Institute of Technology. En couplant l'irradiation par un faisceau de particules de faible énergie (1,5 MeV) avec une spectrométrie X, ils réalisèrent une analyse simultanée de différents éléments présents à l'état de traces dans une matrice. Depuis, l'essor technologique ainsi que l'accès à toutes les données physiques nécessaires (Tesmer et Nastasi, 1995) rendent de plus en plus abordable et conviviale l'utilisation de cette méthode. L'analyse PIXE est aujourd'hui une méthode prise en considération pour l'analyse multi-élémentaire et non-destructive d'éléments traces. Elle intéresse les géologues, les biologistes, les médecins, les archéologues et les industriels. Elle est en concurrence avec la fluorescence induite par le rayonnement synchrotron (Mosbah *et al.*, 1995) et la sonde ionique, mais l'accès à ces dernières techniques est plus contraignant. De plus, la microsonde nucléaire permet la détection simultanée des rayonnements gamma (méthode PIGE) dus aux éléments légers, comme Li, B, Be, Na et F, simultanément avec l'analyse PIXE.

L'analyse PIXE est donc basée sur la détection de l'émission X provenant d'un atome ionisé par interaction avec un faisceau de particules chargées : nous allons présenter les principaux phénomènes physiques qui entrent en jeu lors de l'émission et de la détection des photons X, lors d'un bombardement par des protons.

### 1.1. Emission X : interaction des particules chargées avec la matière

#### 1.1.1. Ralentissement des particules incidentes dans la cible (Pouvoir d'arrêt)

Les particules du faisceau incident perdent leur énergie dans la cible par interaction élastique avec les noyaux et inélastique avec les électrons du cortège. Les protons pénètrent avec une trajectoire quasi rectiligne dans la matière : ils bousculent les cortèges électroniques en cédant seulement de faibles fractions de leur énergie cinétique. En fin de parcours  $R$  (ou parcours projeté correspondant  $R_p$ ), les interactions avec les noyaux de la cible défléchissent fortement le parcours des protons. Par comparaison avec la microsonde électronique, les électrons qui bombardent la cible interagissent fortement avec les cortèges électroniques des atomes cibles et sont vite freinés et déviés latéralement de leur trajectoire (un électron est 1836 fois plus léger qu'un proton). Leur poire d'interaction est large et peu profonde, ils sont utilisés à des énergies de 10-60 keV comme sonde en EPMA pour une analyse de surface.

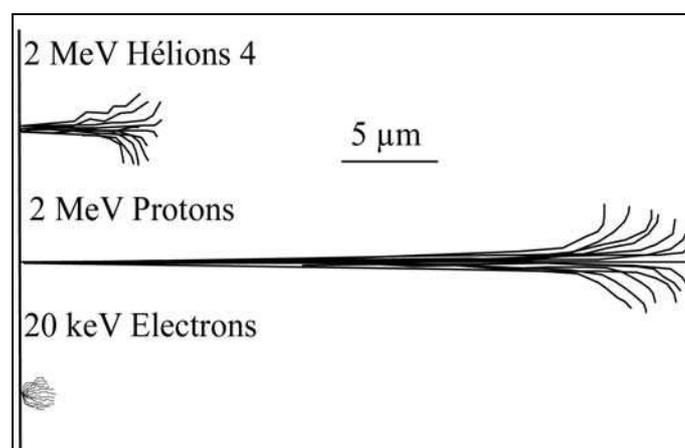


Figure 19. Comparaison des parcours d'interaction lors de bombardement par électrons, protons ou hélions. (modifié d'après Revel, 1994)

La perte d'énergie des particules sondes par unité de longueur traversée dans une matrice de densité  $\rho$ , définit le pouvoir d'arrêt  $S(E)$  :

$$S(E) = \frac{1}{\rho} \frac{\partial E}{\partial x} \text{ en keV / (mg / cm}^2\text{)} \quad (1)$$

Les tables de pouvoir d'arrêt et de parcours ont été établies à partir de paramètres semi-empiriques (Andersen et Ziegler, 1977 ; Ziegler *et al.*, 1985).

### 1.1.2. Probabilité d'émission X

Après interaction avec une particule chargée, l'atome ionisé se réarrange pour retrouver son état fondamental stable : la lacune électronique créée dans une couche interne est comblée aussitôt par un électron d'une couche plus externe. Ce processus s'accompagne d'une libération d'énergie radiative (émission X) ou non-radiative (émission d'un électron Auger).

#### a. Sections efficaces d'ionisation : $\sigma_i$

La sensibilité à l'ionisation d'un atome donné est mesurée par la section efficace d'ionisation  $\sigma_i$  pour une couche électronique donnée. Pour un échantillon comportant  $n$  noyaux cibles par unité de surface, soumis à un bombardement de  $\Phi$  particules par unité de temps, le nombre d'ionisations  $dN$  produites durant l'intervalle de temps  $dt$  est proportionnel à  $n$  et  $\Phi$ . La constante de proportionnalité  $\sigma$  représente la surface utile que présente le noyau cible au phénomène d'ionisation : sa section efficace.

$$dN = n \sigma \Phi dt \quad (2)$$

Cette section efficace d'ionisation dépend de la nature de la particule incidente, de son énergie, du numéro atomique de l'atome cible et de sa couche électronique impliquée. L'une des théories les plus utilisées pour le calcul des sections efficaces d'ionisation des niveaux énergétiques K et L pour des ions de faible Z est appelée ECPSSR.

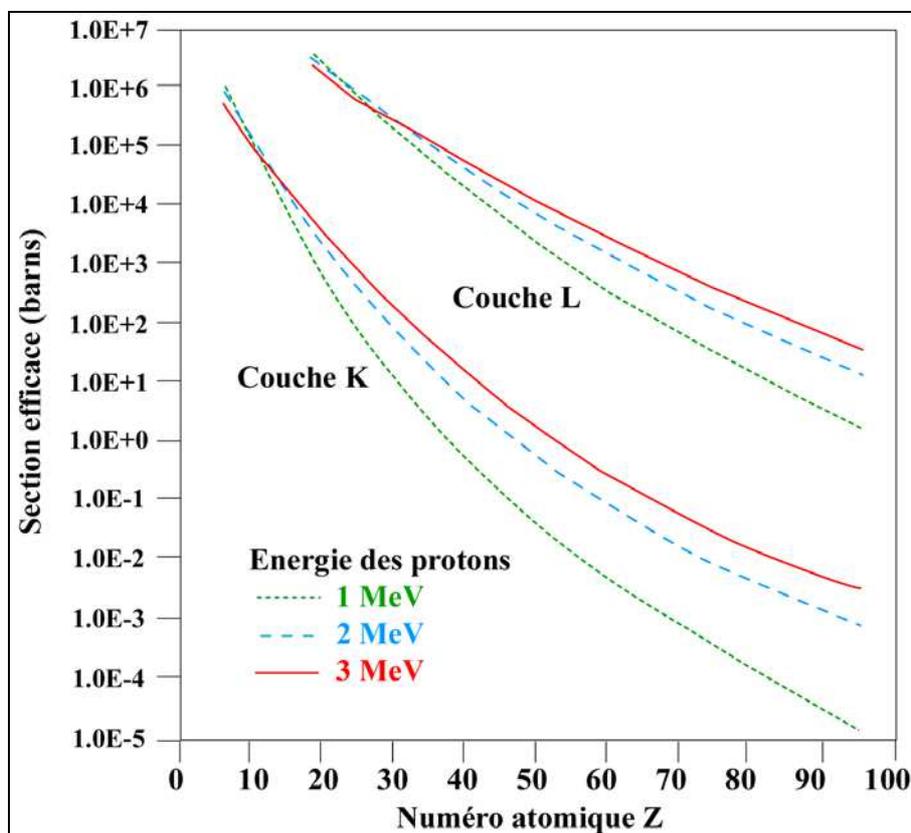


Figure 20. Sections efficaces d'ionisation (ECPSSR) des couches K et L pour des protons d'énergie 1, 2 et 3 MeV en fonction du numéro atomique Z (Cohen et Harrigan, 1985) avec 1 barn =  $10^{-24}$  cm<sup>2</sup>

Chen et Crasemann (1985, 1989) ont calculé ces sections efficaces d'après le modèle Dirac-Hartree-Slater, les valeurs sont rassemblées dans des tables "Atomic data and nuclear data tables". Les protons et les alphas ont leur section efficace d'ionisation proportionnelle à  $1/Z^4$ . Les électrons ionisent aussi les couches électroniques internes des noyaux cibles : des tensions d'accélération d'au moins 15 à 30 kV sont nécessaires pour exciter les niveaux K d'un élément comme l'étain ( $Z=50$ ).

### b. Rendement de fluorescence X et émission Auger

L'énergie de transition n'est pas toujours dissipée sous forme d'émission d'un photon X. Elle peut être aussi transférée à un autre électron d'une couche plus externe, celui-ci (électron Auger) est à son tour éjecté avec une énergie cinétique. Le rendement de fluorescence X correspond donc à la fraction de photons X émis par rapport au nombre de vacances créées dans un niveau atomique profond.

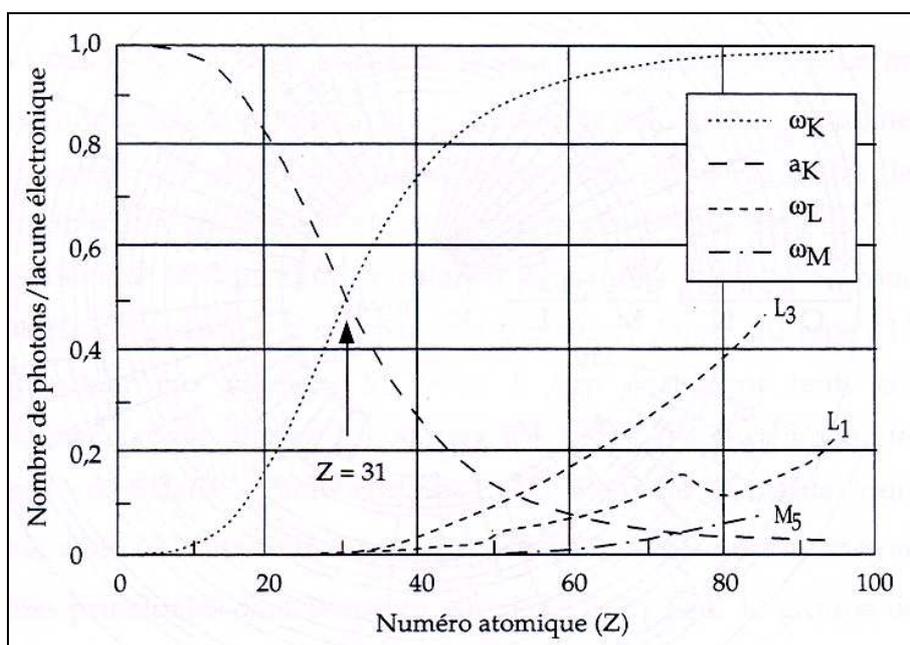


Figure 21. Rendements de fluorescence des couches K, L et M et d'émission Auger pour la couche K en fonction du numéro atomique (Bambynek, 1984)

Le rendement de fluorescence n'est rigoureusement défini que pour la couche K car elle n'est constituée que d'un seul niveau. Il reste d'ailleurs plus important que pour les autres couches L et M (Fig. 21). Pour cette couche K, les rendements de fluorescence et d'émission Auger sont complémentaires : la probabilité de fluorescence X augmente rapidement et prédomine à partir du germanium. A partir de  $Z > 60$ , les éléments se désexcitent uniquement par fluorescence X. Toutefois, la probabilité d'émission d'électron Auger ( $1-\omega$ ) est prédominante pour les éléments légers ( $Z$  inférieur à l'aluminium), lesquels ne sont donc pas analysables par fluorescence X. Ils sont d'ailleurs généralement analysés par la méthode PIGE qui complète ainsi l'analyse PIXE.

### c. Transitions électroniques : raies caractéristiques

La figure 22 présente l'origine des différentes raies des séries K, L et M durant le remplissage de lacunes créées respectivement dans les couches K, L et M.

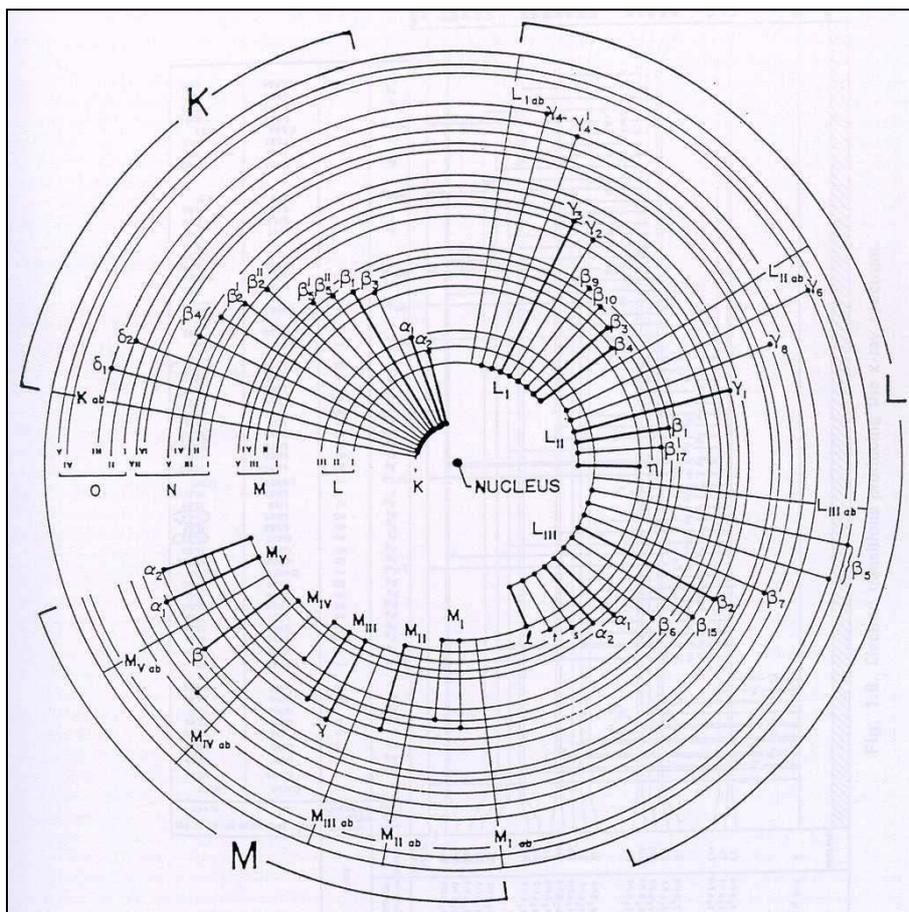


Figure 22. Modèle atomique, notations conventionnelles des raies K, L, M émises lors des transitions électroniques

**Raies K** - Ces raies sont obtenues lorsque l'énergie d'excitation fournie est supérieure au seuil d'absorption d'un élément. Un électron est alors éjecté depuis le niveau le plus profond de l'atome (K) : cette lacune est aussitôt comblée par un électron provenant d'un niveau plus externe avec émission simultanée d'un photon X dont l'énergie équivaut à l'énergie de transition entre le niveau K et le niveau supérieur concerné. Les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  correspondant aux transitions de  $L_3$  vers K et  $L_2$  vers K, respectivement. En pratique, ces deux raies ne sont distinguées que pour les éléments les plus lourds. Elles sont à peu près dix fois plus intenses que les raies  $K_{\beta}$  correspondant aux transitions depuis des niveaux plus externes N, M... vers le niveau K. Ces raies  $K_{\beta}$  peuvent être séparées des raies  $K_{\alpha}$  à partir du chlore et du potassium, compte tenu de la résolution instrumentale.

**Raies L** - Ces raies apparaissent sous forme de multiplets : le niveau L étant divisé en trois sous-niveaux  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$ , les transitions sont beaucoup plus nombreuses. Les raies  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  et  $L_{\gamma}$  sont d'autant mieux distinguées que l'atome excité est plus lourd.

**Raies M** - Ces raies sont rarement utilisées pour une analyse quantitative, elles sont encore plus complexes car le niveau M se divise en cinq sous-niveaux. Les énergies de ces raies sont faibles (U : 3, 17 keV) et sont donc mal résolues par les détecteurs.

Par microsonde électronique, l'analyse quantitative est basée sur les raies  $L_{\alpha}$  (pour  $Z > 35$ ) du fait de la faible énergie des particules excitatrices (keV). Des particules incidentes plus énergétiques comme des protons ou des alphas accélérés (MeV) permettent l'exploitation des raies K, en plus des raies L et M.

La figure 23 présente l'énergie de ces différentes raies en fonction du numéro atomique.

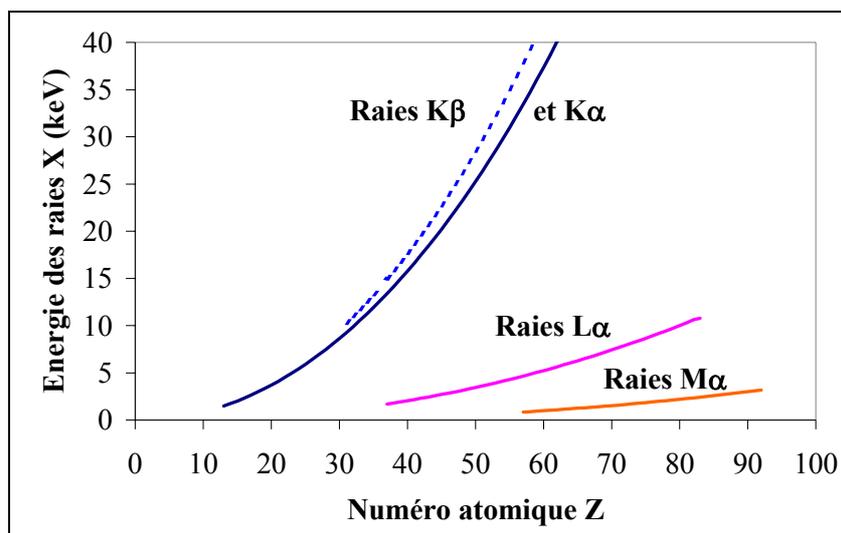


Figure 23. Energies des raies X  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  et  $M_{\alpha}$  en fonction du numéro atomique Z

#### d. Section efficace d'émission X : $\sigma_X$

En tenant compte de ces différents phénomènes, la section efficace d'émission  $\sigma_X$  s'écrit :

$$\sigma_X = \sigma_i \times \omega \times k \quad (3)$$

avec  $\sigma_i$  la section efficace d'ionisation,  $\omega$  le rendement de fluorescence associé et k l'intensité relative de la raie X étudiée.

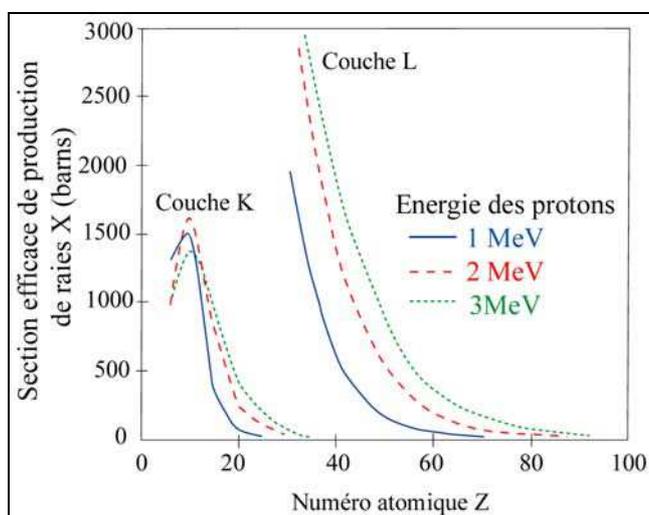


Figure 24. Section efficace de production des raies X (Trouslard, 1996)

#### e. Fluorescence secondaire

Ce phénomène de fluorescence secondaire se produit lorsqu'une matrice contient un élément majeur dont les photons X caractéristiques émis ont une énergie juste supérieure au seuil d'absorption (§ 1.2.1.) d'un autre élément présent dans la matrice : ils provoquent donc la fluorescence X de cet élément. Le signal X de l'élément en question s'en retrouve surévalué. L'influence de cette fluorescence secondaire devient significative dans les matrices lourdes (Demortier, 1999). Les cas les plus fréquemment rencontrés sont des analyses de chromites (influence du Fe sur le Cr), de sphalérites (Zn sur Fe) ou même de simples grains d'or (Au sur PGE, Cu ou Fe). Demortier *et al.* (1990) ont étudié précisément le rendement de cette fluorescence secondaire notamment sur des cibles épaisses et homogènes (Van Oystaeyen et

Demortier, 1983 ; Demortier *et al.*, 1993), afin d'établir une procédure de correction applicable à tout matériau hétérogène.

### 1.1.3. Emission continue : bruit de fond du spectre X

L'irradiation d'une cible par des particules chargées induit un rayonnement continu de rayons X (bremsstrahlung) qui se superpose aux raies d'émission X caractéristiques de chaque atome cible. Différents phénomènes contribuent à ce continuum. Leur compréhension permet de choisir quelles conditions permettent de le minimiser, ce fond continu étant un facteur déterminant de la limite de détection. Il est dû principalement au freinage des électrons secondaires dans les champs électromagnétiques de la matière irradiée.

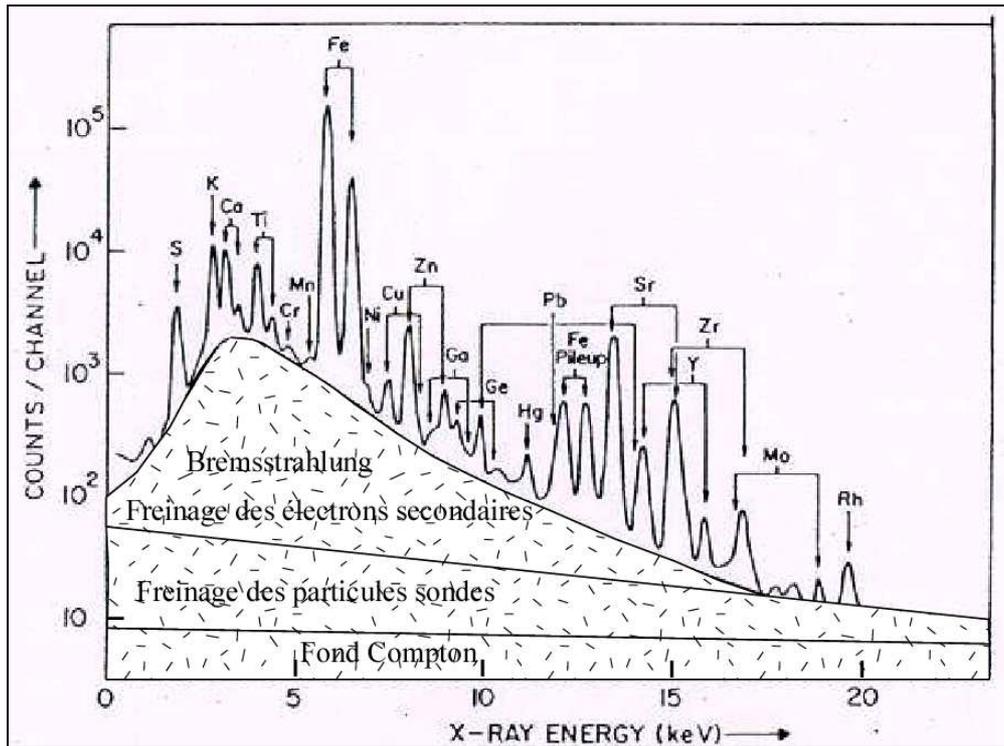


Figure 25. Spectre PIXE d'un charbon irradié à 4 MeV (Kullerud *et al.* 1979)

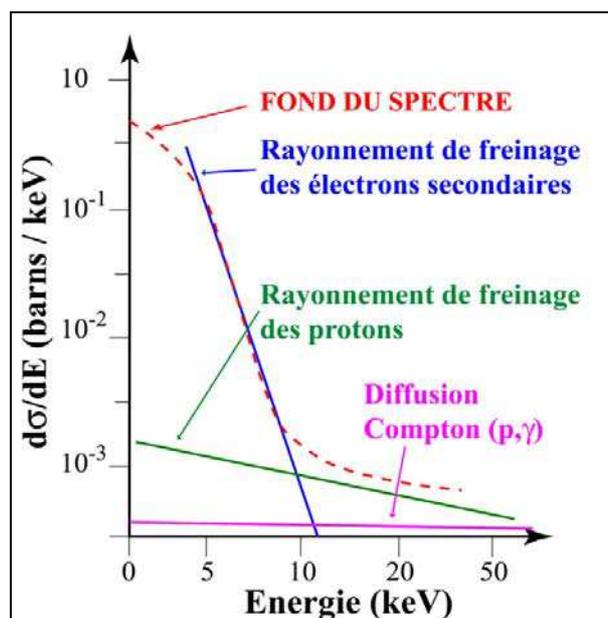


Figure 26. Composantes du bruit de fond (Trousard, 1996)

### a. Rayonnement de freinage des particules incidentes

La décélération des particules incidentes lors de la diffusion avec les électrons de l'atome produit l'émission d'un rayonnement de freinage dont l'énergie s'étend de l'énergie cinétique initiale des particules incidentes jusqu'à zéro. D'après la relation de Folkmann *et al.* (1974), la section efficace de ce phénomène augmente lorsque l'énergie des particules incidentes décroît : des particules incidentes de faible vitesse (faible énergie) ont une plus grande probabilité d'interagir avec les cortèges électroniques voisins. L'intensité de ce rayonnement de freinage dépend aussi de la masse de la particule incidente : elle est proportionnelle au carré de l'accélération (Force électrique/masse de la particule)<sup>2</sup>. Ainsi le rayonnement de freinage des protons est de l'ordre de (1836)<sup>2</sup> moins intense que celui produit par des électrons, la force électrique étant supposée du même ordre.

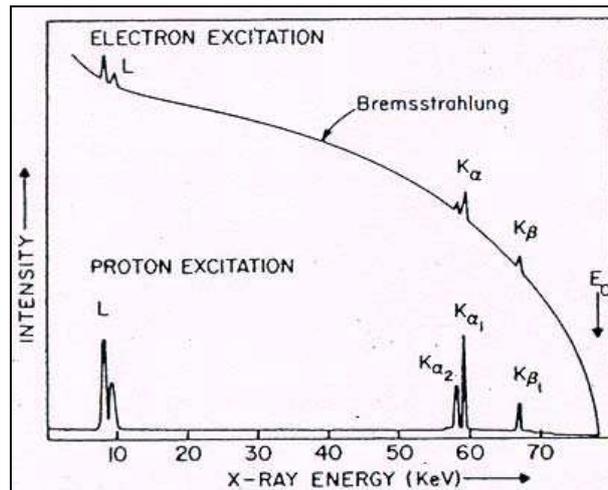


Figure 27. Comparaison du bruit de fond induit par le freinage des électrons et des protons (beaucoup plus énergétiques) sur une cible en W (Kullerud *et al.*, 1979)

Les particules  $\alpha$ , de rapport  $Z/A=1/2$  voisin de ceux de la plupart des atomes "cibles", engendrent un très faible rayonnement de freinage dans la matrice : cette propriété (Watson *et al.*, 1971 et Flocchini *et al.*, 1972) rend ces particules intéressantes, toutefois elles ne permettent pas une analyse PIXE aussi sensible qu'avec les protons.

### b. Rayonnement de freinage des électrons secondaires

Les noyaux cibles bombardés par les particules incidentes éjectent des électrons depuis leurs couches internes. Ces électrons secondaires interagissent à leur tour avec les atomes voisins en perdant peu à peu leur énergie cinétique : ils sont ralentis par interaction coulombienne, et émettent un rayonnement continu de freinage (Evans, 1955). Ce bruit de fond intervient surtout aux basses énergies. Une particule d'énergie  $E_p$  ne peut transférer à un électron davantage qu'une énergie maximale :  $E_e^{\max} = \frac{4m_e}{M_p} E_p$  où  $m_e$  et  $M_p$  sont les masses

respectives de l'électron et de la particule incidente. L'intensité de ce rayonnement diminue très rapidement au-delà de cette énergie  $E_{\max}$  (Folkmann *et al.*, 1974), mais pour les énergies inférieures, il contribue très majoritairement à l'émission continue par rapport au rayonnement de freinage peu intense des particules incidentes.

### c. Diffusion Compton

Cet effet correspond à la diffusion inélastique des photons X induite dans l'échantillon par le bombardement. Le photon perd une partie de son énergie dans un choc avec un électron : chaque pic caractéristique, à partir de 15 keV, présente un plateau du côté des faibles énergies. Cette émission Compton ne devient importante que pour une énergie de

photons proche de celle de l'électron, soit pour des photons X durs et des photons  $\gamma$ . Pour une plus faible énergie (10 keV) la diffusion reste souvent presque élastique, par contre des photons plus énergétiques (100 keV) perdent une fraction appréciable de leur énergie dans cette diffusion Compton.

## 1.2. Détection X : interaction des photons X émis avec la matière

### 1.2.1. Absorption

Le nombre  $N_0$  de photons X émis dans la cible est atténué selon la loi de Lambert-Beer :

$$N_{\text{transmis}} = N_0 e^{-\mu(E) x / \rho} \quad \text{ou encore,} \quad T = N_{\text{transmis}} / N_0 = e^{-\mu(E) x / \rho} \quad (4)$$

avec  $N_{\text{transmis}}$  : nombre de photons X transmis par le matériau

$\mu(E) / \rho$  : coefficient d'absorption massique du matériau homogène ( $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$x$  : épaisseur traversée en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$

$T$  : facteur de transmission du matériau pour une énergie  $E$  du photon X

Lorsque les photons sont de faible énergie, ils engendrent des diffusions élastiques et inélastiques des photons X par les atomes cibles. L'absorption dite photoélectrique se produit seulement lorsque l'énergie des photons X est supérieure à l'énergie de liaison des électrons d'un niveau atomique : le coefficient d'absorption présente donc des discontinuités (Fig. 28) correspondant aux énergies d'excitation des différents niveaux énergétiques. Ce phénomène d'absorption s'accompagne de l'émission par l'atome excité de photons X secondaires (ou de fluorescence). Cet effet devient important lorsque l'énergie X caractéristique d'un élément excité par les protons est en limite supérieure du seuil d'absorption d'un autre élément : Au/Cu, Zn/Ni, Fe/V (Heck, 1981). Berger et Hubell (1987) ont déterminé des valeurs de coefficients d'absorption  $\mu/\rho$  permettant le calcul de l'absorption des photons X.

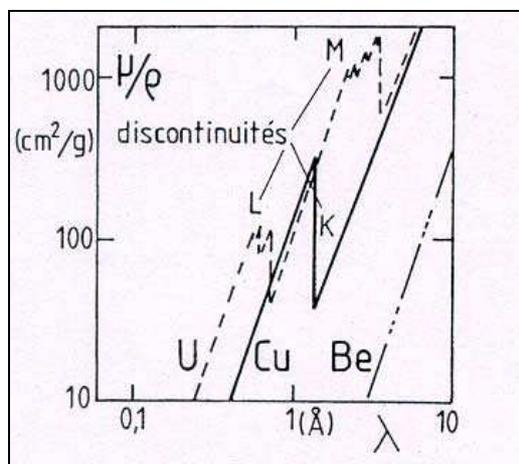


Figure 28. Coefficient d'absorption  $\mu(\lambda)/\rho$  en fonction de la longueur d'onde excitatrice  $\lambda$ .

### 1.2.2. Principe de détection des photons X en dispersion d'énergie (EDS)

Le principe des détecteurs repose sur les propriétés d'une diode semi-conductrice (silicium ou germanium) dopée au bore pour la zone p, au lithium pour la zone n. Un photon X ou  $\gamma$  pénétrant dans la diode est absorbé par un atome de la jonction p-n en émettant un photoélectron. Celui-ci perd l'énergie qu'il a acquise du photon incident en créant  $N$  paires "électron-trou". La diode étant polarisée en inverse (1 kV), les paires sont dissociées et leurs charges repoussées aux bornes du détecteur où elles sont recueillies. La charge collectée est proportionnelle à l'énergie du rayonnement incident. La diode est maintenue sous vide secondaire grâce à une fenêtre de Be transparente aux rayons X et à une température de 77 K dans de l'azote liquide afin de limiter la diffusion du lithium et de minimiser le bruit de fond.

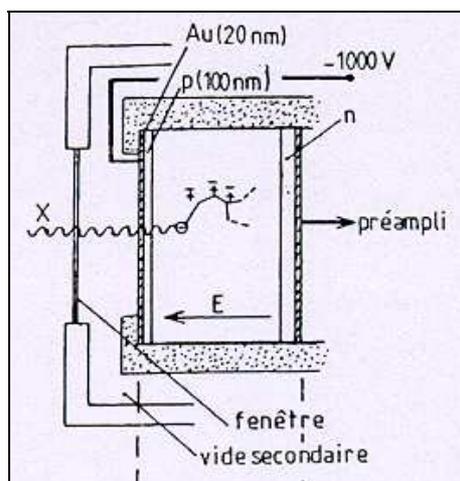


Figure 29. Schéma d'un détecteur EDS

Les principales caractéristiques d'un détecteur sont :

- la résolution en énergie : discrimination des charges collectées à l'arrivée de chaque photon X définie par la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies X,
- l'efficacité : les radiations ionisantes X et  $\gamma$  ne sont pas toutes détectées (Fig. 30). Le nombre d'impulsions enregistrées est d'autant inférieur au nombre de photons incidents que l'énergie est plus faible, ceci étant principalement contrôlé par les épaisseurs de la fenêtre et de la couche d'or du détecteur. A haute énergie de photons X, l'épaisseur du cristal de la diode provoque la chute progressive de l'efficacité : plus elle est faible, plus l'efficacité chute rapidement.

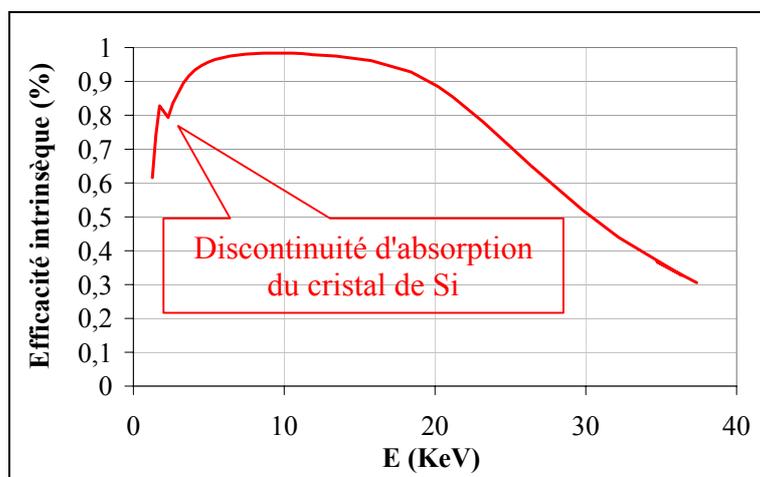


Figure 30. Efficacité intrinsèque d'un détecteur Si(Li)

La détection par système EDS est très avantageuse car simultanée sur la gamme d'énergie X choisie, toutefois les spectres sont compliqués par l'apparition de pics de somme et pics d'échappement.

#### a. Pics d'échappement

Lors de la détection d'un photon X, celui-ci pénètre dans le détecteur à semi-conducteur silicium ou germanium. Le photon est absorbé dans une couche profonde d'un atome, il peut provoquer l'éjection d'un électron interne. Le photon initialement détecté perd donc une fraction de son énergie caractéristique, cette fraction correspondant à une transition du Si ( $K_{\alpha}$  1,74 keV) ou du Ge ( $K_{\alpha}$  9,88 keV &  $K_{\beta}$  10,98 keV) selon le type du détecteur. Sur chaque spectre PIXE, les pics les plus intenses sont précédés d'un pic d'échappement (à

l'énergie  $E_X - E_{Si}$  ou  $E_{Ge}$ ) dont l'intensité faible ( $\leq 0,1\%$  du pic caractéristique) (Fig. 31) peut être calculée d'après les travaux de Johansson (1982).

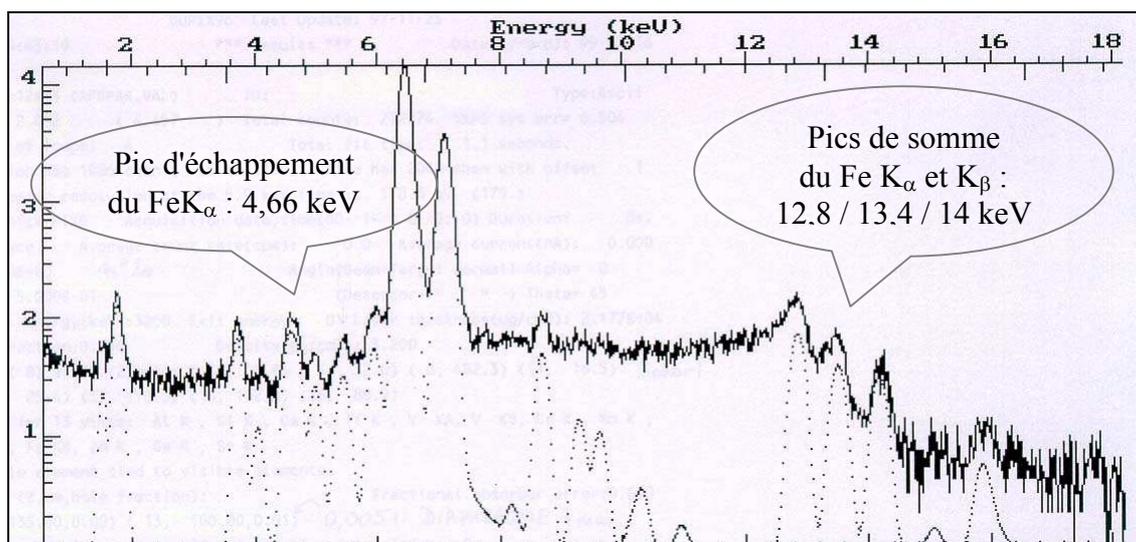


Figure 31. Réponse d'un détecteur Si(Li) pour les raies K $\alpha$  et K $\beta$  du fer : superposition de pics d'échappement et pics de somme au spectre X caractéristique de la matrice analysée (cas du fer)

### b. Pics de somme

Lorsque le nombre de rayonnements X détectés est important, deux détections trop rapprochées dans le temps ne peuvent pas être traitées séparément par l'électronique nucléaire. Lorsque le taux de comptage (photons X / s) est important, ce phénomène d'empilement vient perturber le spectre. Il conduit notamment à l'apparition de raies parasites aux énergies extrêmes  $2E(K_\alpha)$ ,  $E(K_\alpha + K_\beta)$  et  $2E(K_\beta)$ . Ce phénomène d'empilement augmente la limite de détection des éléments traces. D'après Demortier (1999), celle-ci devient au moins deux fois plus importante pour les matrices lourdes par rapport à l'analyse de matrices plus légères ( $Z \leq 20$ ). L'utilisation de filtres de nature spécifique permet d'atténuer sélectivement l'intensité des raies X caractéristiques les plus intenses. Toutefois, l'utilisation de filtres assez lourds (comme en zinc) implique des corrections d'absorption complexes qui peuvent être sources d'erreur : des phénomènes supplémentaires, comme de la fluorescence secondaire (Demortier, 1999), peuvent intervenir et doivent être pris en compte. Lors de nos expériences, nous nous sommes contentés d'utiliser des filtres légers d'épaisseur plus ou moins importante, positionnés devant la fenêtre du détecteur :

- un filtre en Be d'épaisseur 135  $\mu\text{m}$  permettant de protéger le détecteur des protons rétrodiffusés.

- un filtre en Al d'épaisseur variable (100 à 300  $\mu\text{m}$ ) pour réduire les effets d'empilements. L'aluminium atténue le flux des photons X : en particulier, il absorbe quasi totalement celui émis par les éléments légers. Afin de détecter des éléments comme l'aluminium, le chlore ou le calcium, il est nécessaire d'utiliser des "funny filter", filtres en aluminium troués en leur centre : le trou de diamètre 0,5 - 1 mm laisse passer les photons de basse énergie qui seront seulement atténués par le filtre de béryllium. La notation adoptée pour un filtre d'aluminium d'épaisseur 100  $\mu\text{m}$  percé en son centre d'un trou de diamètre 0,5 mm sera : Al100ff0,5. Nous verrons par la suite combien l'utilisation d'un tel type de filtre demande des précautions pour un correct traitement des spectres.

### 1.3. Bilan : expression quantitative de l'émission X par la méthode PIXE

Le nombre de photons  $N_X$  détectés s'exprime par la formule de Johansson et Campbell (1988) :

$$N_X = [ N_a \times N_p \times \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{S(E)} dE \times \omega \times k ]_{\text{EMISSION}} \times [ T \times \varepsilon \times \Omega ]_{\text{DETECTION}} \quad (5)$$

- avec comme paramètres liés à l'émission :

$N_a$  : nombre d'atomes /g de cible,

$N_p$  : nombre de particules incidentes (protons, alphas, ...),

$\sigma_Z(E)$  : section efficace d'ionisation (barns),

$T_Z(E)$  : auto-transmission des photons à travers la matrice analysée,

$S(E)$  : pouvoir d'arrêt des protons d'énergie initiale  $E_0$  dans la matrice ( $\text{keV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ),

$\omega$  : rendement de fluorescence associé à la probabilité d'émission X,

$k$  : intensité relative de la raie X étudiée,

- et comme paramètres géométriques liés à la détection

$T$  : transmission des photons X à travers les filtres interposés devant le détecteur,

$\varepsilon$  : efficacité du détecteur,

$\Omega$  : angle solide de détection (sr).

Une fois les paramètres physiques de cette expression déterminés, la méthode PIXE est alors une méthode quantitative absolue permettant le calcul du nombre d'atomes émetteurs à partir du nombre de photons X détectés, lorsque les phénomènes d'ionisation en jeu sont bien caractérisés (Johansson et Johansson, 1976). De nombreuses études expérimentales ont permis la confection de bases de données nécessaires pour le calcul d'un rendement théorique en photons X lors de l'ionisation d'un élément donné. Nous verrons dans le chapitre suivant quelles sont ces bases de données et quels programmes de traitement les utilisent. La relation aire sous pic/concentration est réexprimée de manière à ce qu'elle soit faiblement dépendante du numéro atomique de l'élément (Campbell *et al.*, 1987) :

$$A(Z) = Y_t(Z) \times Q \times \Omega \times c \times \varepsilon \times T \quad (6)$$

avec comme paramètres :

$A(Z)$  : aire sous pic mesurée sur le spectre PIXE pour l'énergie correspondant à l'élément de numéro atomique Z

$c$  : concentration de l'élément X (unité de concentration choisie)

- et comme paramètres liés à l'émission :

$Q$  : charge déposée lors de l'irradiation ( $\mu\text{C}$ ). Cette mesure est essentielle, elle permet de déterminer le nombre de particules incidentes  $N_p$ ,

$Y_t(Z)$  : rendement théorique en photons X (par  $\mu\text{C}$ , par sr, par unité de concentration choisie). Cette valeur est calculable pour chaque élément (Z) d'après les données physiques à une énergie donnée de la littérature répertoriées dans des bases de données

- et en gardant les mêmes paramètres liés à la détection.

## 2. Complémentarité de la méthode PIGE

---

Parmi les méthodes de microanalyse basées sur des réactions nucléaires, l'analyse PIGE est fondée sur la détection des  $\gamma$  prompts lors de ces réactions. Présentée par Sippel et Glover en 1960, l'analyse de l'émission  $\gamma$  ne connut de grands développements qu'à partir des années 1970 lorsque les détecteurs  $\gamma$  NaI(Tl) furent remplacés par des détecteurs Ge(Li) puis Ge purs beaucoup plus performants. L'analyse jusque là limitée à un ou deux éléments devint une méthode multi-élémentaire de bonne sensibilité (Pierce *et al.*, 1969 et Coote *et al.*, 1972). Borderie (1980) fit la synthèse des avancées de cette méthode en démontrant ses possibilités analytiques et sa sensibilité.

Le couplage des techniques PIXE et PIGE permet l'analyse simultanée des éléments Li à U (Deconninck, 1972). La spectrométrie X permet théoriquement la détermination quantitative des éléments depuis le sodium, toutefois la sensibilité de l'analyse des éléments légers est dégradée par les fortes absorptions de leurs rayonnements X (Boni *et al.*, 1990). La spectrométrie  $\gamma$  permet donc une analyse sensible des éléments de  $Z < 15$ . Récemment, Trocellier *et al.* (1999) ont rappelé les capacités micro-analytiques de la spectrométrie basée sur les réactions nucléaires, l'impact de ces techniques prenant de plus en plus d'ampleur notamment dans la communauté des Sciences de la Terre. Nous avons ainsi couplé les techniques PIXE et PIGE pour obtenir une analyse multi-élémentaire des minéraux par bombardement de protons.

### 2.1. Principe de l'analyse PIGE

Les mécanismes de réaction sont théoriquement bien connus (Krane, 1987). Une réaction nucléaire entre une particule incidente  $a$  et un atome  $X$  se note :



Lorsque ce noyau est produit dans un état excité, il se produit une émission  $\gamma$  simultanée. Différents types de réactions nucléaires se produisent : la capture radiative ( $p, \gamma$ ), le transfert de nucléon ( $p, \alpha\gamma$ ) et la diffusion inélastique ( $p, p'\gamma$ ) (Trocellier *et al.*, 1999). Certaines de ces réactions ont des mécanismes directs, alors que pour d'autres le projectile et le noyau cible forment un noyau composé dans un état excité qui retrouve son état fondamental par émission de particules ou de rayonnement.

#### 2.1.1. Excitations coulombiennes

L'excitation du noyau cible par interaction entre son champ coulombien et celui du noyau de la particule incidente est un processus purement électromagnétique. Cette interaction du type ( $p, p$ ) ou ( $p, p'\gamma$ ) peut être élastique ou inélastique. Dans ce dernier cas, le noyau cible excité se relaxe en émettant un photon  $\gamma$ . La section efficace de cette réaction dépend des caractéristiques de l'état excité du noyau (énergie, spin...), de l'énergie du bombardement et de la force de l'interaction coulombienne. Cette excitation est plus probable pour des cibles ou des particules incidentes lourdes.

#### 2.1.2. Réactions nucléaires de capture

Les réactions nucléaires utilisées sont soit des captures résonantes sur noyaux légers ( $p, \gamma$ ), soit des réactions engendrant la création d'un noyau composé et émission d'une particule. Dans ce dernier cas, la particule et le noyau cible fusionnent en un "noyau composé". Le nouveau noyau formé se trouve généralement dans un état excité  $E_i^*$ . Sa désexcitation vers son état fondamental  $E_f^*$  se réalise par une cascade de transitions nucléaires. L'énergie de transition  $E_i^* - E_f^*$  est soit dissipée sous forme de rayonnement électromagnétique d'énergie

élevée (rayonnement  $\gamma$ ), soit cédée à un nucléon éjecté du noyau : réactions (p, n $\gamma$ ), (p,  $\alpha$ ) ou (p,  $\alpha\gamma$ ).

Les sections efficaces de ces réactions varient avec l'énergie et sont assez faibles (Blatt et Weisskopf, 1952 et Hodgson, 1971). Toutefois, pour certaines énergies elles présentent des pics d'intensité beaucoup plus forte correspondant aux phénomènes de résonance : à ces énergies, la particule incidente provoque la formation du noyau composé avec une très grande probabilité (grande section efficace de réaction). Les énergies et les largeurs des résonances des différentes réactions nucléaires sont répertoriées dans la littérature (Tesmer et Nastasi, 1995).

### 2.1.3. Réactions utilisées pour l'analyse PIGE quantitative en Sciences de la Terre, en parallèle avec l'analyse PIXE sous faisceau de protons

Les particules  $\alpha$  sont utilisées en PIGE pour l'analyse spécifique d'éléments particuliers comme Li, Be ou B (Borderie, 1980 et Volfinger et Robert, 1994) : les sections efficaces des réactions engendrées par bombardement  $\alpha$  étant plus intéressantes qu'en bombardement de protons. L'utilisation de protons permet de mener, simultanément au PIXE, une analyse par PIGE des éléments légers ( $Z \leq 15$ ), sujets de réactions nucléaires lors d'un bombardement de protons d'au moins 3 MeV, notamment  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Be}$ ,  ${}^{10}\text{B}$ ,  ${}^{19}\text{F}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{25}\text{Mg}$ ,  ${}^{27}\text{Al}$ ,  ${}^{29}\text{Si}$ ... L'une des applications classiques est l'analyse du B et du Li dans des tourmalines naturelles (Michaud *et al.*, 1994) : les concentrations sont significatives des conditions géochimiques de la formation de la roche.

Élément	Réaction	$E_\gamma$ [keV]
Li	${}^7\text{Li}(p, n_1\gamma){}^7\text{Be}$	429 large
	${}^7\text{Li}(p, p_1\gamma){}^7\text{Li}$	478
B	${}^{10}\text{B}(p, \alpha_1\gamma){}^7\text{Be}$	429 large
	${}^{11}\text{B}(p, p_1\gamma){}^{10}\text{B}$	718
	${}^{11}\text{B}(p, p_1\gamma){}^{11}\text{B}$	2125
F	${}^{19}\text{F}(p, p_1\gamma){}^{19}\text{F}$	110
	${}^{19}\text{F}(p, p_2\gamma){}^{19}\text{F}$	197
	${}^{19}\text{F}(p, p\gamma_{3-1}){}^{19}\text{F}$	1236
	${}^{19}\text{F}(p, p\gamma_{4-1}){}^{19}\text{F}$	1349
	${}^{19}\text{F}(p, p\gamma_{5-2}){}^{19}\text{F}$	1357
	${}^{19}\text{F}(p, p_4\gamma){}^{19}\text{F}$	1459
Na	${}^{23}\text{Na}(p, p_1\gamma){}^{23}\text{Na}$	440
	${}^{23}\text{Na}(p, \alpha_1\gamma){}^{20}\text{Ne}$	1634
	${}^{23}\text{Na}(p, p\gamma_{2-1}){}^{23}\text{Na}$	1636
Mg	${}^{25}\text{Mg}(p, p_1\gamma){}^{25}\text{Mg}$	585
	${}^{25}\text{Mg}(p, p_2\gamma){}^{25}\text{Mg}$	975
	${}^{24}\text{Mg}(p, p_1\gamma){}^{24}\text{Mg}$	1369
Al	${}^{27}\text{Al}(p, p_1\gamma){}^{27}\text{Al}$	844
	${}^{27}\text{Al}(p, p_2\gamma){}^{27}\text{Al}$	1014
	${}^{27}\text{Al}(p, \alpha_1\gamma){}^{24}\text{Mg}$	1369
Si	${}^{29}\text{Si}(p, p_1\gamma){}^{29}\text{Si}$	1273
	${}^{28}\text{Si}(p, p_1\gamma){}^{28}\text{Si}$	1779
P	${}^{31}\text{P}(p, p_1\gamma){}^{31}\text{P}$	1266

Tableau 6. Extrait des tableaux du Handbook of modern ion beam (Tesmer et Nastasi, 1995).

Les raies  $\gamma$  issues de certaines réactions sont très élargies, notamment aux énergies  $E_\gamma =$  (Li) 478, (B) 429, (Na) 1634 keV... Elles correspondent à des réactions directes ou des

réactions par noyau composé. Lors de telles réactions, le noyau excité se trouve en mouvement : l'élargissement des raies correspond alors à un simple effet Doppler. Ce profil de raie est très pratique pour identifier la réaction d'origine : sur le spectre  $\gamma$  présenté ci-après, la raie large du bore (429 keV) se distingue nettement des autres raies fines, notamment de celle du Na accolée (440 keV).

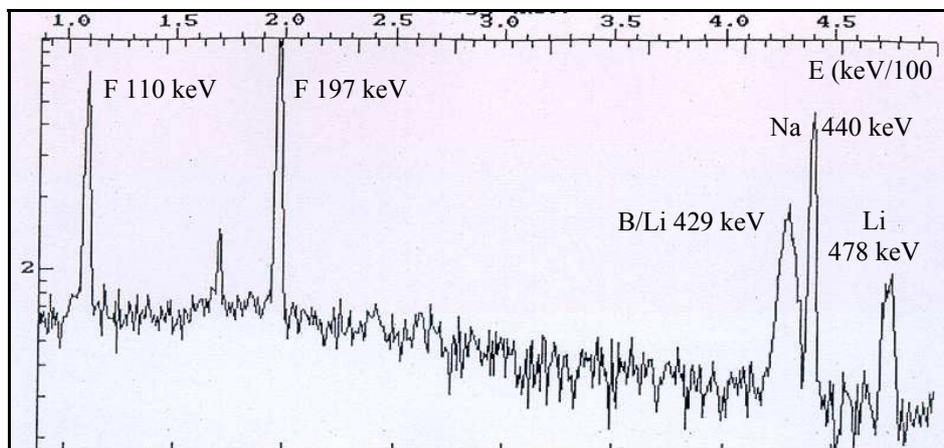


Figure 32. Spectre PIGE d'une tourmaline du granite de La Margeride (La Châtaigneraie).

#### 2.1.4. Raies supplémentaires

Les spectres  $\gamma$  comportent systématiquement des pics supplémentaires.

- Une raie à 511 keV très intense peut correspondre à deux phénomènes différents.

(i) Un positon  $\beta^+$  peut être émis lors de la désintégration d'un noyau radioactif créé par réaction nucléaire.

(ii) D'autre part, lorsqu'un photon présente une énergie supérieure à 1022 keV, il y a création d'une paire  $e^-\beta^+$  au voisinage d'un noyau (processus de matérialisation). Quelque soit son origine, le positon  $\beta^+$  s'annihile ensuite très rapidement avec un électron de la matière, en produisant deux photons  $\gamma$  de 511 keV émis dans des directions strictement opposées ( $180^\circ$ ).

- D'autres émissions  $\gamma$  provenant de rayonnements cosmiques ou de radioéléments naturels ambiants peuvent s'ajouter aux pics caractéristiques du spectre, comme le  $^{40}\text{K}$  des murs en béton (1460 keV).

- Des rayonnements  $\gamma$  peuvent provenir de la pollution des installations par du  $^{60}\text{Co}$  ou des métaux de construction de la chambre d'analyse. Par exemple, sur nos spectres acquis au LPS, dans la gamme des faibles énergies, nous attribuons des raies parasites (73 et 85 keV) aux raies K du plomb provenant d'une protection de la chambre.

#### 2.1.5. Bruit de fond

Le détecteur Ge(Li) ou Ge intrinsèque enregistre les photons  $\gamma$  caractéristiques des éléments de la matrice mais aussi toutes sortes de rayonnements constituant le bruit de fond du spectre. Ce bruit de fond dépend du type de particules incidentes utilisées. Les protons engendrent des réactions nucléaires émettant des radiations  $\gamma$  de forte énergie, et par conséquent un bruit de fond "Compton" qui s'étend aux basses énergies.

### 2.2. PIGE : analyse quantitative

D'après Borderie (1980), le nombre d'impulsions  $N_\gamma$  correspondant à l'aire d'un pic caractéristique du spectre  $\gamma$  obtenu lors de l'analyse d'une cible épaisse peut s'écrire :

$$N_{\gamma}(E) = N_p \times N_A \times \varepsilon(E) \times \int_0^E \sigma(E) \cdot \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} \cdot dE \quad (7)$$

avec :

$N_p$  : nombre de particules incidentes,

$N_A$  : nombre d'atomes du nucléide A /g de cible,

$\varepsilon(E)$  : efficacité du détecteur,

$dE/dx$  : pouvoir d'arrêt des particules incidentes dans la cible : perte d'énergie lors de leur parcours (en MeV /g /cm<sup>2</sup>),

$\sigma(E)$  : section efficace de la réaction nucléaire, celle-ci étant fonction de l'énergie des particules incidentes qui décroît lors du parcours dans la cible.

Par rapport à l'analyse PIXE, le calcul est simplifié de toutes les corrections d'absorption des photons émis par la cible : les photons  $\gamma$  sont beaucoup plus énergétiques (> 100 keV) que les photons X et sont affectés de manière négligeable par l'auto-absorption de la matrice dans nos conditions opératrices. Toutefois, le problème du calcul réside dans le choix d'une bonne approximation du dernier terme correspondant à l'intégration de la section efficace sur la perte d'énergie des protons dans la cible. Boni *et al.* (1988) ont mesuré les sections efficaces différentielles des réactions nucléaires (irradiation de protons de 2,2-3,8 MeV) sur les éléments Li, B, F, Mg, Al, Si et P afin de constituer une base de données pour l'analyse PIGE de cibles minces.

Afin de s'affranchir d'une approximation des sections efficaces, une méthode de calcul par étalonnage par rapport à des standards est communément utilisée (Deconninck, 1972). Le minéral "m" et le standard "st" étant irradiés dans les mêmes conditions, le rapport de leurs concentrations pour un même élément peut s'écrire en fonction du rapport des valeurs du pouvoir d'arrêt pour une énergie  $E_{1/2}$ , correspondant à la moitié du rendement  $\gamma$  obtenu avec l'énergie incidente.

$$\frac{C_s}{C_{st}} = \frac{(N_{\gamma}/Q)_m}{(N_{\gamma}/Q)_{st}} \times \frac{SP_m(E_{1/2})}{SP_{st}(E_{1/2})} \quad (8)$$

avec :  $N_{\gamma}$  : le nombre de photons  $\gamma$  détectés,

$Q$  : la charge ( $\mu$ C) déposée sur la cible,

$SP(E)$  : les pouvoirs d'arrêt des particules incidentes dans la cible.

Par ce mode de calcul (8), les concentrations obtenues présentent des erreurs relatives de plusieurs %. Afin d'améliorer cette précision, Ishii *et al.* (1978 a, b, c) proposèrent une méthode de détermination des pouvoirs d'arrêt moyens pour une énergie moyenne  $E_{moy}$  donnée par la formule suivante :

$$E_{moy} = \left[ \int E \times \sigma(E) dE \right] / \left[ \int \sigma(E) dE \right] \quad (9)$$

Le calcul de  $E_{moy}$  peut être effectué à l'aide des courbes de rendement d'excitation des réactions nucléaires sur couches épaisses  $Y(E)$ . Ces courbes peuvent être tracées d'après les données de Anttila *et al.* (1981) et Kiss *et al.* (1985), éditées dans le "Handbook of modern ion beam materials analysis" (Tesmer et Nastasi, 1995) : elles dépendent fortement de l'énergie incidente (Fig. 33).

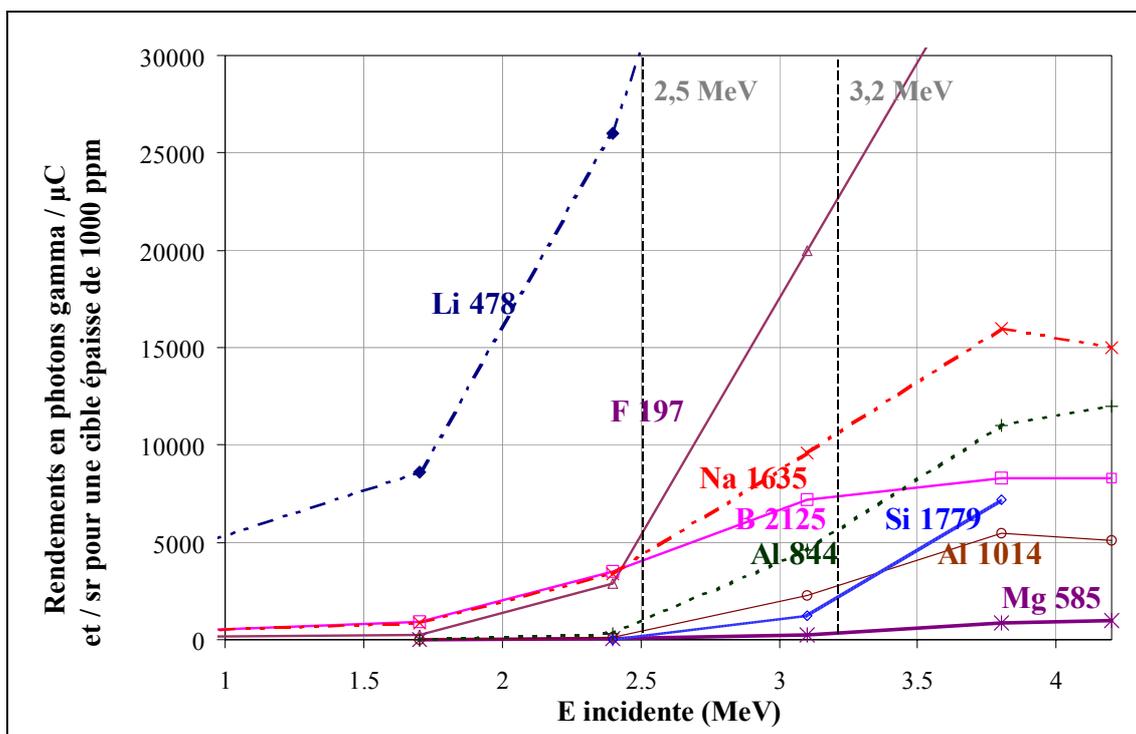


Figure 33. Rendements en photons  $\gamma$  de différents éléments selon l'énergie du faisceau de protons. (D'après Tesmer et Nastasi, 1995)

Dans le tableau 7, nous reportons les valeurs de cette énergie moyenne telles que nous les avons déterminées puis utilisées dans nos calculs. Toutes nos expériences ont été réalisées par irradiation de protons à des énergies de l'ordre de 3 MeV.

E <sub>i</sub> (MeV)	noyau cible	E <sub>γ</sub> (keV)	à 3 MeV		à 3,2 MeV		à 3,5 MeV		Réaction nucléaire
			Ep 1/2 (MeV)	Ep moy (MeV)	Ep 1/2 (MeV)	Ep moy (MeV)	Ep 1/2 (MeV)	Ep moy (MeV)	
	Li	429	2,86	2,86	2,96	2,96	3,12	3,11	${}^7\text{Li}(p, n\gamma){}^7\text{Be}$
		478	2,40	2,25	2,50	2,37	2,65	2,56	${}^7\text{Li}(p, p\gamma){}^7\text{Li}$
	B	429	2,34	2,26	2,43	2,34	2,48	2,40	${}^{10}\text{B}(p, \alpha\gamma){}^7\text{Be}$
		718	2,66	2,63	2,77	2,74	2,93	2,91	${}^{10}\text{B}(p, p\gamma){}^{10}\text{B}$
		2125	2,85	2,85	2,95	2,95	3,10	3,10	${}^{11}\text{B}(p, p\gamma){}^{11}\text{B}$
	F	110	2,67	2,65	2,74	2,73	2,83	2,84	${}^{19}\text{F}(p, p\gamma){}^{19}\text{F}$
		197	2,64	2,58	2,74	2,69	2,87	2,85	${}^{19}\text{F}(p, p\gamma){}^{19}\text{F}$
	Na	440	2,51	2,38	2,61	2,50	2,75	2,68	${}^{23}\text{Na}(p, p\gamma){}^{23}\text{Na}$
		1634	2,64	2,57	2,74	2,69	2,90	2,86	${}^{23}\text{Na}(p, \alpha\gamma){}^{20}\text{Ne}$

Tableau 7. Valeurs de E<sub>moy</sub> (MeV) calculées par la méthode d'Ishii *et al.* (1978a, b, c) aux énergies incidentes E<sub>i</sub> (MeV)

Une fois cette énergie moyenne déterminée, les pouvoirs d'arrêts sont calculés d'après une base de données regroupant celles de Andersen et Ziegler (1977) et Ziegler *et al.* (1985).

Elément dosé	Standard utilisé	Concentration (%wt)
Li	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	8,21
	Amblygonite	4,71
	Pétalite	1,72
B	Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	25,57
	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	21,49
	Schorl	3,20
F	Topaze	13,53
	Verre fluoré	2,66
	F-phlogopite	9,02
	Amblygonite	9,9
Na	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	22,85
	Albite	7,62

Tableau 8. Standards utilisés pour l'étalonnage de l'analyse PIGE des éléments Li, B, F et Na.

Le format initial des spectres gamma et X est acquis sous un logiciel du type MPA/MCDWIN. Ces logiciels permettent de réaliser des ajustements de gaussienne sur les pics du spectre et le calcul des aires sous pic. Les pics sont donc sélectionnés un à un, ajustés en gaussienne. Ce calcul d'aire est affecté d'une erreur calculée sur le bruit de fond de part et d'autre du pic. Grâce à la bonne résolution du détecteur Ge et au nombre limité de raies  $\gamma$  sur le spectre, les pics sont souvent bien séparés sans présence de doublets ou multiplets : le sodium (440 keV) et le bore ou le lithium (429 keV) présentent des raies qui peuvent se chevaucher, leur traitement est alors plus délicat. Ces éléments sont présents dans des minéraux comme la tourmaline fréquemment analysée, il convient alors d'utiliser d'autres raies  $\gamma$  caractéristiques, bien distinctes pour calculer leur concentration dans le minéral (cf. Tableau 6).

### 3. L'appareillage PIXE-PIGE

La microanalyse nucléaire nécessite une installation dont la pièce maîtresse est un accélérateur de particules, classiquement du type Van de Graaff. Ceci explique qu'elle reste essentiellement une méthode de laboratoire spécialisé. Les possibilités sont pourtant très vastes, l'appareillage permettant le couplage de différents modes de caractérisation basées sur des interactions entre les particules chargées incidentes et les atomes de la cible : NRA, ERDA, PIXE, PIGE, RBS, luminescence, imagerie en électrons secondaires... Les sondes nucléaires auxquelles nous avons eu accès pour nos analyses sont schématisées sur la figure 35 d'après les présentations de Zine *et al.* (1990) pour la minisonde du CERI (CNRS, Orléans) et d'Engelmann et Revel (1991) et Revel et Duraud (1995) pour la microsonde du LPS (CEA-CNRS, Saclay).

#### 3.1. Présentation générale de l'accélérateur Van de Graaff

Ce générateur d'ions accélérés a été inventé en 1931 au Massachusetts Institute of Technology par Robert J. Van de Graaff, puis amélioré et appliqué à l'analyse par l'équipe du Dr. Tuve au Department of terrestrial magnetism of the Carnegie Institution (Cornell, 1988). Parallèlement, les études sur le synchrotron furent menées par un collègue du Dr. Tuve, le Dr. Lawrence de l'Université de Californie : fin 1933, ces deux appareillages permettaient la production de particules à des tensions de l'ordre du million de volts.

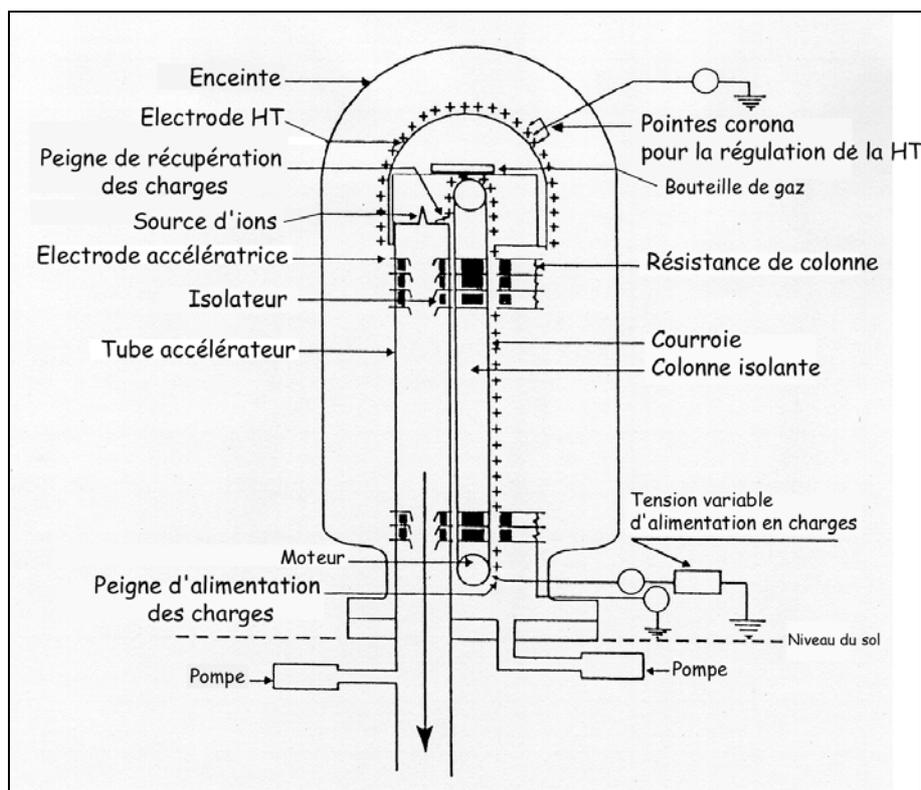


Figure 34. Schéma du principe d'un accélérateur Van de Graaff (D'après Zine, 1989)

Le dispositif de l'accélérateur est constitué d'une colonne formée d'un tube isolant traversé à intervalles réguliers par des électrodes métalliques reliées entre elles par des résistances électriques. Une extrémité de la colonne est reliée à la terre (potentiel zéro), l'autre électrode terminale est une sphère métallique creuse portée à un potentiel élevé : les électrodes métalliques sont portées à des potentiels faiblement décroissants de haut en bas dans le tube, séparées par des cylindres de verre servant d'isolant. La source d'ions est située au sommet du tube accélérateur, dans l'électrode terminale : les particules chargées positivement ( $H^+$ ,  $D^+$ ,  $^3He^+$ ,  $^4He^+$ ...) sont produites par ionisation d'un gaz ( $H_2$ ,  $D_2$ ,  $He^3$ ,  $He^4$ ...) dans un champ haute fréquence. A l'intérieur du tube accélérateur, un vide poussé ( $10^{-6}$  mbar) est maintenu afin que les particules accélérées ne soient pas ralenties et dispersées par des molécules d'air. La très haute tension est obtenue dans l'électrode terminale en y déposant des charges électriques positives transportées mécaniquement depuis la base de la colonne (Zine, 1989).

A la base de la colonne, les charges sont répandues sur une courroie isolante, défilant à  $30 \text{ m.s}^{-1}$ , par des effluves électriques produites aux extrémités d'un peigne métallique porté à une tension positive de quelques kilovolts. La courroie transporte les charges vers l'autre extrémité du tube où elles sont collectées par une décharge corona à l'aide d'un second peigne métallique et stockées sur l'électrode terminale qui se charge progressivement. La mise sous tension est contrôlée au moyen des pointes de "corona" : le courant de fuite relié aux pointes corona est régulé d'après les fluctuations verticales du faisceau sur les lèvres des fentes de tension placées après l'aimant d'analyse. Selon l'appareillage, la tension peut atteindre des tensions maxima de l'ordre de 3200 kV au CERI et de 4000 kV au LPS. Afin de limiter les décharges électriques que peut produire la haute tension, l'ensemble de la colonne électrostatique est placé dans une enceinte (cloche) renfermant un gaz isolant sous pression. Sur l'installation du CERI, un mélange diélectrique 80%  $N_2$ -20%  $CO_2$  est maintenu sous une pression de 20 bars.

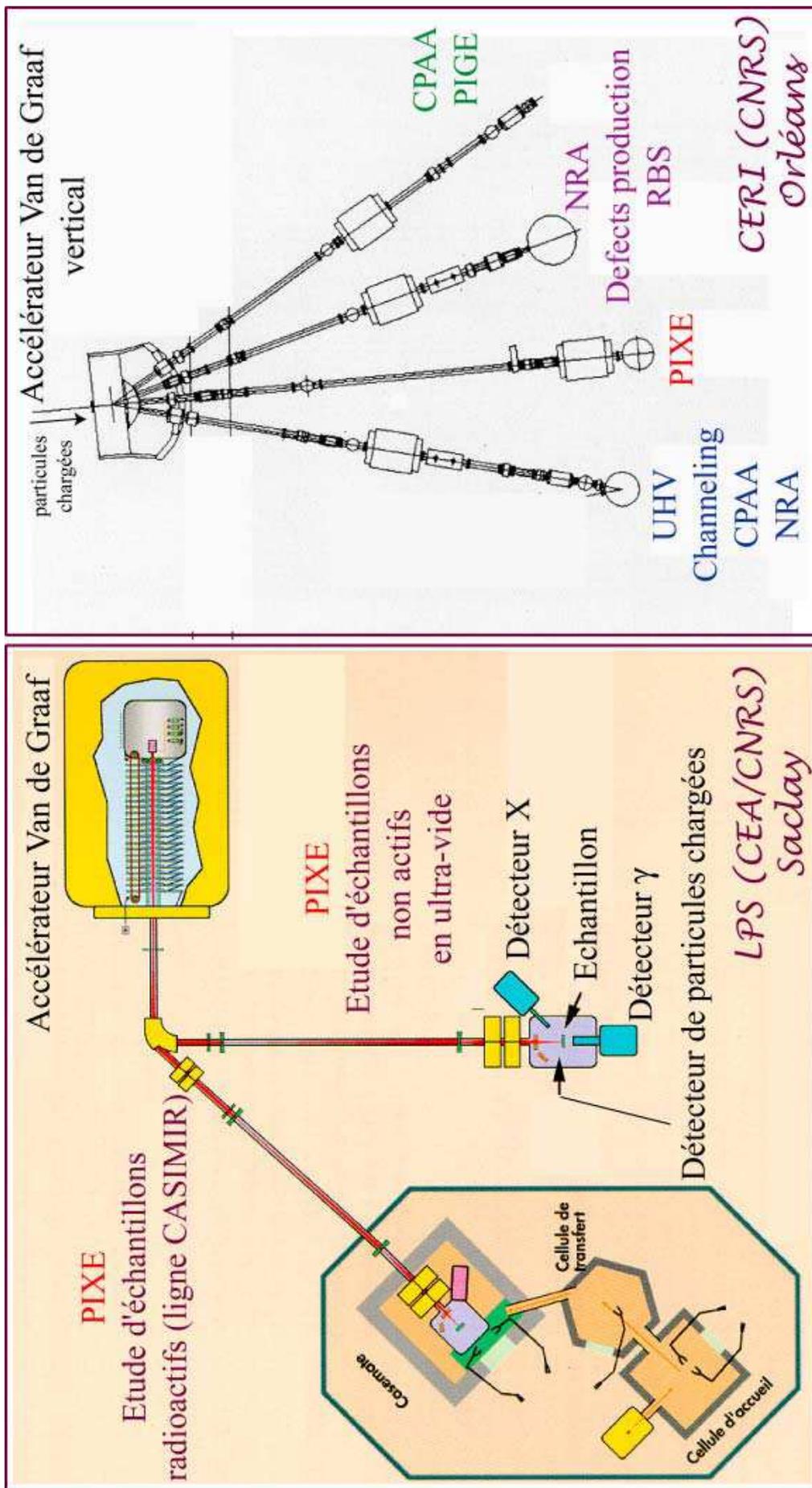


Figure 35. Appareillages de la microsonde nucléaire du LPS (CEA-CNRS, Saclay) et de la minisonde nucléaire du CERI (CNRS, Orléans).

### 3.2. Ligne de faisceau

Le faisceau d'ions sortant de l'accélérateur présente une certaine dispersion en énergie. Afin d'obtenir un faisceau bien résolu en énergie, il est dévié de 90° par un aimant d'analyse. Sous l'action d'un champ magnétique B, les ions (charge +q) subissent la force de Lorentz et suivent une trajectoire circulaire dont le rayon de courbure r est fonction de l'énergie E et de

la masse m de l'ion  $r = \frac{\sqrt{2Em}}{qB}$ . Au moyen d'une fente d'analyse (deux blocs de tantale)

placée après l'électroaimant sur le trajet du faisceau, les ions sont sélectionnés selon leur énergie avec une précision atteignant le 1/1000 en énergie. Le faisceau d'ions monoénergétique est ensuite aiguillé vers les voies équipées de dispositifs d'analyses. Sur la voie destinée à la mini- ou micro-sonde, le faisceau traverse successivement les fentes objets, les fentes collimatrices et anti-halo puis le système quadripolaire qui le focalise sur la cible analysée. L'intensité du faisceau d'ions à la sortie de la fente d'analyse peut atteindre une dizaine de  $\mu\text{A}$ . Tout le long de la ligne une série de contrôles visuels du parcours du faisceau est installée : des caméras filment des blocs de quartz qui deviennent luminescents lorsqu'ils sont basculés sur le parcours du faisceau de protons.

CERI Orléans	LPS Saclay
Minisonde avec accélérateur vertical	Microsonde avec accélérateur horizontal
4 voies (p, $\alpha$ , $^3\text{He}^+$ , $\text{D}^+$ )	2 voies (p, $\alpha$ )
Voie 3 - RBS, NRA	Voie «froide»
Voie 5 - Implantation d'ions, RBS, NRA	à 90° - RBS, PIXE/PIGE, NRA, ERDA...
canalisation de faisceaux d'ions,	Voie «chaude»
Voie 4 - PIXE/PIGE avec mini-faisceau	à 45° - Analyse d'échantillons radioactifs
Voie 6 - PIGE	

Tableau 9. Comparaison des appareillages du CERI-Orléans et LPS-Saclay

### 3.3. Chambre d'analyse

#### 3.3.1. L'installation du CERI

La chambre d'analyse du CERI construite en dural est présentée par la figure 36. Ses huit entrées-sorties sont situées dans un plan horizontal :

- l'entrée du faisceau derrière le quadripôle face à la cage de Faraday
- à 45° du faisceau incident, un détecteur X Si(Li) et un détecteur X LEGe ou un détecteur  $\gamma$  Ge
- le passage du porte échantillons
- une entrée libre pour permettre un éclairage par transmission de l'échantillon
- les autres sorties servent au pompage, à la mise à l'air et à la mesure du vide (jauge secondaire). La chambre est placée sous un vide inférieur à  $10^{-5}$  mbar : le pompage primaire est assuré par une pompe à palettes, le secondaire par une pompe à diffusion.

Le porte échantillons, horizontal, peut recevoir cinq sections polies ou lames minces. Il est télécommandé par un système de moteurs qui le déplace dans les trois directions de l'espace en le maintenant toujours perpendiculaire au faisceau. Le groupe d'électroniciens du CERI a réalisé le logiciel WINPIXE assurant le déplacement du porte échantillons et la mesure de la taille et de la position du faisceau. Cette mesure utilise la première fenêtre évidée du portoir où sont maintenus croisés deux fils de W (5  $\mu\text{m}$  de diamètre) au centre d'une fenêtre en quartz percé. La visualisation du faisceau s'effectue par fluorescence sur le quartz. Le faisceau balaie automatiquement une surface déterminée où il rencontre les deux fils de W : des profils horizontaux et verticaux du faisceau (Fig. 37a) sont déterminés d'après l'enregistrement du comptage sur le Si(Li) des rayons X émis par le filament de W.

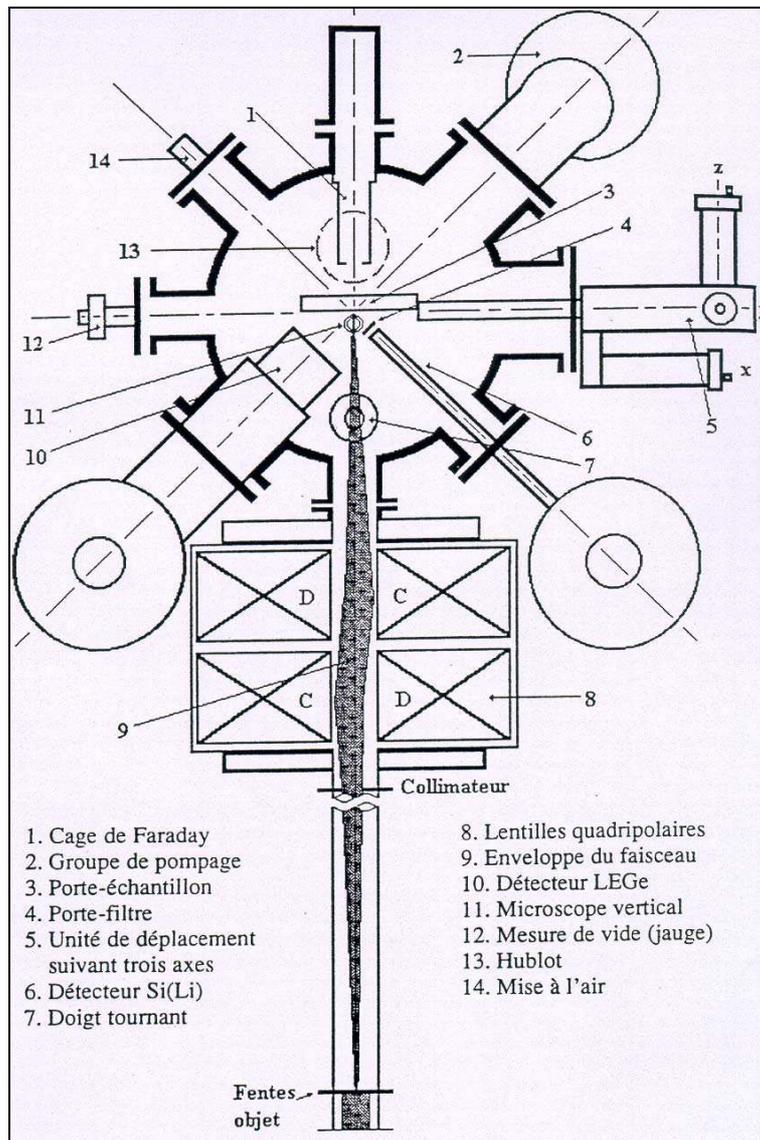


Figure 36. Schéma de la chambre d'analyse au CERI (d'après Choi, 1996)

La visualisation de la cible (grossissement  $\times 250$ ) pendant l'irradiation se fait au moyen d'un endoscope Olympus, type "HMTV-1 H100-014", de grossissement 25 ou 60. Le système en réflexion a été mis au point par Marcel Volfinger et les ateliers de l'ISTO et du CERI.

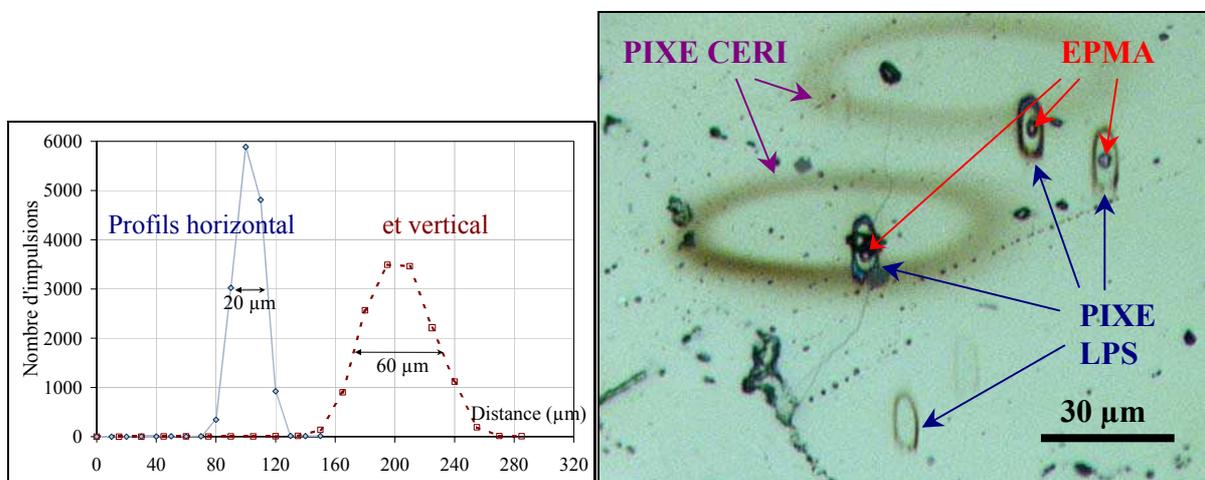


Figure 37. (a) Exemple de tracé de profil du faisceau de la minisonde du CERI

(b) Photographie en lumière réfléchie des traces des trois impacts de la microsonde électronique et des mini- et micro- sondes protoniques du CERI et du LPS sur la métallisation brûlée d'un cristal de quartz

La mesure de la charge totale reçue par la cible est essentielle pour réaliser des analyses quantitatives PIXE - PIGE. Cette mesure doit être faite sur chaque cible analysée car le flux d'ions issu de l'accélérateur peut être irrégulier dans le temps. Au CERI, cette mesure de la charge est faite à l'aide d'un dispositif appelé "doigt tournant". Il s'agit d'une plaque de platine excentrique sur un support qui tourne à 1200 tours/min, elle intercepte le faisceau deux fois par tour. Une tension de polarisation positive +400 V est appliquée sur un collecteur concentrique en cuivre afin de recollecter les électrons secondaires émis par le doigt métallique irradié. Un intégrateur numérique mesure la charge accumulée  $Q_{DT}$ . Cette charge reçue par le doigt tournant est proportionnelle à celle reçue par la cage de Faraday, le rapport des deux valeurs  $Q_{CF}/Q_{DT}$  est régulièrement vérifié par des mesures simultanées de ces deux charges par unité de temps, effectuées dans la fenêtre évidée contenant les fils de W.

$$Q_{Cible} = Q_{CF} = k \times Q_{DT} [0,05-1 \mu C] \quad \& \quad I_{Faisceau} = Q_{CF} / t [0,5-2 nA]$$

Un porte filtres en dural est placé devant la fenêtre du détecteur X Si(Li) : il maintient verticalement trois filtres différents qui peuvent être placés devant le détecteur en cours d'expérience sans casser le vide.

### 3.3.2. L'installation du LPS

Le porte échantillons est cette fois suspendu verticalement au centre de l'enceinte. Une cale a été installée pour limiter les vibrations du porte échantillons très sensibles dans ce type de montage. Un mouvement de rotation ("tilt") est aussi disponible sur le goniomètre : il permet d'incliner l'échantillon par rapport au faisceau, notamment pour des expériences en ERDA. L'échantillon peut être visualisé à deux grossissements différents ( $\times 4$ , voie faible et  $\times 400$ , voie forte), ce qui facilite le repérage. La visualisation par la "voie forte" est axiale à travers un objectif percé laissant passer en son axe central le faisceau de protons jusqu'à la cible. La mesure de charge s'effectue cette fois directement sur la cible rendue conductrice par une métallisation préalable, cette dernière assurant la conduction du porte échantillons métallique. Un bouchon évidé est placé sur l'embout du détecteur pour maintenir un collimateur et un filtre choisi. Pour changer de filtre ou de collimateur, il est nécessaire d'ouvrir la chambre d'analyse après remise à l'air.

### 3.4. Systèmes de détection

Pour chacune de nos expériences, deux détecteurs différents sont installés autour de la chambre : un détecteur Si(Li) pour les rayons X et un Ge pour les rayons  $\gamma$ . Au CERI, le détecteur  $\gamma$  est parfois échangé avec un détecteur X LEGe (Low Energy Ge).

#### 3.4.1. Détecteurs à rayons X : Si(Li) et Low Energy Germanium : LEGe

Les caractéristiques des détecteurs silicium-lithium, Si(Li) installés à Saclay et à Orléans, respectivement commercialisés par Intertechnique et Link, sont recensées dans le tableau 10. Leur efficacité de détection (Fig. 38) diminue au-delà de l'énergie 15 keV. Ils permettent néanmoins la détection jusqu'aux raies K du Ba ( $K_{\beta}$  36 keV).

Caractéristiques	Si(Li) LPS	Si(Li) CERI	LEGe CERI
Tension de polarisation (V)	-500	- 500	- 2000
Epaisseur cristal de Si ou Ge (mm)	5	3	10
Epaisseur fenêtre de Be ( $\mu m$ )	16	7,5	75
Surface active de la fenêtre de détection ( $mm^2$ )	50	30	100
Résolution en énergie maximale à 5,9 keV (eV)	175	145	160
Temps mort ( $\mu s$ )	10	25	12

Tableau 10. Caractéristiques techniques des détecteurs X Si(Li) et LEGe

En revanche, le détecteur germanium (LEGe), commercialisé par Canberra, installé au CERI assure une bonne efficacité à haute énergie (40-80 keV) mais présente une résolution légèrement moins bonne que le Si(Li).

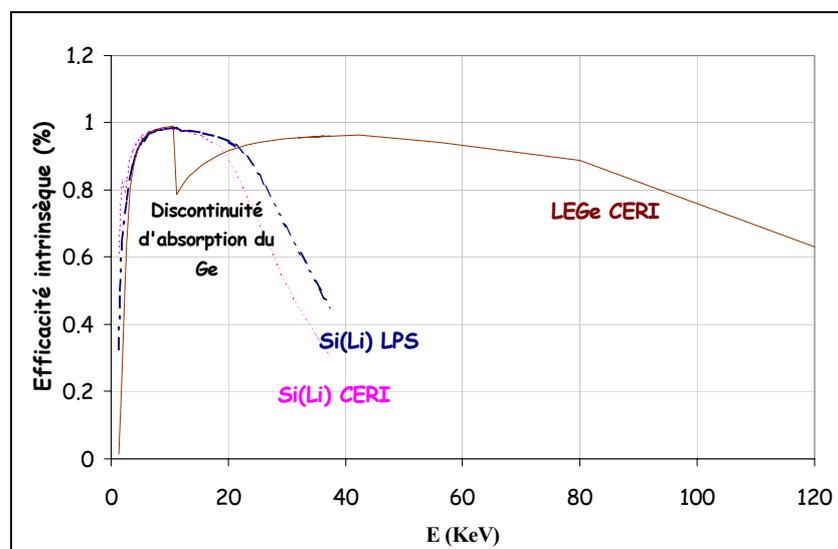


Figure 38. Efficacité de détection du détecteur Si(Li) et du LEGe

La gamme d'énergie de ce détecteur peut être étendue au-delà de 110 keV pour détecter les photons gamma du fluor fournis par la réaction nucléaire  $^{19}\text{F}(p,p_1\gamma)^{19}\text{F}$ . Il permet, entre autres, de détecter les terres rares sur leurs raies K avec une sensibilité environ cinq fois supérieure à la détection sur raies L (qui se chevauchent) avec le détecteur Si(Li) (Rémond *et al.*, 1995).

### 3.4.2. Détecteur $\gamma$ : détecteur Ge intrinsèque

Les détecteurs de rayons  $\gamma$  possèdent une surface de détection beaucoup plus grande que les détecteurs de rayons X. Leur cristal d'analyse est aussi plus épais, les rayons  $\gamma$  étant très pénétrants (tableau 11).

Caractéristiques	Ge (LPS)	Ge (CRSCM)
Tension de polarisation (V)	-5000	-3500
Pouvoir de résolution (keV) sur $^{60}\text{Co}$ 1332,5 keV	1,8	1,8
Rapport pic/Compton	72,1	55
Efficacité relative / NaI (%)	79	18
Diamètre de la surface active de détection (mm)	70,7	47

Tableau 11. Caractéristiques techniques des détecteurs Ge

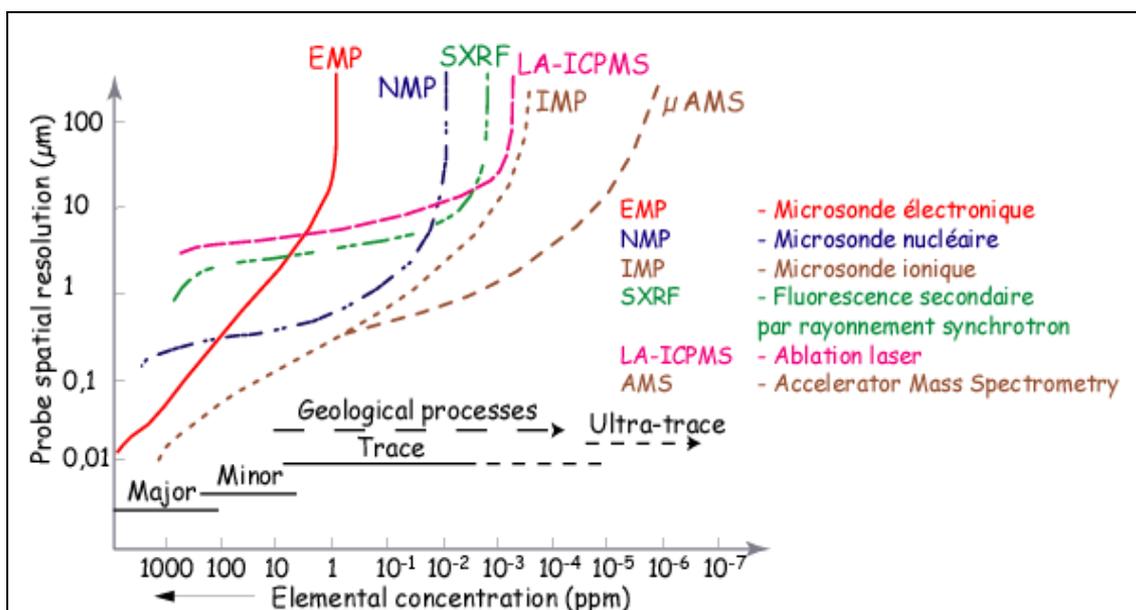
### 3.4.3. Chaîne d'acquisition

Le signal de détection est traité par la chaîne classique (préamplificateur + amplificateur + discriminateur/codeur). Ce système d'acquisition a été adapté dans les deux laboratoires du CERI-CNRS et LPS-CEA afin d'avoir un contrôle permanent du temps mort sur chaque codeur pour tester la qualité de l'acquisition. La qualité de cette chaîne d'acquisition contribue à la sensibilité et à la précision des concentrations analysées.

## 4. Comparaison avec d'autres méthodes de microanalyse

Maenhaut (1990), Cookson (1991) puis Sie (1997) ont effectué une comparaison des sensibilités obtenues par des méthodes nucléaires et par d'autres techniques (source excitatrice

/ réponse détectée, respectivement) : EPMA (dizaine de keV électrons / RX), SXRF (keV RX / RX), SIMS (keV ions / fragments atomiques et moléculaires), LA-ICPMS (laser / fragments atomiques et moléculaires) et encore plus récemment AMS ( $\text{Cs}^+$  / fragments moléculaires).



#### 4.1. Microsonde électronique (EPMA)

La microsonde électronique, plus classiquement utilisée dans le domaine des Sciences de la Terre, couvre globalement l'analyse des éléments F à U. C'est une technique qui permet la détermination de la composition en éléments majeurs et mineurs avec une des meilleures résolutions spatiales. De plus, cette composition en majeurs est essentielle pour la caractérisation des minéraux et en particulier pour le calcul des corrections de matrice nécessaires à la détermination des concentrations en éléments traces (Campbell *et al.*, 1990). Ces corrections permettent d'évaluer la perte d'énergie des protons incidents dans la matrice analysée, la rapide décroissance de production des rayons X en profondeur et l'absorption des rayons X émis dans la matrice se propageant vers le détecteur. Rémond *et al.* (1995) illustrent la complémentarité des méthodes EPMA et PIXE par l'analyse de terres rares dans des zircons naturels et synthétiques. Ils évaluent les limites de détection de la méthode PIXE 10 à 50 fois meilleures par rapport à celles de la microsonde électronique, les deux méthodes étant en accord pour des teneurs de quelques centaines de ppm.

Campbell *et al.* (1997) ont tenté de mieux préciser l'analyse des majeurs par PIXE afin de se dispenser de cette analyse préalable par EPMA. D'autre part, l'analyse par microsonde électronique est une analyse de surface : si le matériau est hétérogène en profondeur, l'analyse PIXE ne donnera pas la même composition que l'analyse EPMA. Or, lors de l'analyse X d'éléments traces, un filtre absorbant en aluminium est placé devant le détecteur afin d'atténuer la contribution des rayons X des éléments majeurs. Par contre, si l'on veut obtenir les concentrations des majeurs par cette méthode, l'acquisition doit être renouvelée sans filtre. D'autre part, la fenêtre de détection doit être suffisamment fine pour permettre la transmission des rayons X. Dans ce cas, les protons rétrodiffusés par la cible ne sont plus absorbés par cette fenêtre, et causent des effets de polarisation dans le détecteur. Campbell *et al.* (1997) ont donc fait construire un détecteur Si(Li) dont la réponse n'est pas affectée par ces protons rétrodiffusés. A l'aide d'une série de standards, ils ont déterminé la précision avec laquelle ils calculent le paramètre H du programme GUPIX pour chaque majeur (Na, Mg, Al, Si, K, Ca et Fe) et ils ont cherché à retrouver au mieux la précision obtenue sur les concentrations en éléments majeurs par la microsonde électronique.

Cette étude permet d'apprécier la capacité de la méthode PIXE à mesurer la composition en éléments majeurs, toutefois Campbell *et al.* (1997) n'ont développé l'analyse que pour un nombre restreint d'éléments assez légers. Or l'analyse de matrices lourdes par PIXE nécessite l'utilisation de filtres pour atténuer la réponse des majeurs. Selon l'analyse recherchée, l'emploi successif des microsondes électronique puis protonique s'avère sans doute aussi efficace : l'analyse par microsonde électronique étant plus accessible et très rapide, elle permet de bien caractériser les hétérogénéités majeures de la surface du matériau analysé. Dans cet ordre d'idées, Dai *et al.* (1995) préconisent l'utilisation de la microsonde électronique pour le calcul des concentrations des majeurs (voire des mineurs) mais réservent l'analyse des traces pour des méthodes comme le PIXE. En revanche, Fialin *et al.* (1999) ont développé les possibilités de la microsonde électronique pour une analyse sensible des traces : ils commercialisent d'ailleurs avec Cameca un logiciel analytique adapté "Quantiview, TR-type analyses". En 15 mn, avec un faisceau électronique de 35 kV et un courant de 500 nA, ils atteignent des limites de détection sur des verres synthétiques de l'ordre de 6-8 ppm à partir des raies K des métaux de première transition, 23 ppm à partir des raies L peu énergétiques (Y, Zr, Sr), 15 ppm à partir des raies L plus énergétiques des terres rares et enfin 35 ppm à partir des raies M d'éléments plus lourds (Pb, Th) avec des précisions ( $2\sigma$ ) entre 10 et 50%. L'originalité de ce traitement consiste à éliminer correctement le bruit de fond et à moyenniser des analyses rapides réparties sur une surface d'environ  $80 \mu\text{m}^2$  : ainsi l'échantillon n'est pas endommagé par une analyse trop longue. Les limites de détection obtenues par Fialin *et al.* (1999) sont analogues à celles reportées par Mosbah *et al.* (1995) en PIXE et micro-fluorescence X (SXRF). Toutefois, la microsonde électronique requiert pour une telle qualité d'analyse un échantillon de grande taille et homogène en traces alors que les autres sondes protonique ou photonique analysent une surface de seulement quelques  $\mu\text{m}^2$ .

#### **4.2. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS) et Accelerator Mass Spectrometry (AMS)**

Ces techniques présentent l'inconvénient majeur d'être destructives, toutefois la sonde ionique (SIMS) reste l'outil de prédilection des géochimistes pour l'analyse d'éléments traces. Elles consistent en la pulvérisation ionique de couches atomiques successives de l'échantillon par bombardement d'ions primaires (SIMS, AMS) ou par abrasion laser (LA-ICPMS). Ces techniques connaissent des développements importants améliorant leur résolution latérale et leur sensibilité. Leurs applications dans les Sciences de la Terre sont très proches de la microsonde nucléaire : l'analyse peut être locale à l'échelle micrométrique, multi-élémentaire et grâce au mode de détection par spectrométrie de masse, ces techniques permettent une analyse isotopique, très demandée à l'heure actuelle notamment en géochronologie. Toutefois, ces analyses par ICP-MS nécessitent des standards bien adaptés, contrairement aux techniques PIXE ou SXRF qui présentent l'avantage d'être quasi absolues. La sensibilité de l'analyse par spectrométrie de masse est inférieure au ppm. Dans certains cas, elle devient problématique à cause de la difficulté de séparation entre les masses atomiques et les masses parasites des fragments moléculaires émis par la matière abrasée (Sueno, 1995). Pour remédier à ces interférences de masse, la technique AMS utilise un faisceau d'ions incidents de césium pour abraiser la cible (Sie, 1997) : les ions émis sont aussitôt réinjectés dans un accélérateur de type tandem qui les projette contre un obstacle (thin stripper foil) afin d'être atomisés. Les fragments moléculaires sont ensuite analysés par spectrométrie de masse. Cette nouvelle technique est aussi appelée Accelerator SIMS ou SuperSIMS (Döbeli *et al.*, 1994).

#### **4.3. Synchrotron Radiation Induced X-ray Emission (SXRF)**

Cette technique analytique basée sur l'excitation de la fluorescence par une source de rayons X durs connaît un essor nouveau depuis quelques années grâce au développement de sources synchrotron. De nombreux auteurs ont comparé les techniques PIXE et SXRF quant à

leurs sensibilités, leurs facilités de mise en œuvre et leur complémentarité : Mosbah *et al.* (1995) ont notamment appliqué les deux techniques sur des inclusions vitreuses, Ménez (1999) sur des inclusions fluides... La sensibilité des deux techniques diffère selon la masse de l'élément analysé : les sections efficaces d'ionisation par excitation de protons et de photons sont proportionnelles à  $1/Z^4$  et  $Z^4$  respectivement (Fig. 40). Les méthodes semblent donc complémentaires (Vis, 1993) : les protons sont plus sensibles pour les éléments légers mais deviennent moins efficaces que les photons à partir du numéro atomique 20.

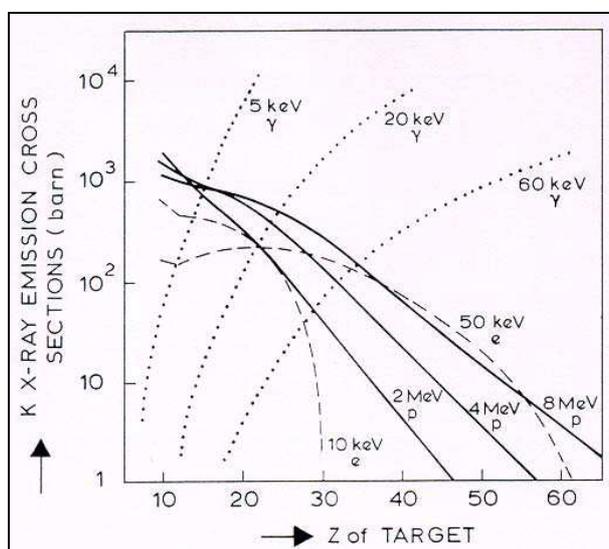


Figure 40. Production de rayons X par irradiation de protons ou de photons en fonction du numéro atomique de la cible (Vis, 1993)

D'autres avantages de la technique par rapport à la méthode PIXE résident dans l'utilisation de photons qui interagissent moins que les protons avec les atomes de la cible : les photons cèdent la totalité de leur énergie par effet photoélectrique au cortège électronique et ne sont pas ralentis par d'autres interactions. Ainsi, les spectres sont moins bruités que ceux obtenus avec les protons. D'autre part, l'énergie des photons utilisée est bien plus faible que celle des protons soit de l'ordre du keV et du MeV respectivement : les faisceaux de protons pénétrant à moins de 20  $\mu\text{m}$  provoquent souvent la décrépitation des inclusions fluides (Ménez, 1999) ou la migration d'éléments comme des alcalins (Mosbah et Duraud, 1997). De tels effets secondaires sont moins observés avec les photons, l'irradiation étant plus douce (Ménez, 1999). Lors de nos analyses d'inclusions fluides par PIXE, nous avons effectivement observé des colorations brunes de la solution après certaines analyses ainsi que des microfissures en bordure ou en-dessous de l'inclusion. Lorsque l'énergie des protons est telle que leur parcours projeté correspond à la profondeur de l'inclusion fluide, le dépôt d'énergie y est à son maximum : les dégâts sont alors importants ; il est alors préférable de travailler à plus haute tension afin que le dépôt d'énergie maximal se fasse plus en profondeur (en-dessous de l'inclusion). Au LPS de Saclay, il est désormais possible de balayer le faisceau afin d'éviter de tels problèmes de surchauffe de l'inclusion. Outre ces avantages, grâce au développement de nouvelles sources synchrotrons particulièrement brillantes, la technique SXRF promet des sensibilités meilleures de plusieurs ordres de grandeur à celles obtenues par la méthode PIXE (Sie, 1997) : sa sensibilité, notamment pour les éléments légers, est améliorée. D'autre part, l'analyse PIXE procure des limites de détection qui restent tout à fait satisfaisantes pour de nombreuses études en géologie : l'emploi de la technique SXRF s'avère justifié lorsqu'une analyse très sensible est nécessaire (Sie, 1997). D'autre part, le couplage des techniques PIXE et PIGE permet de doser des éléments légers simultanément.

## QUALITE DES ANALYSES PIXE

---

### 1. Programmes de traitement des spectres PIXE

---

D'après des travaux antérieurs, Johansson et Johansson (1976) discutent des différents processus physiques intervenant dans la production des rayons X, contribuant au bruit de fond et contrôlant la sensibilité de la méthode PIXE. Ils démontrent que cette méthode permet une analyse quantitative absolue car toutes les quantités en jeu (cf. Chap. 2) sont ou peuvent être déterminées expérimentalement. Les premiers programmes de traitement utilisés étaient assez simples et nécessitaient de nombreuses interventions manuelles de l'utilisateur. Kaufmann et Akselsson (1975) créèrent les premiers un programme spécial pour le traitement des spectres PIXE. Depuis, les avancées technologiques ont permis des évolutions considérables de ces programmes. Dans la fin des années 80, Amsel *et al.* (1986) puis Wätjen (1987) ont réalisé une compilation des différents programmes présentés à l'occasion de différents colloques internationaux sur la méthode PIXE. Les auteurs de ces différents programmes ont confronté leurs approches toutes différentes dans l'ajustement du spectre, la modélisation du bruit de fond et des pics : les résultats obtenus à partir des différents traitements étaient tout à fait cohérents, leur confrontation permit aux auteurs de développer ou d'améliorer leurs programmes (Campbell *et al.*, 1986).

Les programmes GUPIX et GEOPIXE sont aujourd'hui les programmes les plus utilisés. Les premiers développements de GUPIX que nous utilisons ont été réalisés à l'Université de Guelph (Ontario, Canada) et publiés par Maxwell *et al.* (1984). Le formalisme utilisé pour un tel programme a été longuement discuté par différents auteurs, notamment par Campbell *et al.* (1983), Campbell et Cookson (1984) et Johansson et Campbell (1988). Campbell et Cookson (1984) proposèrent un compromis entre un calcul théorique des intensités à partir d'une base de données et une méthode essentiellement basée sur l'analyse en parallèle de standards (comme en microsonde électronique) proposée par Blank et Traxel (1984) et Rogers *et al.* (1987). Leur méthode de calcul reproduit la perte d'énergie des protons en profondeur et donc la diminution du rendement de production des photons X : leur méthode requiert ainsi un nombre limité de standards et est indépendante de la nature de la matrice analysée. Les auteurs ont travaillé sur les incertitudes des analyses, notamment dues aux données de sections efficaces d'ionisation, de pouvoirs d'arrêt et de coefficients d'atténuation. D'après la confrontation aux autres modes de traitement en 1986, la base de données utilisée dans la version originale du programme (Maxwell *et al.*, 1984) est aujourd'hui considérablement étoffée (tableau 13). La première version de GUPIX est publiée par Maxwell *et al.* (1989). Les auteurs la remodifient et publient GUPIX II en 1995. Depuis quelques années, le programme est téléchargeable par Internet depuis le site de l'Université de Guelph et mis à jour régulièrement. Les utilisateurs peuvent contribuer au développement du programme par leurs critiques et leurs idées en se manifestant auprès des auteurs.

Programme	Laboratoires	Contacts
<b>GUIPIX</b>	Université de Guelph (Ontario, Canada)	Maxwell <i>et al.</i> (1989, 1995)
<b>GEOPIXE</b> PIXAN, SOSX, BATTY83	CSIRO, Australie ANSTO, Australie	Ryan <i>et al.</i> , 1990 Clayton <i>et al.</i> , 1987 ; Clayton <i>et al.</i> , 1981 (SOSX)
TTPIXAN	Université de Singapour	Orlic <i>et al.</i> , 1990 et 1997
LANLPIXE	Los Alamos laboratory, New Mexico	Rogers <i>et al.</i> , 1984 ; Duffy <i>et al.</i> , 1987 Hickmott <i>et al.</i> , 1997
WITS-HEX	Witwatersrand, Afrique du Sud	Lipworth <i>et al.</i> , 1990, 1993 Kaufmann <i>et al.</i> , 1977 ; Johansson, 1982
SESAMX	Groupes allemand (Marburg), italien (Padova), belge (Geel)	Hasselmann <i>et al.</i> , 1977 Bombelka <i>et al.</i> , 1987 Wätjen, 1987
NANOLEX	Université de Provo (Utah, USA)	Arthur <i>et al.</i> , 1984
PIXYKLM	Académie des Sciences de Hongrie	Szabo et Borbély-Kiss, 1993
TROCON	CEA-LPS, Saclay / Université de Prague	Potocek, 1995
TTSPM	Institute of Nuclear Research and Fudan University, Shanghai	Wu <i>et al.</i> , 1995

Tableau 12. Bilan des principaux programmes de traitement de spectres PIXE

### 1.1. Traitement de l'émission continue

La première étape du traitement consiste à éliminer la contribution du fond continu dans le spectre expérimental à l'aide d'un filtre numérique, introduit par Schamber (1977). Celui-ci fonctionne comme un filtre passe-bande : il filtre les basses fréquences (continuum) au profit des hautes fréquences (les pics). Ce filtre est une fonction symétrique ( $n, m, n$ ) dont l'aire totale s'annule comme l'indique la figure 41 :  $m$  correspond à la largeur à mi-hauteur des pics (Full-Width at Half-Maximum), et  $n$  à la moitié de  $m$ . Appliqué au spectre, ce filtre modifie la forme du pic gaussien et élimine le fond supposé linéaire de part et d'autre du pic. Les dimensions d'un tel type de filtre jouent sur la qualité du dépouillement spectral, comme le discute Statham (1977).

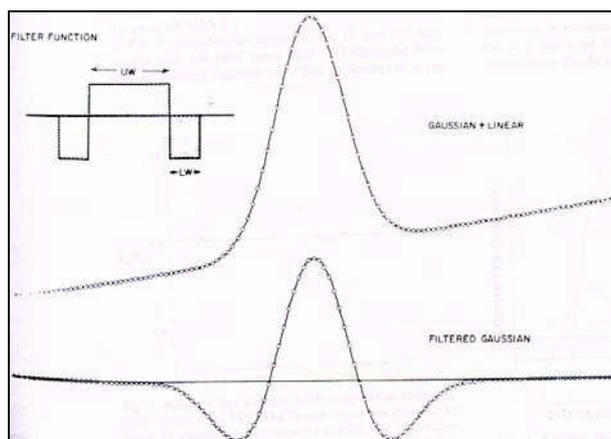


Figure 41. Filtre du bruit de fond (Schamber, 1977)

### 1.2. Modélisation du spectre

Une analyse qualitative du spectre permet la construction d'un spectre théorique sur la base de données des énergies et des intensités relatives des raies K, L et M. Il prend en compte les effets de matrice (dont la fluorescence secondaire), l'absorption des filtres, l'efficacité du détecteur (Maxwell *et al.*, 1984). Ce spectre calculé est ensuite ajusté au spectre expérimental par la méthode Marquardt des moindres carrés non-linéaires (Bevington, 1969). Le procédé

d'ajustement consiste à minimiser la différence au carré  $\chi^2$  des contenus  $Y$  et  $Y_m$  des deux spectres, expérimental et modélisé au canal  $x$ .

$$\chi^2 = \frac{1}{d} \sum \frac{[Y(x) - Y_m(x)]^2}{\sigma_x^2} \text{ avec } \sigma_x^2 \text{ la variance de } Y(x) \text{ et } d \text{ le nombre de degrés de liberté}$$

L'ajustement est optimisé pour une valeur de  $\chi^2$  la plus faible possible : lorsque le  $\chi^2$  est inférieur à 1, il est très satisfaisant. Différents paramètres participent à cette procédure d'ajustement, notamment ceux de la conversion en énergie ainsi que ceux caractérisant le bruit de fond. La conversion des canaux des spectres en énergie (1024 ou 2048 au total) suit la relation suivante : canal =  $a_1 + a_2 \times E + a_3 \times E^2$  souvent simplifiée au second terme ( $a_3 = 0$ ). La largeur des pics  $s$  est définie en fonction de l'énergie selon  $s^2 = a_4 + a_5 \times E$ . La conversion ( $a_1, a_2$ ) est définie d'après les positions des deux pics les mieux résolus du spectre : un léger décalage peut provoquer un mauvais ajustement pour un pic d'intensité faible de forte énergie.

### 1.3. Calcul des concentrations

#### 1.3.1. Expression théorique

D'après le spectre ajusté, les aires sous pic sont calculées ainsi que la qualité de leur ajustement. Campbell *et al.* (1987) ont réexprimé l'expression du nombre de photons  $X$  détectés (Ch.2. §1.3.) pour un échantillon épais et homogène, de manière à ce qu'elle soit faiblement dépendante de  $Z$ , en substituant les différents paramètres de l'ionisation de l'élément par les valeurs des rendements en photons  $X : Y(z)$ .

$$A(z) = Y_t(z) \times Q \times \Omega \times C_z \times \epsilon_z \times T \quad (10)$$

Où  $A(z)$  : aire sous pic mesurée sur le spectre (nombre d'impulsions)

$Y_t(z)$  : rendement théorique en photons  $X$  par  $\mu C$ , par sr, par unité de concentration

$Q$  : charge intégrée durant l'irradiation ( $\mu C$ )

$\Omega$  : angle solide vu par le détecteur (sr)

$C_z$  : concentration d'un élément  $^A_Z X$  dans un échantillon épais

$\epsilon_z$  : efficacité de détection

$T = \exp(-\mu x)$  : transmission des filtres interposés entre la cible et le détecteur

Données physiques	Auteurs	Remarques
Sections efficaces d'ionisation des couches K et L par irradiation de protons	Chen et Crasemann, 1985 Chen et Crasemann, 1989	Modèle de calcul Dirac-Hartree-Slater
Pouvoirs d'arrêt et libres parcours moyens	Zeigler <i>et al.</i> , 1985 et 1988	
Intensités relatives - K Cas $20 < Z < 32$	- Scofield (1974) Johansson et Campbell, 1988 Campbell <i>et al.</i> , 1989	(données expérimentales)
- K / L	- Campbell, 1988	
Coefficients d'atténuation	Berger et Hubbell, 1987	source du programme XCOM
Pics de somme et pics d'échappement	Johansson, 1982	
Rendements de fluorescence	Bambynek, 1984 Chen <i>et al.</i> , 1981	

Tableau 13. Base de données du programme GUPIX

La relation 10 permet un calcul simple de la concentration d'après la mesure de l'aire sous pic en se référant pour le calcul des rendements théoriques aux bases de données regroupant les valeurs des paramètres de l'ionisation de tous les éléments. La base de données utilisée par le programme GUPIX (Maxwell *et al.*, 1989 et 1995) regroupe les sections efficaces d'ionisation, les taux d'émission de rayons X, les pouvoirs d'arrêt des protons, les rendements de fluorescence, les coefficients d'atténuation, les intensités relatives dont les références sont rappelées dans le tableau 13.

Cette base de données est discutée par Johansson et Campbell (1988). Ces tables sont consultables indépendamment de leur utilisation dans le programme de traitement. L'utilisateur y a accès pour mettre à jour les valeurs.

### 1.3.2. Etalonnage par des standards

Théoriquement, l'analyse PIXE est donc une méthode quantitative absolue (Johansson et Johansson, 1976). Toutefois, les incertitudes du calcul dépendent de la qualité des données théoriques et des conditions expérimentales. L'analyse de quelques standards permet de s'affranchir des erreurs possibles. Deux approches sont alors possibles : la première (Ryan *et al.*, 1990) consiste à normaliser les concentrations calculées par PIXE à des concentrations connues d'éléments majeurs ou mineurs présents dans la matrice analysée. Cette méthode demande de connaître de telles concentrations, soit par stœchiométrie, soit par une analyse préalable par une autre technique (typiquement, par microsonde électronique). Campbell *et al.* (1993) proposent aussi l'utilisation de standards externes certifiés, en prenant soin de normaliser les acquisitions sur l'échantillon et le standard pour un même temps d'intégration. Cette méthode requiert une bonne reproductibilité des conditions analytiques dans le temps. Campbell *et al.* (1987) ont testé ces deux méthodes sur le dosage de sulfures : soit à partir de standards sulfures synthétiques, soit en calibrant d'après l'élément majeur dont la concentration a été obtenue par microsonde électronique. Ils ont testé et comparé ces deux méthodes, chacune étant utilisée dans un laboratoire différent : les résultats obtenus sont cohérents mais présentent des écarts systématiques qu'ils supposent dus aux conditions d'analyses complètement différentes dans les deux laboratoires. Dans le formalisme proposé par Campbell *et al.* (1983) puis Campbell et Cookson (1984), les facteurs instrumentaux sont bien distingués des paramètres liés aux caractéristiques de la matrice analysée. Dans cette relation, les paramètres expérimentaux et notamment l'angle solide peuvent être substitués par un facteur d'étalonnage H propre à chaque condition d'analyse (Campbell *et al.*, 1987). La relation devient :

$$A(z) = Y_i(z) \times Q \times H \times C_z \times \varepsilon_z^i \times \exp(-\mu x) \quad (11)$$

où  $\varepsilon_z$  devient  $\varepsilon_z^i$  l'efficacité intrinsèque du détecteur, calculée à partir des données du constructeur. Cette valeur de H est déterminée expérimentalement à partir de l'analyse d'échantillons standards synthétiques ou naturels préalablement quantifiés par une autre méthode, comme la microsonde électronique. Cette approche a été discutée en particulier par Cabri *et al.* (1984, 85) et Rémond *et al.* (1987) sur l'analyse de minéraux.

### 1.3.3. Fluorescence secondaire

Le programme prend en compte le phénomène de fluorescence secondaire dû aux éléments que l'utilisateur a spécifié dans la composition de la matrice. Les corrections ont été testées sur des mesures de différents alliages et autres composés par Campbell *et al.* (1989). Si toutefois un élément mineur peut interférer en induisant la fluorescence secondaire d'un autre élément, il est nécessaire de l'indiquer. Une analyse préalable à la microsonde

électronique permet d'identifier les éléments susceptibles de fausser ainsi le calcul des rendements de production des rayons X.

#### 1.3.4. Erreur et limite de détection

Le programme calcule une erreur sur chaque pic ajusté. Le calcul est basé sur un nombre de canaux égal à deux fois la largeur à mi-hauteur du pic, en tenant compte statistiquement de 1% de recouvrement avec des pics voisins :

$$\text{Erreur} = \sqrt{(\mathbf{B} + \mathbf{F})} + 0,01 \times \mathbf{R} \quad (12)$$

avec B correspondant au nombre de coups total (brut) dans la gamme de canaux considérée,  
F au bruit de fond,  
R à l'aire de recouvrement entre deux pics.

Maxwell *et al.* (1989) précisent bien que les erreurs sur la valeur de H et celles dues à la mesure de la charge ne sont pas prises en compte par le programme, l'utilisateur doit ajouter ces erreurs à celle de l'ajustement. Campbell *et al.* (1983) et Campbell *et al.* (1984) ont discuté des différentes sources d'erreur dans l'analyse PIXE, notamment liées à la qualité de la base de données. Campbell *et al.* (1987) ainsi que Maxwell *et al.* (1989) dans leur présentation du programme insistent sur l'importance du facteur d'atténuation des filtres  $\exp(-\mu x)$  sur l'erreur du calcul.

Le calcul de la limite de détection (LOD) est moins pessimiste car il se base sur une gamme de canaux plus restreinte, l'équivalent d'une largeur à mi-hauteur.

$$\text{LOD} = 3 \times \sqrt{(\mathbf{F} + \mathbf{R})} + 0,01 \times \mathbf{R} \quad (13)$$

Cette limite de détection est fortement influencée par la présence d'un pic intense à des énergies voisines, qu'il soit dû à un élément majeur ou à un pic de somme. Cette valeur est reportée pour chaque concentration déterminée car elle permet de garder en mémoire l'importance du fond continu à cette énergie.

#### 1.3.5. Limitations du programme

Une limitation du programme GUPIX est de ne pouvoir traiter le cas des raies K d'éléments supérieur au néodyme ( $Z=60$  ;  $E = 37,4\text{keV}$ ). Or contrairement au Si(Li), le détecteur LEGe peut étendre sa gamme de détection jusqu'à 100 keV, il faut donc traiter manuellement ces spectres en se référant directement à des bases de données plus complètes.

## 2. Importance des paramètres instrumentaux

### 2.1. Problématique

Théoriquement, la méthode analytique quantitative PIXE est absolue, l'analyse de standards permet néanmoins de s'assurer de la justesse des conditions d'analyse indiquées par l'utilisateur au programme de calcul. Dans le cadre de notre étude géochimique, la gamme d'éléments analysés s'étend depuis des éléments légers tels que le chlore jusqu'aux éléments les plus lourds tels que le thorium et l'uranium. Les standards analysés doivent rendre compte des énergies caractéristiques K et L (2 à 38 keV) utilisées pour le calcul de concentrations. D'autre part, les mesures de standards sont réitérées chaque fois que les conditions d'analyse sont changées (jeu de filtres, distance détecteur/cible, collimation...). Ces changements sont fréquents au cours d'une séance d'analyses de 24 heures car la nature des cibles géologiques est très variée. L'analyse d'inclusions fluides nécessite un filtre mince pour réduire l'intensité

des majeurs de la matrice (Si dans le quartz, P et Ca dans l'apatite...) tandis que l'analyse de sulfures requiert un filtre plus épais pour atténuer les empilements dus aux éléments majeurs plus lourds tels que Fe, Cu, Zn, Pb, Bi...

Par le traitement du programme GUPIX (Maxwell *et al.*, 1995), les aires sous pic sont converties en concentration. Le spectre obtenu par l'analyse d'un standard permet le calcul du paramètre instrumental H (Eq. 10) pour chaque raie caractéristique d'un élément entrant dans la composition du standard : la valeur calculée de H correspond théoriquement à la valeur de l'angle solide  $\Omega$  dans les conditions géométriques de l'analyse. Toutefois elle dépend aussi des conditions géométriques de détection.

### 2.1.1. Mesures de H avec un filtre en Al 100 $\mu\text{m}$

L'emploi de filtres est courant pour atténuer voire éliminer la contribution des éléments majeurs et du fond de faible énergie. Différents auteurs (Cabri *et al.*, 1985 ; Campbell *et al.*, 1993 ; Campbell *et al.*, 1997 ; Nejedly et Campbell, 2000) ont déjà vérifié la constance du paramètre H calculé par le programme GUPIX. Antérieurement à ce travail, Choï (1996) et Azahra (1993) ont réalisé des mesures au CERI d'Orléans avec des filtres en Be et différentes épaisseurs de filtres en Al. Lors de nos analyses au LPS de Saclay, quelques mesures de H ont été réalisées sur des standards avec un filtre en aluminium de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur devant le détecteur.

Celui-ci est toujours collimaté à 7 mm de diamètre pour minimiser les effets de bord. En effet, lorsqu'un détecteur n'est pas collimaté, certains photons X pénètrent dans le cristal de silicium mais présentent une direction telle qu'ils sont partiellement absorbés par le cristal de silicium et ne sont donc pas tous détectés (Fig. 42a). Afin de minimiser ces artefacts, il est possible de collimater le détecteur de sorte que les photons mal orientés soient absorbés par le collimateur à l'entrée du détecteur (Fig. 42b). Cette opération revient à diminuer la surface de détection. Le collimateur que nous utilisons est une rondelle en aluminium suffisamment épaisse pour absorber les photons X les plus énergétiques.

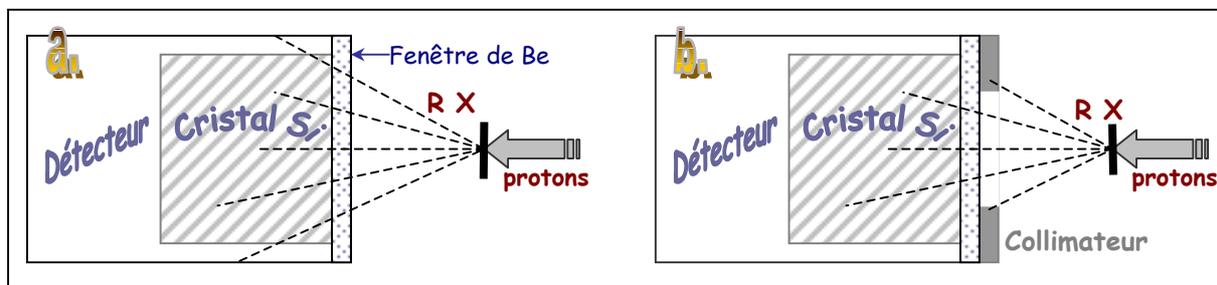


Figure 42. Illustration de l'atténuation des effets de bord en collimatant le détecteur

Lors de ces analyses (*séance n°2*) menées avec un filtre de 100  $\mu\text{m}$  d'aluminium, le détecteur fut placé à 50 mm puis reculé à 91 mm de la cible afin de vérifier l'équivalence de la constante instrumentale H avec l'angle solide de détection. Les mesures expérimentales de H (Fig. 43) sont bien cohérentes avec les valeurs des angles solides  $\Omega$  calculées d'après la géométrie de la détection : 0,0154 sr à 50 mm de la cible et 0,0046 sr à 91 mm de la cible. D'autre part, les mesures de H basées sur les raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  d'un même élément sont cohérentes, par exemple celles du Ga analysé dans  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ou celles du Se dosé dans CdSe : la base de données utilisée par GUPIX donne des résultats tout à fait satisfaisants.

Certaines valeurs de H réalisées à 50 mm sur des métaux sont toutefois supérieures à la moyenne : à partir des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du Mn métal et du Cu métal. Ces deux cibles métalliques ont été analysées avec des intensités de courant faibles, respectivement 0,32 et <0,1 nA pour minimiser les taux de comptage qui sont néanmoins à 600 et 500 coups/s respectivement. Or, l'analyse des standards est réalisée sur un temps relativement court (93 et

223 s respectivement) : les courants utilisés étant très faibles, la mesure de la charge déposée sur la cible lors de la durée de l'acquisition devient particulièrement imprécise. Ceci pourrait expliquer cette surestimation de H.

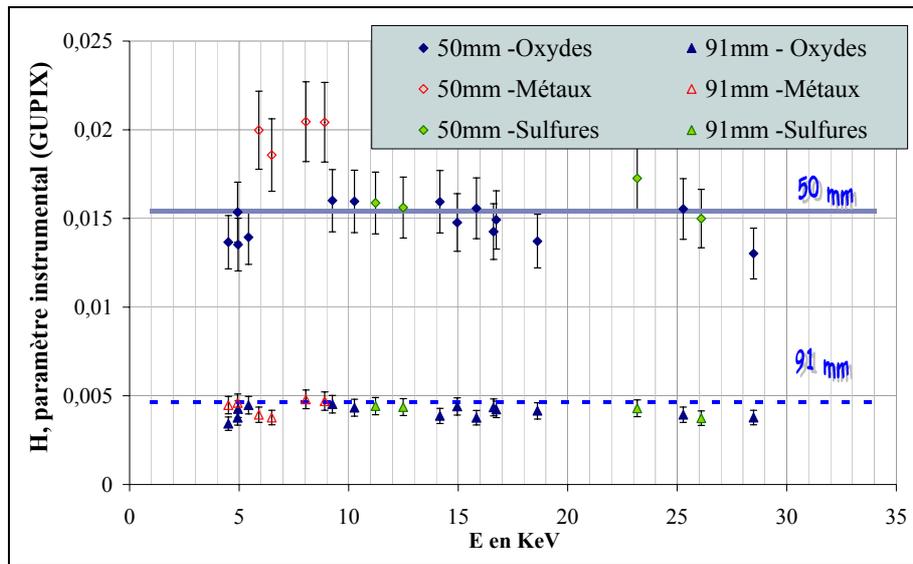


Figure 43. Séance n°2. Valeurs du paramètre H calculées pour des expériences menées au LPS (losanges et triangles), la valeur de l'angle solide correspondant est représentée par une droite. Conditions expérimentales : protons 3,2 MeV, détecteur Si(Li) collimaté 7 mm, filtre Al 100  $\mu\text{m}$ . Dans la dénomination "sulfures", nous avons regroupé les sulfures, les sélénures et les tellures.

### 2.1.2. Utilisation de funny filter

La figure 43 montre que les mesures de H ne peuvent être calculées qu'à partir du titane ( $Z=22$ ). En effet, le filtre de 100  $\mu\text{m}$  d'aluminium absorbe les photons X caractéristiques des éléments plus légers. Pour cette raison, l'analyse de minéraux comme les silicates (micas, tourmalines...) requiert l'utilisation de "funny filter" si l'on veut analyser simultanément les éléments légers et lourds.

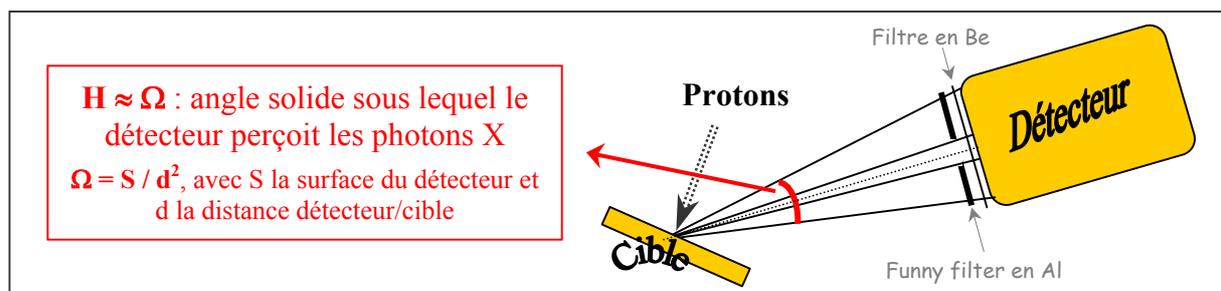


Figure 44. Représentation schématique de l'angle solide de détection  $\Omega$

Nous avons utilisé des filtres de ce type en aluminium plus ou moins épais (100, 200 à 300  $\mu\text{m}$ ) afin d'atténuer le flux de photons X des éléments lourds majeurs tout en permettant de détecter les éléments légers dont les photons X sont transmis par le trou central du filtre (Fig. 44). Or, d'après nos différentes mesures de standards aux laboratoires du CERI (Fig. 45) et du LPS (Fig. 46), les valeurs de H calculées d'après les concentrations ne sont pas constantes mais varient, notamment aux faibles énergies.

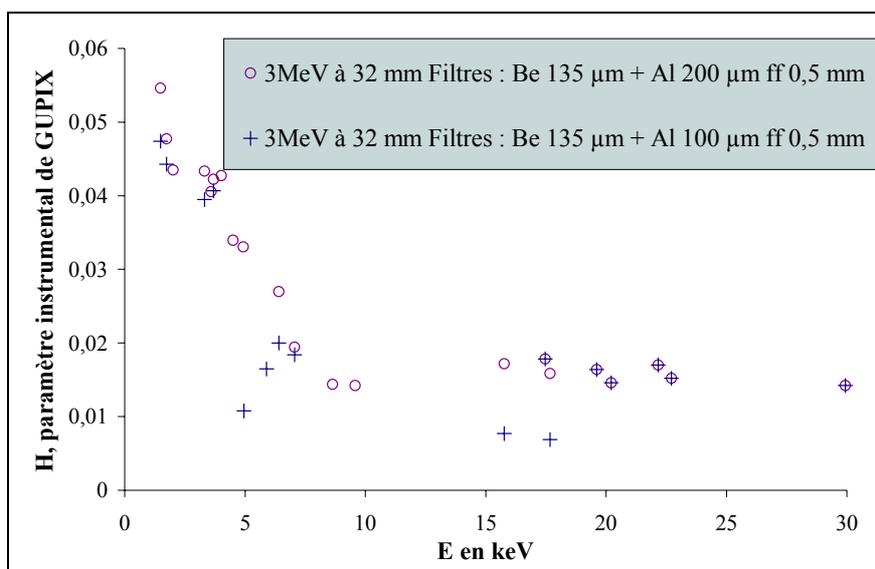


Figure 45. Valeurs de H obtenues lors de deux expériences différentes menées à 3 MeV au CERI, le détecteur étant à 32 mm de la cible, l'une avec un filtre funny filter\* de 100  $\mu\text{m}$ , l'autre de 200  $\mu\text{m}$

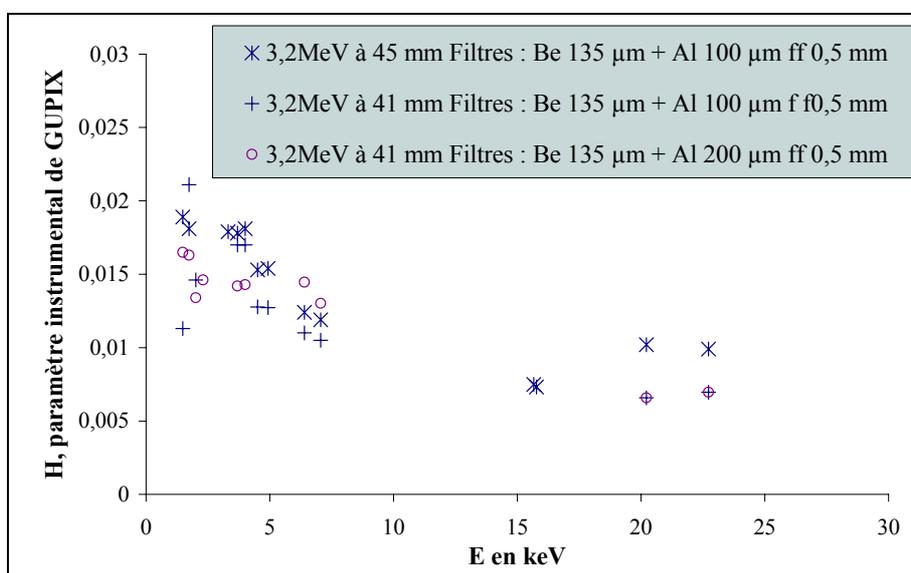


Figure 46. Valeurs de H obtenues lors de trois expériences différentes menées à 3,2 MeV au LPS, le détecteur étant à 41 ou 45 mm de la cible, avec un filtre type funny filter\* de 100  $\mu\text{m}$  ou 200  $\mu\text{m}$

\*Nota : Dans le cadre de ce travail, un filtre funny en Al épais de  $\xi$   $\mu\text{m}$  percé en son centre d'un trou de diamètre 0,5 mm, sera noté de la façon suivante : "Al  $\xi$  ff 0,5". D'autre part, la correspondance entre le numéro atomique Z de l'élément et l'énergie des raies caractéristiques K, L ou M est rappelée en annexe.

Cette variation des valeurs de H est systématique dans nos analyses et ne peut être justifiée par des inexactitudes de la base de données : elle est propre à nos conditions analytiques. Aucune étude antérieure menée sur des spectres PIXE par le programme GUPIX ne présente de calculs de H avec des filtres de type funny filter. Campbell *et al.* (1997) préconisent l'emploi de tels filtres mais reportent des valeurs de H en fonction de l'énergie (Mg à Ge) seulement pour des analyses acquises avec des filtres ordinaires ou sans filtre. La justesse du calcul des concentrations d'éléments traces dépend directement de celle du facteur H : or, d'après un tel type de courbe (Figs 45 et 46), il est contraignant d'avoir à estimer la valeur de H pratiquement à chaque énergie d'émission X. Afin de traiter correctement les spectres obtenus sur les minéraux, dont les teneurs en traces calculées sont discutées dans les chapitres suivants, nous avons dû utiliser une valeur expérimentale de H calculée à chaque énergie d'après l'analyse d'un élément dans un standard. De plus, l'analyse de plusieurs

standards pour calibrer une même énergie (par exemple, celle correspondant au fer) permet d'apprécier la précision sur la valeur de H calculée.

Pour reporter ces différentes valeurs de H dans le calcul des concentrations, nous avons employé l'option du programme GUPIX qui permet de donner des valeurs de H différentes selon l'énergie et selon le type de raies K ou L. Cette option fut apportée par Maxwell d'après l'observation d'incohérences entre le calcul de concentrations d'après une raie K ou une raie L d'un même élément, dues probablement à des imprécisions de la base de données (Campbell *et al.*, 1993).

Toutefois les variations de H que nous observons étant importantes et ne pouvant être dues uniquement aux bases de données, nous avons cherché à comprendre les écarts observés de H par rapport à la valeur de l'angle solide. Parallèlement aux études minéralogiques, nous avons réalisé, dans les deux laboratoires, des mesures systématiques de H d'après des analyses de nombreux standards avec funny filter sur toute la gamme d'énergie considérée des raies K et des raies L. Les standards ont été choisis pour couvrir la gamme d'énergie de 2 à 10 keV, où les valeurs de H varient fortement, et quelques standards pour les énergies supérieures où les valeurs de H redeviennent constantes. Dans l'analyse des standards menée au LPS, le faisceau est défocalisé à environ  $30 \times 60 \mu\text{m}^2$  pour se retrouver dans les mêmes conditions d'analyse qu'au CERI.

## 2.2. Discussion sur le choix des standards

Pour couvrir la gamme d'énergie 2 (K Si) keV à 34 (K $_{\beta}$  Nd) keV, le choix des standards est assez problématique. En effet, comme le rappellent Czamanske *et al.* (1993), les compositions en éléments majeurs de nombreux minéraux et verres ont été certifiées homogènes et sont utilisées comme standards pour les analyses par microsonde électronique. En revanche, peu de matériaux ont été analysés et certifiés pour des teneurs d'éléments traces. Différents auteurs (Rogers *et al.*, 1987 ; Czamanske *et al.*, 1993 ; Rémond *et al.*, 1995) utilisent un verre standard du National Institute for Standard and Technology, comportant plus de 60 éléments, dont la plupart sont certifiés à 500 ppm.

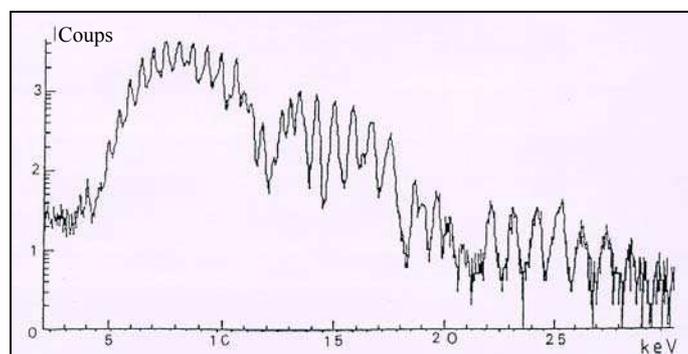


Figure 47. Spectre PIXE du verre NIST 610 de référence, acquis au laboratoire du CERI avec un détecteur Si(Li) par Rémond *et al.* (1995)

La figure 47 montre que ce spectre est compliqué par les nombreux chevauchements de raies : le programme de traitement doit alors assurer une décomposition de multiplets de très bonne qualité pour arriver à retrouver la précision d'une analyse mono-élémentaire simple. Nous avons donc préféré utiliser les compositions en éléments majeurs d'une grande variété de standards, rassemblant des métaux, des alliages, des minéraux de matrice légère comme des silicates et des phosphates ou de matrice plus lourde comme des sulfures. Nejedly et Campbell (2000) discutent des avantages et inconvénients du choix comme standards (i) de métaux ou (ii) de matrices isolantes comme les verres et les silicates. (i) Plutôt que des métaux purs, ils suggèrent l'emploi d'alliages permettant de réduire le nombre de cibles et de diminuer les concentrations analysées. En effet, des teneurs trop élevées d'éléments lourds engendrent un taux de comptage et un temps mort importants : la mesure en est fortement

dégradée et faussée. Par conséquent, lors de l'analyse de métaux ou de sulfures, nous avons beaucoup diminué l'intensité du courant pour éviter des taux de comptage trop importants. D'autre part, comme l'indiquent Nejedly et Campbell (2000), de telles compositions d'alliages demandent des corrections précises de fluorescence secondaire et sont rarement homogènes à l'échelle du micron. (ii) En revanche, les verres et les silicates fournissent des cibles légères souvent très homogènes. Préalablement analysés par EPMA, SIMS ou par chimie globale, ils permettent de normaliser différents éléments entrant dans leur composition. L'inconvénient de telles matrices est leur nature isolante : elles risquent de souffrir de l'irradiation si l'intensité du faisceau est trop importante. Le tableau suivant présente la liste des différents standards que nous avons utilisés, ainsi que leur provenance. Cette liste est exhaustive, cependant tous les standards n'ont pas été analysés à chaque fois.

Source des grilles de standards	Description de la nature des plots de standards
Oxford Instruments, réf. C320	Li <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , SiO <sub>2</sub> , KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Apatite, TiO, FeS, FeCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, SrTiO <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , CdSe, BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , PbTe
Métaux purs (ISTO)	Si, Ti, Zr, Mo, Ag, P <sub>190</sub> Rh <sub>10</sub>
Sulfures naturels préalablement caractérisés par MEB et microsonde électronique (ISTO)	CuFeS <sub>2</sub> , PbS et ZnS
Grille « témoin » du LPS de la microsonde nucléaire de Saclay (CEA)	Sn(Bi), UO <sub>2</sub>
Standards du laboratoire d'analyse de la microsonde électronique ISTO/BRGM d'Orléans	Wollastonite, Pd, Mn, SnO <sub>2</sub> , Cr, FeS <sub>2</sub> , Se, Zn, Ni, Ge, PbS, Ti, Fe, Cu, Ag, Bi Zircon, ThO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> , SnO <sub>2</sub> , YVO <sub>4</sub> , PbS, UO <sub>2</sub> , LiNbO <sub>3</sub> , Columbite (Ta, Nb, Fe), HfO <sub>2</sub> , SrSO <sub>4</sub>

Tableau 14. Composition des standards utilisés lors des mesures de H aux laboratoires du CERI à Orléans et du LPS à Saclay

L'analyse d'un grand nombre de cibles dans différentes conditions expérimentales est assez longue mais elle présente l'intérêt de confronter des analyses d'un même élément dans des matrices de nature complètement différente (Fe métal, Fe pyrite, Fe schorl), ce qui permet de tester les corrections de matrice du programme. Ces différentes cibles se présentent sous forme de plots suffisamment épais pour arrêter le faisceau de protons. Les standards ont été caractérisés par MEB et microsonde électronique : ils ne présentent pas d'hétérogénéité en surface, on les suppose donc homogènes en profondeur. La confrontation des résultats sur différents standards permet de s'en assurer. Ces plots sont rassemblés dans des grilles (en résine ou en alliage) recouvertes d'une fine couche de métallisation de carbone, afin que l'ensemble soit conducteur. Un exemple de conditions d'analyse des standards, notamment l'intensité des courants utilisés et les taux de comptage, est indiqué en annexe.

### 2.3. Simulation théorique des variations du paramètre instrumental H à partir des mesures expérimentales réalisées avec le minifaisceau du CERI à 3 MeV

Un travail de calibration systématique des spectres PIXE acquis avec funny filter (Be 135 µm + Al 100 ou 200 ou 300 µm ff diamètre 0,5 mm) a été entrepris au CERI sur toute la gamme d'énergie de 1,5 à 36 keV. Les différents étalonnages réalisés permettent de mettre en évidence une variation systématique de la constante instrumentale H du programme GUPIX selon l'énergie. Cette variation s'explique par une mauvaise connaissance des différents paramètres géométriques de la détection : la distance entre le détecteur et la cible, l'épaisseur des filtres (en Al et en Be) placés devant le détecteur et le diamètre du trou du funny filter. Nous avons maintenu, dans l'article suivant, une présentation détaillée du jeu d'équations mathématiques permettant de rendre compte de cette variation : elle permet de mieux comprendre la signification physique du paramètre H qui échappe à bon nombre d'utilisateurs du programme.

### 2.3.1. Accuracy of PIXE analyses using a funny filter

L'ensemble des résultats obtenus au CERI sont présentés et interprétés dans l'article suivant, accepté par la revue Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.

## Accuracy of PIXE analyses using a funny filter

Sophie Gama\*, Marcel Volfinger, Claire Ramboz, Olivier Rouer

*ISTO, CNRS-Université d'Orléans, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cédex 2, France*

keywords: PIXE analysis, funny filter, GUPIX software, accuracy

\*Corresponding author. Tel: +33 0238255345, Fax: +33 0238636488; e-mail address: gama@cnrs-orleans.fr

PACS code: 82.80, 81.05, 91.65, 91.65.N

---

#### Abstract

Light and heavy trace-elements can be analysed simultaneously by PIXE using an Al-funny filter (a filter with a hole drilled at its centre, placed in front of the detector window). The treatment of spectra, performed using the GUPIX code, requires the determination of an instrumental constant H. In theory and when using ordinary filters, H is a constant corresponding to the detection solid angle. In contrast, we have observed that H varies with X-ray energy using a funny filter. This is due to an inaccurate description of the geometry of the detection: detector-to-target distance, filter thicknesses and hole diameter of the funny filter. We develop a methodology to determine the effective values of the four geometrical parameters from a calibration of H using standards. In turn, H recalculated using these effective values is a constant equivalent to the effective detection solid angle.

---

## 1. Introduction

In order to characterize the geochemical anomalies related to Late Hercynian hydrothermal processes in the La Châtaigneraie mining district (Cantal, France [1]), we have performed both electron probe micro-analyses (EPMA) (at BRGM-CNRS-University, Orléans) and particle-induced X-ray emission (PIXE) analyses (at CERI-CNRS, Orléans and LPS-CEA, Saclay) of major- and trace-elements ranging from P to U in selected ores and alteration minerals from this W-rich district. A multi-element application of the PIXE method was therefore developed. In particular, an Al-filter with a tiny hole drilled at its centre (funny filter) was systematically placed in front of the X-ray detector, as this procedure allows both the lighter ( $15 \leq Z \leq 25$ ) and heavier elements ( $Z \geq 25$ ) to be analysed simultaneously. The specific problems encountered in the calibration of the PIXE method using funny filters are exposed and discussed below. We present the results of an extensive investigation of the calibration procedure using funny filters, with various standards and under variable geometrical conditions of detection. The GUPIX code [2] is used for spectra treatment.

## 2. Experimental set-up

The proton miniprobe at the CERI-CNRS laboratory focuses a 3 MeV proton beam (beam spot size of about  $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ ) to a target placed under vacuum ( $5 \cdot 10^{-5}$  to  $10^{-6}$  mbar). A detailed description have been reported previously by Zine et al. [3] and by Azahra [4]. The intensity of the proton beam, varying from 200 pA to 1 nA, is measured using a chopper calibrated relative to a Faraday cup. The relative uncertainty of charge integration is around 5%. For the analysis of samples containing heavy elements, the intensity is reduced to 200 pA in order to avoid high counting rates ( $< 800$  pulses per s) which degrade X-ray peak shapes. The X-ray Si(Li) detector (Oxford Instruments) is characterized by a  $30 \text{ mm}^2$  nominal surface area, a 3 mm nominal Si-crystal thickness and a  $7.5 \mu\text{m}$ -thick Be window. Its energy resolution at 5.9 keV is 148 eV. A  $135 \mu\text{m}$ -thick Be-filter is placed in front of the detector to prevent interactions with scattered protons. Al-funny filters, with thicknesses ranging from 100 to  $300 \mu\text{m}$ , are superimposed on the Be-filter in order to attenuate the characteristic X-rays from major elements, which would disturb the electronic detection, increase pulse pile-up on the spectra and obliterate X-rays of trace elements. A mirror, placed in front of the target, reflects the image of the beam impact on the target to an endoscope which magnifies at 200x. Standards are polished and coated with a thin carbon layer in order to ensure conductivity.

### 3. General principles and methodology

The PIXE method allows the trace-element content  $C_z$  in a thick target to be determined from the measured characteristic X-ray intensity  $I_m(Z,M)$ , using the formula:

$$I_m(Z,M) = Y_t(Z,M) Q C_z \Omega T(Z) \varepsilon. \quad (1)$$

The theoretical yield,  $Y_t(Z,M)$ , and the transmission,  $T(Z)$ , are computed from the database. The parameters  $Q$ ,  $\Omega$ , and  $\varepsilon$  are measured. In order to derive concentrations from peak intensities, the GUPIX software [2] uses a fitting routine based upon the non-linear least-squares method developed by Marquardt, followed by an iterated linear least-squares procedure. To solve Eq. (1), the code uses a database containing the energies and relative intensities of the K and L X-rays for all elements up to 38 keV. In the program approach [5], the detector solid angle  $\Omega$  is substituted by an instrumental parameter  $H$ , which is determined by analysis of well-defined standards.

$$H \approx \Omega = S / d^2. \quad (2)$$

$H$  theoretically corresponds to  $\Omega$  but, in practice, it is an energy dependent parameter due to uncertainties of the database, the charge calibration and modelisation of the Si(Li) detector and filters. The constancy of  $H$ , using different filters (Al, Be...), was frequently verified ([4, 5-9] and Fig. 1). As mentioned by Czamanske et al. [11], many minerals and glasses with certified major-element composition are available but they are not well-characterized for minor- and trace-elements. Several authors [11-13] used the NIST-610 glass as a standard for PIXE analysis, which contains over 60 elements present at nominal abundances of about 500 ppm. However the PIXE spectrum of this glass has a lot of overlapping peaks and requires a very long acquisition time. Nejedly and Campbell [9] have recently proposed the use of alloy standards containing Mo in minor quantity and Fe or Ni as a major element for calibration. These Fe-Ni alloys also allow a proper determination of the foil thickness. As for geoscientists, they commonly calibrate the PIXE method using a few standards containing major elements, for lack of appropriate minor or trace element-bearing standards [11].

### 4. The funny filter problem

For our multi-element trace analyses, we have always used Al-funny filters ( $\phi=0.5$  mm) of various thicknesses (100 to 300  $\mu\text{m}$ ), with the detector located at a nominal distance of about 31 mm from the target. We have systematically observed that  $H$ -values drastically vary with X-ray energies between 2 and 8-10 keV.  $H$ -values become more or less constant above 8-10 keV, but remain significantly different from the nominal  $\Omega$ -value. The magnitude of the departure is too large to be explained by database imperfections or an improper

characterization of the absorbers (chemistry, texture, thickness...) or of the detector efficiency [8, 9, 12]. These unconventional H-variations observed are therefore inherent to the use of funny filters. In order to understand why H-values vary with energy when using a funny filter, we have undertaken systematic measurements of H using standards calibrated for major elements (Fig. 2): metallic samples like pure metals, alloys and sulphides, and also insulating matrices like oxides, silicates, sulphates and others (a list giving the chemistry and origin of all standards is available on request).

## 5. Simulations of H experimental values: principle and results

Let  $d$ ,  $t_{Be}$ ,  $t_{Al}$  and  $\phi$  be the nominal geometrical parameters of the detection, i.e., the parameters measured at the beginning of the calibration procedure. Following Eq. (1), H could be expressed :

$$H = \frac{I_m(Z, M)}{Y_t(Z, M) Q C_z T(Z) \varepsilon} \quad (3)$$

Thus, H depends on the nominal distance  $d$ , see (2), and the filter transmission  $T(Z)$ . The latter is a function of  $t_{Be}$  and  $t_{Al}$  and  $\phi$ , as follows:

$$T(Z) = T_{Be} [r^2 + (1-r^2) T_{Al}], \text{ where } r = \phi^2 / S^2. \quad (4)$$

Probably, the H-variation observed results from inaccurate measurement of  $d$  and inaccurate estimation of the parameters  $t_{Al}$ ,  $t_{Be}$  and  $\phi$  controlling the transmission  $T(Z)$ . Only an inaccuracy of transmission parameters can account for the observed variation of H with energy (see below). Following Eq. (3), H is calculated from the measured peak area  $I_m(Z, M)$  and the nominal parameters entered into the program by the user:

$$I_m(Z, M) = Y_t(Z, M) Q C_z \varepsilon H T_{nominal} \quad (5)$$

We shall assume that there exists one set of realistic geometrical parameters [ $d_i$ ,  $(t_{Al})_i$ ,  $(t_{Be})_i$  and  $\phi_i$ ] that allows to reproduce measured peak areas for the whole investigated energy range.

$$I_i(Z, M) = Y_t(Z, M) Q C_z \varepsilon \Omega_i T_i, \quad (6)$$

$$\text{with } I_i(Z, M) = I_m(Z, M). \quad (7)$$

It follows that:

$$H = (S / d_i^2) (T_i / T_{nominal}) \quad (8)$$

Firstly, we have simulated the effect on calculated H-values of the inaccuracy of each geometrical parameter ( $d$ ,  $t_{Be}$ ,  $t_{Al}$  and  $\phi$ ) separately. Fig. 3 shows that: (a) a decrease in parameter  $d$  significantly increases H to a constant value, whatever the energy; (b) in contrast, decreasing  $t_{Be}$  significantly increases H only for the lower energy range (the Be-filter does not

absorb X-photons above 3 keV); (c) a decrease in  $t_{Al}$  affects H-values only for intermediate energies between 4 and 8 keV; (d) increasing  $\phi$  results in higher constant H-values below 4 keV, but does not affect H above 6 keV. Each parameter contributes to vary H in different energy ranges, so we were able to adjust a unique set of parameters ( $d_i$ ,  $(t_{Al})_i$ ,  $(t_{Be})_i$  and  $\phi_i$ ) that allows the H-values to be modelled between 2 and 40 keV (Fig. 2). These adjusted parameters are regarded as effective values that allow accurate trace concentration to be calculated. Maybe these parameters are biased by others inaccuracies that have not been considered. For instance,  $t_{Be}$  could compensate for an inaccuracy of the detector Be-window thickness.

## 6. Discussion

Each of the four effective geometrical parameters was adjusted from experimental H-values by a “trial-and-error” method, separately. A more rigorous mathematical approach would also calculate the accuracy of each effective parameter. We here discuss about the physical significance of the four adjusted parameters. (a) Firstly, the underestimation by about 30% of  $d$  shown by our experiments may seem surprising. However, it is very difficult to estimate the accurate position of the Si crystal behind the Be window: the latter distance was measured at 1 cm in an older similar detector from the CERI laboratory. The crystal / Be-window distance could be measured accurately using a X-ray source of known intensity, placing the detector at different distances. Also, the surface of the crystal should be measured accurately using a calibrated X-ray source. (b) As for the Be-foil thickness, the adjusted value of 170  $\mu\text{m}$  is consistent with that of 170  $\mu\text{m}$  deduced by Choi [6] by the  $K_\alpha / K_\beta$  method [14]. However, it is quite different from the value of 135  $\mu\text{m}$  measured by optical and scanning-electron microscopy. An inaccurate estimation of the dead layer of the detector crystal could explain this difference. (c) The simulation shows that the thicknesses of the Al100 and Al200 funny filters are overestimated by 5  $\mu\text{m}$  whereas that of the Al300 filter is overestimated by 30  $\mu\text{m}$ . Note that aluminium manufactured by rolling can exhibit some variations in its thickness. Also, Nejedly and Campbell [9] found that nominal thicknesses of Al350 and Al500 ordinary filters were underestimated by around 10  $\mu\text{m}$ . (d) The holes drilled mechanically in Al-filters are oval under the microscope and show imperfect rims. This could explain the inaccuracy found for all nominal  $\phi$ -values. Maybe more sophisticated drilling methods, like laser ablation, could allow a better control of the hole geometry.

One strong argument showing that the four adjusted parameters best approximate the true parameters is as follows: for three distinct calibrations (Fig. 2) performed at a nominal distance of 31 mm and using the same Be-filter with a nominal thickness of 135  $\mu\text{m}$ ,  $d$  and  $t_{Be}$

have been adjusted to 44 mm and 170 or 190  $\mu\text{m}$ , respectively. Moreover, the diameters of three holes drilled in the same way in aluminium foils have been adjusted to similar effective values. Lastly, on entering the adjusted geometrical values into the GUPIX program, a single constant H-value is calculated for the whole energy range with a precision of 10% ( $\sigma$ ). Additionally, the calculated H is nearly equal to the effective detection solid angle  $\Omega_i$ : for instance, a mean H-value of  $(0.0146 \pm 0.0018)$  sr is calculated with the Al100 funny filter calibrated at 95  $\mu\text{m}$ , consistent with the  $\Omega_i$ -value of 0.0156 sr deduced from  $d_i=44$  mm. The standard deviation on H of 0.0018 sr can then be propagated into trace-element calculations.

## 7. Conclusions

In this paper, we have shown that, in order to properly apply the PIXE method using a funny filter, a very precise characterization of the analytical system geometry is required. When the geometrical parameters entered into the GUPIX code are inaccurate, then the instrumental constant H loses its primary physical significance of the detection solid angle. This confirms that the H-value method proposed by the GUPIX program, despite its simplicity, can yield erroneous concentrations, especially when using funny filters.

Ideally speaking, correct PIXE analyses at least require funny filters with a certified geometry, a detector that is well-characterized and placed at accurate distance from the target. Under such conditions, the PIXE method is absolute and requires no calibration. In practice, we show that effective geometrical parameters can be adjusted from H-calibration. These effective values only approximate the true system geometry, since they certainly integrate some imperfections of the GUPIX database and of the detector description. However, they allow to calculate, with a precision of around 10%, a constant H which is internally-consistent with the adjusted detection solid angle.

## Acknowledgements

We are very grateful to the scientific team of the CERI-CNRS laboratory who has provided us with an easy access to the probe and an efficient technical assistance during the experiments. Also, J.P. Gallien, L. Daudin and H. Khojda are acknowledged for careful assistance on the nuclear microprobe of the LPS-CEA laboratory and for their critical comments of the results. We are indebted to L. Peilleron at ISTO-CNRS who made the filters and participated in the construction of the analytical chamber and its optical device. We also would like to thank J.L. Campbell from Guelph University, T. Sauvage and G. Blondiaux

from CERI-CNRS for fruitful discussions and, finally, two anonymous reviewers who significantly contributed to better the manuscript.

## References

- [1] S. Gama, C. Ramboz, M. Volfinger, *Terra Abstracts* 11 (1999) 477.
- [2] J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, J.L. Campbell, *Nucl. Instrum. Meth. B* 95 (1995) 407.
- [3] D. Zine, D.B. Isabelle, & G. Rémond, *Nucl. Instrum. Meth. B* 49 (1990) 446.
- [4] M. Azahra, Thesis Univ. Clermont-Ferrand II (1993).
- [5] J.L. Campbell, D. Higuchi, J.A. Maxwell, W.J. Teesdale, *Nucl. Instrum. Meth. B* 77 (1993) 95.
- [6] C.G. Choi, Thesis Univ. Orléans (1996).
- [7] L.J. Cabri, J.L. Campbell, J.H.G. Leflamme, R.G. Leigh, J.A. Maxwell, J.D. Scott, *Can. Mineral.* 23 (1985) 133.
- [8] J.L. Campbell, G.K. Czamanske, L. MacDonald, W.J. Teesdale, *Nucl. Instrum. Meth. B* 130 (1997) 608.
- [9] Z. Nejedly, J.L. Campbell, *Nucl. Instrum. Meth. B* 160 (2000) 415.
- [10] C. Engelmann, G. Revel, *Nucl. Instrum. Meth. B* 54 (1991) 84.
- [11] G.K. Czamanske, T.W. Sisson, J.L. Campbell, W.J. Teesdale, *Am. Mineral.* 78 (1993) 893.
- [12] G. Rémond, C. Gilles, D. Isabelle, C.G. Choi, M. Azahra, O. Rouer, F. Cesbron, *Appl. Radiat. Isot.* 46 (1995) 563.
- [13] P.S.Z. Rogers, C.J. Duffy, T.M. Benjamin, *Nucl. Instrum. Meth. B* 22 (1987) 133.
- [14] C.G. Ryan, D.R. Cousens, C.A. Heinrich, W.L. Griffin, S.H. Sie, T.P. Mernagh, *Nucl. Instrum. Meth. B* 54 (1991) 292.

## Figure caption

Table.

Notation and symbols

*Table on request.*

Nature and origin of the standards used for H-calibration

Fig. 1. Experimental H-values for  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  X-ray lines of elements analysed in standards with an Al100 filter placed in front of the Si(Li) detector and for two target-to-detector distances (50 and 91 mm). For each d-value, H-measurements approximate the detection solid angle  $\Omega$  (straight line). Analyses were performed at 3.2 MeV using the nuclear microprobe from the LPS-CEA laboratory at Saclay [10] (beam size:  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ).

Fig. 2. a to c. H-values, calculated from experimental spectra, for  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  X-ray lines of elements analysed in standards. Nominal experimental conditions are:  $d = 31$  mm,  $t_{\text{Be}} = 135 \mu\text{m}$  and  $\phi = 0.5$  mm.  $t_{\text{Al}}$  is 100, 200 and 300  $\mu\text{m}$  (a, b and c, respectively). Every superimposed curve is calculated with one single set of adjusted geometrical parameters (numbers between brackets:  $d_i$  in mm,  $(t_{\text{Be}})_i$  and  $(t_{\text{Al}})_i$  in  $\mu\text{m}$ ,  $\phi_i$  in mm). Fig. 2d. H-values calculated for L X-ray lines with superimposed curves simulated for K X-ray lines. The error bars, around 6%, take into account the relative uncertainties on the collected charge and on the peak fit.

Fig. 3. Simulated effects on calculated H-values (squares and diamonds) of incorrect geometrical parameters: (a) detector-to-target distance  $d$  for a Si(Li) detector with a  $38.5 \text{ mm}^2$  surface area, (b) Be-filter thickness, (c) Al-filter thickness and (d) funny filter hole diameter. The true transmission-controlling parameters, which yield constant H values (circles), are:  $t_{\text{Be}} = 135 \mu\text{m}$ ,  $t_{\text{Al}} = 100 \mu\text{m}$  and  $\phi = 0.5$  mm.

Table (n°15)

Notation/Symbol	Signification
Al100	Al-filter with a nominal thickness of 100 $\mu\text{m}$
$C_z$	Concentration of element Z (ppm)
$d (d_i)$	Nominal (adjusted) distance between the target and the detector (mm)
$I_i(Z,M)$	Peak-intensity calculated for one set [ $d_i$ , $(t_{Al})_i$ , $(t_{Be})_i$ and $\phi_i$ ] of geometrical parameters
$I_m(Z,M)$	Measured intensity in the PIXE spectrum for one X-ray energy characteristic of element Z in a matrix M
$Y_t(Z,M)$	Theoretical yield for a specific X-ray line characteristic of element Z in a matrix M of given composition and density (determined for instance using EPMA), calculated per unit beam charge, unit solid angle and unit elemental concentration
Q	Accumulated beam charge on the target during the analysis ( $\mu\text{C}$ )
S	Detector front surface ( $\text{mm}^2$ )
$t_{Al} (t_{Be})$	Nominal Al- (Be-) filter thickness ( $\mu\text{m}$ )
$(t_{Al})_i [(t_{Be})_i]$	Adjusted Al- (Be-) filter thickness ( $\mu\text{m}$ )
$T_{Al} (T_{Be})$	Al- (Be-) filter transmission
$T(Z)$	Transmission through any absorber placed between the target and the detector
$T_i$	Filter transmission calculated from $(t_{Al})_i$ , $(t_{Be})_i$ and $\phi_i$
$T_{\text{nominal}}$	Transmission calculated for the nominal geometrical parameters
$\varepsilon$	Intrinsic efficiency of the Si(Li) detector
$\phi (\phi_i)$	Nominal (adjusted) diameter of the hole in the funny filter (mm)
$\Omega (\Omega_i)$	Nominal (adjusted) detector front solid angle (sr)

Table on request (n°16)

Origin	Standards
Oxford Instruments, C320	$\text{Li}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ , $\text{B}_2\text{O}_3$ , $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$ , $\text{TiO}$ , $\text{FeS}$ , $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{NiO}$ , $\text{SrTiO}_3$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{CdSe}$ , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , $\text{PbTe}$
Pure metals and alloy	Si, Ti, Zr, Mo, Ag, $\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$
Natural sulphides characterized by SEM and analysed by EPMA	$\text{CuFeS}_2$ , $\text{PbS}$ and $\text{ZnS}$

Figure 1 (n°48)

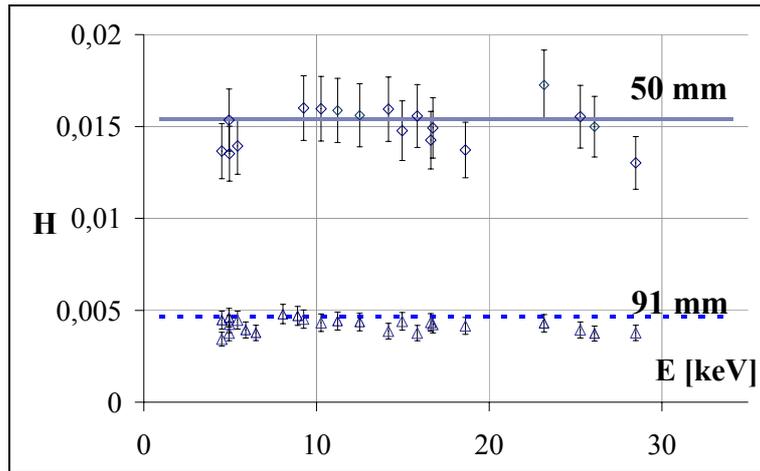


Figure 2 (n°49)

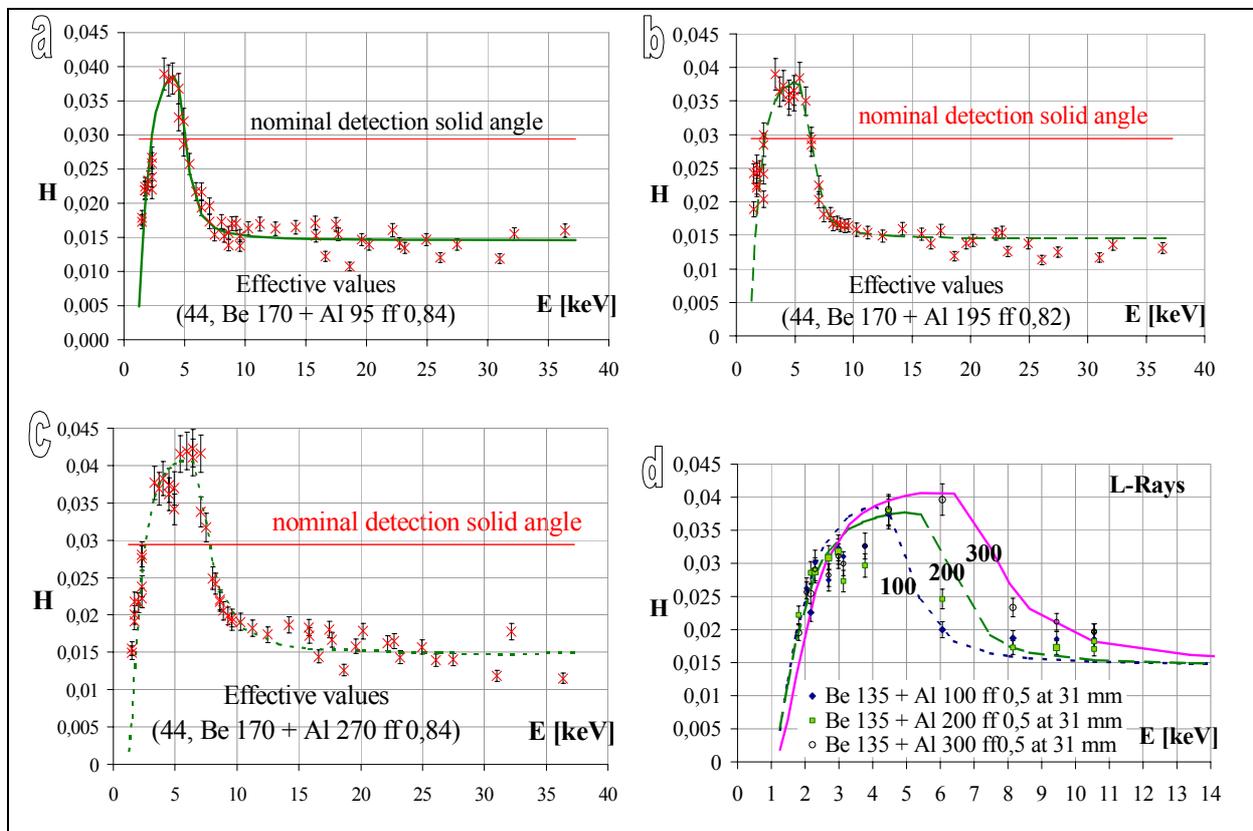
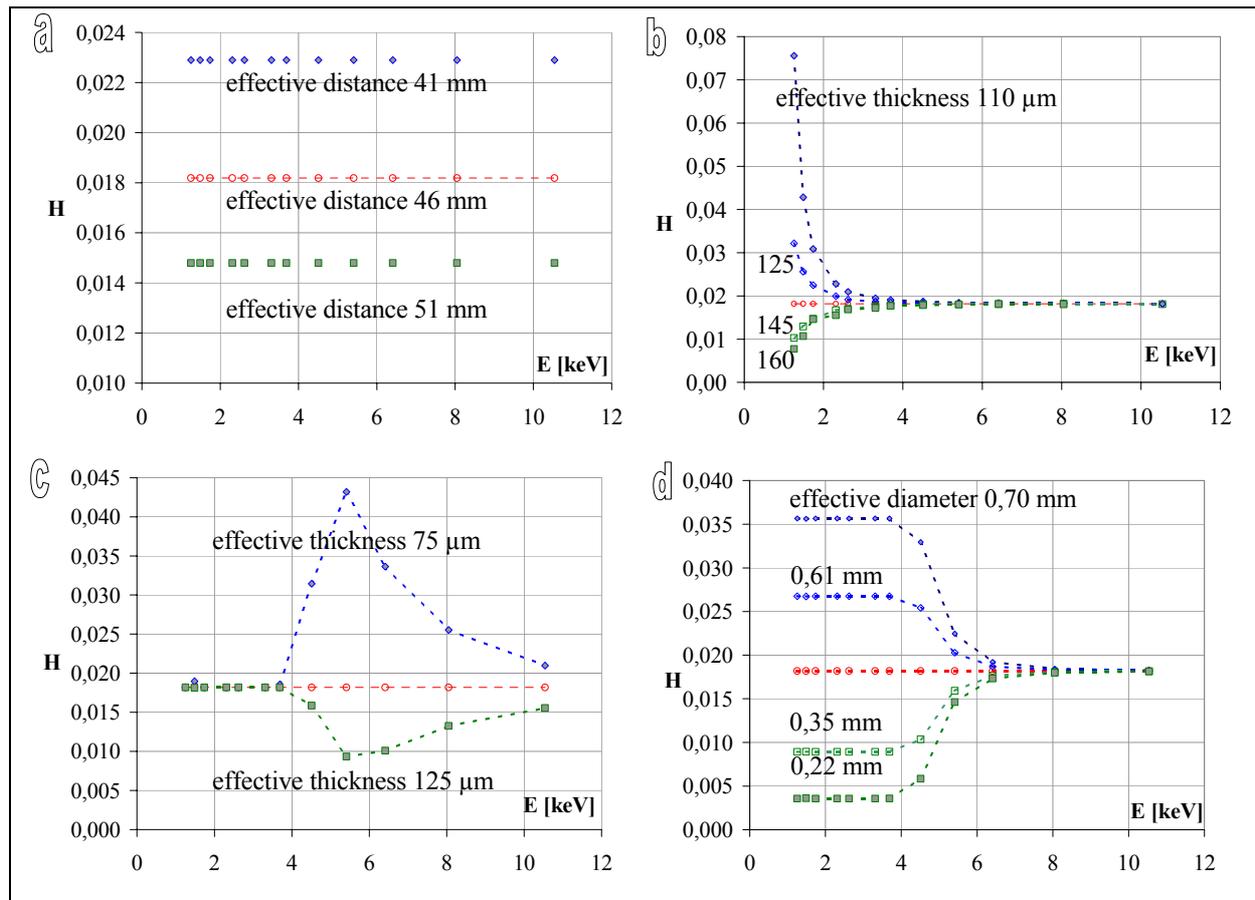


Figure 3 (n°50)



### 2.3.2. Conclusions

D'après ces différentes expériences menées au CERI, les différents paramètres de la détection sont connus plus précisément (tableau 17).

	Expérience a		Expérience b		Expérience c	
Distance (mm)	31	44	31	44	31	44
Épaisseur filtre Be ( $\mu\text{m}$ )	135	170	135	170	135	170
Épaisseur filtre Al ( $\mu\text{m}$ )	100	95	200	195	300	270
Diamètre trou (mm)	0,5	0,84	0,5	0,82	0,5	0,84

Tableau 17. Comparaison des paramètres géométriques mesurés et ajustés d'après les simulations présentées sur la figure 49 (Chiffres à gauche et à droite de chaque colonne, respectivement)

#### - Distance détecteur/cible

L'écart entre la distance mesurée et celle ajustée par le calcul est très important. Cette mesure ne peut effectivement pas être précise dans la configuration de la chambre d'analyse du CERI mais une sous-estimation de 13 mm paraît irréaliste. Une telle erreur sur la distance peut toutefois s'expliquer par le décalage du cristal en silicium par rapport à la fenêtre d'entrée du détecteur : un écart d'environ 10 mm fût déjà observé sur un ancien détecteur Si(Li) du laboratoire du CERI, dont la fenêtre fût accidentellement cassée. La position exacte du cristal derrière la fenêtre est difficile à connaître : elle nécessiterait des mesures à différentes distances avec une source de rayons X à intensité constante.

#### - Épaisseur du filtre en béryllium

L'épaisseur du filtre en béryllium doit être considérablement épaissie (+ 35  $\mu\text{m}$ ) pour rendre compte de l'évolution du paramètre H aux basses énergies (< 5 keV). Choi (1995) réalisa des ajustements de cette épaisseur du même ordre de grandeur par comparaison des intensités des raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  d'un même élément. Cette épaisseur reste surprenante : mesurée optiquement au microscope ou au MEB, elle semble bien correspondre à 135  $\mu\text{m}$  comme indiquée par le fournisseur. L'épaisseur de ce filtre pourrait aussi être vérifiée à l'aide d'une source radioactive. Dans le paragraphe suivant traitant des expériences menées au LPS, ce filtre a été échangé avec un filtre en mylar de transmission équivalente : des résultats similaires ont été obtenus, ce qui nous amène à suspecter la nature ou l'épaisseur de la fenêtre en béryllium du détecteur lui-même.

#### - Épaisseur du filtre en aluminium

Les épaisseurs ajustées des trois filtres sont assez cohérentes avec celles indiquées par le constructeur. L'aluminium étant un métal très mou, les plaques ne possèdent pas une épaisseur constante sur toute leur surface.

#### - Diamètre du trou du funny filter en aluminium

Les trous des différents funny filter ont tous été percés avec un même diamètre de forêt : ils sont plutôt de forme ovale avec des bordures dentelées. Le diamètre moyen de 0,82-0,84 mm ajusté par le calcul au lieu de 0,5 mm est tout à fait réaliste. Cette technique de perçage n'est pas du tout appropriée pour un métal aussi malléable que l'aluminium.

### 2.4. Mesures de H avec le microfaisceau du LPS à 3,2 MeV

Au laboratoire Pierre Süe (CEA, Saclay), les standards ont été analysés avec un faisceau de protons de 3,2 MeV (*séances n°1 et 2*). Lors d'analyses classiques sur échantillons naturels, le faisceau est focalisé à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  pour l'analyse de microphases ou d'inclusions fluides. Pour les standards de taille millimétrique, le faisceau est défocalisé à  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Les matrices légères (silicates, sulfates...) sont analysées avec des courants d'intensité allant jusqu'à 0,65 nA. En revanche, les matrices lourdes comme les sulfures, les métaux purs ou les alliages,

requièrent des courants d'intensité plus faible (environ 0,1 nA) afin d'éviter des taux de comptage trop importants ( $< 400$  coups/s). Les erreurs de mesure sur H sont dues essentiellement à celle sur la charge déposée (environ 10 %) et en moindre partie à l'ajustement des pics par le programme GUPIX (environ 1%).

Différentes mesures ont été réalisées dans des conditions analytiques différentes afin de tester la géométrie de la détection : (1) substitution du filtre de Be, (2) différentes distances détecteur/cible et (3) différentes épaisseurs de filtre... Les mesures expérimentales de H obtenues sont représentées par différents symboles sur les figures 51 à 57, les simulations calculées étant représentées par les courbes en trait plein.

### 2.4.1. Filtre de béryllium

La majorité de nos analyses de traces ont été réalisées avec un funny filter Be 135  $\mu\text{m}$  + Al 100/200/300  $\mu\text{m}$  doté d'un trou de diamètre de 0,5 mm. Les valeurs de H obtenues expérimentalement semblent chuter à partir de 3-4 keV (Figs 45, 46 et 49). Nous avons interprété précédemment ces variations par une mauvaise estimation du diamètre du trou du funny filter. Intuitivement, une telle chute pourrait aussi s'interpréter par une texture poreuse du filtre en béryllium. En effet, si le filtre possède une transmission réelle plus grande que la transmission indiquée dans le calcul, les aires sous pic seraient alors trop fortes : d'après l'expression reliant aire sous pic et concentration (Eq. 11), les valeurs de H calculées seraient plus grandes que l'angle solide théorique. En réalité, le jeu des simulations présentées dans l'article précédent montre que la transmission du béryllium intervient pour des énergies plus faibles ( $\leq 3$  keV). La qualité du filtre en Be utilisé étant mise en doute, deux séries d'analyses successives de standards (*séance n°1*) ont été réalisées avec le filtre de 135  $\mu\text{m}$  de Be puis un filtre de transmission à peu près équivalente : une feuille de 25  $\mu\text{m}$  de mylar.

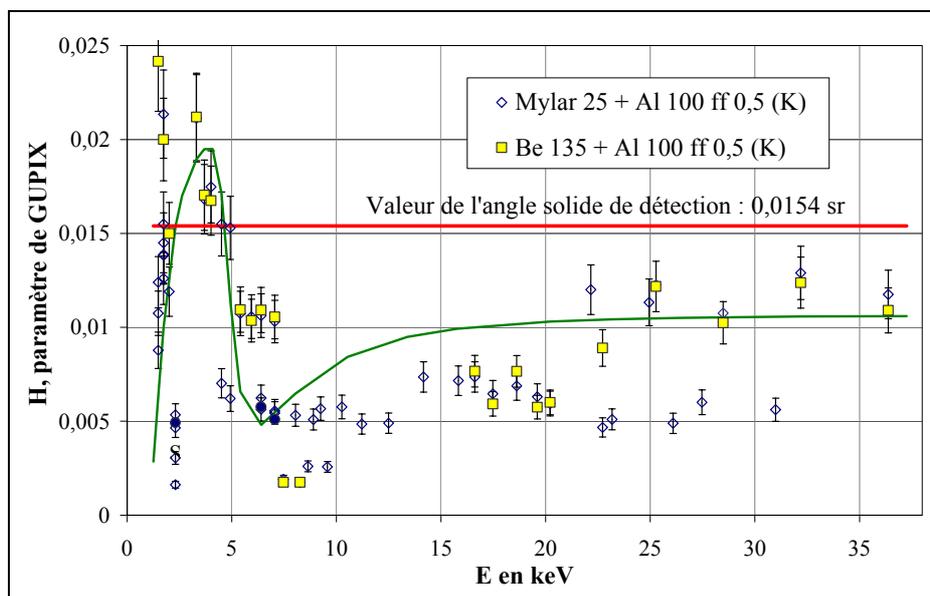


Figure 51. *Séance n°1*. Représentation des mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25  $\mu\text{m}$ ) ou en béryllium (135  $\mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en aluminium (100  $\mu\text{m}$ , trou  $\varnothing$  0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing$  7 mm) et placé à 50 mm de la cible.

Les analyses obtenues avec ces deux types de filtre (Be et mylar) sont tout à fait cohérentes entre elles (Fig. 51). D'autre part, la texture du filtre en Be a été observée au MEB : il ne présente effectivement pas de porosité significative.

A partir des ces mesures expérimentales de H, nous avons tenté d'ajuster selon la même procédure qu'au CERI les épaisseurs des filtres, la taille du trou du funny filter ainsi que la distance détecteur/cible (tableau 18). La figure 51 montre combien les mesures de H sont dispersées, notamment à cause de la mesure de la faible charge déposée sur la cible. Afin

d'obtenir une modélisation à peu près cohérente avec les mesures, les paramètres géométriques doivent être considérablement modifiés (tableau 18), notamment l'épaisseur d'aluminium (+ 40  $\mu\text{m}$ ) et la distance entre le détecteur et la cible (+ 1 cm). Comme dans les mesures réalisées au CERI, le filtre de béryllium doit être épaissi jusqu'à 170  $\mu\text{m}$ .

Valeur des paramètres	nominales	corrigées
Epaisseur du béryllium ( $\mu\text{m}$ )	135	170
Epaisseur de l'aluminium ( $\mu\text{m}$ )	100	140
Diamètre du trou (mm)	0,5	0,7
Distance détecteur/cible (mm)	50	60

Tableau 18. Comparaison des paramètres géométriques mesurés et ajustés par simulation (*Séance n°1*; Fig. 51) pour une distance détecteur/cible de 50 mm

#### 2.4.2. Variation de la distance détecteur/cible

Nous avons successivement éloigné le détecteur à 70 mm puis à 91 mm (*Séance n°1*; Figs 52 et 53). Pour chaque expérience, un ajustement des paramètres géométriques a été réalisé pour rendre compte des variations observées de H. Seule la distance a été modifiée par rapport aux mesures précédentes réalisées à 50 mm de la cible : les autres paramètres géométriques de la simulation doivent logiquement rester cohérents avec les valeurs précédentes.

Valeurs des paramètres	Expérience à 70 mm		Expérience à 91 mm	
	nominales	ajustées	nominales	ajustées
Epaisseur du béryllium ( $\mu\text{m}$ )	135	170	135	170
Epaisseur de l'aluminium ( $\mu\text{m}$ )	100	140	100	140
Diamètre du trou (mm)	0,5	0,7	0,5	0,7
Distance détecteur/cible (mm)	70	85	91	110

Tableau 19. Comparaison des paramètres mesurés et ajustés par simulation dans le cas des expériences menées à des distances différentes 70 et 91 mm (*Séance n°1*; Figs 52 et 53)

Les épaisseurs de filtre ajustées pour une distance de 70 ou 91 mm sont les mêmes que celles ajustées pour une distance de 50 mm. La distance entre le détecteur et la cible apparaît encore sous-estimée d'au moins 1 cm pour les trois distances. Toutefois, l'explication ne sera pas la même que pour le détecteur du CERI où le cristal serait en fait décalé d'1 cm par rapport à la fenêtre de Be : en effet, la figure 43 (*Séance n°2*) montre qu'avec des filtres ordinaires, les valeurs de H sont tout à fait cohérentes avec la valeur de l'angle solide quelle que soit la distance. Il s'avère possible que la position du détecteur ait été mal estimée pendant les expériences menées lors de la séance n°1.

D'autre part, ces simulations des variations de H sont peu satisfaisantes. Dans les trois expériences menées à 50, 70 et 91 mm de la cible, l'allure de la simulation correspond bien aux mesures mais elle se trouve décalée aux plus basses énergies. Or, toute imprécision sur la taille du trou du funny filter ou sur l'épaisseur du filtre en aluminium contribue à faire varier H dans une gamme d'énergie inférieure à celle observée. Il semble difficile d'expliquer simplement les variations de H vers 8 keV.

En superposant les mesures de H des trois expériences (Fig. 54), les valeurs évoluent logiquement comme l'angle solide avec la distance.

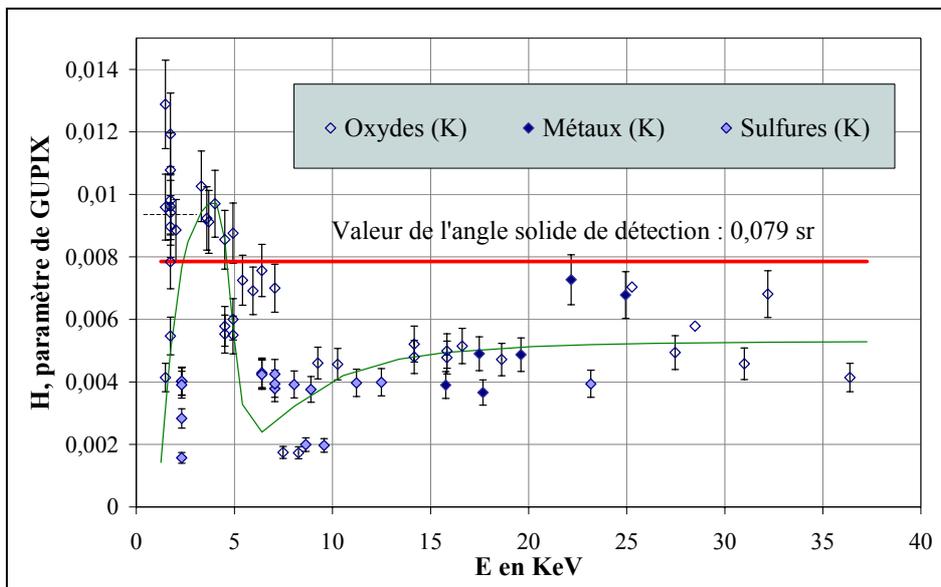


Figure 52. Séance n°1. Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en Be ( $135\ \mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en Al ( $100\ \mu\text{m}$ , trou  $\varnothing 0,5\ \text{mm}$ ). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing 7\ \text{mm}$ ) et placé à **70 mm**.

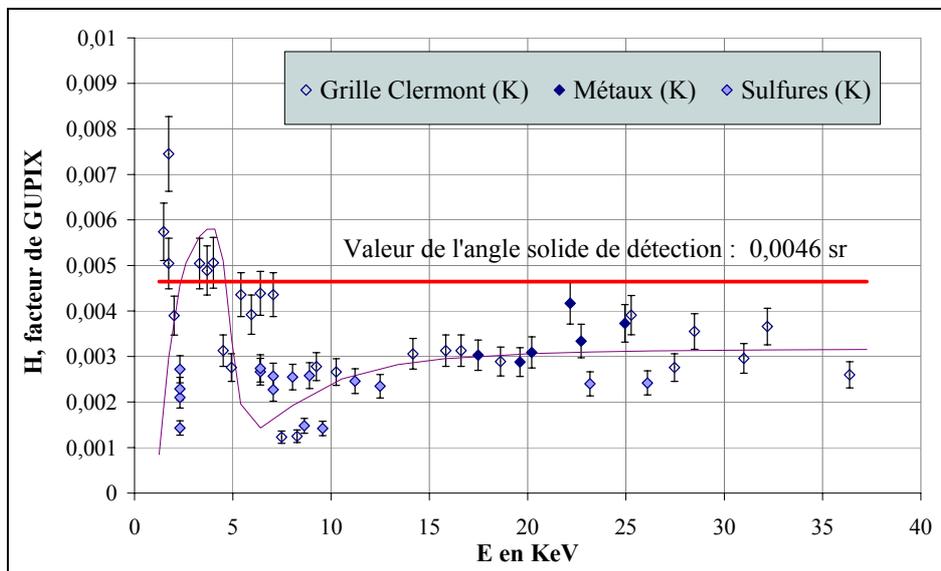


Figure 53. Séance n°1. Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en Be ( $135\ \mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en Al ( $100\ \mu\text{m}$ , trou  $\varnothing 0,5\ \text{mm}$ ). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing 7\ \text{mm}$ ) et placé à **91 mm**.

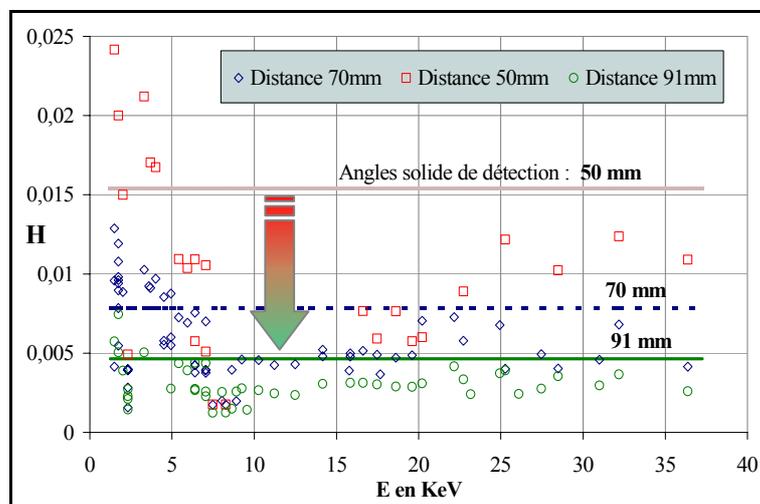


Figure 54. Séance n°1. Superposition des mesures de H réalisées à 50, 70 puis 91 mm de la cible.

### 2.4.3. Variation de l'épaisseur du funny filter en aluminium 100/200/300 pour une même distance de 50 mm

Nous avons testé successivement des funny filter dont l'épaisseur en aluminium varie de 100, 200 à 300  $\mu\text{m}$  (*Séance n°1*). Les funny filter utilisés possèdent tous un trou centré, d'environ 0,5 mm de diamètre. Un filtre en mylar de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur leur est accolé, au lieu du filtre de Be utilisé classiquement dans nos analyses.

Ces expériences ont été menées au plus près de la cible à 50 mm afin de respecter les conditions analytiques des mesures menées sur les échantillons naturels. Les standards utilisés sont moins nombreux que dans les expériences précédentes.

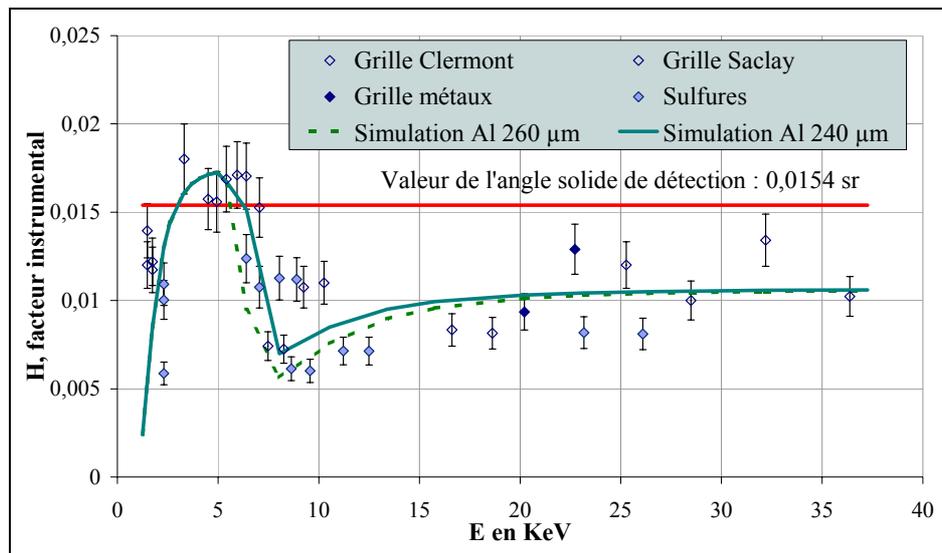


Figure 55. *Séance n°1*. Représentation des mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25  $\mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en aluminium (200  $\mu\text{m}$ , trou  $\varnothing$  0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing$  7 mm) et placé à 50 mm de la cible.

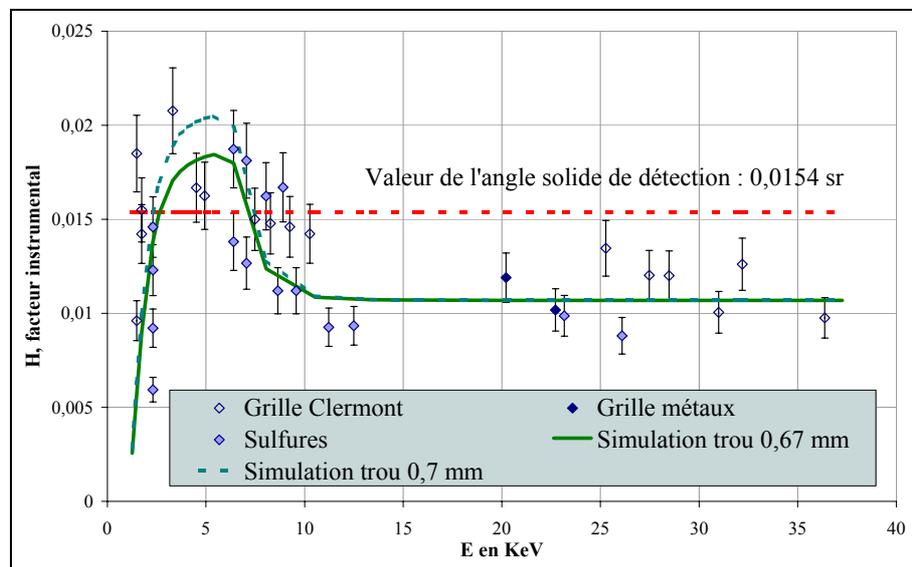


Figure 56. *Séance n°1*. Représentation des mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25  $\mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en aluminium (300  $\mu\text{m}$ , trou  $\varnothing$  0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing$  7 mm) et placé à 50 mm de la cible.

Les simulations des variations de H représentées en trait plein sur les figures précédentes se basent sur les valeurs des paramètres géométriques rassemblées dans le tableau 20. Les mesures de H sont encore assez dispersées autour de la simulation. Ces deux expériences supplémentaires confirment une sous-estimation de la distance de 1 cm (tableau 20).

Valeurs des paramètres	Expérience avec 200 $\mu\text{m}$		Expérience avec 300 $\mu\text{m}$	
	nominales	ajustées	nominales	ajustées
Epaisseur du béryllium ( $\mu\text{m}$ )	135	170	135	170
Epaisseur de l'aluminium ( $\mu\text{m}$ )	200	240	300	300
Diamètre du trou (mm)	0,5	0,65	0,5	0,67
Distance détecteur/cible (mm)	50	60	50	60

Tableau 20. Comparaison des paramètres mesurés et ajustés par simulation dans le cas des expériences menées avec des filtres funny filter épais de 200 et 300  $\mu\text{m}$  (Figs 55 et 56)

Sur les figures 55 et 56, des exemples de simulations différentes sont représentées en pointillé afin de montrer l'effet d'une estimation plus ou moins incorrecte de l'épaisseur du filtre d'Al (Fig. 55) et de la taille du trou (Fig. 56) sur la variation du paramètre instrumental H.

#### 2.4.4. Autres indéterminations du système d'analyse

##### a. Nouvelles mesures (*Séance n°2*)

Les mesures présentées n'étant pas complètement expliquées, de nouvelles mesures ont été réalisées lors d'une seconde séance. Dans un premier temps, nous avons testé un filtre ordinaire en Al 100  $\mu\text{m}$  afin de minimiser le nombre de sources d'erreur (pas de trou, pas de filtre en Be). Ces mesures de H sont présentées sur la figure 43 (§ 2.1.1.), pour les deux positions 50 et 91 mm du détecteur par rapport à la cible. Pour les deux distances, les valeurs calculées de H mesurées sont à peu près constantes et leurs barres d'erreur recourent les valeurs respectives de l'angle solide. Les distances mesurées lors des analyses sont donc correctes, contrairement aux expériences précédentes (*Séance n°1*).

A la suite de ces deux séries d'analyses, des mesures ont été renouvelées à 50 mm de la cible en interposant un filtre ordinaire en Be 135  $\mu\text{m}$  et un funny filter en Al 100  $\mu\text{m}$  avec un trou de diamètre 0,5 mm. Les mesures présentées précédemment dans ces mêmes conditions posent des problèmes d'interprétation. Nous avons donc utilisé un plus grand nombre de standards. Les valeurs calculées de H sont représentées en fonction de l'énergie sur la figure 57.

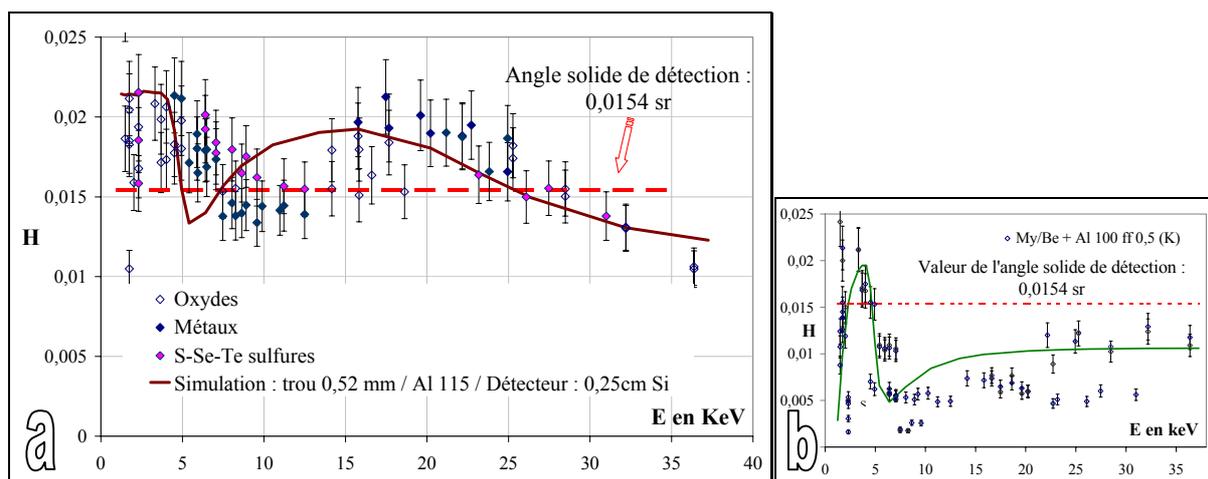


Figure 57. (a) *Séance n°2*. Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en Be (135  $\mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en Al (100  $\mu\text{m}$ , trou  $\varnothing$  0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing$  7 mm) et placé à 50 mm. (b) *Séance n°1*. Rappel des mesures réalisées dans les mêmes conditions opératoires (Fig. 51 ; § 2.4.1.)

La variation observée avec l'énergie est surprenante et incohérente avec celle obtenue lors de la séance précédente (Figs 51 ou 57b) : lors de cette dernière, les mesures de H sont de l'ordre de 0,005 aux énergies 5 à 10 keV alors qu'elles sont ici trois fois plus fortes. Comme précédemment, les valeurs de H chutent autour d'une énergie de 8-10 keV, mais cette fois,

elles semblent osciller autour de la valeur de l'angle solide : dans cette expérience, la distance détecteur/cible n'est pas à remettre en cause, comme le prouvent les mesures réalisées au cours de la séance avec un filtre ordinaire (Fig. 43). D'autre part, ces nouvelles mesures présentent une chute des valeurs de H à partir de 15 keV. Nous avons mis en relation cette évolution avec celle de l'efficacité du détecteur (Fig. 38 du chapitre 2). Si le cristal du détecteur n'a pas exactement l'épaisseur indiquée au programme, la mauvaise appréciation de l'efficacité du détecteur aux hautes énergies se répercute sur le paramètre H.

### b. Caractéristiques intrinsèques du détecteur

#### - Cristal de silicium

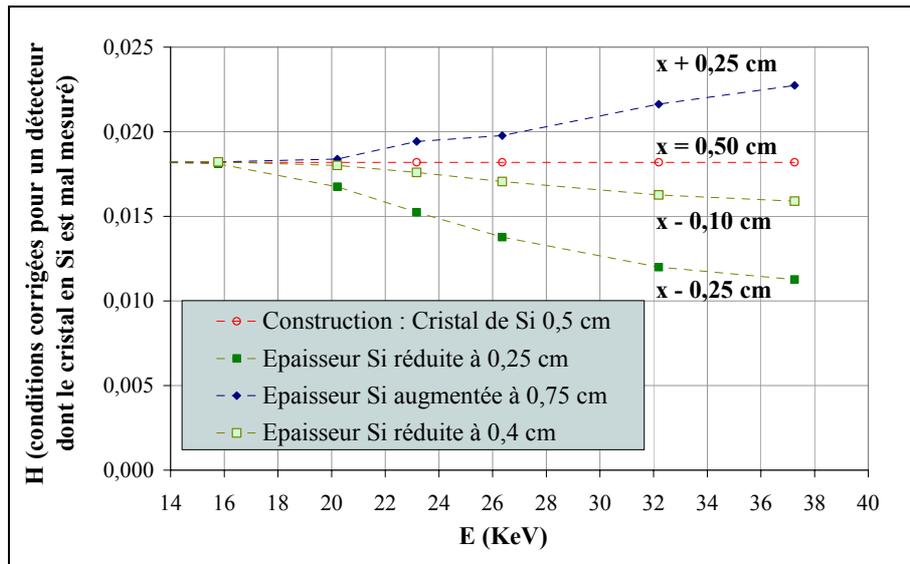


Figure 58. Simulation du paramètre H pour une épaisseur  $x$  du cristal de Si du détecteur mal mesurée

Si l'on suppose que l'épaisseur du cristal de silicium est plus fine que celle indiquée par le constructeur, les valeurs de H chutent aux fortes énergies. En effet, les photons sont assez énergétiques pour traverser le cristal et ne sont donc pas tous détectés : le détecteur est moins efficace. Nous avons simulé des épaisseurs réelles de 0,25 à 0,75 cm encadrant la valeur 0,5 cm indiquée dans les traitements.

#### - Couche d'or

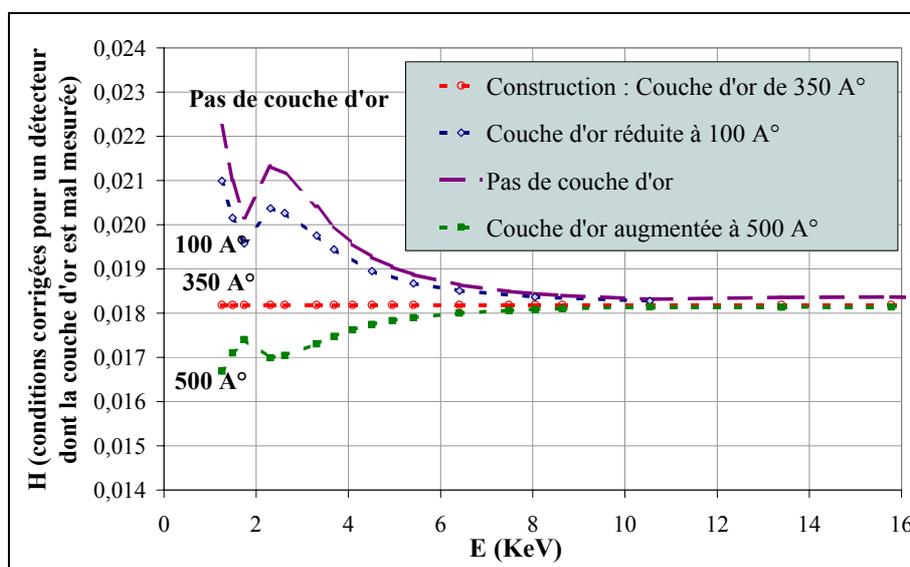


Figure 59. Simulation du paramètre H pour une épaisseur de la couche d'or mal mesurée

L'épaisseur de couche superficielle en or intervient pour les photons de faibles énergies. Les variations de H apportées sont trop faibles pour être significatives pour nos mesures, étant donné l'incertitude sur les valeurs de H. D'ailleurs, une erreur de quelques microns sur l'épaisseur du filtre en béryllium interposé devant le détecteur masque de telles variations.

#### - Fenêtre de béryllium

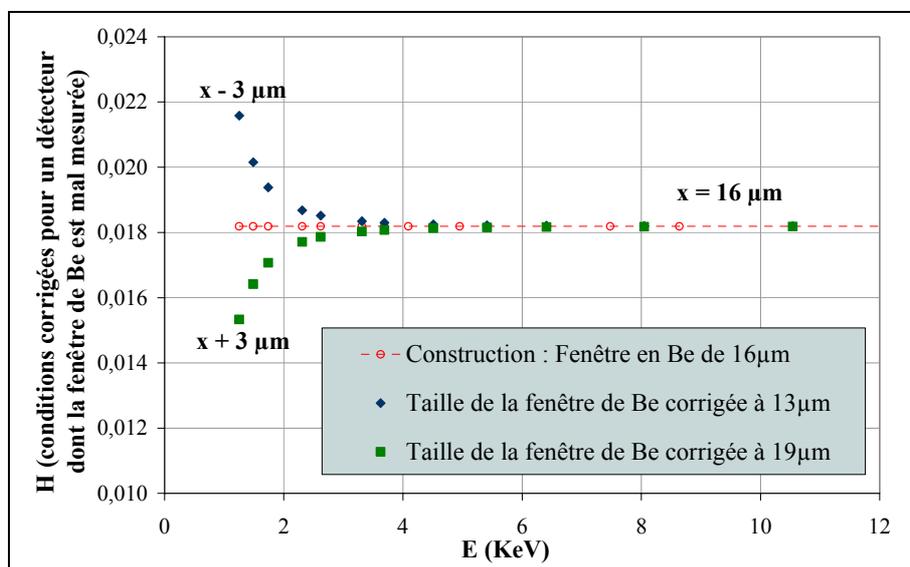


Figure 60. Simulation du paramètre H pour une épaisseur x de la fenêtre en Be mal mesurée

Une mauvaise estimation de l'épaisseur de la fenêtre en béryllium induit logiquement les mêmes variations de H que celles obtenues (Fig. 50) avec les filtres de béryllium. Une description incorrecte de cette fenêtre peut être incriminée plutôt que l'épaisseur des filtres interposés devant le détecteur. Il est d'ailleurs possible que cette fenêtre ne soit pas constituée de Be pur mais plutôt d'un alliage type «Moxtek» (Campbell, comm. pers.).

#### - Simulation des valeurs de H

A partir de ces nouvelles observations, nous avons tenté de simuler les variations de H présentées par la figure 57a (simulation représentée en trait plein). Afin de reproduire la chute des valeurs de H aux fortes énergies, nous avons dû supposer que le détecteur possédait un cristal de Si moitié moins épais, soit 0,25 cm. Or, une telle chute d'efficacité n'a pas été enregistrée lors des expériences précédentes, notamment celle menée dans les mêmes conditions (Fig. 57b) : cette chute peut sans doute s'expliquer par une défaillance d'efficacité du détecteur lors de l'acquisition... D'autre part, la variation des valeurs expérimentales de H présente une chute en énergie entre 6 et 10 keV. Or, si introduire une erreur de 15 µm sur le filtre en aluminium et de 0,02 mm sur le diamètre de son trou permet la simulation d'un tel puits, il reste toujours un grand décalage en énergie (4 keV).

### 2.5. Application des valeurs ajustées

Préalablement à cette étude, le traitement des spectres se basait sur des mesures de H sur des standards qui permettaient une conversion correcte des aires sous pics en concentrations. Or, ces mesures de H peuvent permettre d'ajuster, ou au moins de vérifier, les différents paramètres de la géométrie de l'expérience : ces paramètres corrigés sont ensuite indiqués dans le programme de traitement à la place des valeurs nominales et permettent le calcul des concentrations avec une valeur de H constante correspondant à la valeur de l'angle solide  $\Omega$ . Pour deux des cas précédents, les valeurs calculées de H ont été recalculées en entrant dans le programme les valeurs ajustées des paramètres. Ces valeurs recalculées de H sont

représentées sur les figures 61 et 62 : la moyenne et l'écart-type de l'ensemble des valeurs sont indiqués pour chaque ensemble de valeurs obtenues (tableau 21).

Expérience	Angle solide (sr)	Moyenne des valeurs de H	Ecart-type sur les valeurs de H
<b>CERI</b> Be 135(170) $\mu\text{m}$ + Al 100(95) $\mu\text{m}$ ff 0,5(0,84)mm			
Distance 31(44)mm	0,0155	0,0146	0,0018
<b>LPS</b> Be 135(170) $\mu\text{m}$ + Al 200(240) $\mu\text{m}$ ff 0,5(0,65)mm			
Distance 50(60)mm	0,0107	0,0110	0,0029

Tableau 21. Comparaison des valeurs de H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés et la valeur de l'angle solide de détection correspondante (Figs 61 et 62)

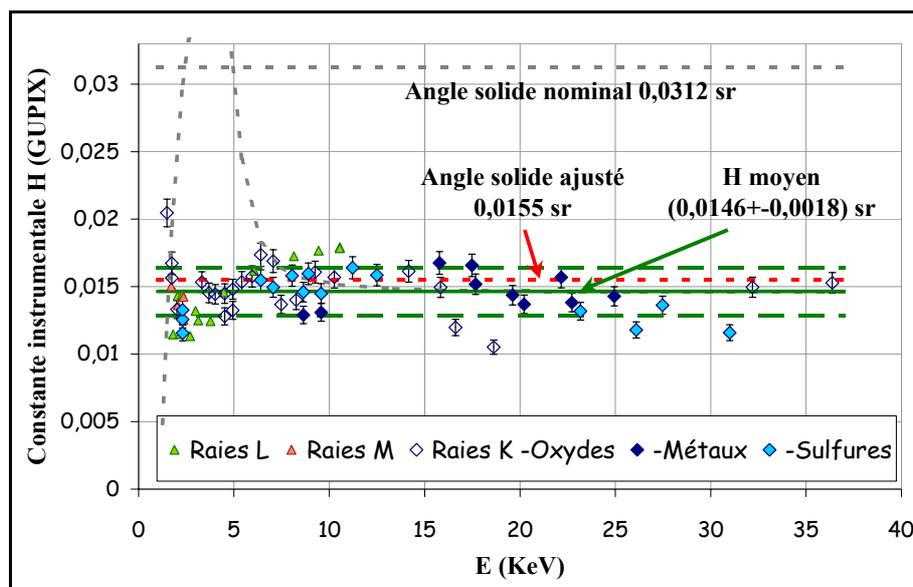


Figure 61. Valeurs du paramètre H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés entrés dans GUPIX. Expérience menée au CERI :  
Be 135(170) + Al 100(95) ff 0,5(0,84) à 31(44) mm de la cible

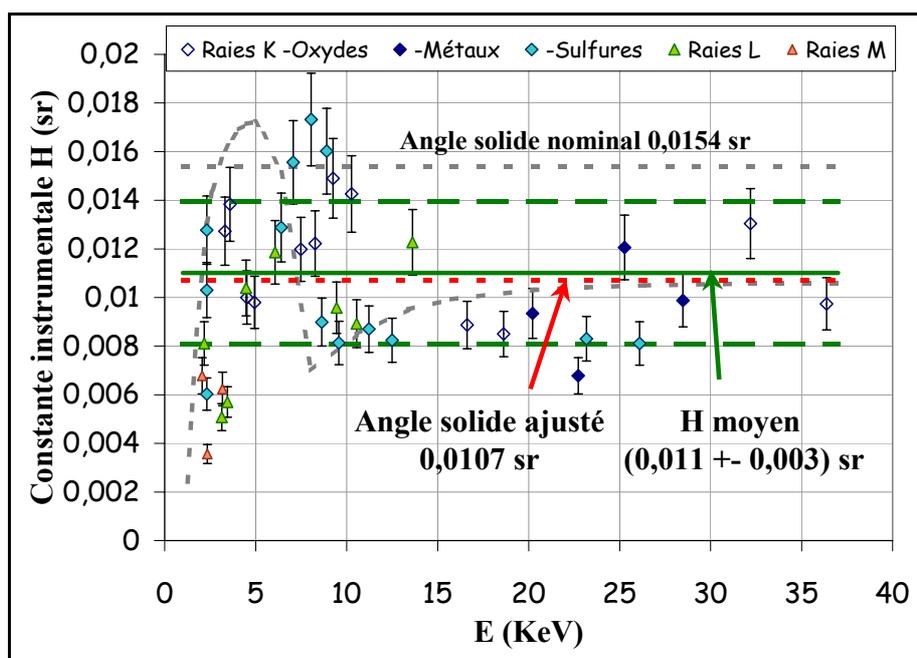


Figure 62. Valeurs du paramètre H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés entrés dans GUPIX. Expérience menée au LPS (Séance n°1) :  
Be 135(170) + Al 200(240) ff 0,5(0,65) à 50(60) mm de la cible

Les mesures réalisées au LPS sont davantage dispersées : 26% contre 12% au CERI. La cause de cette dispersion est encore actuellement discutée. Deux des différences majeures entre les systèmes d'acquisition des deux laboratoires sont les suivantes :

- la mesure de la charge faite sur les cibles au LPS est relativement imprécise pour des faibles courants,
- le système de détection et d'acquisition de l'émission X n'est pas le même dans les deux laboratoires.

Dans le cas du CERI, les fluctuations résiduelles de la constante H peuvent être dues à l'analyse d'éléments majeurs comme standards : l'analyse PIXE reste une analyse imprécise pour de telles concentrations à cause des filtres employés pour atténuer leur contribution trop importante par rapport à celles des éléments traces. Il faudrait réaliser ce même travail sur des standards contenant des éléments en faibles teneurs: Nejedly et Campbell (2000) travaillent sur le choix de standards en alliages bi-élémentaires.

Malgré cette dispersion de l'ordre de 10%, l'analyse est tout à fait satisfaisante pour la détermination des concentrations d'éléments traces. Pour nos interprétations géochimiques, des concentrations très précises ne sont pas nécessaires mais plutôt un ordre de grandeur exact des teneurs.

## 2.6. Conclusions

L'analyse d'un certain nombre de standards permet donc de contrôler les paramètres géométriques des conditions opératoires pour assurer la valeur constante de H. Lorsque ces paramètres sont bien établis au cours d'une séance d'analyses, la méthode PIXE peut être utilisée comme méthode absolue pour le calcul des concentrations. Dans de telles conditions, l'analyse PIXE permet d'accéder à de très basses limites de détection.

Pour cela, la géométrie de la détection doit être parfaitement connue. L'épaisseur de chaque filtre (conçu de façon homogène) doit être mesurée, par exemple à l'aide d'une source radioactive. Les trous des funny filter doivent être percés par une autre technique que l'épingle ou le forêt, par exemple "par jet d'eau supersonique" (Demortier, comm. pers.). Le détecteur doit être parfaitement paramétré dans le programme de calcul, grâce à une caractérisation préalable de l'efficacité intrinsèque du détecteur. Dans notre cas, de telles conditions opératoires ne sont hélas pas envisageables, probablement car les laboratoires où nous avons travaillé ne pratiquent pas l'analyse quantitative micro-PIXE en routine. Il n'existe d'ailleurs pas en France de laboratoire spécialisé pour cette technique. Les détecteurs utilisés au cours de ce travail ne sont pas correctement paramétrés : nous avons mis en évidence que le détecteur Si(Li) du CERI présente a priori un cristal de Si décalé par rapport à l'avant du détecteur et que l'épaisseur ou la nature de la fenêtre en Be n'est pas non plus correctement caractérisée. La position exacte du cristal derrière la fenêtre est difficile à évaluer : elle nécessite des mesures à différentes distances avec une source X d'intensité fixe. De même, l'épaisseur de la couche morte du détecteur devrait être aussi précisément connue car elle peut avoir l'effet équivalent à un filtre de Be de quelques microns, explication possible pour les différences observées entre les valeurs de Be théorique et calculée (informations données par un relecteur anonyme de l'article accepté par la revue NIMB)...



## MINÉRALISATIONS ÉCONOMIQUES À W DE LA CHÂTAIGNERAIE : SOURCE LEUCOGRANITIQUE OU "MÉTAMORPHIQUE"?

---

### Introduction

Les techniques analytiques PIXE-PIGE présentées précédemment permettent de réaliser des analyses de traces ponctuelles sur des cristaux et des inclusions fluides repérés. Dans ce chapitre, nous allons nous attacher à contraindre la source des fluides du stade minéralisateur primaire à W(Sn) de Châtaigneraie (Stade I), à l'exclusion des stades minéralisateurs aurifères secondaires (Stade II ; Tableau 3). Pour ce faire, nous avons entrepris de caractériser de façon indirecte le cortège d'éléments traces caractéristiques des fluides minéralisateurs tungstifères (alcalino-terreux, métaux, éléments légers...) par l'analyse des différentes phases minérales associées à la minéralisation à W : tourmaline, muscovite, apatite, oxydes de titane, sulfures... Faute d'étude d'inclusions fluides extensive sur les fluides du stade I dans ces gisements, nous n'avons pas réalisé de mesures PIXE-PIGE sur des inclusions fluides. Afin de rechercher la source des fluides tungstifères, nous avons caractérisé de la même manière les minéraux et/ou les fluides de différents réservoirs, sources potentielles du fluide hydrothermal minéralisateur. Actuellement, deux types de sources sont discutées pour les minéralisations à Sn ou W dans les chaînes de collision : (1) leucogranitique ou (2) métamorphique (Marignac et Cuney, 1999 ; Linnen, 1998). Ces différents réservoirs ont déjà fait l'objet de caractérisation géochimique globale, mais il n'existe pas d'études portant sur les teneurs ponctuelles en éléments traces des phases minérales caractéristiques.

(1) Nous avons choisi de caractériser, dans différents leucogranites et pegmatites du granite de la Margeride, les mêmes minéraux que ceux analysés dans la minéralisation. Cependant, ces petits leucogranites sont significativement hydrothermalisés. Nous avons donc analysé en référence un échantillon du leucogranite himalayen de Gangotri, particulièrement frais d'après sa composition minéralogique et isotopique (Scaillet *et al.*, 1990 et 1995).

(2) Comme référence métamorphique, il s'est avéré plus judicieux d'analyser des échantillons provenant des Cévennes plutôt que de Châtaigneraie. En effet, les Cévennes ne présentent pas de minéralisations économiques en W mais seulement quelques indices minéralisés. De plus, cette série comporte des niveaux de quartzites (ou de gneiss à silicates calciques = GSC) stratiformes, à scheelite et/ou mispickel (Brouder, 1963 ; Weisbrod, 1974). Dans cette partie, notre étude a été focalisée principalement sur les éléments traces dans les sulfures des GSC. La raison est qu'il existe de nombreuses études sur les teneurs en éléments traces des pyrites sédimentaires et la perturbation de leur géochimie en traces liée à l'hydrothermalisme (Willan et Hall, 1980). D'autre part, nous avons analysé les fluides piégés dans des exsudats de quartz des Cévennes centrales, afin de caractériser directement la géochimie des fluides métamorphiques. Ces échantillons ont été prélevés loin de toute

intrusion granitique, en dehors de toutes circulations liées au métamorphisme HT-BP, lesquelles peuvent s'accompagner de minéralisations à W comme en Châtaigneraie. Ces exsudats ont été préalablement échantillonnés et caractérisés par Arnaud (1997), notre étude a donc porté sur des inclusions fluides de conditions thermobarométriques et d'âge de mise en place connus. A titre exploratoire, nous présentons aussi l'étude d'une inclusion fluide représentative des fluides tungstifères dans l'auréole de contact du granite de Borne.

Finalement, les mêmes minéraux ont été analysés en contexte minéralisé, dans le réservoir métamorphique et/ou leucogranitique : l'apatite, l'oxyde de titane et la pyrite. D'après leur structure cristalline propre, ces trois minéraux piègent une large variété d'éléments : la confrontation des cortèges élémentaires piégés par un même minéral dans ces environnements différents permet de mieux cerner la source du fluide minéralisateur.

## 1. Le débat classique sur les différentes sources possibles des minéralisations à Sn-W : magmatique ou "métamorphique"?

Dans les chaînes de collision (Thaïlande : Linnen, 1998 ; Chaîne varisque d'Europe : Tischendorf, 1973 ; Mitchell et Phil, 1974), les minéralisations à Sn-W sont généralement associées à des granites. En particulier, dans la Chaîne varisque, elles ont été associées aux granites aluminopotassiques à cordiérite (type AKG : Stussi, 1989 ; Fig. 63). L'association spatiale entre granites différenciés (dits spécialisés) et minéralisations à Sn-W est aujourd'hui mieux comprise grâce aux nombreuses études sur la pétrogénèse des granites, le comportement des métaux au cours du processus de différenciation et la saturation en eau.

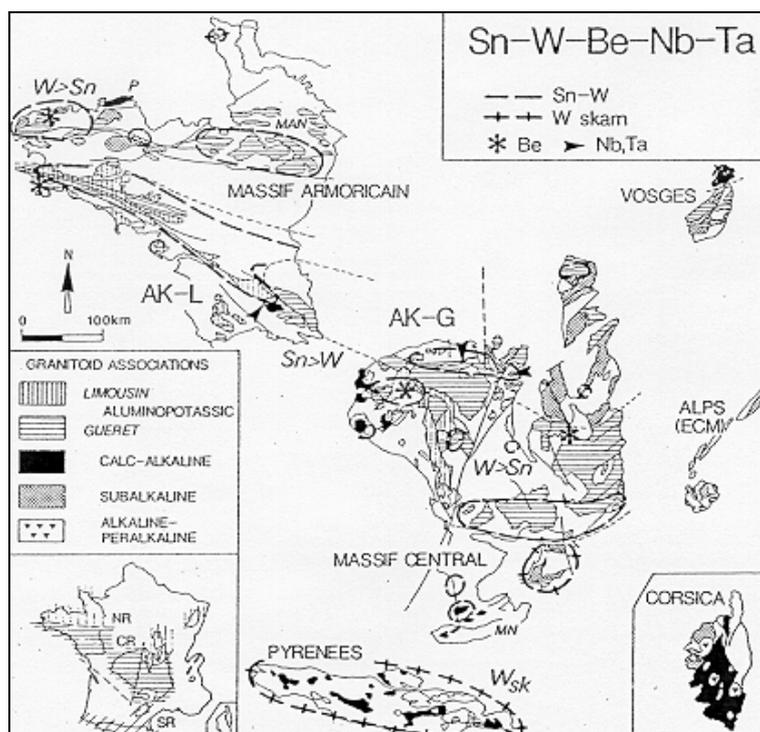


Figure 63. Distribution géographique des différentes associations granitoïdes et de minéralisations à Sn, W, Be, Nb et Ta. Abréviations : AKG et AKL (Stussi, 1989)

### 1.1. Processus de concentration de Sn et W dans les magmas granitiques

Les gisements à Sn-W sont spécifiquement associés à un magmatisme felsique à caractère réduit (Candela, 1992). En conditions réduites, l'étain et le tungstène présentent en effet un caractère plus incompatible que le cuivre ou le molybdène par exemple (Candela, 1992). Cependant, les processus magmatiques de concentration du tungstène et de l'étain sont différents.

(1) Dans les magmas haplogranitiques, l'étain se partage d'autant plus en faveur de la phase liquide que le fluide est riche en HCl (Keppler et Wyllie, 1991). La solubilité de l'étain est tellement forte dans les magmas peralcalins que la saturation en cassitérite est rarement atteinte dans ces magmas en conditions naturelles, quelles que soient les conditions de  $fO_2$  (Linnen *et al.*, 1996). Dans les liquides silicatés peralumineux, la solubilité de l'étain est plus limitée et contrôlée par (i) la fugacité d'oxygène et (ii) le niveau de mise en place (Linnen *et al.*, 1996 ; Linnen, 1998). (i) La solubilité de l'étain augmente à fugacité d'oxygène décroissante, en raison de la solubilité plus forte de Sn II par rapport à Sn IV. Par ailleurs, en conditions réduites, il est peu probable que l'étain fractionne dans des oxydes comme le sphène. (ii) En conditions plutoniques, l'étain se partage préférentiellement vers le liquide silicaté, du fait que les fluides exsolvés sont de faible salinité. Dans ces conditions, la saturation en cassitérite peut être atteinte naturellement dans les systèmes riches en étain, ou provoquée par un processus d'oxydation tardive. En conditions sub-volcaniques, en revanche, l'étain est préférentiellement partagé vers la phase fluide exsolvée parce que celle-ci est de très forte chlorinité. La précipitation de cassitérite est ensuite contrôlée par des variations de pH qui peuvent être contrôlées par des mélanges de fluides ou une ébullition (Jackson et Helgeson, 1985).

(2) Au cours de la cristallisation fractionnée, le tungstène est éventuellement fractionné par des oxydes de titane. Des conditions réductrices favorisent un comportement incompatible du tungstène (Candela et Boulton, 1990). Toutefois, le tungstène présente une très forte affinité vers la phase fluide exsolvée, quelle que soit sa composition, en raison de sa capacité à former des complexes avec le chlore  $[(H \text{ ou } Na)(WO_3)_2Cl]$ , avec l'oxygène du type isopolytungstate  $[H_6(H_2W_{12}O_{40})]$ , le silicium, le phosphore ou l'arsenic du type hétéropolytungstate  $[H_3(PW_{12}O_{40})]$  (Manning et Henderson, 1984). Cependant, Keppler et Wyllie (1991) ont remis en question une telle interprétation. Ils proposent d'interpréter les données de Henderson et Manning (1988) en terme de complexe hydroxylé de tungstène en solution, dont la stabilité est favorisée par l'augmentation de pH en liaison avec l'addition de NaCl ou  $Na_3PO_4$ .

### **1.2. Source magmatique de W(Sn) en Châtaigneraie : granite ou leucogranite?**

Stussi (1989) a souligné que les minéralisations à Sn-W du domaine hercynien français sont spatialement associées aux batholites peralumineux à cordiérite (type AKG) et a proposé que les leucogranites peralumineux ont un rôle subordonné dans la genèse de ces minéralisations. En Châtaigneraie, Demange *et al.* (1988) corrélaient la mise en place des minéralisations de Leucamp à l'intrusion d'un faciès à grains fins du granite du Veinazès. Dans ce district cependant, il existe un faisceau d'arguments en faveur d'une relation génétique entre les minéralisations à W et les leucogranites.

(1) Derré (1982) a montré que tous les gisements et indices tungstifères de Châtaigneraie (mine d'Engualès, filons du Viala, GSC, mine de Leucamp) s'alignent sur un axe N-S qui s'enracine au sud dans les leucogranites à tourmalines sécants sur le batholite d'Entraygues (Fig. 64). Derré (1983) a d'ailleurs décrit dans un de ces leucogranites de la wolframite disséminée associée à de la struvérite (oxyde de Ti avec Nb et Ta). Cet axe N-S minéralisé est transverse par rapport à la direction d'allongement de la chaîne, que soulignent les batholites (Margeride). Il est marqué également par une anomalie gravimétrique légère qui peut être modélisée pour des leucogranites sub-affleurants (Fig. 17 ; Roig *et al.*, 1999b).

(2) Des âges Ar/Ar concordants vers 305 Ma ont été obtenus sur des muscovites prélevées aux épontes d'une veine à W d'Engualès et sur un leucogranite. Ils sont nettement postérieurs aux âges namuriens des granites d'Entraygues et du Veinazès (Tableau 2).

(3) Les données isotopiques obtenues par Lerouge *et al.* (1999) révèlent d'une part que les leucogranites et les granites de Châtaigneraie ont des sources différentes et d'autre part que les minéralisations à W ont une forte affinité isotopique avec les leucogranites (Fig. 65).

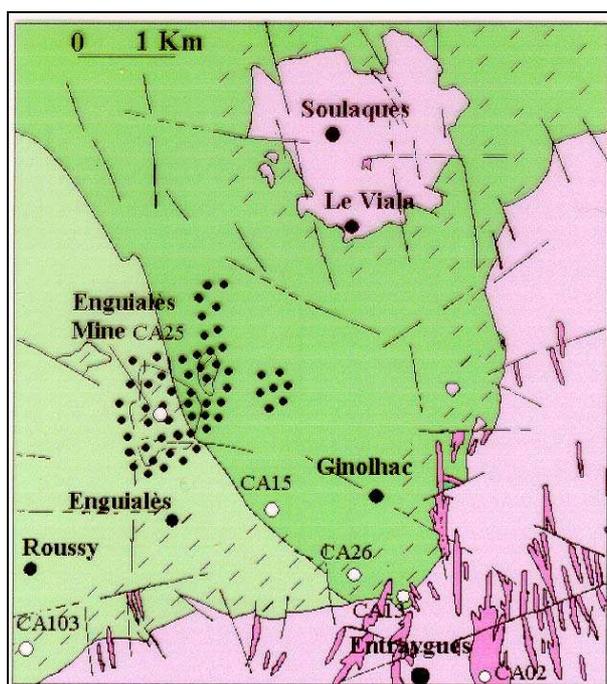


Figure 64. Carte représentant l'emplacement et l'orientation de dykes leucogranitiques décrits sur la bordure nord du granite d'Entraygues. A cette échelle, le dyke leucogranitique décrit à l'extrémité sud de la granodiorite du Viala n'est pas discernable. (Figure non publiée, présentée en accord avec les auteurs : Roig *et al.*, 1999a ou b)

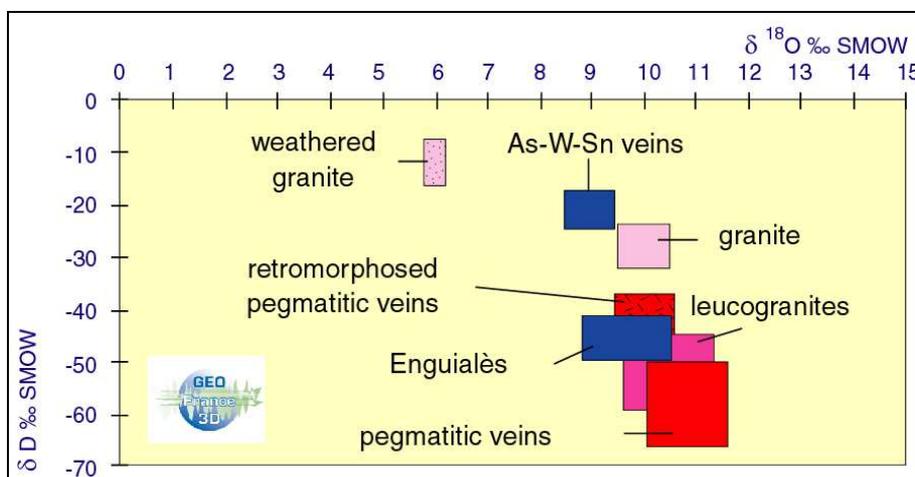


Figure 65. Données isotopiques  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des différents granites et des minéralisations de Châtaigneraie (Diagramme non publié, présenté en accord avec l'auteur : Lerouge *et al.*, 1999).

### 1.3. Veines hydrothermales à Sn-W : rôle du réservoir métamorphique

Les fluides associés aux veines mésothermales à Sn-W, en particulier dans le Massif central français et en Châtaigneraie, sont aquo-carboniques de salinité faible à moyenne (Ramboz *et al.*, 1985 ; Dubessy *et al.*, 1987 ; Linnen, 1998). Ces fluides, qui sont réduits du fait de leurs teneurs variables en méthane et sont de fugacité d'oxygène compatible avec la stabilité du graphite, sont très généralement interprétés comme tamponnés par un encaissant métamorphique carboné de nature pélitique (= fluides métamorphiques, c'est-à-dire des fluides équilibrés ou partiellement équilibrés avec des roches métamorphiques). Certains auteurs considèrent que si les fluides transportant et déposant l'étain ou le tungstène sont

essentiellement de nature métamorphique, les métaux, quant à eux, peuvent être d'origine magmatique (Linnen, 1998). D'autres auteurs proposent, en revanche, que les fluides et les métaux des veines hydrothermales à Sn-W proviennent du réservoir métamorphique (Marignac et Zouhair, 1992 ; Cathelineau *et al.*, 1999). Cette dernière interprétation s'appuie principalement sur le fait que, dans le domaine hercynien français et marocain, il existe de nombreux niveaux stratiformes minéralisés en cassitérite ou scheelite (cf. revue des indices minéralisés stratiformes, Cuney *et al.*, 1990).

Pour les GSC de Montagne Noire, Gibert *et al.* (1992) ont montré par des modélisations thermodynamiques que les fluides équilibrés avec les micaschistes pendant le métamorphisme barrovien peuvent transporter des quantités importantes de tungstène (~10 ppm). Par ailleurs, ce tungstène est précipité sous forme de scheelite au sein des GSC, en raison de l'environnement plus calcique et de la richesse en azote des fluides de ces niveaux.

En revanche, pour expliquer les minéralisations en scheelite de certains niveaux de GSC du Massif du Tanneron (Var), de Smedt et Sonnet (1988) ont proposé que le tungstène a été introduit postérieurement par des fluides métagénétiques d'origine volcanique. De même, les minéralisations stratiformes à scheelite-fluorine de la série noire de Montagne Noire ont également été interprétées comme d'origine hydrothermale (Caleffi *et al.*, 1988).

Il n'y a donc pas d'unanimité sur une source purement métamorphique pour les minéralisations à tungstène stratiformes des séries métamorphiques cambriennes du Massif central français. Par nos analyses de traces, nous allons donc contribuer à éclairer le débat sur les sources des minéralisations à W en veines de Châtaigneraie.

## 2. Techniques analytiques (Rappel)

---

Comme présenté précédemment (Chapitre 1, §4), les différentes paragenèses sont caractérisées d'abord par une observation minutieuse des échantillons dans lesquels sont confectionnées des lames minces, ou épaisses lorsqu'elles sont destinées à l'analyse PIXE. Différentes analyses d'éléments majeurs et traces ont été réalisées par ICP-MS sur roche totale au Service d'Analyse des Roches et des Minéraux du CRPG/CNRS de Nancy (reportées en annexe). Dans notre étude, nous avons privilégié l'étude ponctuelle des phases : l'observation par électrons secondaires ou rétrodiffusés au MEB permet l'identification rapide des éléments majeurs (> plusieurs %pds) quelle que soit la taille de la phase considérée. L'analyse par microsonde électronique donne les compositions chimiques en éléments majeurs et mineurs des minéraux. L'analyse PIXE renseigne sur les teneurs en traces des minéraux : selon la taille des phases étudiées, nous avons travaillé avec les lignes de faisceau du CERI ( $30 \times 60 \mu\text{m}^2$ ) ou du LPS ( $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ).

L'analyse des inclusions fluides est précédée d'un long travail de repérage des objets à 2-20  $\mu\text{m}$  de profondeur dans la matrice constituée, dans notre cas, de quartz ou d'apatite. Etant donnée la taille des objets analysés (< 10-20  $\mu\text{m}$ ), toutes nos analyses ont été réalisées au LPS avec un faisceau de protons focalisé à  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  afin de ne pas dépasser la taille de l'inclusion. Les protons sont portés à une tension de 3,2 MeV, nécessaire pour obtenir une émission X quantifiable et minimiser les dégâts au niveau des inclusions fluides. Un dispositif d'éclairage (fibre optique munie d'une loupe) en transmission est installé à l'arrière du porte échantillons afin de faciliter le repérage des inclusions lors de l'analyse. Le calcul des concentrations est réalisé avec le programme GUPIX : nous indiquons au programme l'épaisseur de quartz au-dessus de l'inclusion (toit de quartz) et la taille de l'inclusion analysée, le programme traite alors l'inclusion comme un empilement de trois couches de densités différentes. Préalablement à l'analyse d'une inclusion, une analyse est réalisée dans une zone du cristal hôte vierge d'inclusions : si le minéral contient lui-même des éléments, ces concentrations sont prises en compte lors du calcul des concentrations dans l'inclusion fluide. Les inclusions étudiées sont généralement de densité équivalente à celle d'une phase aqueuse (densité 1). L'épaisseur du toit de quartz au-dessus de l'inclusion est mesurée par méthode

optique ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ) et l'épaisseur de l'inclusion est estimée comme égale à son diamètre dans le plan horizontal (hypothèse d'inclusion cylindrique). L'imprécision sur la géométrie de l'inclusion est une des sources d'erreur importante pour le calcul des concentrations élémentaires dans l'inclusion fluide (Volfinger *et al.*, 1997b).

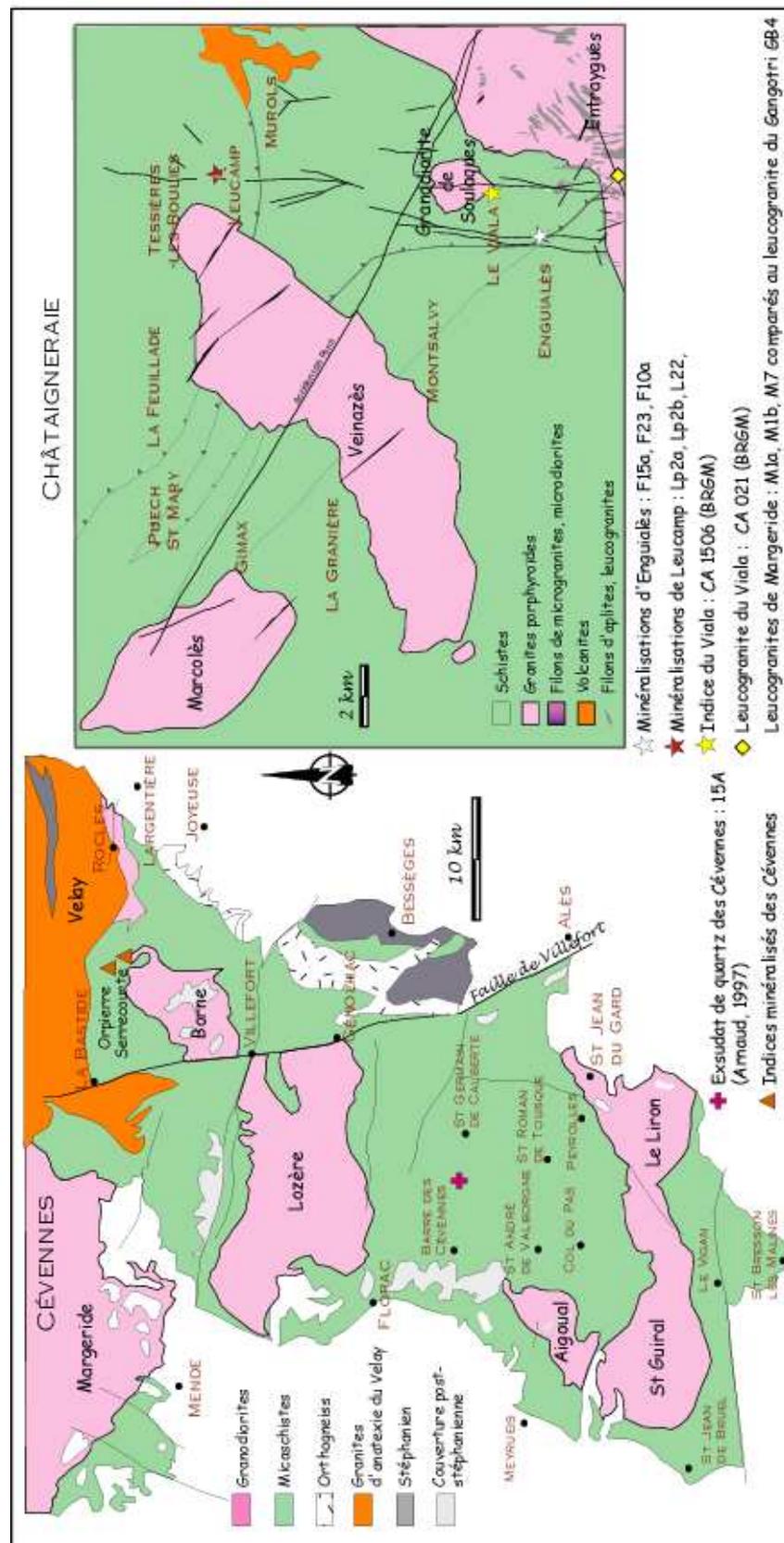


Figure 66. Carte de localisation des échantillons en Châtaigneraie (d'après Chèze, 1975; Derré, 1983 ; Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Nicolas, 1985 ; Roig *et al.*, 1999a) et Cévennes (d'après Arnaud, 1997)

### 3. Echantillonnage dans les gisements et les réservoirs étudiés\_\_\_\_\_

Les échantillons de Châtaigneraie et des Cévennes discutés dans ce chapitre sont localisés sur la figure 66.

#### 3.1. Les séries métamorphiques de Châtaigneraie et des Cévennes

##### 3.1.1. Généralités

Ces séries appartiennent à l'ensemble micaschisteux épi- à mésozonal situé à l'est du Sillon Houiller (Vallée du Lot, Cévennes, Albigeois : Bogdanoff *et al.*, 1987), que l'on retrouve également dans le Millevaches et en Moyenne Dordogne (Bouchot et Marroncle, 1992). Elles ont été comparées lithologiquement aux séries micaschisteuses de Montagne Noire (Bogdanoff *et al.*, 1984). Des niveaux à GSC constituent des niveaux repères de ces séries, certains étant minéralisés en mispickel ou scheelite (Cévennes : Brouder, 1963 ; Weisbrod, 1967 ; Marignac *et al.*, 1980 ; Châtaigneraie : Derré, 1983 ; Montagne Noire : Caleffi *et al.*, 1988).

L'étude menée par Bogdanoff *et al.* (1987) sur les schistes de Châtaigneraie permet de connaître les caractères géochimiques globaux des différentes séries échantillonnées entre les granites de Veinazès et de Marcolès, à l'écart des minéralisations.

##### 3.1.2. Gneiss à silicates calciques de Châtaigneraie

Au cours d'une campagne d'échantillonnage, des quartzites ont été prélevées au niveau de Pons, au lieu-dit Le Battut (99E3 à 99E7 ; Fig. 67). L'affleurement présente de nombreux niveaux de quartz concordants, avec une linéation métamorphique marquée par des biotites étirées, mesurée N80 7W (schistosité N20 pendage 7W).

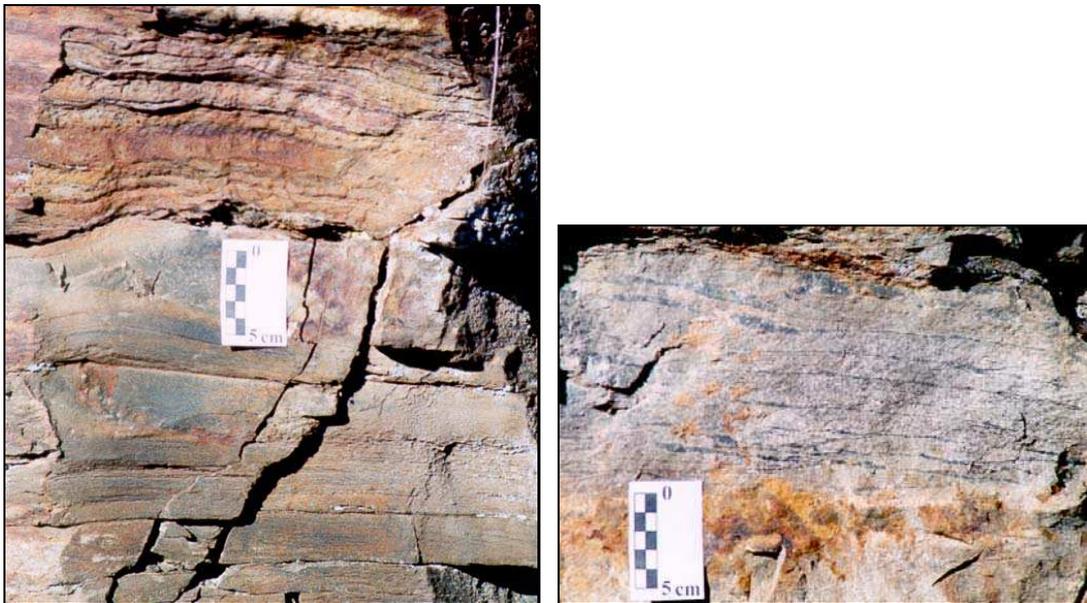
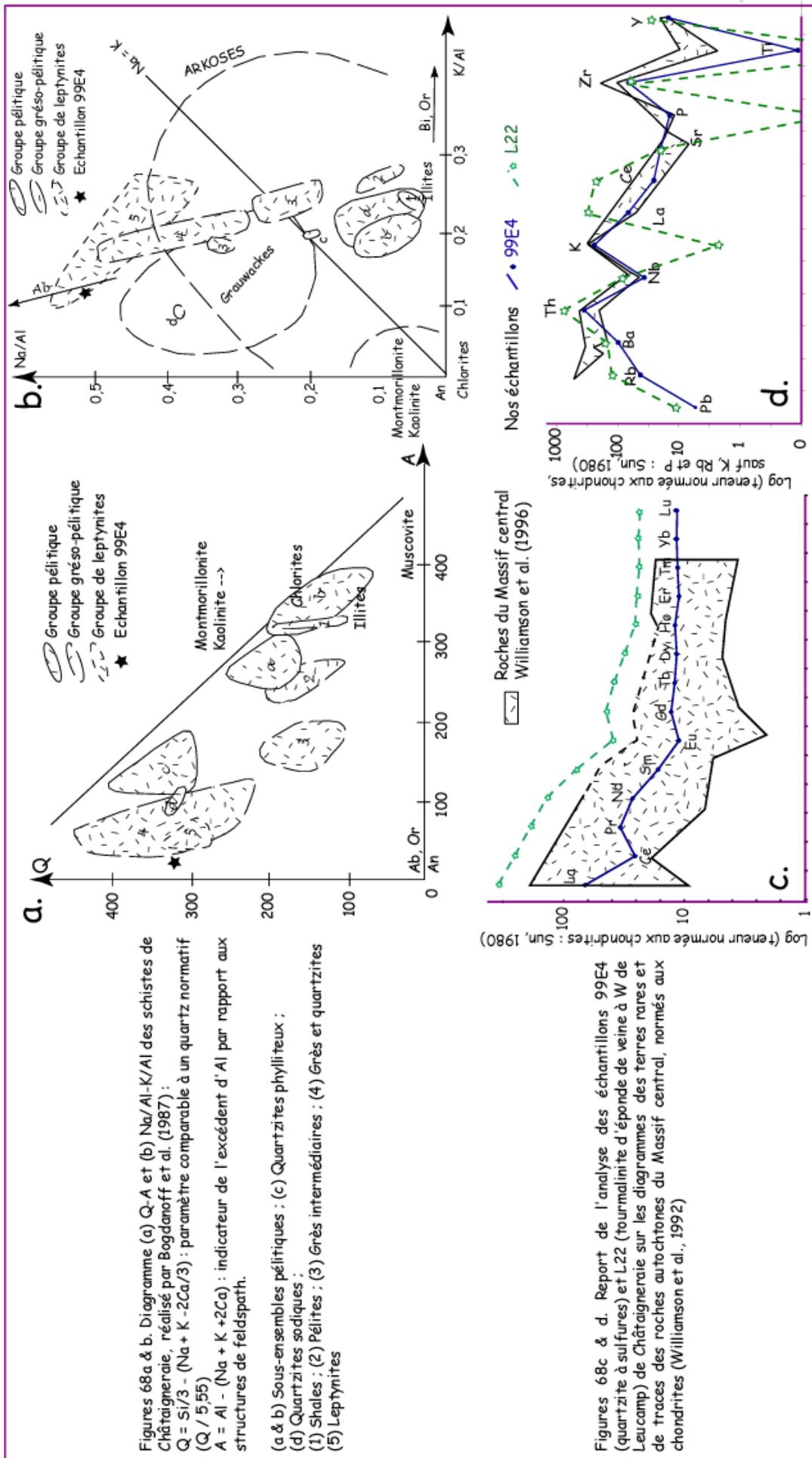


Figure 67. Photographies de l'affleurement des quartzites minéralisés du Battut (Pons).

Ces échantillons présentent des lits de quartz alternants avec des lits à biotite et minéraux lourds. Les biotites présentent dans leurs clivages de petits oxydes de titane en exsolution. Une belle minéralisation se développe à pyrite-pyrrhotite dominantes, chalcopryrite et marcassite mineures. Les paragenèses primaires sont déstabilisées : des gerbes d'hématite se développent aux dépens de minéraux comme la biotite, la chalcopryrite se transforme en covellite. Les pyrites sont de petites tailles ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) automorphes ou corrodées en nids hématisés ou encore avec une texture sphérolitique. Des lits feldspathiques présentent de grosses pyrites automorphes, dont les analyses PIXE présentées restent préliminaires.



Les teneurs en éléments majeurs et traces de l'échantillon 99E4, obtenues par ICP-MS, sont reportées sur les diagrammes géochimiques caractéristiques des séries métamorphiques du Massif central français (Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Williamson *et al.*, 1992 ; Fig. 68).

L'échantillon 99E4 est représentatif par ses teneurs en éléments majeurs du groupe des grès, quartzites et leptynites défini par Bogdanoff *et al.* (1987), avec un caractère enrichi en albite bien connu et discuté dans ces séries du Massif central (Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Nicolas, 1985 ; Fig. 68a & b). De même, pour un certain nombre d'éléments traces, il est dans la gamme des concentrations caractéristiques des séries autochtones du Massif central français (Williamson *et al.*, 1992). En revanche, il est significativement enrichi en W, ce qui est cohérent avec la présence de scheelite dans les quartzites du Battut (Derré, 1983 ; Tableau 22).

	W	Sn	Cu	Zn	As	Pb	Bi	Ni	Ga
Abondance croûte continentale	1,5	2	55	70	1,8	12,5	0,17	75	15
99E4	61,3	1,34	5,6	43,6	5,33	16	0,23	12,9	10,8
L22	148	16,2	48,5	102	20	28,6	98,5	13,7	78,2

Tableau 22. Teneurs en éléments traces du quartzite minéralisé 99E4, d'une éponte tourmalinisée d'une veine de Leucamp L22 comparées à l'abondance de ces mêmes éléments dans la croûte continentale (Taylor, 1964)

Cet échantillon 99E4 présente des teneurs en terres rares dans la moyenne des roches analysées par Williamson *et al.* (1992) (Fig. 68c), avec un enrichissement en terres rares légères et une anomalie négative en europium classique pour les métagrauwackes (Taylor et Mac Leenan, 1985). L'anomalie négative en cérium est caractéristique d'un échantillon oxydé, en cohérence avec la forte hématisation observée en lame mince.

### 3.1.3. Exsudats des Cévennes

Les échantillons discutés dans ce travail ont été prélevés dans les Cévennes centrales (Fig. 66), en dehors de l'auréole du métamorphisme de contact des granites namuriens, notamment de l'auréole autour du granite de St Guiral-Liron cartographiée par Najoui (1996). L'étude d'Arnaud (1997) montre que les Cévennes centrales ne présentent pas de traces de l'épisode métamorphique HT-BP namurien, mais conservent une structuration tectono-métamorphique et une minéralogie liées à l'épaississement crustal.

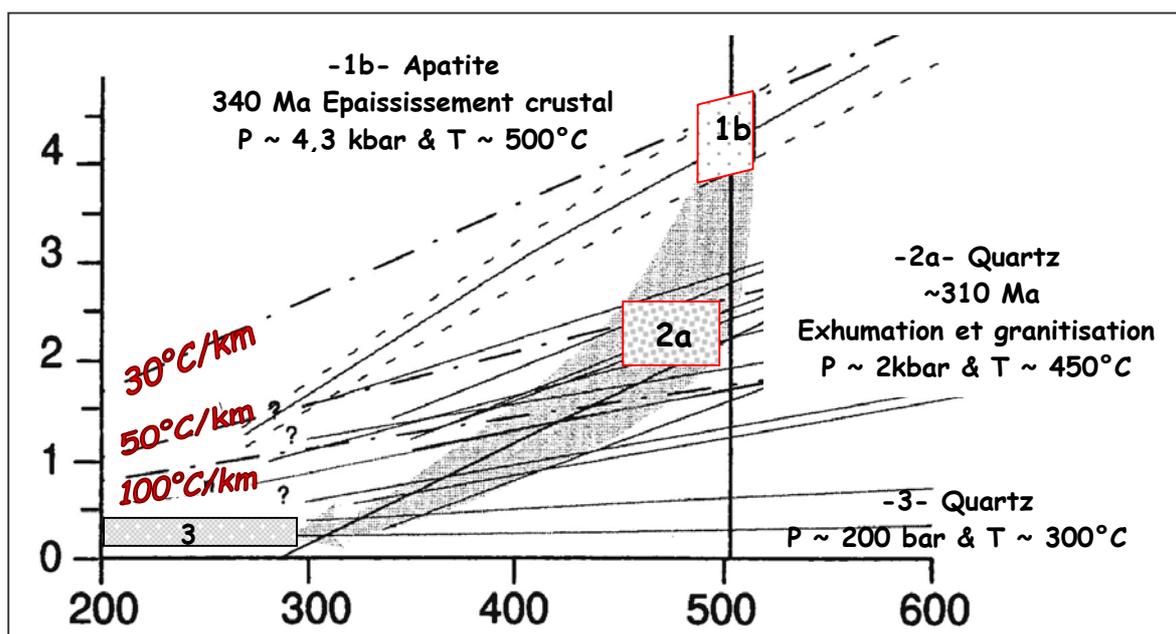


Figure 69. Isochores des différentes familles d'inclusions fluides calculées par Arnaud (1997) pour l'exsudat 15A. Le chemin P-T probable est représenté en grisé.

De nombreux exsudats de quartz, échantillonnés par Arnaud (1997), témoignent de circulations de fluides pendant le métamorphisme barrovien et l'exhumation ultérieure, localisées le long des plans de cisaillement au contact de bancs de rhéologie contrastée. L'échantillon 15A étudié ici a été échantillonné entre Barre-des-Cévennes et Saint Germain-de-Calberte (Arnaud, 1997 ; Fig. 66). Il se compose de quartz, d'albite, de chlorite, de muscovite, d'apatite et de biotite mineure. Il a été choisi parce que l'apatite et le quartz de cet exsudat ont piégé toutes les familles d'inclusions fluides observées dans l'ensemble des échantillons d'exsudats (Tableau 23).

En particulier, l'apatite a piégé des IF aquo-carboniques primaires dont les isochores sont compatibles avec les conditions du métamorphisme barrovien déduites des paragenèses minérales :  $(506 \pm 12)^\circ\text{C}$  et entre 3,9 et 4,7 kbar. L'apatite a donc préservé les fluides mis en place sous les nappes, dans des conditions métamorphiques qui sont datées à environ 340 Ma dans les formations ortho- et para-dérivées de la Cézarenque (Caron, 1994). Les fluides contemporains du métamorphisme barrovien ne sont pas préservés dans le quartz, qui a recristallisé. Les inclusions fluides du quartz enregistrent donc l'exhumation progressive des séries vers 330-300 Ma entre 2,5 kbar et 200 bar et  $200-290^\circ\text{C}$  (Fig. 69 et Tableau 23).

Matrice	Famille IF	Description des différentes familles d'inclusions fluides, étudiées par Arnaud (1997)	Analyses PIXE
Apatite	1b	primaires, en amas plutôt au cœur du cristal ; 10-20 $\mu\text{m}$ ; triphasées	(6)
Quartz	2a	plans intragranulaires obliques par rapport à la schistosité ; 4-20 $\mu\text{m}$ ; biphasées	(5)
	2b	plans intragranulaires parallèles à la schistosité ; biphasées ; texture de décrépitation (necking down)	n.a.
	3	plans intragranulaires assez obliques ; < 4 $\mu\text{m}$ ; aqueuses, biphasées	n.a.
	4	plans transgranulaires perpendiculaires à la schistosité et à la linéation	n.a.

Tableau 23. Description des différentes générations d'inclusions fluides de l'exsudat des Cévennes -15 A- étudié par Arnaud (1997)

### 3.1.4. Gneiss à silicates calciques des Cévennes

Ces échantillons de GSC ont été prélevés à Orpierre dans la vallée de la Thinette (Fig. 66). Ce sont des niveaux de gneiss massifs sombres à verts, riches en minéraux calciques (actinote, sphène) avec des intercalations de lits plus ou moins continus, d'épaisseur plurimillimétrique, de quartzites blancs à biotite et de niveaux plus albitiques. De nombreux oxydes de titane marquent la schistosité, avec quelques cristaux xénomorphes de pyrite, plus rarement automorphes, et de la chalcopyrite rare, bordée de covellite.

### 3.2. Leucogranite himalayen et leucogranites hydrothermalisés de La Margeride

Les échantillons de leucogranites et pegmatites étudiés proviennent du district de Châtaigneraie [CA02-1, 99E33] ou d'un petit stock de granite leucocrate différencié dans le granite de la Margeride [M1a, M1b, M7] (Couturié, 1977 ; Pichavant et Manning, 1984).

Les échantillons M1a, M7 et M1b ont été prélevés le long de la vallée du Lot, sur la route d'Entraygues à Espalion. L'échantillon M1a est un leucogranite à grain fin, homogène de couleur rose, à tourmaline et muscovite en lattes. Il est constitué d'une trame d'albite et orthose très altérée qui englobe le quartz xénomorphe localement se développant en grandes plages. La tourmaline automorphe à pœcilitique, zonée brun à vert, apparaît englobée par les feldspaths, donc précoce. Elle peut aussi cristalliser à l'interface feldspath-quartz. La muscovite en lattes apparaît associée au quartz et pourrait remplacer une ancienne biotite. Le leucogranite M7 montre des nids à tourmaline - quartz. Ce faciès résulte, en lame mince, du développement pervasif de la tourmaline très brune, du quartz et de la muscovite au dépens de

la trame feldspathique. *L'échantillon M1b* montre un contact entre un faciès de leucogranite à grain fin très altéré et un faciès de pegmatite à quartz, tourmaline et feldspath potassique de taille centimétrique et mica blanc.

*Le leucogranite CA 021* (échantillonnage Catherine Lerouge, BRGM) est un leucogranite à grain fin, feldspath potassique, plagioclase et tourmaline, recoupant le granite d'Entraygues, qui a été caractérisé du point de vue isotopique (Lerouge *et al.*, 1999) et daté à 306 Ma (Monié *et al.*, 1999).

*L'échantillon 99E33* a été prélevé dans un filon de leucogranite au niveau de l'éperon qui domine le ruisseau des Loups au nord du village du Viala. Ce filon est encaissé dans une granodiorite, il est lui-même fortement silicifié avec des grains de mispickel.

Dans notre approche, la difficulté repose dans le choix d'échantillons représentatifs des réservoirs envisagés afin de pouvoir bien comparer la géochimie en traces de leurs minéraux à celle des minéraux propres aux minéralisations. Pour caractériser la signature géochimique en traces du magma leucogranitique, nous ne disposons que d'échantillons de leucogranites de Margeride qui sont fortement altérés : le développement important d'hématite donne une couleur rose aux différents échantillons de roche prélevés (Fig. 70) et la cristallisation en nids (échantillon M7) ou en pegmatite (échantillon M1b) de la tourmaline suggère une origine hydrothermale de ces minéraux.



Figure 70. Faciès des leucogranites étudiés (de gauche à droite, de plus en plus hydrothermalisés)  
GB4 : leucogranite himalayen du Gangotri ; M1a, M7 : leucogranite de Margeride ;  
M1b : pegmatite de Margeride ; 99E33 : leucogranite silicifié du Viala

Pour s'affranchir des effets de l'hydrothermalisme, nous avons choisi comme référence de magma leucogranitique, un échantillon de leucogranite himalayen dont l'étude menée par Scaillet *et al.* (1990) démontre qu'il préserve l'intégralité des processus magmatiques (Fig. 71). Des études antérieures ont en effet démontré que les leucogranites himalayens et hercyniens résultent de la fusion partielle de roches pélitiques (Vidal *et al.*, 1984).

*L'échantillon étudié GB4* (échantillonnage Bruno Scaillet) provient du leucogranite du Gangotri, qui affleure dans l'ouest de l'Himalaya en Inde. Cet échantillon est un exemple de leucogranite très leucocrate à muscovite-tourmaline et biotite rare, qui montre des évolutions géochimiques régulières attribuées à la différenciation magmatique (Scaillet *et al.*, 1990). Il contient de la muscovite magmatique précoce, du plagioclase automorphe, de la tourmaline aciculaire zonée, de l'apatite en cristaux trappus et de l'orthose xénomorphe plus tardive. Des teneurs en éléments traces de cette roche (Scaillet *et al.*, 1990) sont reportées en fonction du pourcentage en CaO de la roche pour illustrer combien les séquences de différenciation y sont parfaitement conservées (Fig. 71). Plus le faciès leucogranitique est différencié (%CaO décroissant), plus il est appauvri en éléments incompatibles (Sr, Ba) alors que il s'enrichit en Rb (élément compatible). Par comparaison, la distribution des mêmes éléments traces des

leucogranites hercyniens du Massif central français sont totalement perturbées par l'hydrothermalisme (Fig. 71).

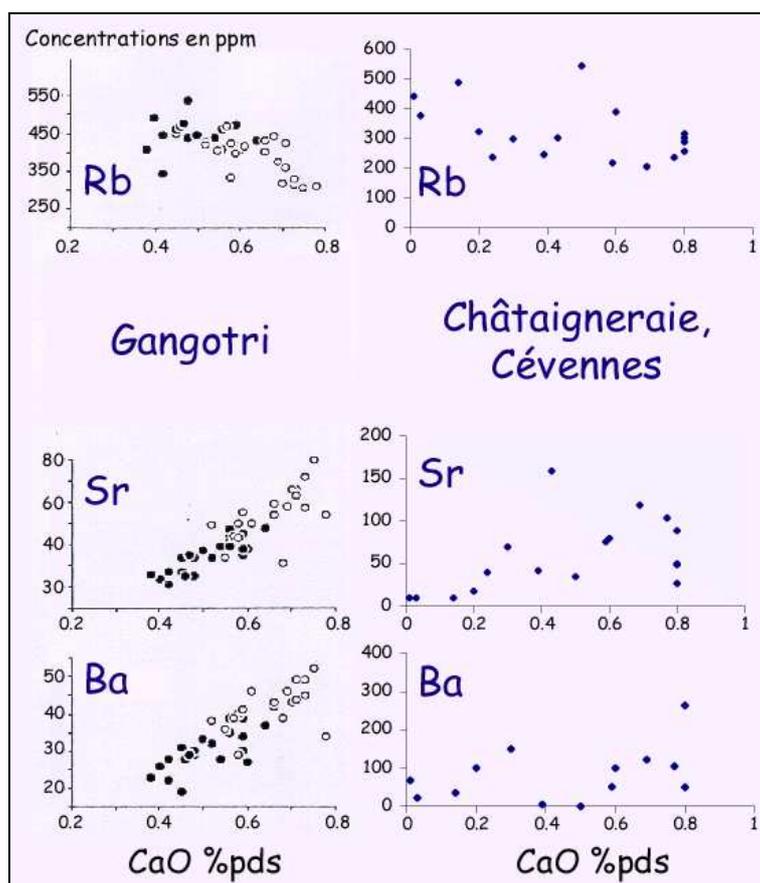


Figure 71. Teneurs en éléments traces (Rb, Sr et Ba en roche totale) reportées en fonction de la composition en CaO de l'échantillon GB4 du leucogranite du Gangotri (Scaillet *et al.*, 1990) et de leucogranites hercyniens de Châtaigneraie (Couturié, 1977, Joubert, 1978 et Nicolas, 1985) et de Cévennes (Mialhe, 1980)

### 3.3. Minéralisation

L'échantillon CA15-06 est un filon de quartz à tourmaline-mispickel concordant prélevé dans les micaschistes proches de l'indice du Viala (échantillonnage Catherine Lerouge, BRGM). La tourmaline se développe selon les plans S1-S2 en partie en remplacement des minéraux de l'encaissant.

*Enguialès.* Le filon Barbara a été échantillonné au niveau - 465m (F23, F24) et - 527m (F10a) dans la mine d'Enguialès. L'échantillon F23 présente une paragenèse à wolframite primaire peu transformée. La wolframite se développe en lattes longues de plusieurs cm perpendiculairement aux épontes, associée à des cristaux centimétriques d'apatite automorphe. La wolframite pousse en syncroissance avec le quartz, lequel se développe en cristaux automorphes allongés perpendiculairement aux épontes. Ces textures témoignent d'une part de l'ouverture essentiellement en tension des veines minéralisées et, d'autre part, d'une vitesse de croissance des minéraux à peu près équivalente à la vitesse d'ouverture des veines (Halls et Cosgrove, 1999). Des cristaux de pyrite automorphe, chalcopirite et mispickel sont dispersés dans le quartz.

*Leucamp.* Les échantillons L22, L40 et L41 ont été prélevés dans une galerie située sous l'éperon de Bancarel. L40 et L41 proviennent d'une zone filonienne riche en scheelite. Dans l'échantillon L41, la muscovite se développe en lattes millimétriques dans le quartz et moule la wolframite primaire (Fig. 86b). L'échantillon L40 est peu minéralisé, il est constitué de

quartz très fracturé et recoupé de fissures tapissées de sulfures. L'échantillon L22 représente l'éponte tourmalinisée d'un filon de quartz à wolframite très diaclasé et fracturé, envahi par la tourmaline. Les échantillons Lec, Lpx, LP2a, LP2b ont été prélevés en volantes sur le carreau de la mine, à Bancarel. L'échantillon LP2 qui comprend une veine de quartz minéralisé et son éponte, est particulièrement altéré, oxydé. Le schiste tourmalinisé est fracturé et silicifié (LP2a) ; il est séparé de la veine de quartz par 1 à 2 cm de pyrite presque totalement hématisée. Des bandes de tourmaline associée à la pyrite recoupent le quartz parallèlement aux épontes et perpendiculairement (LP2b). L'échantillon Lec est un quartz avec des lattes de wolframite pluricentimétrique transformée en scheelite.

Les résultats de l'analyse roche totale en éléments majeurs et traces d'une éponte tourmalinisée de veine minéralisée de Leucamp (L22) sont comparés à la composition des roches métamorphiques autochtones du Massif central français sur les figures 68c et d (Williamson *et al.*, 1996). La figure 68d montre que la tourmalinisation s'accompagne d'un appauvrissement en K, Ti et P. L'anomalie en P résulte de l'exclusion de cet élément du réseau de la tourmaline et de l'absence d'apatite. Celles en K et Ti s'expliquent par le développement d'un halo de muscovitisation avec des oxydes de Ti autour des épontes tourmalinisées (diffusion couplée, au sein du halo d'altération, de Ti et K vers la zone muscovitisée et de Fe vers la zone tourmalinisée). Par ailleurs, la tourmalinisation induit une augmentation des concentrations en terres rares avec un fractionnement positif en terres rares légères (Fig. 68c). Enfin, les métaux W, Bi, As, Ga, Zn, Sn, Pb sont enrichis dans la tourmalinite L22 (tableau 22).

## 4. Résultats : analyses de traces des fluides et minéraux

### 4.1. Caractérisation du fond métamorphique

#### 4.1.1. Séries cévenoles

La figure 72 et le tableau 23 présentent les types d'inclusions fluides analysées dans l'apatite et le quartz de l'exsudat 15A. Des spectres PIXE représentatifs des fluides analysés dans l'apatite (type 1b) et dans le quartz (type 2a) sont également présentés (Fig. 72). Seul le pic de l'arsenic a été détecté systématiquement dans les six inclusions fluides analysées dans l'apatite, superposé au spectre caractéristique du minéral hôte. Les gammes de teneurs en Mn, Fe, Sr, Y, Zr de la matrice sont reportées sur la figure 72 et, d'après certains spectres, la présence de tungstène en teneur voisine de la limite de détection (80 ppm) peut être suspectée. Dans les inclusions fluides du quartz, aucun élément n'est détectable au dessus du bruit de fond qui est de l'ordre de 100 ppm pour l'arsenic (Fig. 72).

Taille IF (µm)	Profondeur IF (µm)	Concentration en As calculée (ppm)
10	8	350 ± 110 LOD(110)
10	20	300 ± 90 LOD (130)
8	13	330 ± 100 LOD (130)
8	9	730 ± 90 LOD (100)
5	3	910 ± 110 LOD (90)
6	9	640 ± 110 LOD (100)

Tableau 24. Analyses des inclusions fluides dans l'apatite cristallisée dans des conditions synchrones du chevauchement des nappes (340 Ma). Conditions thermobarométriques : 500°C et  $4,3 \pm 0,4$  kbar. Dans la matrice d'apatite, l'arsenic présente toujours des teneurs inférieures à la LOD ~ 20 ppm (Fig. 72).

Pour mémoire, signalons que l'analyse PIXE d'un oxyde de titane de l'exsudat n'a révélé aucun élément trace en teneur supérieure à la limite de détection (Fig. 75).

Les teneurs des éléments traces détectés dans deux pyrites des GSC à l'est du granite de la Borne sont indiquées dans le tableau 25.

Teneurs (ppm)	As	Ni	Cu	Se
GSC des Cévennes (Orpierre)	(10)	2330	110	20
	(10)	2500	320	(10)

Tableau 25. Analyses PIXE de pyrites des séries métamorphiques d'Orpierre (Vallée de la Thinette ; Fig. 66)

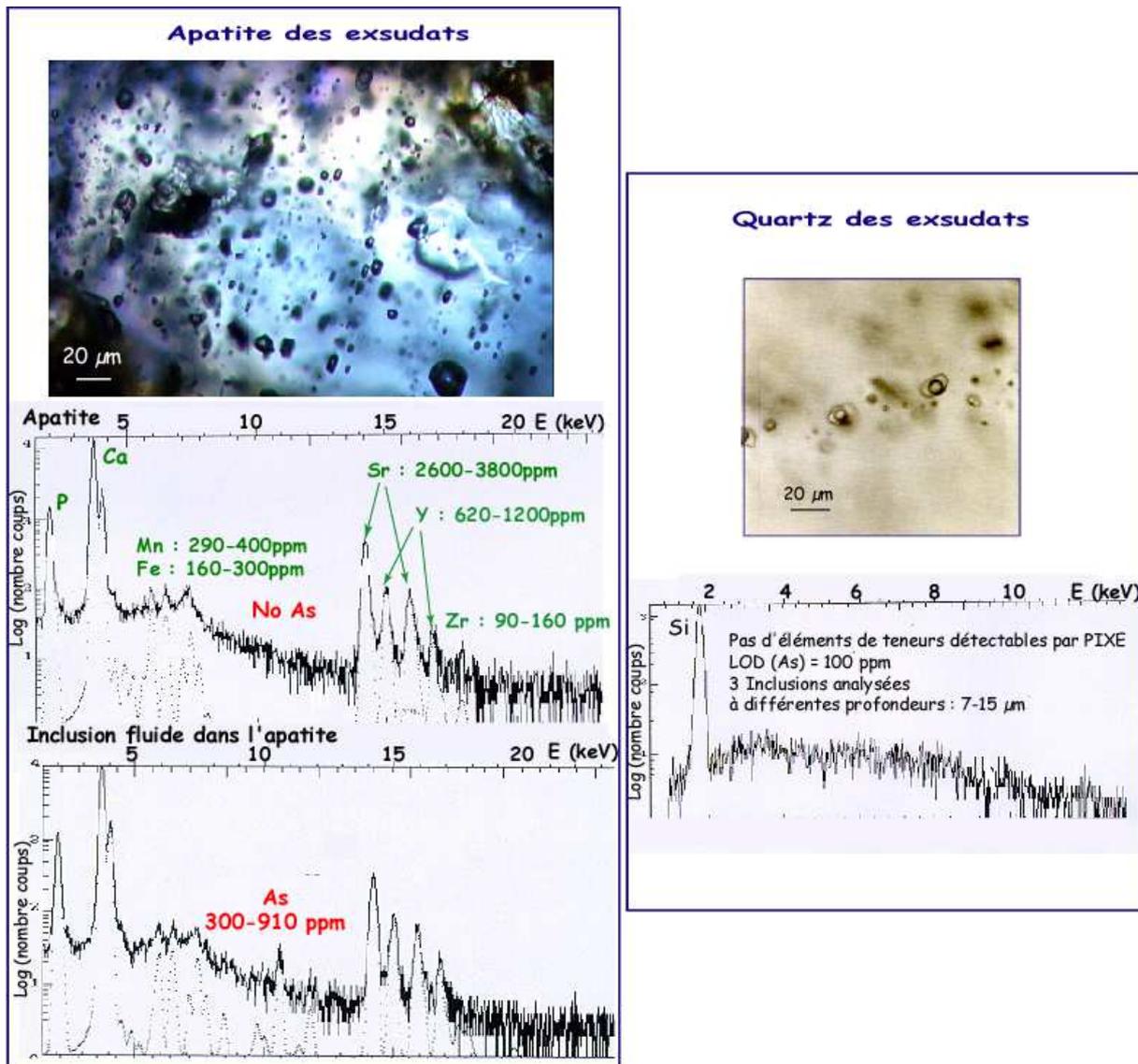


Figure 72. Analyse PIXE d'inclusions fluides piégées dans des cristaux d'apatite (spectre de l'analyse de l'apatite et d'une inclusion fluide) et de quartz (spectres du quartz et d'une inclusion fluide identiques)

#### 4.1.2. Métamorphisme de contact

Les résultats de l'analyse d'une inclusion fluide à vapeur dominante dans le quartz de l'indice à W de Serrecourte (auréole de contact du granite de Borne) sont présentés par la figure 73.

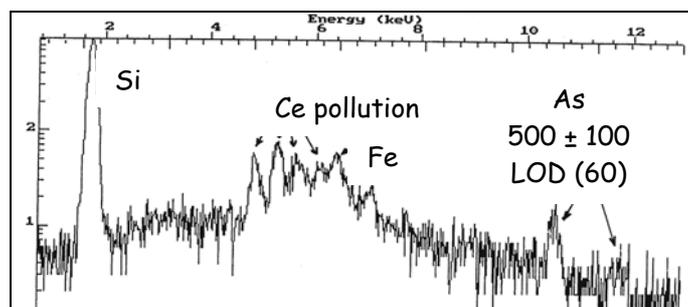


Figure 73. Analyse d'une inclusion fluide dans un quartz de l'indice de Serrecourte (Cévennes).  
Le cérium détecté est une pollution par le produit de polissage.

## 4.2. Le réservoir leucogranitique

### 4.2.1. Analyses d'inclusions fluides aqueuses secondaires dans le quartz d'un leucogranite de Châtaigneraie (CA 02-1)

Seule une inclusion analysée près de la surface (IF 1) a donné suffisamment de signal pour calculer des concentrations. Dès que l'inclusion se trouve à plus de 10  $\mu\text{m}$  de profondeur, les teneurs sont inférieures à la limite de détection (exemple : IF 2).

	Quartz (ppm)	IF 1 (ppm) taille 5 $\mu\text{m}$ ; profondeur 1,5 $\mu\text{m}$	IF 2 (ppm) taille 5 $\mu\text{m}$ ; profondeur 10 $\mu\text{m}$
S	< LOD (710)	1620 $\pm$ 700 (1120)	
Ca	< LOD (390)	1350 $\pm$ 400 (520)	950 (910)
Fe	< (40)	400 $\pm$ 70 (140)	
As	< (20)	170 $\pm$ 100 (40)	50 (30)

Tableau 26. Analyses d'inclusions fluides dans un cristal de quartz de l'échantillon CA 02-1.

### 4.2.2. Analyses de traces dans les minéraux de différents leucogranites

Les analyses EPMA et PIXE obtenues pour chaque phase analysée dans les leucogranites de Gangotri et de Margeride et dans une pegmatite de Margeride, sont présentées dans les tableaux 27 à 31.

Leucogranite du Gangotri - Du point de vue des éléments mineurs et traces, la biotite accommode dans son réseau les éléments suivants : environ 6000 ppm de Mn, 2600 ppm de Rb, 1000 ppm de Zn, 300 ppm de Cu et 280 ppm de Nb. L'analyse PIGE révèle  $\sim$  1% pds de Li et  $\sim$  3% pds de F. L'apatite qui cristallise en agrégat avec la tourmaline contient 3300-4000 ppm de Mn, 1500-2500 ppm d'Y et des traces de Sr (70 et 170 ppm). D'autre part, l'analyse PIXE a révélé plusieurs %pds d'étain qui suggèrent la présence de cassitérite micrométrique associée à l'apatite. Les tourmalines magmatiques du Gangotri contiennent les éléments traces suivants Ti : 6000-10000 ppm, Ca : 600-2300 ppm, K : 600-900 ppm, Zn : 1300-1700 ppm, Mn : 480-800 ppm et le Ga en traces ( $\sim$  100 ppm). Les analyses PIGE de la muscovite confirment les teneurs en F de l'ordre du %pds (Scaillet *et al.*, 1995) et révèlent en outre la présence de Li (3000 à 4000 ppm) et de Na (1500 à 4000 ppm). Comme dans la biotite, les analyses PIXE de la muscovite ont révélé des teneurs importantes en Ti (3000-6500 ppm), du Cu en traces (200 ppm), du Ga (100-200 ppm) et les mêmes éléments traces que ceux dosés dans la biotite : Mn (1700 à 2500 ppm), Zn (370-570 ppm), Rb (2900-3400 ppm) et Nb (400-600 ppm). En outre, nous avons détecté occasionnellement du Zr (470 ppm) dans la muscovite. Dans des albites zonées de GB4, du K (800-1500 ppm) et du Ca (300-8500 ppm) ont été détectés.

Leucogranites de Margeride - L'analyse des silicates des leucogranites de Margeride a révélé un cortège d'éléments traces identique à celui des leucogranites himalayens. Notons que la biotite n'a pas été observée dans les leucogranites de Margeride. Les tourmalines de

M1b, M7 et CA021 ont des teneurs en Mn comparables à celles de GB4, dans la gamme 400-1500 ppm. Les tourmalines de la pegmatite M1b sont plus riches en Mn : 1400-3850 ppm. Notons que les muscovites des leucogranites hercyniens contiennent occasionnellement du cuivre et de l'étain avec des teneurs de l'ordre de 1000 ppm, en cohérence avec l'observation de grains micrométriques de cassitérite dans l'échantillon M1a.

<b>(a) To</b>	GB4			GB4		<b>(b) Mu</b>	GB4			<b>(c) Bio</b>
EPMA	91	87	96	Scaillet <i>et al.</i> (1995)		EPMA	90	105	106	104
SiO <sub>2</sub>	36,01	35,62	36,01			K <sub>2</sub> O	10,62	10,33	10,76	10,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,92	33,47	33,37			SiO <sub>2</sub>	47,18	45,49	46,10	46,15
FeO	12,86	12,61	13,06			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,65	31,44	31,77	31,18
MgO	2,47	3,04	2,63			MgO	0,55	0,60	0,49	0,56
Na <sub>2</sub> O	2,17	2,28	2,26			Fe	29290	40930	36120	38690
K	LOD	LOD	LOD			F	10860	13920	13410	13020
Ca	1470	1630	1250			Na	1720	2410	1880	2020
Ti	5760	5920	5980			Ti	3150	6370	4850	6240
Mn	LOD	680	1180			Mn	2780	2260	1390	1300
Total	88,2	88,8	89,353			Total	97,1	96,95	97,09	96,522
PIXE				ICPMS		PIXE				
K	550	(420)	900	130	100	Ti	4400	6440	5470	18850
Ca	560	1910	2250	1500	1860	Mn	2050	2500	1650	5750
Ti	6120	5960	9930	5760	3300	Cu		240	(90)	280
Mn	810	460	(1040)	1390	80	Fe	34420	35100	35880	84860
Zn	1670	1440	1290			Zn	370	390	570	980
Ga	130	180	(40)			Ga	170	120	160	(90)
PIGE						Rb	2870	2870	3370	2600
F	5770	4950	5590			Sr		620	(60)	(160)
						Y		330	(270)	(270)
						Zr		470	(80)	(170)
						Nb	400	390	630	280
						PIGE				
						F	11270	12160	11310	30510
						Li	2910	3980	2920	10450
						Na	1890	1460	1540	3970

Tableau 27. Analyses EPMA et PIXE des (a) tourmalines, (b) muscovites et (c) biotite dans l'échantillon GB4 du leucogranite du Gangotri. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm (1σ & LOD en annexe)

<b>(a) Ap</b>	GB4		<b>(b) Albite zonée</b>	GB4	
EPMA	100	97	EPMA	114	115
CaO	55,01	54,69	SiO <sub>2</sub>	69,05	67,32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,12	44,25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,28	20,75
F	4,51	4,36	Na <sub>2</sub> O	11,70	11,29
Na <sub>2</sub> O	0,18	0,06	K	1530	1940
Fe	890	1080	Ca	3190	8430
Mn	2970	6680	Total	101,98	100,81
Total	105,54	104,783	PIXE		
PIXE			K	830	
Mn	3290	4090	Ca	3370	
Fe	370	500	Ga	30	
Sr	70	170			
Y	1650	2410			
Sn	11%pds	8%pds			

Tableau 28. Analyses EPMA et PIXE (a) des apatites automorphes en agrégats avec la tourmaline et (b) des albites de l'échantillon GB4 du leucogranite du Gangotri. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm (1σ & LOD en annexe)

To	Margeride M1B							Margeride M1A				Margeride M7			Ca021
EPMA	61-66	60	55	54	58	57	49	=49	35	40	41	31	41	38	77
SiO <sub>2</sub>	34,14	34,13	34,55	33,31	33,13	33,06	35,87		35,50	36,01	34,99	36,82	36,62	36,59	35,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,58	33,85	33,81	33,35	34,17	32,45	35,14		33,44	35,06	34,22	34,45	34,52	35,30	34,00
FeO	12,04	10,63	11,30	11,94	11,53	12,43	11,61		11,64	11,39	11,75	11,35	12,50	12,64	12,84
MgO	1,86	0,17	1,30	1,16	0,16	1,49	1,79		2,64	1,84	2,19	2,65	2,03	1,62	2,48
Na <sub>2</sub> O	1,59	1,88	1,28	1,57	1,92	1,76	1,39		1,78	1,48	1,75	1,98	1,92	1,69	1,84
K	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD		LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD
Ca	LOD	LOD	LOD	LOD	LOD	800	LOD		1110	LOD	700	740	LOD	LOD	1160
Ti	4130	2840	1930	6090	3280	4710	1880		4930	2080	5300	4010	3590	2390	4990
Mn	1400	3190	1760	1490	3850	1990	1370		LOD	1450	880	LOD	1630	1520	LOD
Total	83,68	82,86	83,90	83,00	82,91	82,99	87,02		86,70	86,87	86,84	88,91	89,61	89,25	88,05
PIXE															
K						530	2950	280			590	440	550		
Ca				900		700	1510		1120		1040	1040	690	430	590
Ti	4280	2990	1880	5060	3440	4740	930	2000	5660	2620	5990	4660	4620	2960	4820
Mn	1790	3080	1450	1670	3030	2040	1280	1350	1420	1150	1670	970	1810	1900	1180
Zn	680	1250	660	380	1220	730	980	880	870	810	740	1080	1050	1130	1060
Ga	160	660	150	200	740	200	180	140	150	150	190	200	130	90	110
PIGE															
F	5450	8240	2760	3120	8200	6400	3150	3480	5430	3710	5490	6260	6400	5840	6420
Li		1770	240		1130										

Tableau 29. Analyses des tourmalines des leucogranites de Châtaigneraie M1b, M1a, M7 et de la pegmatite CA021. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

(a) Mu	M1b	M1a	M1a	(b) Or	M1b	M1a	M7	(c) Ab	(d)TiO <sub>2</sub>	M1a	CA021				
EPMA	59	37	(13)	EPMA	32	66	34	EPMA	68	24	23	EPMA	74		
K <sub>2</sub> O	9,5	10,49	10,82	K <sub>2</sub> O	16,283	15,987	15,241	K <sub>2</sub> O	0,216	94,42	94,149	TiO <sub>2</sub>	99,6		
SiO <sub>2</sub>	43,92	44,83	46,84	SiO <sub>2</sub>	63,838	65,206	65,595	SiO <sub>2</sub>	69,288	Fe	3940	5300	Fe	7410	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,53	34,42	31,54	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,447	18,570	18,441	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,348	W	1,185	1,172			
Fe	14100	13800	4,32 ?	Fe			770	Fe	LOD	Mn	350	LOD			
MgO	0,044	0,198	1,024	Na	2360	6800	8930	Na <sub>2</sub> O	10,219	Hf					
F	3290	3850	4650	Ti				Ba	1080	Nb					
Na	5240	3420	1510	Mn	1070					Ta					
Ti	1210	3540	LOD												
Mn	930	LOD	3830												
Total	90,74	93,31	96,25	Total		99,30	101,02	100,90	Total	101,29	Total	97,74	97,13	Total	100,67
PIXE				PIXE				PIXE				PIXE		PIXE	
Ti	1610	1940	(380)	Ca			3400	(2460)	Ca	(2060)		Ca	710		
Mn	1040	1020	2410	Mn		390			Mn		(860)	Cr	3770		
Fe	18840	14410	33880	Fe	80	2620	(250)	140	Fe	120	7250	38380	Mn	2680	
Cu			180						Zn	(170)	(170)				
Zn	140	40	130						Sr	(40)	270				
Ga	350	140	130	Ga	30	90	120	40	Y	(20)	(400)				
Rb	3670	2690	1630	Rb	2750	1600	(1500)	1450	Zr	(80)	5380	Zr	320		
Nb	220	100	(10)	Sr	50	(10)	(120)	20	Nb	11680	12200	Nb	10740		
Sn	1130	1070	(200)	Pb			(630)	100	Ta	5080	5290				
PIGE				PIGE					W	40940		W	18900		
F	4100	4170	4030	Na	6370				Th		600				
Na	6300	3350	1740												

Tableau 30. Analyses des majeurs et des mineurs par EMPA et des mineurs et des traces par PIXE (a) des muscovites, (b) d'orthoses, (c) d'albite et (d) des oxydes de titane de leucogranites de Châtaigneraie. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

Mispickel	M1a
PIXE	
Sb	5070 (1090)

Tableau 31. Analyses PIXE de mispickel dans le leucogranite M1a. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

### 4.3. Les minéralisations

Les analyses de différents minéraux de la paragenèse à tungstène de veines des gisements d'Engualès ou Leucamp sont regroupées dans les tableaux 32 et 33.

**Tourmalines et muscovites** - Ces minéraux apparaissent aussi bien au stade I à W qu'au stade II fissural. Au stade I, ils se développent uniquement dans les épontes au détriment des micaschistes. Au stade II, en revanche, ces minéraux se développent en fissures dans le quartz des veines. Les tourmalines d'éponte présentent des cortèges d'éléments traces semblables aux tourmalines des leucogranites, avec en plus l'apparition de Sr en teneur détectable (60-120 ppm) et occasionnellement d'As (370 ppm). Elles sont appauvries en Ti, Zn et F (2110 ppm, 200 ppm et 2500 ppm, respectivement) par rapport aux tourmalines des leucogranites. Pour mémoire, notons que les muscovites fissurales contiennent du Ti, Ga, F (1500-3700 ppm, ~ 100-200 ppm, 2400-3600 ppm, respectivement), de l'As (90 et 1400 ppm), du Rb (~ 1000 ppm) et occasionnellement Sn (1200 ppm), W (560 ppm), Bi (3300 ppm) et des traces de Zn.

(a) To			(b) Ap			(c) TiO <sub>2</sub>		
	F10a	Engualès	Lp2a	F23		CA 1506		
EPMA	(5 an.)	n.a.	(2 an.)	EPMA	n.a.	EPMA	n.a.	n.a.
SiO <sub>2</sub>	37,11		36,74					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,15		34,24					
FeO	10,13		10,26					
MgO	3,66		3,64					
Na <sub>2</sub> O	1,67		1,61					
F	0,50		0,33					
K	102		140					
Ca	1458		2165					
Ti	2574		4835					
Mn	450		565					
Total	89,29		88,34					
PIXE				PIXE		PIXE		
K	470					Ca	630	
Ca	640		2400			Sc	610	
Ti	2110		2540	Mn	13080	Mn		1950
Mn	640	1000		Fe	4760	Fe	3100	
Cu	(40)		80			Zn		1540
Zn	170	250	170			As	210	
Ga	130	190	80	Y	360 1070	Zr		380
As		370		As	480 130	Nb	2730	7740
Sr	60	110	120	Sr	370 680	Sn		790
Bi	(160)		1050	Bi	150			
PIGE						Ta		1450
F	2410		2950			W	5490	3%

Tableau 32. Analyses de (a) tourmalines, (b) apatites et (c) apatites associées à la minéralisation à W d'Engualès (F10a). Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

**Apatites** - Nous avons trié des grains d'apatite d'un échantillon provenant des veines minéralisées d'Engualès (F15a) afin d'en faire l'analyse des majeurs et des traces (Cf. annexe 2). Le diagramme de terres rares de ces apatites indique un léger enrichissement en terres rares légères avec une anomalie positive en Eu fortement marquée (Fig. 74).

L'analyse PIXE d'une apatite d'une veine minéralisée d'Engualès présente des teneurs en Mn, Fe et Sr (1%pds, 5000, 370-680 ppm, respectivement) plus élevées que l'apatite magmatique de GB4. Elle contient de l'As (430-180 ppm) et occasionnellement du Bi (150 ppm), comme la muscovite.

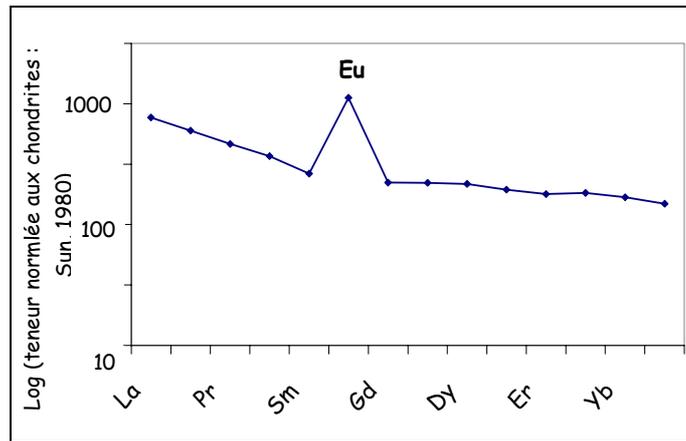


Figure 74. Diagramme de terres rares d'une apatite prélevée dans une veine minéralisée d'Engualès (échantillon F15A). Les teneurs sont normées aux chondrites (Sun, 1980).

**Oxydes de titane** - Les oxydes de titane sont altérés et hématisés. Par spectrométrie Raman, ces phases ont été identifiées comme un fin mélange des polymorphes brookite, rutile et anatase. Dans les oxydes de titane analysés dans les schistes minéralisés à proximité du Viala (CA1506), on retrouve l'As en traces présent dans les autres minéraux et Sn dans la muscovite. Ces oxydes présentent W, Nb et Ta en moindres teneurs que dans les oxydes de titane des leucogranites. On retrouve du Zr, Ca et Sc déjà dosés dans les oxydes des leucogranites hercyniens.

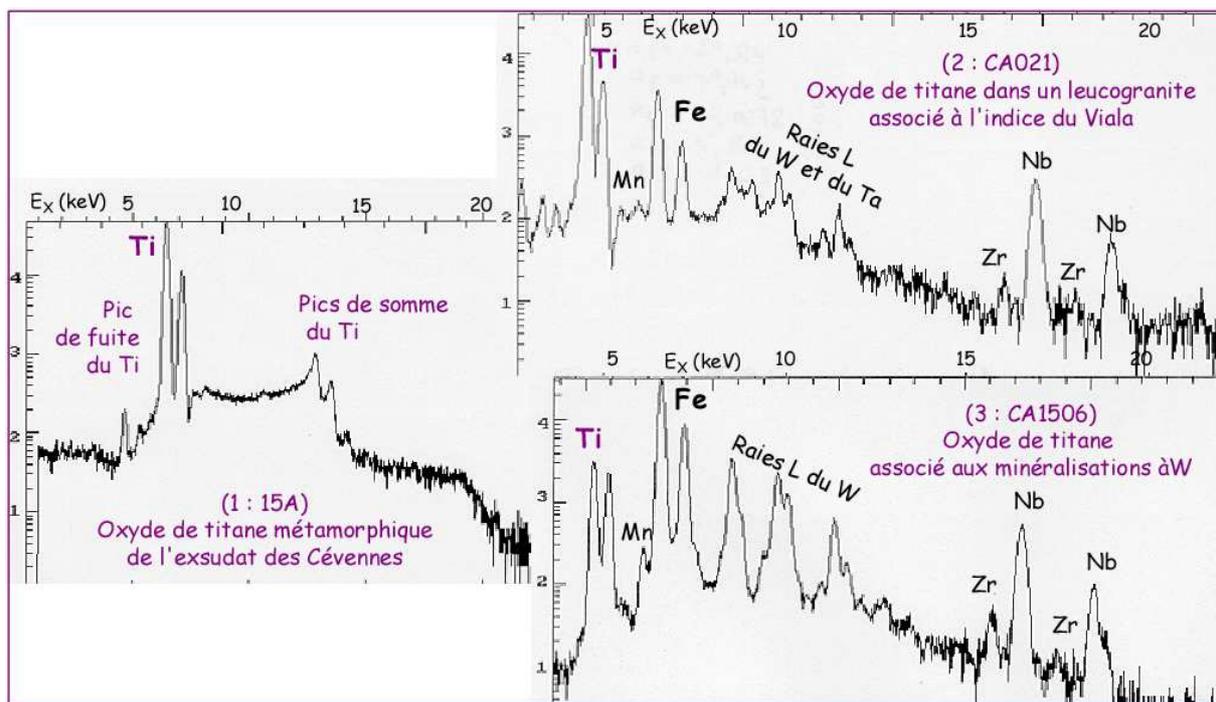


Figure 75. Spectres PIXE d'oxydes de titane d'un exsudat des Cévennes (échantillon 15A), d'un échantillon de leucogranite associé à l'indice du Viala (CA02-1) et de l'échantillon minéralisé CA1506 de Châtaigneraie (localisations sur le figure 66)

**Sulfures primaires** - Les sulfures primaires sont associés à la wolframite sous forme de cristaux automorphes, lesquels sont altérés lors de la phase fissurale (stade II). Ces deux générations de pyrite et de chalcoppyrite sont difficiles à distinguer.

Les pyrites primaires contiennent en traces de l'As (200-3300 ppm), du Cu (200-1900 ppm) et occasionnellement du nickel (2840 ppm). Du Cu se trouve aussi incorporé dans le mispickel, ainsi que des traces d'or identifiées lors de deux analyses, en teneur juste

supérieure à la limite de détection (400 ppm). Les chalcopyrites ne présentent pas d'éléments traces hormis Sn.

(a) Py					(b) Cpy										
Leucamp					F10a*			Lp2a*							
					10	11	72	45	49	7	14	15	16	17	
EPMA					47,21	46,63	46,51	34,62	34,49	34,24	34,15	34,27	34,38	34,54	
Fe					51,86	51,69	51,63	33,48	34,03	34,67	34,97	34,47	34,90	34,81	
S					0,10	0,03	0,80	30,00	29,93	30,57	29,86	30	29,91	30,51	
Pb					0,18	0,14	0,02	Total	98,31	98,68	99,62	99,32	99,39	99,46	100,13
Bi					99,34	98,48	98,24								
Total															
PIXE															
Ni	2840	(120)	(290)		(750)										
Cu	180	1730	1860	260	(300)										
Se	20	(20)	(170)												
As	170	2910	3300	1780	(70)										
Sb					(80)										
W	260	400	(400)	(70)	(560)										
Pb				(1160)	(250)										
Bi	(30)	(80)	(360)	2560	(190)										
								PIXE							
								Sn	460	1030	(210)	360			

Tableau 33. Analyses des sulfures primaires associés à la minéralisation à W de Leucamp et d'Engualès (a) Pyrites et (b) Chalcopyrites (\* Lame dans lesquelles les minéraux sont affectés par la rétro-morphose du stade II). Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

## 5. Interprétation et discussion des données géochimiques

### 5.1. Géochimie de l'arsenic dans l'histoire tectono-métamorphique hercynienne

#### 5.1.1. Mobilisation de l'As dans les séries métamorphiques des Cévennes

Les analyses PIXE réalisées sur les inclusions fluides piégées dans l'apatite de l'exsudat des Cévennes centrales -15A- révèlent des teneurs non négligeables en arsenic (300 à 910 ppm) dans les fluides du stade barrovien (Arnaud, 1997). En extrapolant à 500°C les données expérimentales sur la spéciation de l'arsenic en concentration  $\leq 1$  molal, entre 20 et 300°C, à pression de vapeur saturante et des pH inférieurs à 8, on peut proposer que  $H_3AsO_3^0$  est l'espèce dominante de l'arsenic dans ces fluides (Pokrovski *et al.*, 1996). Les observations et les calculs thermodynamiques de Gibert *et al.* (1992) suggèrent que des fluides en équilibre avec des micaschistes dans les conditions du métamorphisme barrovien peuvent contenir jusqu'à quelques centaines de ppm de tungstène (cf. la possibilité d'avoir du W en limite de détection  $\approx 80$  ppm dans certaines inclusions). Nos mesures sur des fluides similaires témoignent que de tels fluides transportent aussi plusieurs centaines de ppm d'arsenic.

L'apatite, en équilibre avec ces fluides arséniés, est dépourvue d'arsenic. Si l'on considère que l'arsenic s'incorpore dans le réseau de l'apatite sous forme d'arséniate  $AsO_4^{3-}$ , isomorphe du groupement phosphate  $PO_4^{3-}$ , son partage en faveur de la phase solide nécessite une oxydation (passage de As III à As V). A 500°C, les fluides aquo-carboniques du métamorphisme barrovien sont tamponnés à des fugacités d'oxygène moyennes par les équilibres en phase fluide dans le système S-C-O-H et par les oxydes de l'encaissant : de telles conditions réduites sont incompatibles avec la forme arséniate. Ceci explique probablement l'absence d'arsenic dans l'apatite métamorphique.

Les fluides piégés dans les inclusions de type 2a du quartz au cours de l'exhumation des nappes, c'est-à-dire vers 450°C et 2-2,5 kbar, contiennent moins de 100 ppm d'arsenic. Les données expérimentales ne permettent pas de discuter précisément de l'effet de pression sur la spéciation de As, toutefois nos analyses tendent à montrer que les teneurs en As des fluides métamorphiques diminuent fortement quand la pression diminue.

### 5.1.2. Transport et dépôt de l'arsenic en périphérie des granites

L'analyse d'une inclusion fluide, réalisée dans un quartz minéralisé de l'indice de Serrecourte ( $P \approx 1,5$  kbar ;  $T \approx 450^\circ\text{C}$ ), indique une teneur en arsenic de l'ordre de 500 ppm (Fig. 73) : ce fluide est donc significativement enrichi en arsenic par rapport aux fluides métamorphiques qui circulent dans les mêmes conditions P-T en dehors de l'auréole de contact (Fig. 72). Par ailleurs, l'indice de Serrecourte est situé dans l'enveloppe de l'anomalie géochimique en arsenic autour des granites du Mont-Lozère et de Borne (Fig. 66), où il est présent notamment sous forme de mispickel (Charonnat, 2000).

L'arsenic a donc été transporté puis déposé dans l'environnement péri-granitique. Dans cet environnement, l'étude de l'indice de Serrecourte a montré que le tungstène est aussi transporté (sous forme des complexes  $\text{H}_2\text{WO}_4^\circ$  et  $\text{HWO}_4^-$  essentiellement : Gibert *et al.*, 1992) puis déposé lors de la condensation supercritique qui accompagne le refroidissement (Ramboz *et al.*, 1985). Par analogie, on peut proposer que l'arsenic, transporté sous la forme des complexes  $\text{H}_3\text{AsO}_3^\circ$  et  $\text{H}_2\text{AsO}_3^-$ , précipite par le même mécanisme (Fig. 76). Cette interprétation revient à extrapoler à des pressions d'environ 2 kbar un mécanisme de précipitation de l'arsenic par refroidissement qui est démontré à basse pression (Pokrovski *et al.*, 1996).

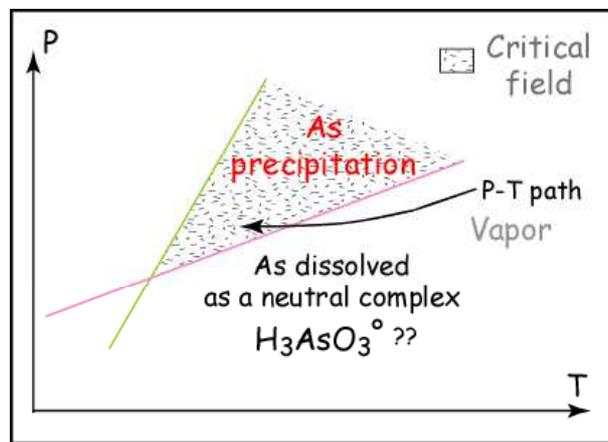


Figure 76. Interprétations des conditions nécessaires à la déstabilisation de complexes neutres d'arsenic

Notons que l'oxydation de As III en As V devient possible en-dessous de  $300^\circ\text{C}$  car les fluides ne sont plus tamponnés ni par les équilibres dans le système COH, ni par les phases minérales : ceci favorise l'incorporation de l'arsenic dans les minéraux (mispickel, apatite...). Nos données géochimiques sur les fluides de l'auréole du granite de Borne justifient donc l'anomalie géochimique en As autour des granites de Borne et de Lozère (Fig. 77).

### 5.1.3. Implications pour le comportement géochimique de l'arsenic dans les failles de Villefort et d'Argentat

Les anomalies géochimiques sol en arsenic soulignent la faille d'Argentat alors qu'elles ne marquent pas la faille de Villefort (Roig *et al.*, 1997 et Charonnat, 2000 ; Fig. 77). En se basant sur l'interprétation proposée pour l'anomalie en As périgranitique (précipitation de As vers  $400^\circ\text{C}$  par des fluides subcritiques), on peut déduire que les fluides qui ont circulé le long de la faille d'Argentat ont passé l'isotherme  $400^\circ\text{C}$ , ce qui confirmerait que la faille d'Argentat a joué dans le domaine ductile (Faure, 1995).

A l'inverse, nous pouvons interpréter l'absence d'anomalie en As le long de la faille de Villefort comme une confirmation que celle-ci a fonctionné uniquement dans le domaine fragile au niveau structural accessible actuellement (Charonnat, 2000).

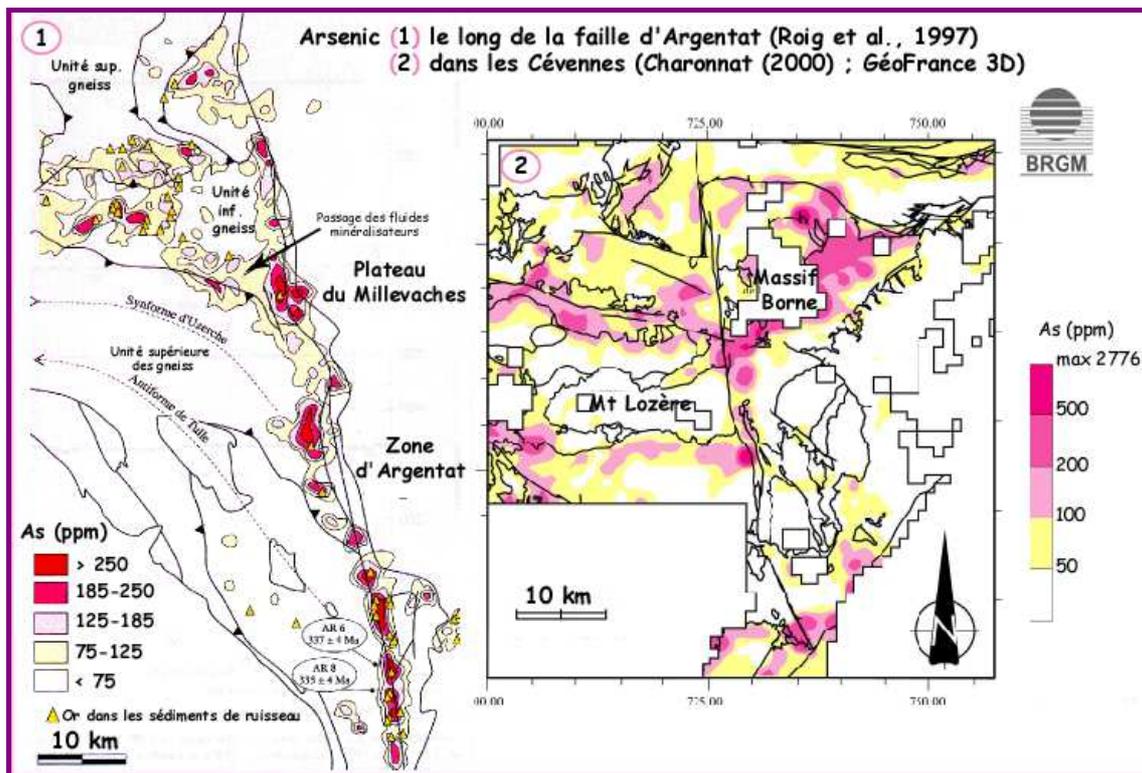


Figure 77. Cartographies de l'anomalie en arsenic (1) le long de la faille d'Argentat (Roig *et al.*, 1997) et (2) dans le district des Cévennes (Charonnat, 2000). Figures produites par les auteurs d'après les données de l'inventaire national des ressources minérales (Bouchot et Marroncle, 1992).

## 5.2. Apport de l'analyse de traces à l'identification des processus magmatiques et hydrothermaux dans les leucogranites

La géochimie des traces permet de renforcer les interprétations pétrogénétiques du leucogranite du Gangotri, basées sur des études expérimentales (Scaillet *et al.*, 1995). (i) La présence de zinc dans la biotite puis dans la tourmaline confirme l'absence de cristallisation précoce d'hercynite en raison des teneurs en eau élevées du magma. (ii) L'absence d'étain dans la biotite et la muscovite magmatique et l'identification de cassitérite micrométrique dans les agrégats de tourmaline et d'apatite du Gangotri, l'absence de fer dans le réseau de l'apatite renforcent l'interprétation d'un processus d'oxydation tardive du magma qui a été proposé pour expliquer le remplacement de la biotite primaire par la tourmaline dans le leucogranite de Gangotri (Scaillet *et al.*, 1990). En effet, l'étain est soluble dans les magmas leucogranitiques à basse fugacité d'oxygène, sous forme de Sn II : sa précipitation sous forme de Sn IV requiert une oxydation. L'oxydation du fer dans le magma permet alors d'expliquer la présence de Mn et l'exclusion sélective de Fe de l'apatite alors que ce sont deux éléments géochimiquement très proches. D'ailleurs, si les tourmalines des différents leucogranites et des veines minéralisées présentent des teneurs en Mn voisines (500 à 1900 ppm), les tourmalines de la pegmatite M1b apparaissent plus enrichies en Mn (1400-3000 ppm ; Fig. 78). Un tel enrichissement en Mn seulement dans la tourmaline ne peut s'expliquer par la différenciation, il traduirait plutôt une oxydation au stade tardi-magmatique hydrothermal. Par ailleurs, les tourmalines magmatiques du Gangotri sont plus enrichies en Ca que les tourmalines des leucogranites de Margeride. La présence de calcium dans les fluides aqueux qui recoupent le leucogranite CA02-1 suggère que cet appauvrissement en Ca des tourmalines des leucogranites de Margeride résulte d'un lessivage par des fluides secondaires.

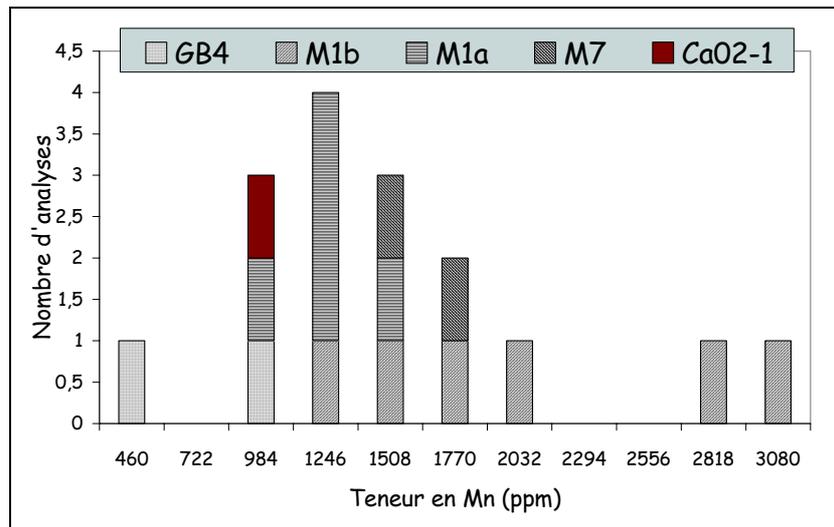


Figure 78. Histogramme des teneurs en Mn des tourmalines analysées dans différents leucogranites.

La figure 79 permet de comparer les teneurs en Ti et Zn des tourmalines et muscovites dans les différents leucogranites et dans les minéralisations. Les tourmalines et muscovites magmatiques du Gangotri sont les plus riches en Ti et Zn. Les teneurs en Ti et Zn des silicates décroissent dans les leucogranites hercyniens jusqu'aux minéralisations, reflétant probablement leur caractère hydrothermal croissant (Fig. 70).

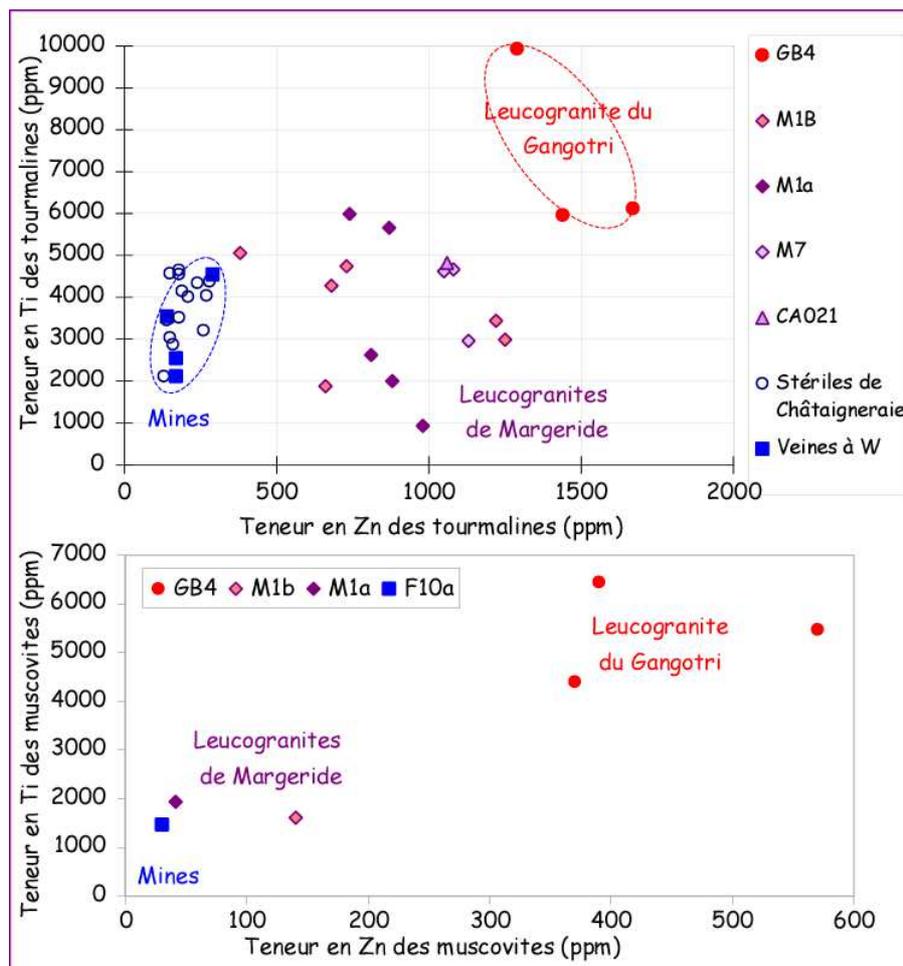


Figure 79. Comparaison des teneurs en titane et zinc des tourmalines et des muscovites analysées dans différents leucogranites et minéralisations.

L'observation d'oxydes de titane hématisés dans les leucogranites hercyniens alors que nous avons observé de l'ilménite encore présente dans le leucogranite du Gangotri, traduit l'oxydation plus poussée des leucogranites de Margeride en liaison avec leur caractère hydrothermalisé. Ces oxydes de titane sont riches en W, Nb et Ta (1-5 %pds, >1%pds, 5000 ppm, respectivement) ; ils rappellent l'association wolframite / oxyde de titane à Nb et Ta décrite par Derré (1983) dans un leucogranite sécant sur le granite d'Entraygues. Toutefois, ces oxydes de titane contiennent aussi des éléments traces géochimiquement étrangers au leucogranite comme Ca, Sc, Pb, Th, Zr. En particulier, les magmas leucogranitiques sont typiquement appauvris en Th et Zr, du fait du fractionnement précoce de la muscovite, de la monazite et du zircon lors de la différenciation (Montel, 1986 ; Pichavant *et al.*, 1987). Notons que du Pb a été détecté en teneur de 100 ppm dans l'orthose de la pegmatite M1b. L'affinité de ces éléments avec le stade II sera discutée ultérieurement.

### 5.3. Apport de l'analyse de traces à l'identification des sources des minéralisations à W

#### 5.3.1. Piégeage des métaux dans les phases minéralisées

Le tableau 34 résume le cortège d'éléments majeurs et traces identifié dans les minéraux des veines minéralisées : F, P, Mn, Zn, Ga, As, Zr, Nb, Mo, Sn, Ta W et Bi. Tous ces éléments, hormis le Ta, W, As et Bi, ont été dosés en traces dans les biotites, muscovites et/ou tourmalines du leucogranite himalayen du Gangotri (tableau 34). Ta, W et As apparaissent en traces en quantités dosables dans les leucogranites de Margeride, probablement parce qu'ils sont affectés par des circulations de fluides.

Minéraux des veines minéralisées de Leucamp et d'Enguialès									
Tourmaline		Muscovite		F-apatite		Oxyde de titane		Pyrites	
Zn	140-1100	Ti	1470	Mn	650-1,3%wt	Ga	200	Ni	LOD ou 2840
Ga	50-150	V	310	As	130-150	Cu	≤300	Cu	180-1860
As	100-1800	Mn	680	Sr	1%wt	Zn	400-1500	Se	20
Sr	100-400	Cu	170	Bi	≤150	As	100-200	As	170-3300
		Ga	70			Zr	380	W	260-400
		As	1400			Nb	3000-8000	Bi	LOD ou 2560
		Rb	1360			Sn	200-800		
		Sn	1220			Ta	200-800		
		Bi	3290			W	5500-3%wt		

Minéraux des leucogranites hercyniens (Margeride) et himalayen (Gangotri)							
To	Margeride	Gangotri	Mu	Margeride	Gangotri	TiO <sub>2</sub>	Margeride
K	(400)-530	(400)-900	Ca	(700)-4260		Rb	(10)-490
Ca	900-1510	560-2250	Ti	(380)-1940	4400-6440	Zr	(80)-5830
Ti	930-5990	6120-9930	Mn	1020-2410	1650-2500	Nb	1,2 %wt
Mn	970-3030	460-810	Cu	(10)-180	(90)-240	Ta	5080-5290
Zn	380-1250	1290-1670	Zn	40-140	370-570	W	(600)-4 %wt
Ga	90-740	(40)-180	Ga	130-350	120-170	Th	600
Rb	(20)-100	(20)	Rb	1630-3670	2870-3370		
			Sr		(60)-620		
			Y		(200)-330	Ap	Gangotri
			Zr		(80)-470	Mn	3290-4090
			Nb	(40)-220	390-630-	Fe	400
			Sn	200-1130		Sr	70-170
						Y	1650-2410

Tableau 34. Synthèse des gammes de teneurs (en ppm) identifiées dans les différents minéraux des veines minéralisées et dans les leucogranites

Hormis le Bi et le Zr, dont le rattachement au stade II sera discuté ultérieurement, le W caractéristique du stade I minéralisé et l'As qui est un élément très mobile (cf. infra), tous ces éléments sont ceux enrichis dans la différenciation géochimique des granites peralumineux (Pichavant *et al.*, 1987 : Fig. 80).

Nos analyses viennent donc étayer l'hypothèse d'un lien génétique entre les minéralisations à W du district de Châtaigneraie et les leucogranites, déjà suggérée par les données isotopiques (Lerouge *et al.*, 1999 ; Fig. 65), gravimétriques (Truffert *et al.*, 1999) et les datations (Monié *et al.*, 1999).

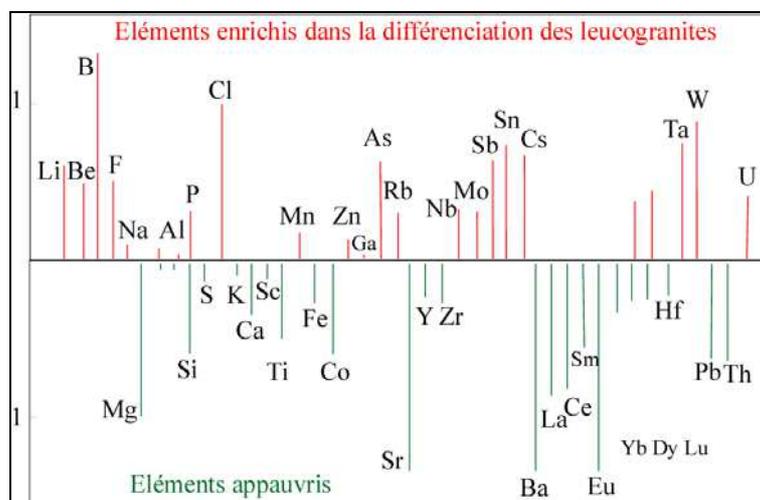


Figure 80. Enrichissement et appauvrissement du cortège d'éléments traces dans le liquide silicaté peralumineux (riche en F, B, Li, P et H<sub>2</sub>O) lors du processus de cristallisation fractionnée. Les teneurs des éléments du liquide silicaté sont analysées dans les verres (liquide résiduel trempé) de Macusani (SE, Pérou) et normées par rapport aux teneurs des tuffs (d'après Pichavant *et al.*, 1987).

### 5.3.2. Géochimie de l'arsenic dans les minéraux du stade I minéralisé à Engualès et Leucamp

Les différentes phases minérales associées aux minéralisations d'Engualès et de Leucamp présentent toutes des teneurs significatives en arsenic.

Minéral	Teneurs en As (ppm)
Tourmaline	400-1700
F-apatite	130-500
Muscovite	1400
Oxyde de titane	100-200
Pyrite (+ mispickel)	200-3300

Tableau 35. Gamme des concentrations en As analysées dans les différents minéraux de la paragenèse à W (stade I)

L'ubiquité de l'arsenic dans les silicates s'explique en partie parce qu'étant à valence variable (+3 et +5, avec des rayons ioniques de 0,58 Å et 0,46 Å, respectivement), il peut se substituer à un grand nombre de cations de rayon ionique voisin : Si<sup>4+</sup> (0,43 Å), Al<sup>3+</sup> (0,51 Å), Fe<sup>3+</sup> (0,64 Å) ou Ti<sup>4+</sup> (0,68 Å) (Onishi, 1969). De plus, l'isomorphisme entre arséniate et phosphate explique la présence d'arsenic dans l'apatite. Dans les sulfures, outre le mispickel, seules les pyrites présentent des teneurs significatives en arsenic. L'incorporation de l'arsenic dans les pyrites est réalisée soit par précipitation de mispickel en surface soit par formation de solutions solides FeS<sub>2</sub>-FeAsS (Ballantine et Moore, 1988). Au-delà d'un seuil de 5000 ppm, l'arsenic rentre dans le réseau de la pyrite selon des mécanismes de substitution qui sont encore discutés (Cook et Chryssoulis, 1990).

D'après la géochimie des traces dans les minéraux des leucogranites altérés ou non, l'arsenic n'est pas caractéristique du réservoir leucogranitique mais signe plutôt l'altération hydrothermale. L'origine hydrothermale du mispickel observé dans le facies M1a est probable, du fait qu'il contient de l'antimoine. L'arsenic est d'ailleurs détecté dans les fluides

secondaires du leucogranite CA021, proche de l'indice à W du Viala associé à un réseau dense de filonnets de quartz à mispickel (Bouchot et Marroncle, 1992).

#### 5.4. Apport de l'analyse des traces dans les sulfures à l'évaluation de l'influence métamorphique dans le stade I

Les pyrites des gneiss à silicates calciques sont caractérisées par la présence de Ni (300-5600 ppm) et des teneurs en Se à la limite de détection (10-20 ppm). La présence de Ni leur confère une origine sédimentaire probable et leur rapport S/Se élevé confirme un caractère non-hydrothermal (Willan et Hall, 1980). Cependant, ces pyrites se projettent hors du champ des pyrites sédimentaires dans le plan Co/Ni (Fig. 81) : elles ont probablement subi un enrichissement en Ni lors de processus métamorphiques-métasomatiques.

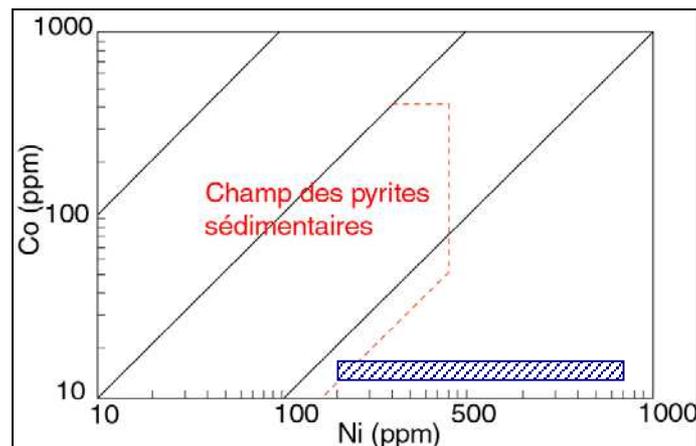


Figure 81. Compositions de pyrites des GSC échantillonnées à Orpierre (Willan et Hall, 1980)

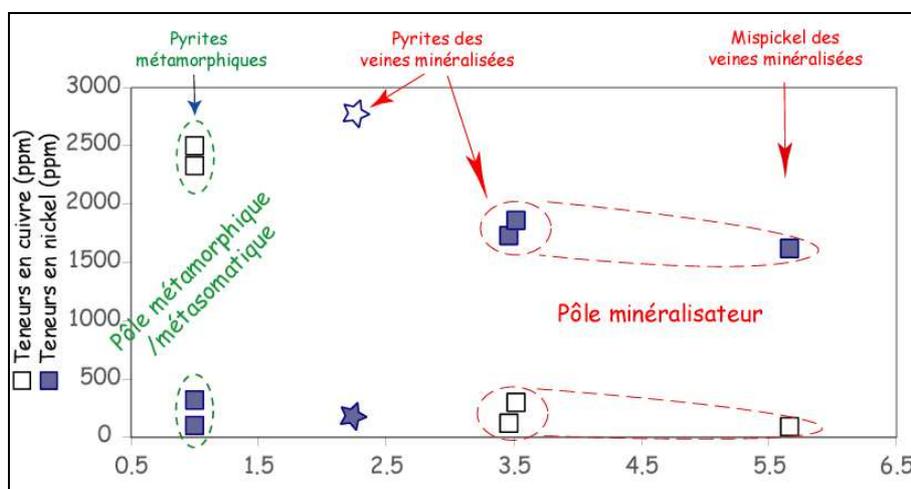


Figure 82. Report des compositions en Cu et Ni de pyrites métamorphiques et de pyrites et mispickels associés à la minéralisation à W en fonction de leur teneur en As. Une composition intermédiaire de pyrite est reportée sur le diagramme (étoile).

En revanche, les pyrites des veines minéralisées sont caractérisées par des teneurs élevées en As et Cu et des teneurs faibles en Ni (Tableau 33). Les analyses de mispickel associées à ces pyrites révèlent des teneurs en Cu du même ordre que celles des pyrites avec en outre de l'or en teneur juste supérieure à la limite de détection (410 ppm ; 2 analyses). Ce cortège d'éléments traces les distingue nettement des pyrites métamorphiques des GSC (Fig. 82). Notons que le cuivre a aussi été détecté dans les muscovites des minéralisations. Ce cuivre est probablement d'origine leucogranitique puisque cet élément est piégé dans les biotites et les muscovites du leucogranite de Gangotri.

Dans les veines minéralisées, une analyse de pyrite indique des teneurs en Cu et As faibles (200 ppm) et une teneur en Ni analogue à celles des pyrites sédimentaires (2840 ppm). Par son cortège d'éléments traces intermédiaires, cette pyrite suggère une influence du réservoir métamorphique dans la minéralisation.

## Conclusion

La présente étude, basée sur l'analyse des éléments traces dans les phases minérales et fluides des leucogranites, des minéralisations à W de Châtaigneraie et des grésopélites cambriennes encaissant les minéralisations et des (leuco)granites apporte des éléments d'interprétation sur les processus actifs au sein des réservoirs magmatiques et métamorphiques d'une part, et sur les échanges et interactions entre ces réservoirs au stade hydrothermal, d'autre part. Notre étude confirme que les minéralisations à W de Châtaigneraie ont globalement une affinité leucogranitique, avec cependant des influences de l'encaissant métamorphique. Elle met aussi en évidence des apports géochimiques "exotiques", venant d'autres réservoirs qui restent à identifier (chapitre 5).

La démarche qui consiste à approcher la signature géochimique d'un type de magma granitique par l'étude des éléments traces dans les minéraux qui résultent de sa cristallisation peut sembler critiquable en raison des processus post-magmatiques nombreux qui affectent les granites. Nous avons pallié ce problème en analysant en référence un échantillon de leucogranite himalayen, connu parmi les plus frais (Scaillet *et al.*, 1990), chimiquement équivalent aux leucogranites hercyniens français. Cette approche nous a permis de mettre en évidence l'effet de l'hydrothermalisme sur les leucogranites français, à savoir la diminution des teneurs en Ti et Zn, l'augmentation du Mn dans les silicates. Des éléments non détectés dans les minéraux du leucogranite himalayen (As, W, Ta, Bi, Sc) sont analysés dans les leucogranites hercyniens, dont certains sont rattachés aux minéralisations de stade I (Ta, W : ce chapitre) et les autres aux minéralisations de stade II (Bi, Sc : chapitre 5).

Cette étude met en lumière le comportement singulier de l'arsenic, présent dans les minéraux et/ou les fluides des trois environnements hercyniens étudiés : métamorphique, leucogranitique, minéralisations à W. L'arsenic est présent dans les fluides du métamorphisme barrovien des Cévennes qui, dans ce domaine, précède toute mise en place de granite. Une source métamorphique pour l'arsenic mobilisé dans le domaine hercynien français est donc prouvée, mais une concentration de cet élément liée à la granitisation apparaît probable. Une même interprétation peut être sans doute aussi proposée pour le tungstène. Sa présence dans les fluides métamorphiques barroviens cévenoles peut être suspectée au vu des analyses PIXE, mais elle mériterait d'être démontrée avec une méthode d'analyse plus sensible (synchrotron).

Les minéralisations en W-Sn-Au du domaine hercynien français sont dans l'enveloppe des anomalies géochimiques alluvionnaires en arsenic. Cette étude montre que l'arsenic n'est pas spécifique d'un processus minéralisateur particulier (W ou Au) en raison de sa forte mobilité hydrothermale dans des conditions P-T variées. Son dépôt est probablement symptomatique des variations brutales de la densité des fluides qui se produisent autour de l'isochore critique, et son incorporation dans les silicates, phosphates et sulfures requiert une oxydation. Il y a donc matière à affiner les méthodes de prospections à mettre en oeuvre en géochimie-sol pour localiser plus directement et plus sûrement les minéralisations économiques. Il ressort de cette étude, basée sur l'analyse des traces dans les minéraux, que les muscovites et les oxydes de titane sont les phases qui, en raison de leur cristalochimie propre, piègent le spectre d'éléments traces le plus large. Ces minéraux permettent donc de caractériser assez vite la signature géochimique du fluide à partir duquel ils précipitent ou avec lequel ils se rééquilibrent.



## MINÉRALOGIE, GÉOCHIMIE ET ORIGINE DU STADE FISSURAL EN CHÂTAIGNERAIE

---

La synthèse métallogénique du Massif central français conduit à identifier dans tout ce domaine une phase de fissuration des veines de quartz minéralisé en W(Sn) qui s'accompagne de la mise en place de minéralisations à Bi - Pb - Sb - Zn - Mo - Au - Ag - U (Bouchot *et al.*, 1997 & 1999b). Cette phase fissurale, que nous appelons stade II, affecte également les veines de quartz minéralisées de Châtaigneraie (Tableau 3). L'objectif de ce chapitre est d'une part, de donner les caractéristiques minéralogiques et géochimiques de ce stade II dans les filons à W de Leucamp et Engualès. D'autre part, des tourmalinisations stériles échantillonnées dans la mine d'Engualès et sur la bordure occidentale du granite de Veinazès (indices de La Granière, Bouchot et Marroncle, 1992) seront décrites et identifiées comme des dépôts primaires du stade II sur la base de leur minéralogie et de leur géochimie. On insistera sur le caractère sous-saturé en silice de ce stade qui n'est pas classiquement reconnu dans le domaine hercynien français, sauf pour les épiisyénites uranifères. Des données chimiques et minéralogiques sur un lamprophyre qui recoupe le filon Barbara dans la mine d'Engualès et sur des dykes granodioritiques affleurant dans le district de la mine seront présentées afin d'argumenter une affinité globalement basique pour rendre compte des éléments mobilisés au stade II et de son caractère sous-saturé en silice.

### 1. Minéralogie et géochimie du stade fissural dans les veines de Leucamp et d'Engualès

---

L'ensemble des descriptions minéralogiques présentées dans ce paragraphe est résumée dans une séquence paragenétique présentée en annexe 5.

#### 1.1. Développement de la microfissuration

##### 1.1.1. Schistosité de fracture

A l'échelle de la caisse filonienne, le quartz est recoupé par des fractures perpendiculaires et obliques aux épontes. Le dépôt d'oxydes de fer le long des fissures donne au quartz une couleur miel à rouille qui est caractéristique de tous les quartz à tungstène de Châtaigneraie, et particulièrement des mines autour de Leucamp (Tessières, Murols...). De la pyrite se développe dans la tourmalinite perpendiculairement aux épontes et dans les fractures des veines.

A l'échelle de l'échantillon (Figs 83 et 84), le quartz fracturé acquiert une véritable schistosité de fracture soulignée par de la tourmaline, de la muscovite ou de la pyrite. Cette schistosité correspond à la direction principale de fracturation perpendiculaire aux épontes, contrôlée par la texture primaire des veines composées de cristaux de quartz et de wolframite allongés perpendiculairement aux épontes. Un réseau moins marqué de fractures parallèles aux épontes se développe également, ainsi que des réseaux de fractures obliques. Cette

fracturation se manifeste aussi par des réseaux de microcracks, localement très denses (Fig. 83). Globalement, le quartz acquiert perpendiculairement aux épontes une structure en bandes limitées par le réseau de fractures principales. L'épaisseur des bandes de quartz est variable (100  $\mu\text{m}$  à plusieurs mm) et la densité de fractures varie d'une bande de quartz à l'autre. Les microcracks sont soulignés par des traînées d'inclusions fluides biphasées : il s'agit d'une fissuration en tension assistée par les fluides.

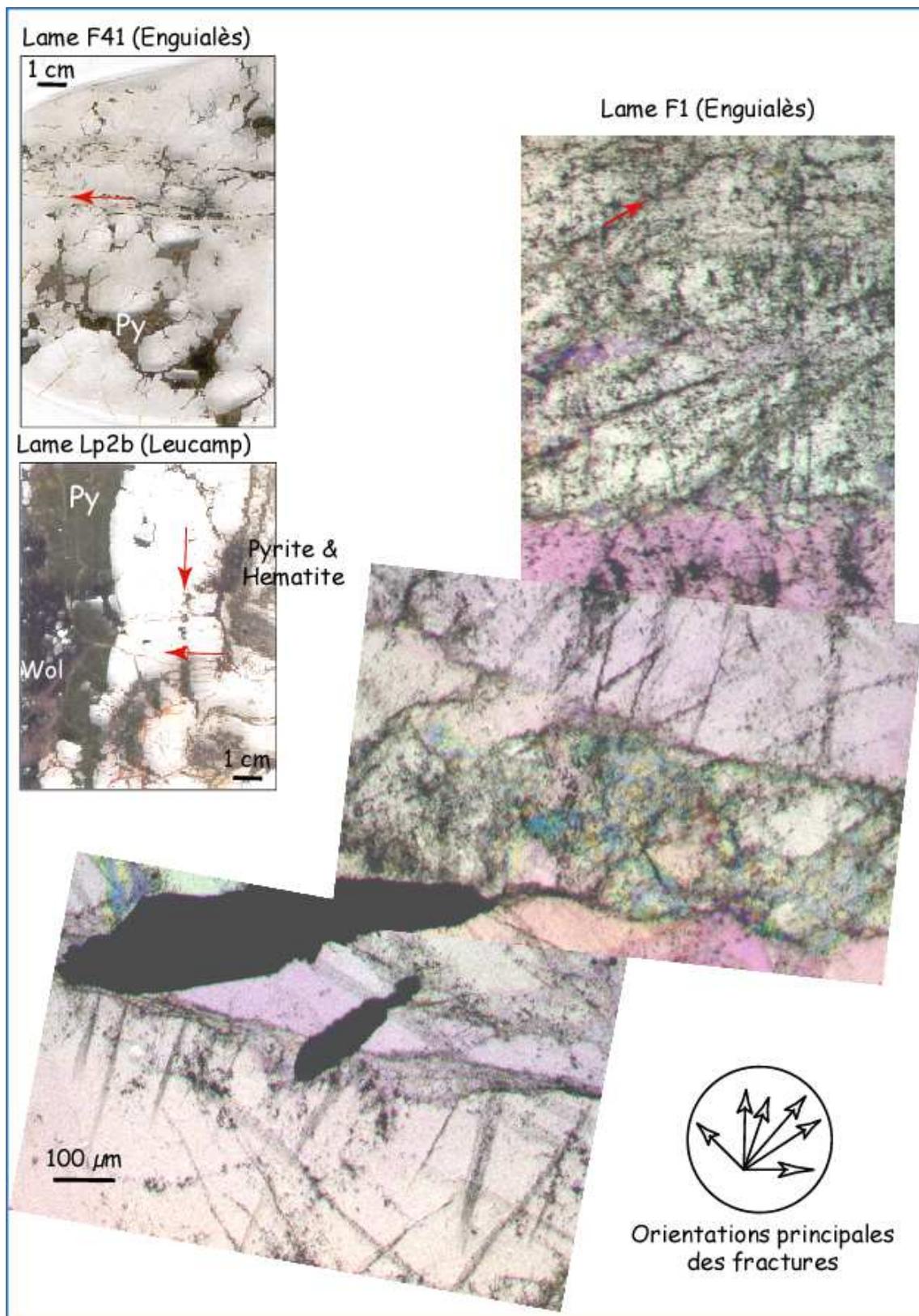


Figure 83. Stade II. Schistosité de fracture des veines de quartz minéralisé de Châtaigneraie.

### 1.1.2. Enregistrement de chocs thermiques par le quartz

Un filon de quartz à wolframite concordant épais de 10 cm a été échantillonné sur le chemin de la mine (F1) à proximité de la faille N-S qui limite le gisement d'Engualès vers l'ouest (Derré, 1983). Dans cette zone, les schistes sont intensément bréchifiés et tourmalinisés selon les plans de schistosité (Fig. 84). En lame mince, le quartz est recoupé de réseaux de fractures et présente, en outre, des microcracks longs de 100  $\mu\text{m}$  orientés à  $120^\circ$  selon les plans cristallographiques du quartz. Une microfissuration semblable (à  $60^\circ$ ) se développe dans des quartz chauffés puis trempés lors d'expériences de synthèse d'inclusions fluides (Fig. 84 ; Dubois, 1992).

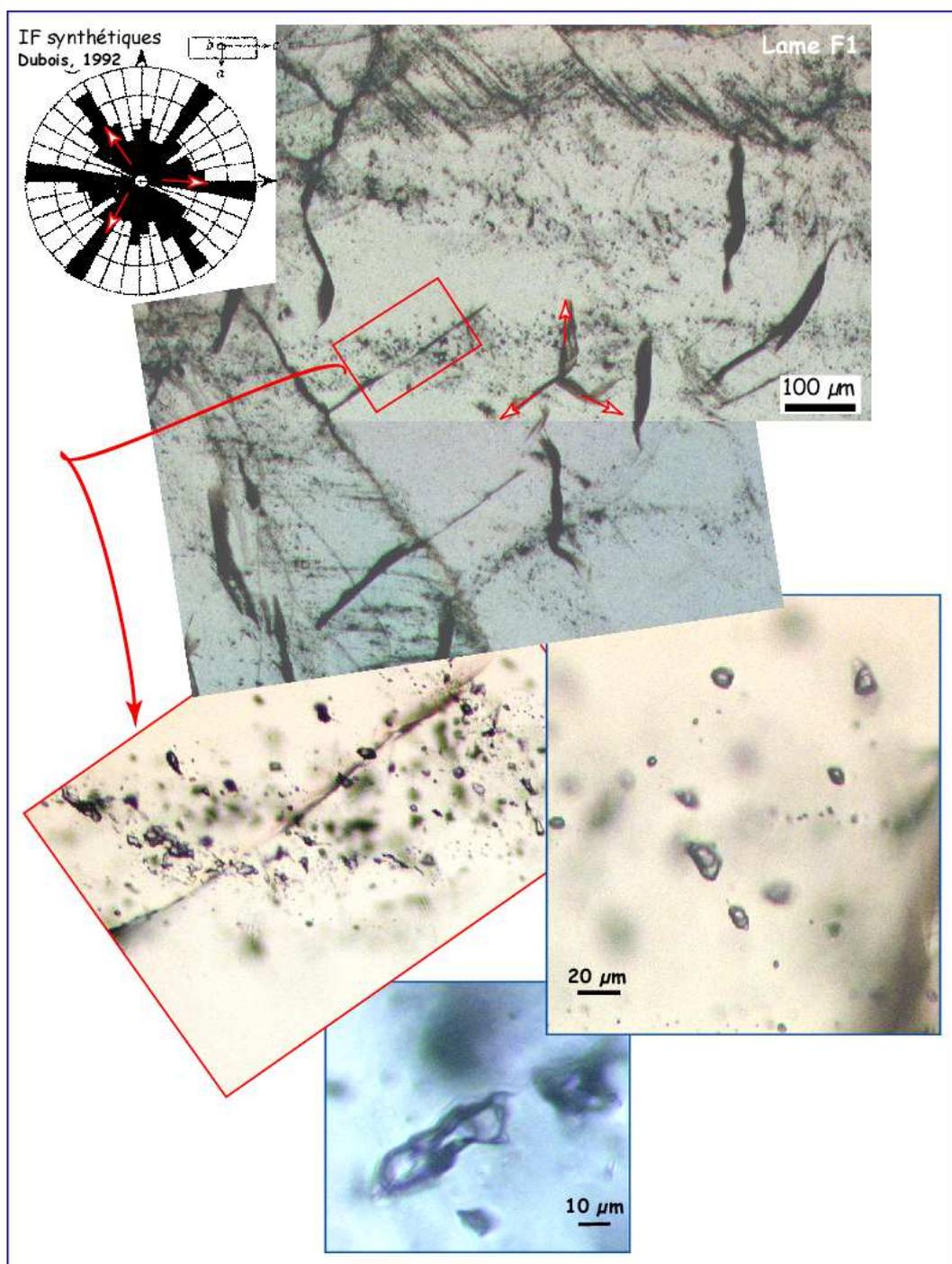


Figure 84. Stade II. En haut : micro-fractures à  $120^\circ$  dans le quartz d'une veine minéralisée de Leucamp (F1) et interprétation en terme de « choc thermique » par référence à l'orientation des micro-cracks créés dans du quartz synthétique choqué thermiquement (en haut à gauche : Dubois, 1992). Les trois photos inférieures montrent les inclusions aquo-carboniques.

En périphérie des plages de quartz qui présentent ces textures, on observe des réseaux très denses de microcracks en cisaillement. Le quartz fracturé est lui-même recoupé par des traînées d'inclusions fluides aquo-carboniques triphasées, remarquables par leur fort remplissage carbonique liquide et gazeux et par un ménisque d'eau parfois à peine visible (Fig. 84). La plupart des inclusions dans ces plans sont petites ( $<10\ \mu\text{m}$ ) avec des formes régulières en cristaux négatifs, mais elles sont associées à des inclusions de plus grande taille très déformées (Fig. 84).

### 1.1.3. Géodisation

Le long de certaines directions de fractures, des fentes s'ouvrent en relais, aménageant des vides dans le quartz (Fig. 85c). Dans d'autres plages, des zones sombres se développent à l'intersection des réseaux de fractures, où se concentrent des inclusions déformées, de forme annulaire ou avec des halos d'explosion (Figs 85d, e et f). La dissolution du quartz progresse à partir de ces zones enrichies en fluides, qui évoluent en géodes soulignées par des surcroissances de quartz automorphe hyalin (Fig. 85h). La taille de ces géodes varie de la centaine de microns à quelques centimètres (Figs 85a et h).

## 1.2. Déstabilisation des minéraux primaires

Le réseau de fissures longe ou recoupe la paragenèse primaire à wolframite, scheelite et apatite et la déstabilise (Fig. 86). Dans certains cas, la wolframite est complètement dissoute et il subsiste des fantômes de lattes de wolframite remplacées par de la scheelite (ex. L1 ; Fig. 86f). Dans l'échantillon F24, riche en scheelite et apatite, la wolframite en lattes, riche en fer, est complètement déstabilisée en scheelite et devient manganésifère au contact des fissures à scheelite (transformation déjà décrite par Nicolas, 1985). Dans d'autres cas (Lp2b), c'est la tourmaline d'éponte qui progresse dans la caisse filonienne le long du réseau de fissures et remplace la wolframite primaire. Enfin, on observe très souvent une pyritisation de la wolframite et de l'apatite primaire (F24). Les cristaux de chalcopyrite et de pyrite primaires sont résorbés, recoupés par des fractures à muscovite (Figs 86c et d) et les cristaux d'apatite subissent d'importantes transformations, notamment dans les zones riches en sulfures de bismuth (Figs 86g et h).

## 1.3. Paragenèse fissurale

Tous les minéraux précédemment décrits remplaçant la wolframite, la scheelite ou l'apatite primaires se développent aussi en fissures souvent guidées par les interfaces entre le quartz et les minéraux primaires. On observe parfois des contacts stables, par exemple entre la wolframite primaire et la pyrite fissurale. Toutes les fissures présentent localement des textures microbréchiques (Figs 87e, f et i).

### 1.3.1. Pyrite géodique

Des fissures remplies uniquement par de la pyrite, de taille variable jusqu'à centimétrique, recoupent le quartz (Figs 87a, b et h). Cette pyrite remplace la pyrrhotite primaire dans toutes les lames et est parfois associée à de la marcassite (Figs 87 b et c). Elle s'exprime en cristaux automorphes dans les géodes du quartz. Elle accompagne la muscovite dans les fractures ou parfois la remplace (Fig. 87h). La pyrite précoce du stade II présente toujours une fracturation plus ou moins marquée à Enguialès et Leucamp, qui peut traduire un choc thermique ou mécanique (Atkinson, 1975 ; Craig *et al.*, 1998 ; Figs 87a, c et d). La pyrite cristallise tout au long du stade II puisqu'elle contient des inclusions minérales de wolframite, de chlorite, de carbonate ou englobe la tourmaline et le quartz (Figs 87a et j). On a observé aussi une croissance rythmique d'hématite avec la pyrite (Fig. 114d). Les analyses EPMA et PIXE révèlent que ces pyrites contiennent des éléments différents de ceux caractérisant le stade minéralisé primaire : Sb, Bi et Pb (Tableau 36).

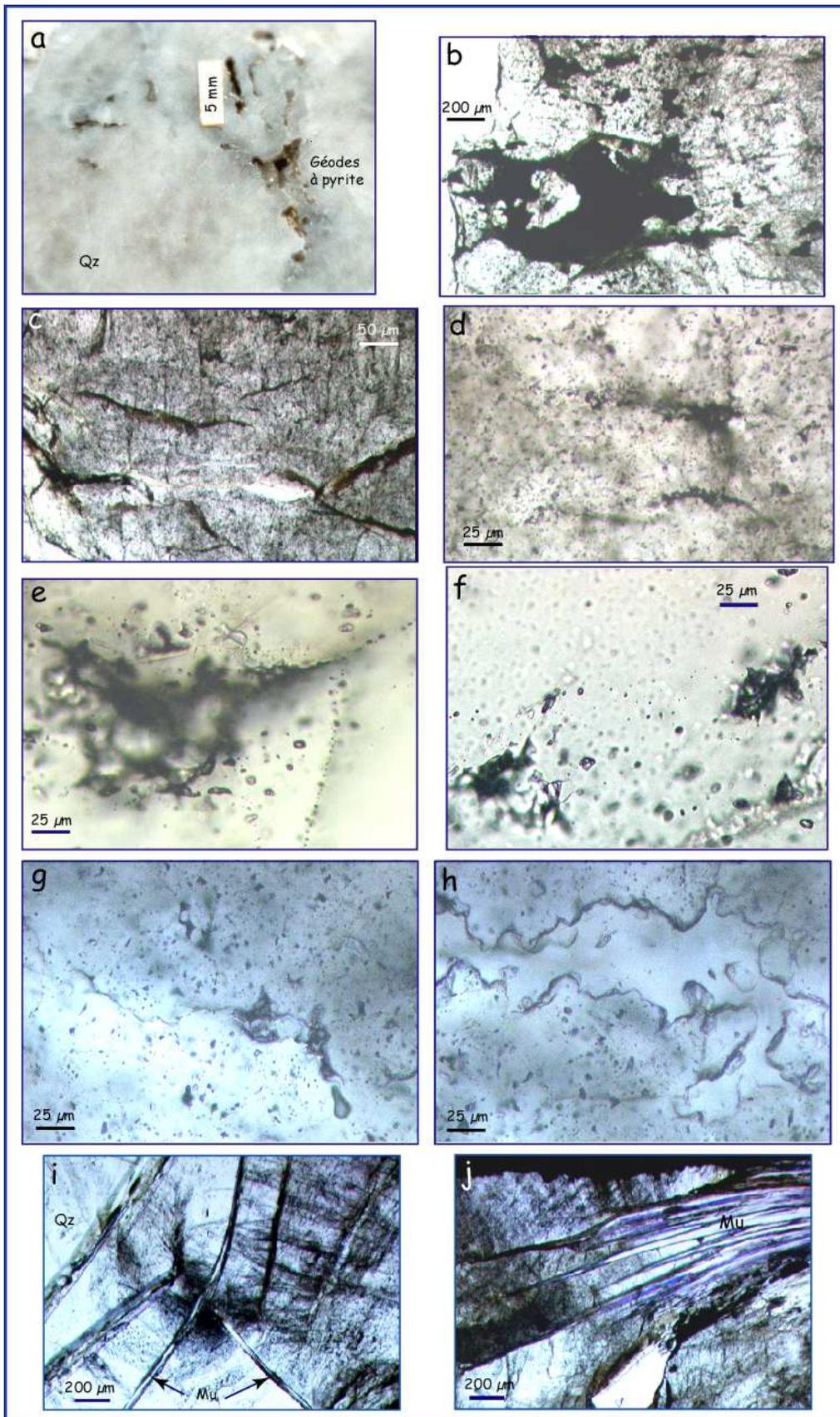


Figure 85. (a) Dissolution et géodisation du quartz minéralisé le long de micro-fissures ; (b) Schistosité de fracture soulignée par de la pyrite ; (c) Réseaux de microfissures orthogonaux avec une dissolution préférentielle du quartz selon une direction ; (d,e) Développement de lacunes soulignées par des fluides à l'intersection de fissures ; (f) Texture d'explosion d'inclusions fluides ; (g,h) Etapes de la géodisation du quartz ; (i,j) Dissolution du quartz et développement de muscovite dans les microfissures du quartz.  
Echantillons : (a,b,d)-L40 ; (c,g,h,i,j)-L41 ; (e,f)-Leb

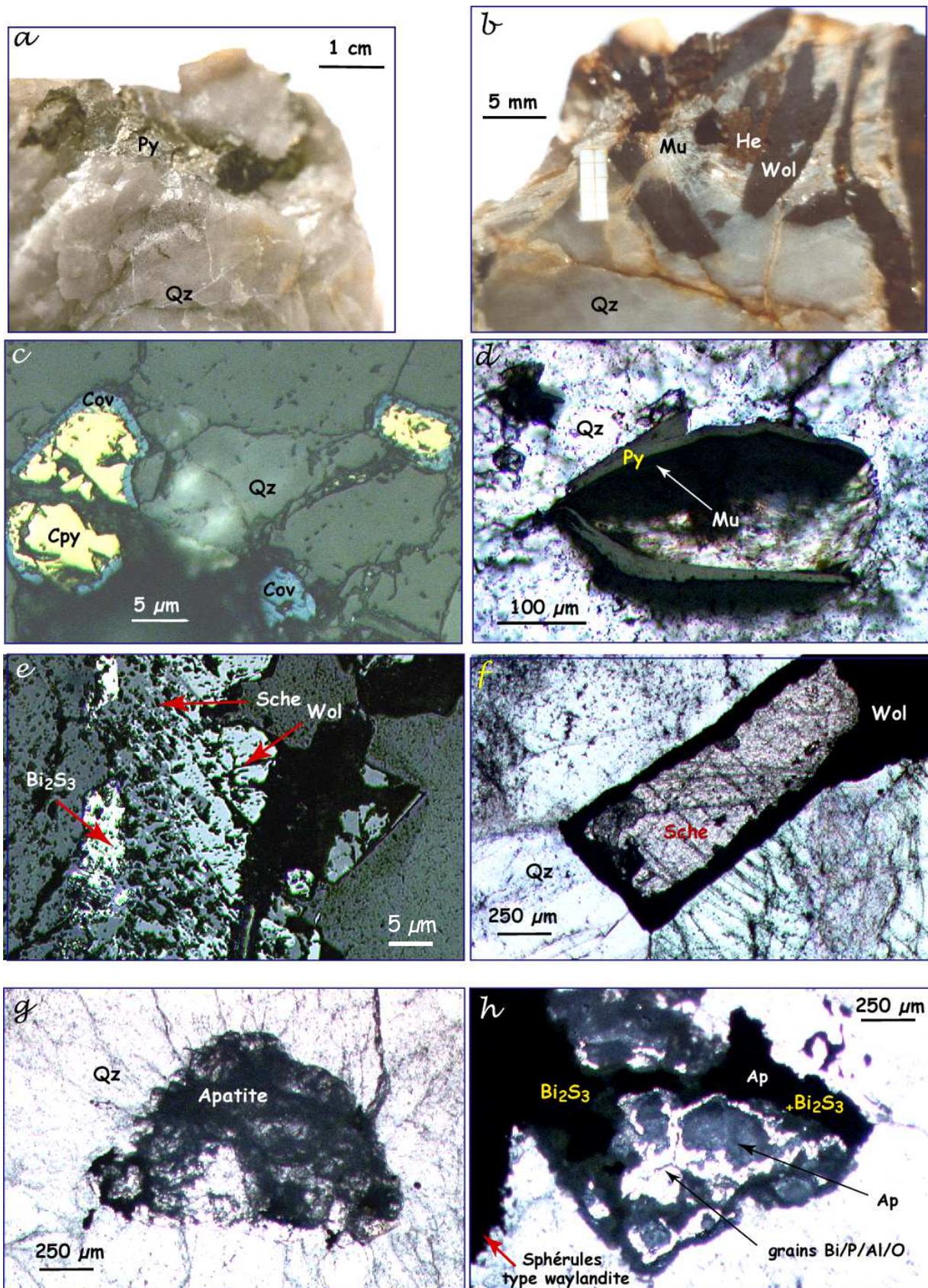


Figure 86. Rétromorphose du quartz à wolframite au stade II par (a) développement de pyrite fissurale et géodique, (b) remplacement du quartz (et de la wolframite) par de la muscovite, (c) remplacement chalcopyrite/covellite, (d) remplacement muscovite/pyrite, (e,f) remplacement wolframite/scheelite ou encore par (h) fracturation et dissolution de l'apatite et remplacement par une association de bismuthinite et aluminophosphates de bismuth sphérulitiques.

Echantillons : (a)-L40 ; (b)-L41 ; (c,d)-F10a ; (e)-Lec ; (f)-L1 ; (g,h)-L40

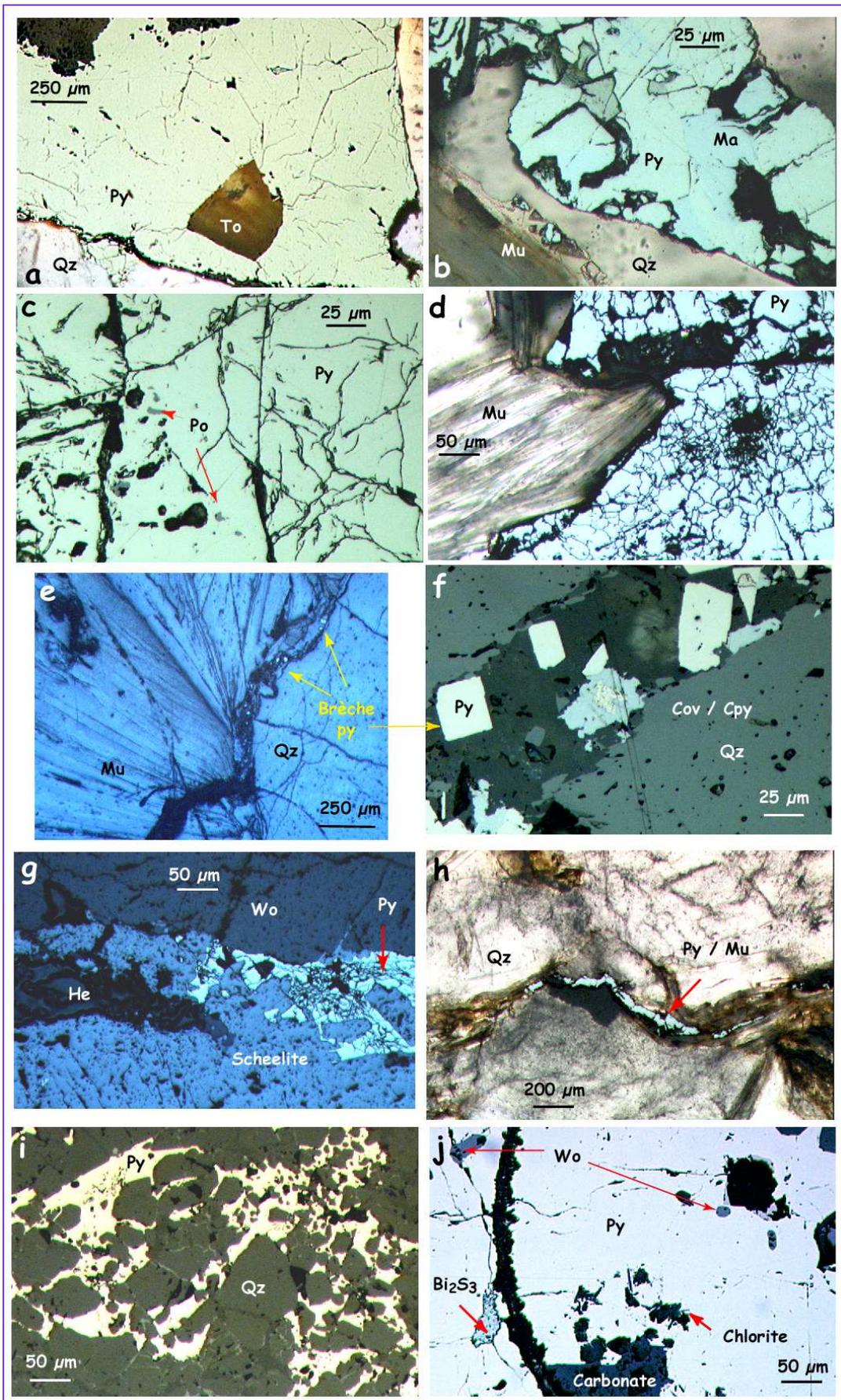


Figure 87. Figures de chocs thermiques et/ou mécaniques de minéraux. (a-d) Pyrite ; (e) Carbonates et sulfures en fissures bréchiques ; (f-g) Développement de la paragenèse fissurale dans le quartz parfois par bréchification du quartz (i) ; (j) Paragenèse à chlorite et carbonates tardifs  
*Echantillons : (a,g)-F10a ; (b,c,d,h)-Lpxa ; (e,f,i)-L40 ; (j)-Lec*

Py	F10a					
EPMA	58	59	60	63	64	67
Fe	46,237	46,687	46,462	47,099	47,41	46,96
S	51,459	51,825	51,486	50,821	50,682	50,908
Pb	0,302	0,153	0,103	0,103	LOD	0,132
Bi	0,035	0,191	0,122	LOD	0,183	0,113
Total	98,05	98,86	98,19	98,02	98,28	98,16
PIXE						
Cu	(290)	(490)	(500)			
Se	(170)					
As	(90)	(40)	(40)			
Sb	450	(60)	(60)			
W	15200	(580)	(520)			
Pb	(230)	(250)	(260)			
Bi	620	(220)	(220)			

Tableau 36. Analyses PIXE et EMPA de pyrites du stade II de minéralisations d'Engualès. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

### 1.3.2. Muscovite

La muscovite se développe en petits cristaux et en rosettes dans les fissures du quartz. A Leucamp (L41), elle apparaît aussi en cristaux millimétriques le long des lattes de wolframite qu'elle ne remplace que très localement (Fig. 86b). Des réseaux de microfissures très denses se développent en tête des fissures à muscovite et favorisent son développement au détriment du quartz (Figs 85i et j). Certaines muscovites (phengites?) sont en voie de sulfuration (Fig. 86d). Leur cortège de traces en Ti, Mn, Ga, Cu, As, Rb, Sn, W les rattache au stade I mais leur contenu en V, Cr, Ba et Bi apparaît exotique.

Mu	F10a	L41	F10a							
PIXE	(= 99)		EPMA	99	100	101	102*	103*	107	104
Ti	1470	3690	K <sub>2</sub> O	9,488	10,463	9,969	5	0,047	9,801	9,591
V	310	(50)	SiO <sub>2</sub>	47,929	48,632	49,016	48,491	24,344	48,984	48,716
Mn	680	100	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,484	33,49	33,571	34,365	20,24	33,773	34,154
Fe	28540	8530	FeO	4,216	2,035	2,756	1,860	39,402	1,939	1,924
Cr	(50)	70								
Cu	170	(40)	MgO	0,864	0,883	0,876	0,63	3,791	0,874	0,891
Zn	(30)	(30)	F	0,262	0,364	0,275	0,269	0,355	0,255	0,241
Ga	70	180	Na	970	720	890	LOD	LOD	510	770
As	1400	90	Ti	1020	980	770	560	140	1390	1220
Rb	1360	760	Mn	200	530	LOD	170	5580	250	600
Sr	(20)	30	Ba	1130	LOD	2320	320	LOD	220	LOD
Sn	1220		Total	96,19	96,29	97,18	90,91	89,29	96,23	96,02
W		560								
Bi	3290									
*mica sulfuré (cf. Fig. 86d)										
PIGE										
F	3470									
Na	1250									

Tableau 37. Analyses de muscovites associées au stade II dans les veines de quartz à W d'Engualès (F10a) et de Leucamp (L41). Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

### 1.3.3. Paragenèse polymétallique

La *chalcopyrite* apparaît en fractures (Figs 87f et 86c), parfois disséminée en grains isolés le long de fractures avec la bismuthinite (Fig. 88e) et la sphalérite. Cette chalcopyrite contient 400 à 1000 ppm de Sn (cf. Tableau 33b présenté dans le chapitre 4). Les bordures des cristaux de chalcopyrite se transforment en *covellite* (Fig. 86c), dont l'analyse révèle en particulier des éléments comme As, Bi et Sb.

Covellite	F10a		Lp2a			
	50	55	21	22	23	24
EPMA	50	55	21	22	23	24
Cu %	63,14	57,84	66,57	65,44	65,97	65,87
S %	31,24	31,52	33,30	33,36	33,34	33,87
Fe %	3,969	7,99	0,376	0,625	0,577	0,511
As	1830	3420	LOD	LOD	LOD	LOD
Bi	5790	7590	5440	4320	7200	3800
Total	99,14	98,54	100,78	99,86	100,63	100,73
PIXE						
As	10460		290			
Sb	(540)		310			
Bi	35030		29490			

Tableau 38. Analyses de covellites en bordure des cristaux de chalcopyrrites ou en remplissage de microbrèches. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

*Bismuthinite et bismuth* sont toujours associés à la chalcopyrrite dans les fissures (Fig. 88). La bismuthinite présente des morphologies variées (Fig. 88) : elle peut être massive mais toujours fracturée, poreuse avec des plages altérées ou bien en aiguilles soulignant des fractures d'orientations variables dans le quartz. Une texture évoquant un équilibre de croissance entre la bismuthinite et le quartz a été également observée (Fig. 88h). Certains plans dans le quartz sont soulignés par des inclusions fluides et des opaques en gouttelettes qui ont été identifiés par Raman comme du bismuth natif (Fig. 88g). Nous avons identifié par MEB une inclusion composée de Bi, Pb et S dans une chalcopyrrite (Fig. 88e), ainsi qu'une bismuthinite comportant des plages de tellurure et sélénure de bismuth (Fig. 88f).

Un sulfate de bismuth translucide (Fig. 88e), avec des baguettes de bismuthinite en inclusion, a été identifié dans la même zone par une analyse qualitative à la microsonde électronique et par son spectre Raman, présenté en annexe 6 (fréquence de vibrations d'élongation du groupement sulfate vers  $985 \text{ cm}^{-1}$ ). D'après l'analyse EPMA, cette phase est composée en moyenne de 75% de Bi (10 analyses) et comporte des teneurs en Pb non négligeables (0,3-0,4 %) (Tableau 39) : sa stœchiométrie correspond à celle de la cannonite  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$  (Stanley *et al.*, 1992). Cette phase est très délicate à analyser car elle n'est pas stable sous le faisceau d'électrons. Le calcul de la composition stœchiométrique indique qu'un élément non analysé doit être substitué au Bi. Notons qu'une analyse qualitative de ce minéral par EPMA suggère la présence d'osmium.

Bi %pds analysé	76,22	74,63	74,83	74,32	75,34	76,26	75,66	74,95
Stœchiométrie Bi	1,94	1,92	1,94	1,94	1,94	1,96	1,94	1,93
Pb %pds	0,26	0,47	0,11	0,25	0,32	0,31	0,33	0,59

Tableau 39. Analyses EPMA du sulfate de Bi.  
Coefficients stœchiométriques du Bi calculés sur la base de la formule théorique de la cannonite.

Des plages d'un fin mélange d'oxydes complexes de Bi, W et Fe apparaissent au sein de la bismuthinite fracturée (Fig. 90a). Ces phases sont finement associées à des aluminophosphates décrits ultérieurement.

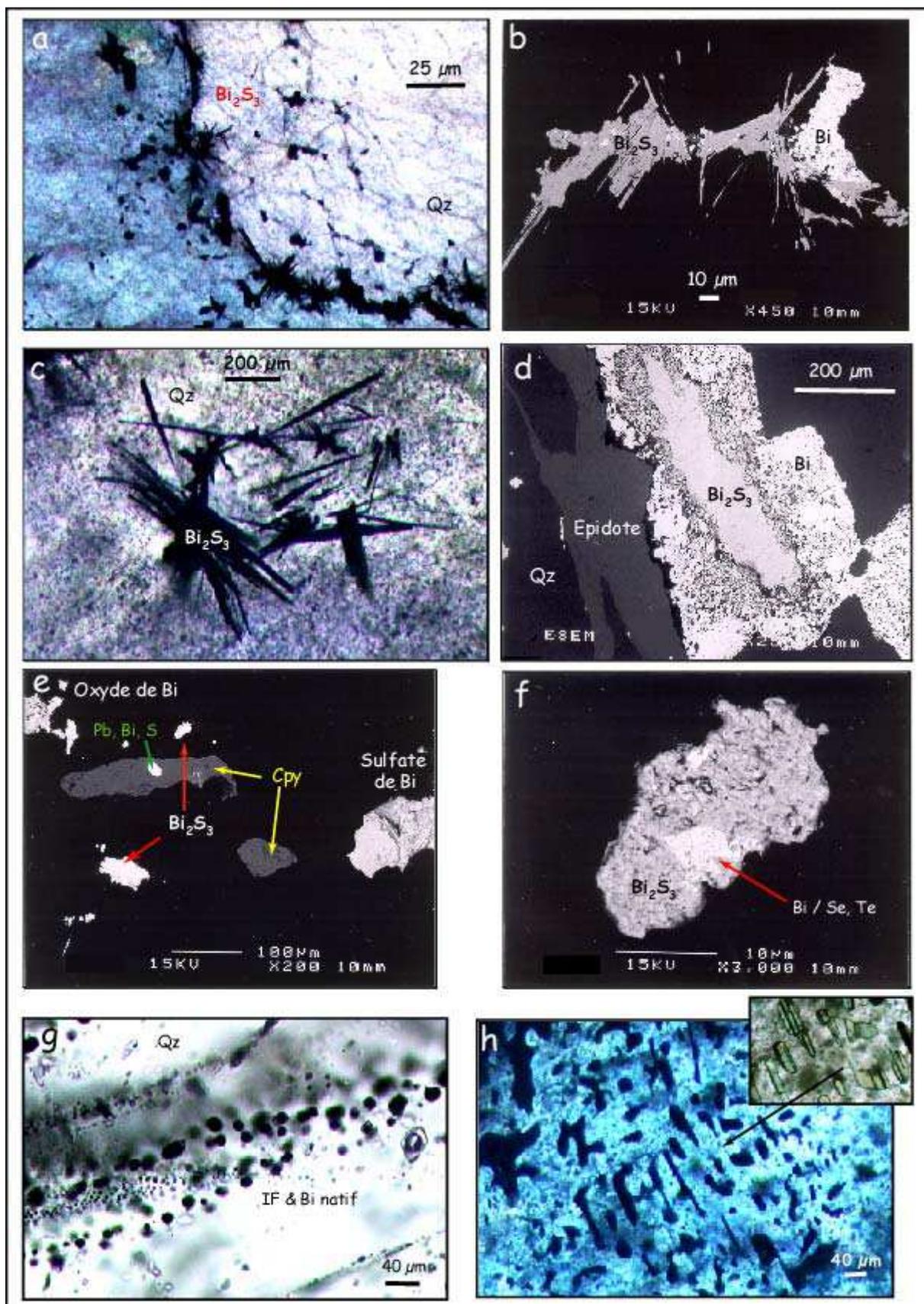


Figure 88. Observations de bismuthinites et bismuth natif dans les veines minéralisées. (a-c) Bismuthinite cristallisée en baguettes le long des joints de grain du quartz ; (d) Plage massive de bismuthinite ; (e) Sulfures de bismuth, de cuivre dispersés dans le quartz en coexistence avec des sulfates de bismuth (cannonite) ; (f) Grain de sulfure/tellurure de bismuth ; (g) Gouttelettes de bismuth natif dans du quartz ; (h) Syncroissance bismuthinite/quartz. *Echantillons des veines minéralisées de Leucamp : Lpxa, L40, Lec*

De la molybdénite a été identifiée, à Leucamp, en petits cristaux lamellaires isolés dans des fractures à muscovite, carbonate et bismuthinite (L41 et Lec ; Fig. 89).

<b>Mo</b>	56,22	57,64	56,91	55,96	57,33	58,40	56,82	57,40	56,73	57,02	56,36	57,14	56,03	57,68
<b>S</b>	39,63	39,42	39,25	39,66	40,00	39,64	39,60	39,28	39,49	39,60	39,52	39,17	39,03	39,38
<b>Fe</b>	0,53	0,24	0,34	0,17	0,37	0,48	0,00	0,05	0,12	0,08	0,14	0,17	0,21	0,09
<b>W</b>	3,95	4,16	3,94	3,62	4,11	4,02	4,24	3,67	4,00	6,96	4,24	3,92	3,90	4,00
<b>Total</b>	100,3	101,5	100,5	99,4	101,8	102,5	100,7	100,4	100,4	100,7	100,3	100,4	99,17	101,2

Tableau 40. Analyses EPMA réalisées sur de la molybdénite d'une veine minéralisée de Leucamp (Lec)

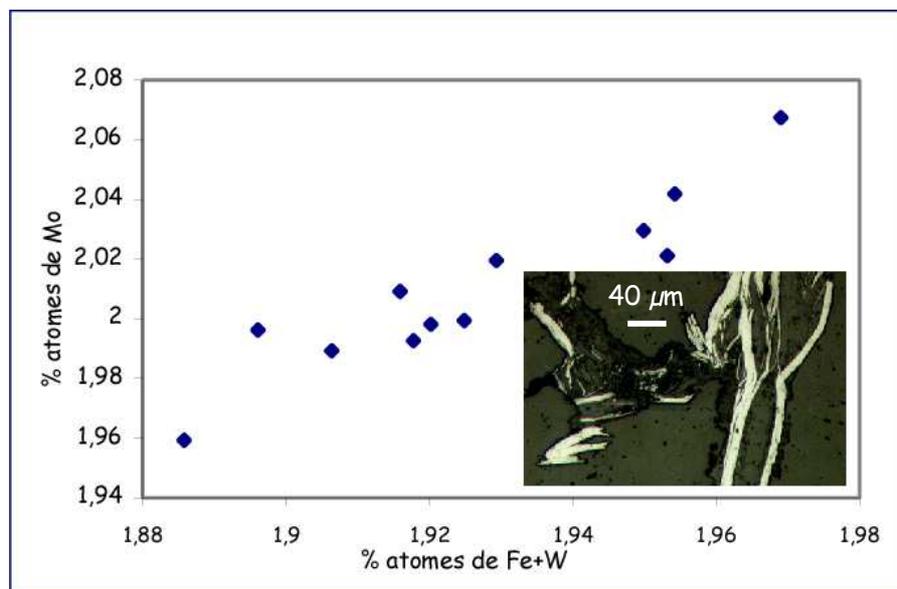


Figure 89. Substitution Mo/Fe+W dans la molybdénite analysée de Leucamp (Lec)

#### 1.3.4. Phosphates

Les aluminophosphates de bismuth se développent en fissures à proximité des cristaux d'apatite primaire fracturés et altérés (Fig. 86g-h). Ces cristaux d'apatite présentent un spectre Raman perturbé, avec un fond important augmentant vers les forts nombres d'ondes duquel se distingue seulement la fréquence du groupement phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  à  $964,50 \text{ cm}^{-1}$ . Une analyse PIXE préliminaire indique que cette apatite contient des traces de Pb. Au cœur de l'apatite complètement corrodée recoupée par une fissure d'extension pluricentimétrique dans le quartz, des grains composés de Bi, Al, P, O et W, avec des teneurs plus faibles en Ca et Fe, ont été identifiés par MEB. Cette fracture présente des plages de bismuthinite homogènes de  $400 \mu\text{m}$ . Dans les parties géodiques de la fracture, la bismuthinite est bordée par des aluminophosphates à texture sphérolitique zonée qui sont associés à des phases finement cristallisées de Bi, Fe, W, P et O avec des traces de Ca et de Cd (Tableau 41 ; Fig. 90b). De la cannonite a été notamment retrouvée dans ce mélange (analyses dans le tableau 39). L'observation par MEB a révélé des teneurs non négligeables de W et Ca, et du Cd dans le cœur des sphérolites. Des cartographies élémentaires en Bi et P ont été réalisées par microsonde électronique (Fig. 90b). Les analyses EPMA ont révélé une grande hétérogénéité de la composition en Bi et, du fait de la finesse des phases dans ces géodes (sphérolites et autres), il n'est pas possible d'attribuer des compositions précises aux différentes zones identifiées au MEB. Les compositions les plus systématiquement obtenues pour ces phases sont reportées dans le tableau 41. Notons la présence d'arsenic (1-7 %pds) dans certaines phases, probablement sous forme d'arséniate en substitution du groupement phosphate.

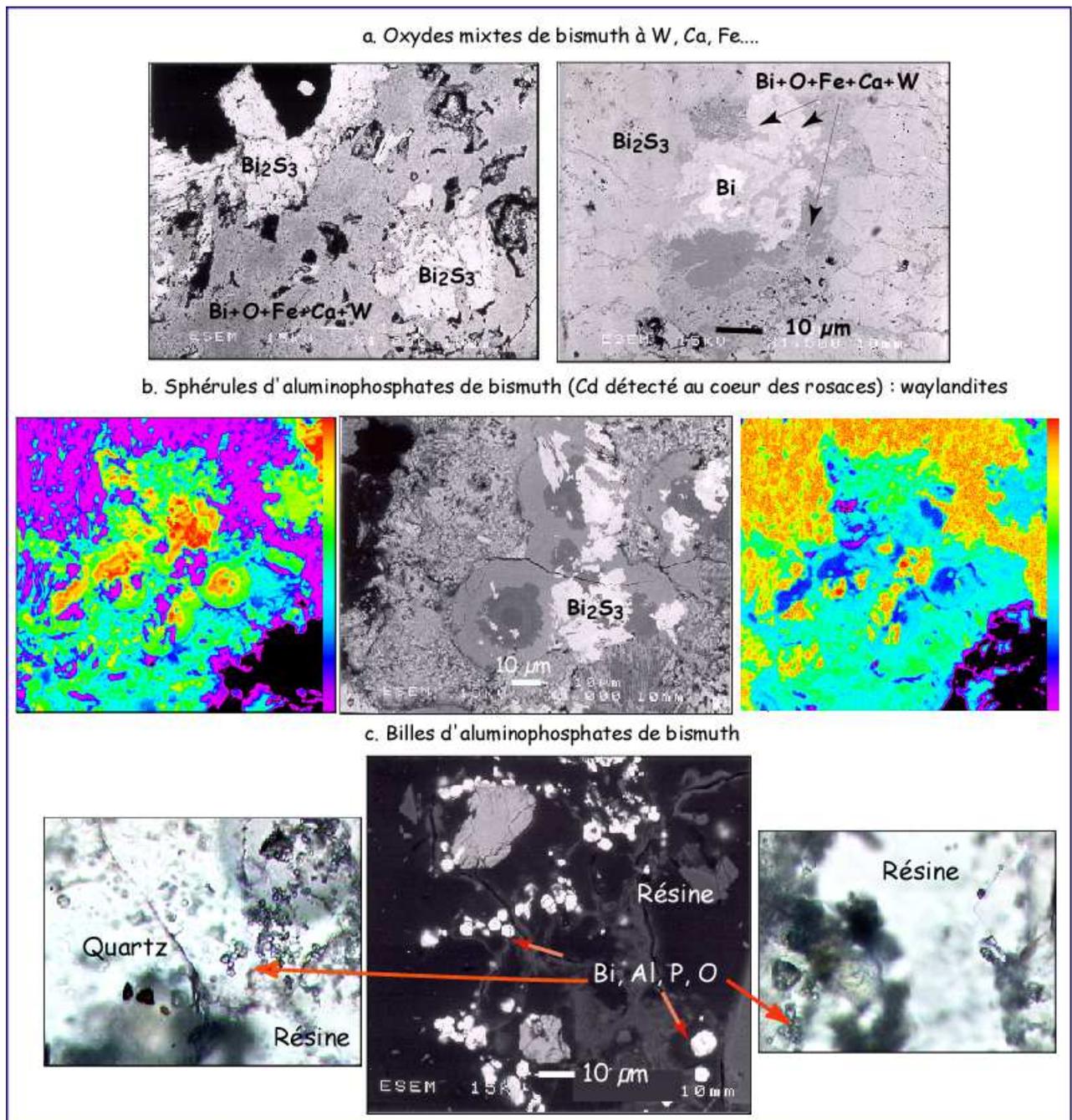


Figure 90. Aluminophosphates de bismuth dans les veines minéralisées de Leucamp (L40).

(a) Images MEB d'oxydes mixtes inclus dans des plages de bismuthinite massive ;

(b) Image MEB de rosaces de waylandites avec de part et d'autre des cartographies élémentaires EPMA en Bi [droite] et P [gauche] ;

(c) Image MEB de billes micrométriques d'aluminophosphates de bismuth tapissant une géode de quartz avec de part et d'autre des photographies en lumière transmise.

Bi	P	Al	W	Fe	As	Ca	Pb	Total	Nb	Minéral voisin
26,71	8,53	7,44	1,07	3,94	0,17	0,80	2,17	75,09	(10)	~ Waylandite
36,17	7,55	7,52	4,56	3,81	0,01	0,43	4,42	87,54	(3)	
43,07	7,26	7,84	4,89	2,26	0,02	0,58	0,52	89,70	(7)	
57,98	0,5	0,14	19,44	2,08	0,04	0,10	0,35	94,38	(11)	~ Russelite
70,15	4,22	0,12	0,41	0,35	3,89	0,01	0,6	94,95	(5)	avec As
74,72	0,15	0,01	0,06	0,05	0,06	0,01	0,28	84,25	(16)	~ Cannonite

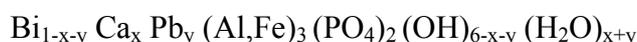
Tableau 41. Moyenne des compositions analysées dans les phases à bismuth associées à la bismuthinite (en %pds ; Nb = nombre d'analyses)

Certaines compositions (26%pds Bi), obtenues dans les sphérulites et dans le mélange, peuvent être attribuées au groupe des crandallites, proches du pôle waylandite (Clark *et al.*, 1986).

Minéral	Formule structurale	Substitution à partir du pôle waylandite
Waylandite	$\text{Bi Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	
Zairite	$\text{Bi}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$	$\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$
Crandallite	$\text{Ca Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$
Plumbogummite	$\text{Pb Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Bi}^{3+}/\text{Pb}^{2+}$

Tableau 42. Minéraux du groupe des crandallites.

Nous avons calculé une formule structurale pour chaque point d'analyse correspondant à un degré de substitution intermédiaire entre les pôles waylandite / zairite / crandallite et plumbogummite. La formule structurale théorique est donc basée sur  $(11-2(x+y))$  atomes d'O, où  $x$  et  $y$  représentent les fractions molaires en crandallite et plumbogummite, respectivement.



Nos compositions présentant des teneurs non négligeables en W, nous avons pris en compte cet élément dans le calcul par la substitution du type  $(\text{P}^{5+}\text{O}_4)^{3-}/(\text{W}^{6+}\text{O}_4)^{2-}$  vers le pôle russelite ( $\text{Bi}_2(\text{WO}_4)\text{O}_2$ ). La diminution de charge négative entre les groupes phosphate à tungstate est compensée par un surcroît de  $(\text{OH}^-)$ .

Élément	Bi	Ca	Pb	Al	Fe	P	W	O	Total
%pds	25,91	1,15	2,92	11,45	4,58	10,02	3,54	28,75	88,36
Coef.	<b>0,74</b>	0,09	0,042	<b>2,53</b>	0,49	<b>1,93</b>	0,057		
%pds	26,68	0,95	2,98	9,93	7,29	10,12	1,09	27,90	86,98
Coef.	<b>0,77</b>	0,07	0,043	<b>2,22</b>	0,79	<b>1,97</b>	0,018		
%pds	27,71	1,01	2,55	9,62	7,00	10,08	0,58	27,52	86,12
Coef.	0,81	0,08	0,04	2,18	0,77	1,99	0,010		
%pds	26,84	0,79	3,43	9,11	7,34	9,93	0,49	26,83	84,82
Coef.	<b>0,81</b>	0,06	0,05	<b>2,114</b>	0,82	<b>2,01</b>	0,01		
%pds	27,19	1,18	3,55	10,34	4,38	9,87	2,60	27,77	87,09
Coef.	<b>0,81</b>	0,09	0,05	<b>2,37</b>	0,49	<b>1,98</b>	0,04		

Tableau 43. Analyses pondérales des sphérules de waylandite et formules structurales calculées sur la base d'une solution solide de la famille des crandallites

Dans le prolongement de la fracture, à 1 cm environ du cristal d'apatite dissous, une géode de quartz est tapissée par des billes micrométriques (Fig. 90c). Elles sont trop petites pour être analysées correctement par microsonde électronique, toutefois d'après l'analyse qualitative réalisée au MEB elles contiennent les mêmes éléments (Bi, Al, P, O) que les sphérulites (Fig. 90b).

### 1.3.5. Chlorites

La chlorite cristallise en rubans de 10  $\mu\text{m}$  (faciès vermiculite) ou en amas autour des géodes à billes d'aluminophosphates et en rosettes dans la pyrite ou dans le quartz des zones à carbonates, où elle est étroitement associée à de la kaolinite (Figs 91b et c).

### 1.4. Carbonates

Les carbonates remplacent tous les minéraux des filons et présentent des faciès très différents. De grandes plages de carbonates rhomboédriques sont finement zonées en Mn, Mg et Fe avec des teneurs mineures en Ca (Fe : sidérite ; Mn : rhodocrosite ; Mg : magnésite) et présentent des arrêts de croissance soulignés par des faces enrichies en magnésium (Fig. 91a).

En fin de croissance, des cristaux automorphes de pyrite sont englobés dans les carbonates de composition alors plus manganésifère : les grains de pyrite et l'enrichissement en Mn de la plage carbonatée apparaissent nettement sur les cartographies EPMA du Fe et du Mn (Fig. 91a).

Dans les zones fortement chloritisées, on retrouve aussi des phases carbonatées (Fig. 91b) : de grandes plages claires ou zonées, ou sous forme de petits cristaux dont la couleur orangée peut s'expliquer par une oxydation/hématisation.

Fe	66,49	78,63	80,55	54,03	54,84	56,50	64,70	59,10	62,84
Ca	0,83	0,86	0,55	1,63	1,73	1,33	0,68	1,22	0,82
Mn	10,87	7,10	4,38	27,14	26,25	21,70	15,31	21,40	17,12
Mg	18,62	11,41	12,52	11,79	12,28	17,58	15,85	15,51	16,37
Total	99,88	98,28	98,29	94,78	95,37	97,31	96,80	97,51	97,38

Tableau 43. Analyses EPMA en Fe, Ca, Mn et Mg (en %pds) des carbonates du stade fissural

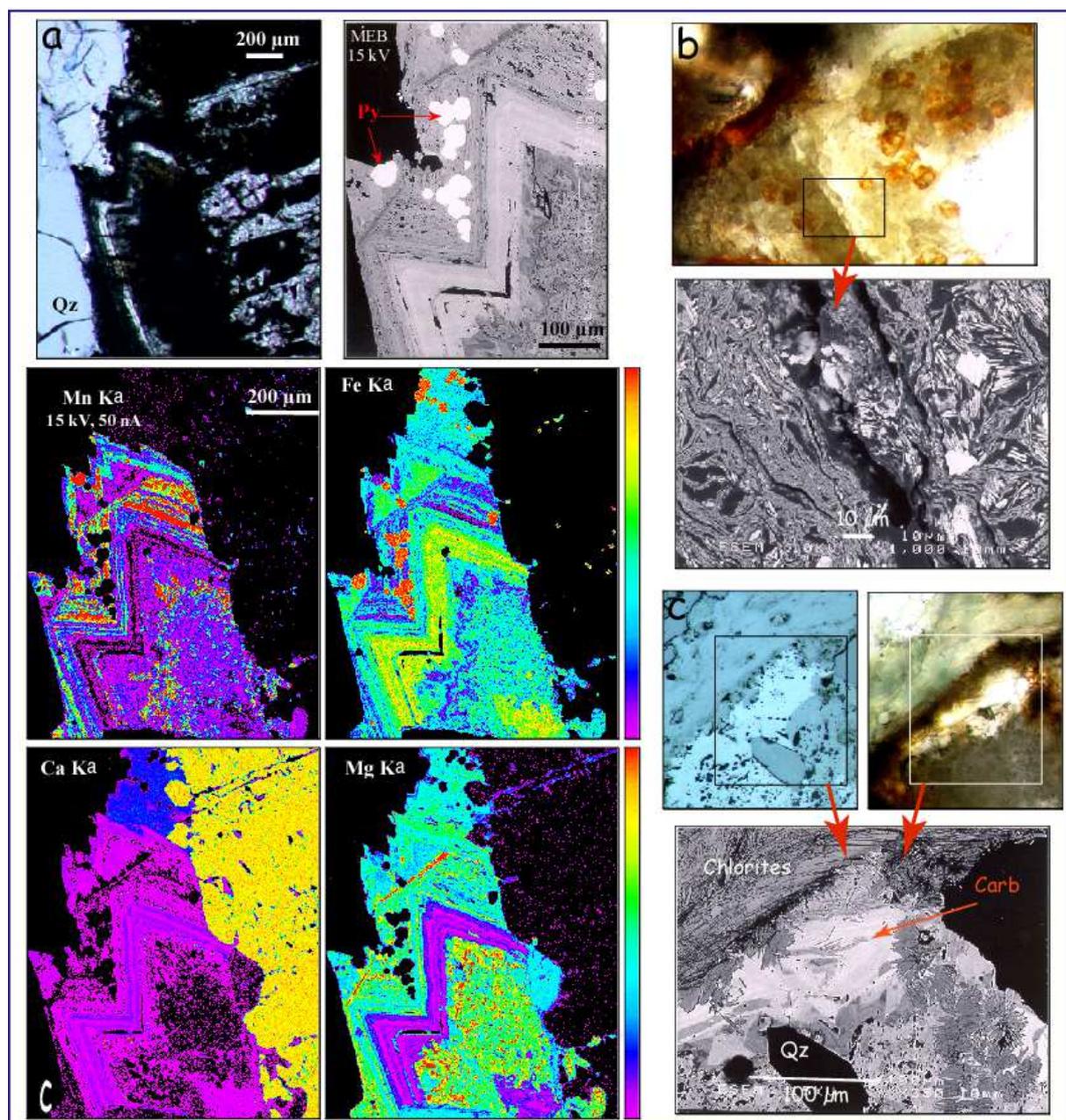


Figure 91. Carbonates à Fe-Mg-Mn-Ca dans les veines minéralisées de Leucamp (Lec).  
Photographies en lumière transmise (a, b, c) ou réfléchie (c), images MEB (a, b, c).  
Cartographies EPMA en Mn, Fe, Ca et Mg (a).

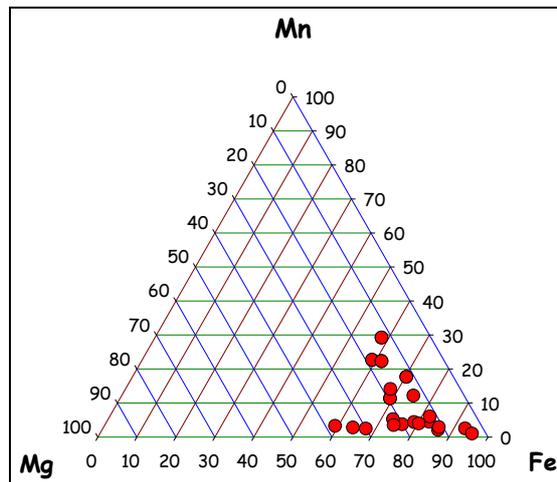


Figure 92. Diagramme ternaire des compositions en Fe, Mn et Mg des carbonates (Fe → sidérites)

### 1.5. Rétromorphose du filon minéralisé "Blanche" au contact d'un lamprophyre dans la mine d'Engualès

Au niveau -527 m de la mine d'Engualès, le filon minéralisé discordant Blanche est recoupé en son milieu par un dyke de lamprophyre. A son contact, la veine se trouve bréchifiée (Derré, 1983) : elle présente une paragenèse fissurale et une texture illustrées sur la figure 93. Au contact du lamprophyre et de la veine de quartz, on voit une bande de pyrite massive discontinue, qui englobe localement le quartz. Ce quartz pris entre le lamprophyre et la pyrite présente une texture bréchique à éléments anguleux (Fig. 93a). La pyrite présente la microfissuration intense déjà décrite. Elle contient des cristaux de pyrrhotite tous orientés dans une même direction. Ces cristaux sont des reliques d'un même cristal déstabilisé en pyrite et marcassite. Le quartz de la veine, au-delà de la pyrite présente une schistosité de fracture perpendiculaire aux épontes. La pyrite progresse dans la veine au dépens du quartz sur une bande de 1 mm d'épaisseur limitée par deux fractures proches. Ces bandes de quartz pyritisé sont coupées à l'emporte-pièce par une seconde paragenèse fissurale de même direction (Figs 93a et c). Des carbonates en plages automorphes (Fig. 93c), contenant des baguettes de bismuthinite, sont au contact de la pyrite massive. La paragenèse fissurale se poursuit en bande plus fine vers la veine avec des associations de sidérite, chalcopryrite, galène (50 µm) et bismuthinite (Figs 93c et d). L'intérieur des fissures est géodique et la chalcopryrite est remplacée vers les géodes par des couches de tennantite [Cu<sub>12</sub>As<sub>4</sub>S<sub>13</sub>] puis de carbonates. Les fissures sont soulignées par de l'hématite. Localement, des grains de pyrite automorphe (Fig. 93c) ont été observés au sein de ces faciès à chalcopryrite corrodée. Le tableau suivant regroupe les analyses EPMA et PIXE des sulfures et carbonates des fissures de l'échantillon F9-1a.

<b>(a) Py</b>		<b>(b) Cpy</b>		<b>(c) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>	
Fe %pds	45,85	Fe %pds	29,99	Bi %pds	81,99
S %pds	53,35	Cu %pds	34,56	S %pds	18,40
Pb	2630	S %pds	35,20	Fe	880
Total	99,56	Total	99,83	Cu	2430
PIXE		PIXE		Pb	1150
Cu	= (310)	Zn	nd (680)	Total	100,84
Zn	260 > (200)	As	2050	PIXE	
As	nd (70)	Ag <sub>K</sub>	140	Fe	3090
W <sub>L</sub>	780	W <sub>L</sub>	nd (1410)	Cu	5070
Pb <sub>L</sub>	nd (230)	Pb <sub>L</sub>	3130	Ag <sub>K</sub>	> (1340)
			1680	Pb <sub>L</sub>	19730

Tableau 45. Analyses EPMA et PIXE de sulfures du stade fissural développé dans un filon minéralisé d'Engualès au contact d'un lamprophyre (Echantillon F91a). Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm (σ & LOD en annexe)

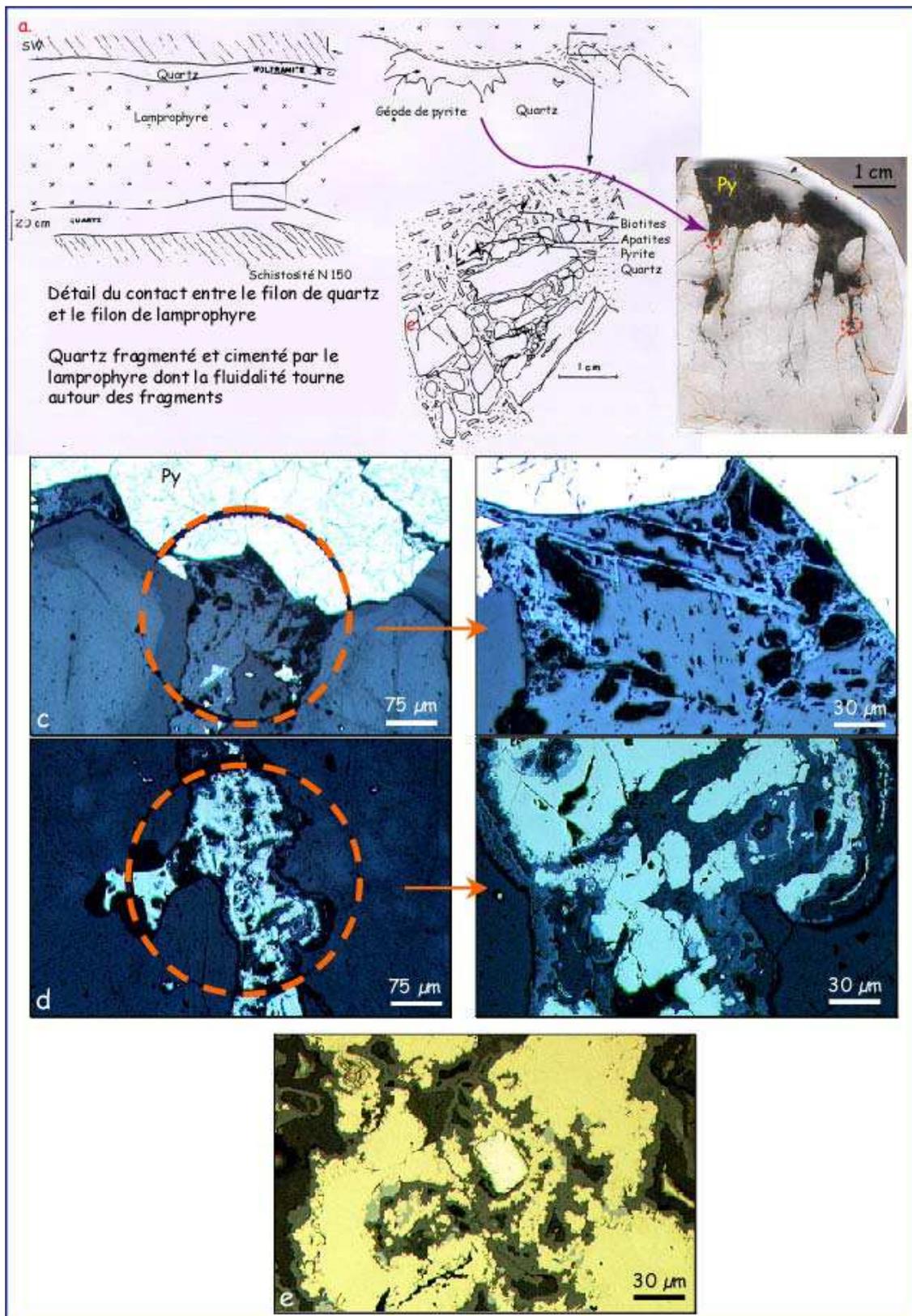


Figure 93. Rétromorphose du filon Blanc minéralisé au contact d'un lamprophyre (échantillon F91a), au niveau -527 m de la mine d'Engualès (Derré, 1983).

### 1.6. Conclusions préliminaires sur les manifestations du stade II dans les veines minéralisées

Les observations et mesures faites sur le filon Blanc sont globalement cohérentes avec celles effectuées sur l'ensemble du district minier à Leucamp et Engualès, elles permettent en outre, de préciser la succession des paragenèses du stade fissural.

- Les premières transformations minéralogiques dans les veines minéralisées sont la déstabilisation de la wolframite en scheelite, la dissolution du quartz et le dépôt de pyrite fissurale dans les veines ou les épontes tourmalinisées. Notons que la simple sous-saturation du fluide en quartz au stade fissural (laquelle reste cependant à expliquer dans les gisements de Châtaigneraie constitués de veines quartzieuses de taille métrique pour certaines) permet d'expliquer la mise en place des sulfures si le pH du fluide est contrôlé par l'assemblage quartz-muscovite-feldspath potassique (conséquence de l'augmentation du pH : Barton, 1977).

- A l'échelle du district minier, le dépôt massif de pyrite fissurale précède le dépôt beaucoup plus limité en volume des sulfures, phosphates et oxydes de Bi-Pb (Sb...). Dans le filon Blanche, la pyrite se dépose d'abord parallèlement aux épontes puis perpendiculairement. Dans cette dernière direction, la paragenèse à chalcopyrite-bismuthinite interrompt le dépôt de la pyrite. La texture cataclastique de la pyrite massive du filon Blanche pourrait suggérer que cette pyrite de début de stade II était déjà déposée lors de la mise en place du lamprophyre, ayant subi le choc thermique et mécanique associé.

- Certaines plages du quartz minéralisé d'Engualès, et plus généralement la pyrite dans les deux mines, présentent des textures de choc thermo-mécanique. Il convient de noter que les réseaux de fractures perpendiculaires qui affectent les caisses filoniennes de Leucamp et Engualès peuvent aussi être expliqués par l'effet d'une contraction thermique (Engelder, 1984).

- L'abondance des inclusions fluides qui jalonnent les multiples réseaux de microcracks dans le quartz minéralisé, ou qui sont piégées au bord des géodes du quartz hyalin témoigne que la fracturation des filons à toutes les échelles est assistée par les fluides (ouvertures en tension pure). Sans doute, les textures micro-bréchiques que présentent très souvent les dépôts de la paragenèse à Bi-carbonates fissurale peuvent être attribuées à l'effet de la sismicité dans une zone intensément percolée par les fluides (effet de fragilisation "weakening" du aux fluides : Blanpied *et al.*, 1992).

- Du point de vue minéralogique, il existe une analogie entre les phases d'altération développées dans les veines minéralisées à W lors du stade fissural et dans celles situées au contact du lamprophyre : oxydes, phosphates, sulfates, carbonates, sulfures (Tableau 60)... Du point de vue géochimique également, les éléments traces détectés dans les différents minéraux de l'échantillon F9-1a à proximité du lamprophyre sont les mêmes que ceux détectés dans les minéraux équivalents des dépôts à Engualès ou Leucamp : Bi, Pb, Zn, Cu, Cd, Se... hormis Ag, qui apparaît spécifique de l'échantillon F9-1a (Tableau 60).

## **2. Tourmalinisations stériles : dépôts sans quartz et silicification\_\_\_\_\_**

Dans tout le Massif central français, les schistes cambriens sont affectés par une tourmalinisation et une muscovitisation pervasives qui s'accompagnent de minéralisations. Dans le nord des Cévennes (Fig. 66), ce sont les veines de quartz à Sn-W de Saint Mélan à 3 km du granite de Borne (Noyé et Weisbrod, 1988) et en Montagne Noire, c'est l'indice à scheelite-fluorine de l'Hom-Haut (Caleffi *et al.*, 1988). En Châtaigneraie, la mine d'Engualès est située dans une auréole de schistes tourmalinisés. Dans la mine de Leucamp, des filons de tourmalinite massive recoupent les veines à W tourmalinisées aux épontes (Nicolas, 1985). La bordure occidentale du granite du Veinazès est aussi tourmalinisée et ce halo de tourmalinites se prolonge à l'ouest vers le granite de Marcolès. Enfin, au nord du district, on trouve les brèches à tourmaline du Prunet faiblement minéralisées en or (Fig. 15). Les prospections géochimiques du BRGM en Châtaigneraie ont permis de découvrir, d'explorer ces différentes zones tourmalinisées et d'évaluer leur potentiel minier (Bouchot et Marroncle, 1992).

Même si elles constituent des anomalies en Sn, W ou Au, elles n'ont pas d'intérêt économique. Dans la suite, nous allons décrire et étudier des tourmalinites fissurales qualifiées de stériles, échantillonnées à Engualès et à La Granière.

### **2.1. Localisation des tourmalinites étudiées**

Les tourmalinites étudiées dans le district à W de la Châtaigneraie sont localisées sur la figure 15. La tourmalinite F4 provient d'Engualès, du même affleurement sur le chemin de la mine que l'échantillon F1 précédemment décrit (cf. § 1.1.2.). Les filons de La Granière (échantillons Grne2, Gr12, G5, 99E22) ont été identifiés par prospection au marteau dans la zone de contact greisenisée et tourmalinisée à 400 m de la bordure nord du massif du Veinazès (J. Pépin, BRGM). A La Granière, les schistes sont intensément tourmalinisés, muscovitisés et rubéfiés (hématisés). Ils sont recoupés par de nombreux filons de tourmaline massive concordants sur la foliation (ex. N100 pendage 30-60N) ou discordants (ex. N80 vertical ou N70 pendage 43S). Localement, du quartz filonien massif est au cœur des zones tourmalinisées ou les recoupe. Le quartz blanc laiteux contient de la wolframite, de la scheelite, de la pyrite en partie hématisée, du mispickel et accessoirement de la bismuthinite (rapport BRGM, inédit).

### **2.2. Présentation des échantillons**

Dans la tourmalinite F4b d'Engualès (Figs 94a-d), la tourmaline massive se développe avec quelques cristaux d'apatite le long des plans de schistosité, en veine pluri-millimétrique (N140 pendage 30-40S). Du quartz en lentilles est présent au cœur de la veine, en contact avec l'apatite. Un halo gris marque une tourmalinisation intense de l'éponte schisteuse à la périphérie de la veine. Enfin un halo de blanchiment plus externe marque la muscovitisation de l'éponte (Fig. 94a). On observe donc une transition progressive entre une tourmalinite au cœur de la veine vers une muscovite en s'éloignant dans l'encaissant micaschisteux (Fig. 94a). La veine centrale de tourmaline est hachée perpendiculairement aux épontes par des filonnets de pyrite, de largeur inférieure à 1 mm, semblables aux fissures à pyrite qui recoupent orthogonalement les épontes des veines de quartz à W d'Engualès (Fig. 94b). Ces fissures se prolongent parfois jusque dans l'éponte tourmalinisée : du point de vue structural, ces fissures verticales en tension pure sont des fractures d'extension. Les microphotographies de la veine et des zones d'altération montrent la pauvreté en quartz de ces faciès et l'aspect tronçonné des cristaux de tourmaline (Figs 94c et d). En section basale, les cristaux de tourmaline apparaissent finement zonés (Fig. 94c). Dans la zone externe, la muscovite se développe selon la schistosité et les oxydes de titane du schiste sont préservés, quoique fortement altérés et hématisés (Fig. 94c).

La tourmalinisation fissurale à La Granière (Figs 94e-g) procède de façon très semblable à celle décrite dans l'échantillon F4, hormis un caractère plus pervasif, à la fois concordant sur la schistosité ou sécant. De plus, les cristaux de muscovite et de tourmaline sont plus gros (cm) et l'hématisation des schistes est plus poussée.

### **2.3. Géochimie en roche totale des tourmalinites et muscovites**

Différents échantillons ont été analysés par ICP-MS (SARM-CRPG, Nancy ; annexe 2). Des échantillons de tourmalinite massive ont été choisis ou triés (Gr0b, 99E22), ainsi que des faciès intensément muscovitisés (F4, Gr0a1).

L'échantillon Grne2 correspond à l'un des quartz à minéraux présenté ultérieurement. Une tourmalinite d'éponte de veine minéralisée à Leucamp (L22) est donnée par comparaison. Le diagramme chimico-minéralogique de la figure 95 permet d'estimer les proportions de muscovite, quartz et tourmaline dans les échantillons analysés. L'échantillon Grne2 est enrichi en quartz avec de la tourmaline alors que l'échantillon Gr0a1 est un assemblage quartz/muscovite enrichi en muscovite et que l'échantillon F4 présente une composition

intermédiaire en quartz et muscovite avec un peu de tourmaline. Les échantillons Gr0b et 99E22 sont les plus riches en tourmaline.

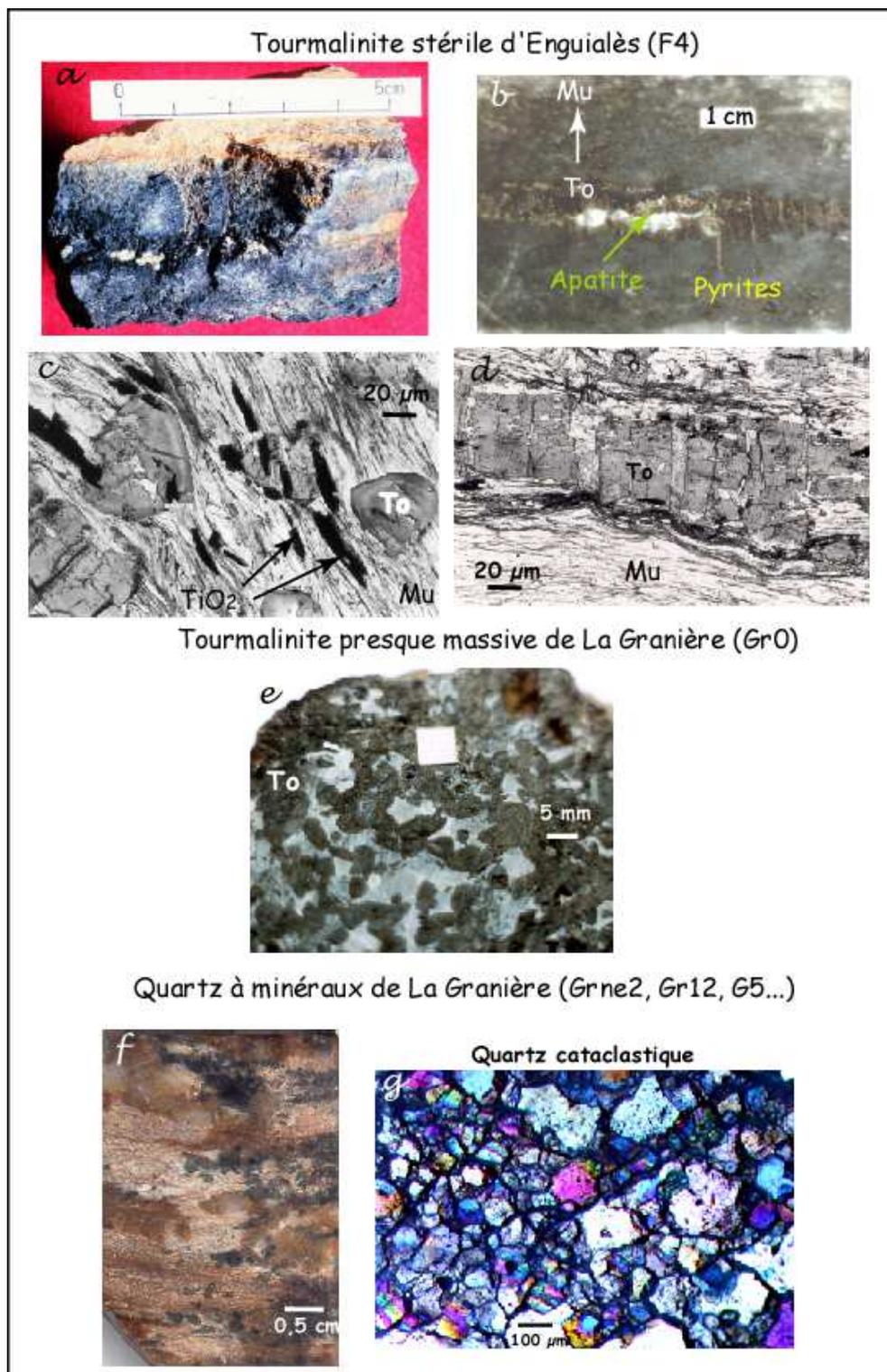


Figure 94. Echantillons prélevés dans les tourmalinites peu minéralisées ou stériles d'Enguialès et de La Granière

Tourmalinite/muscovite stérile d'Enguialès : (a) Echantillon prélevé ;

(b) Section de l'échantillon ; (c-d) Microphotographies en lame mince.

Tourmalinite/muscovite de La Granière : (e) Echantillon de tourmalinite massive ;

(f) Section d'un échantillon de muscovite à minéraux ;

(g) Photographie en lame mince de la texture cataclastique d'un quartz à minéraux.

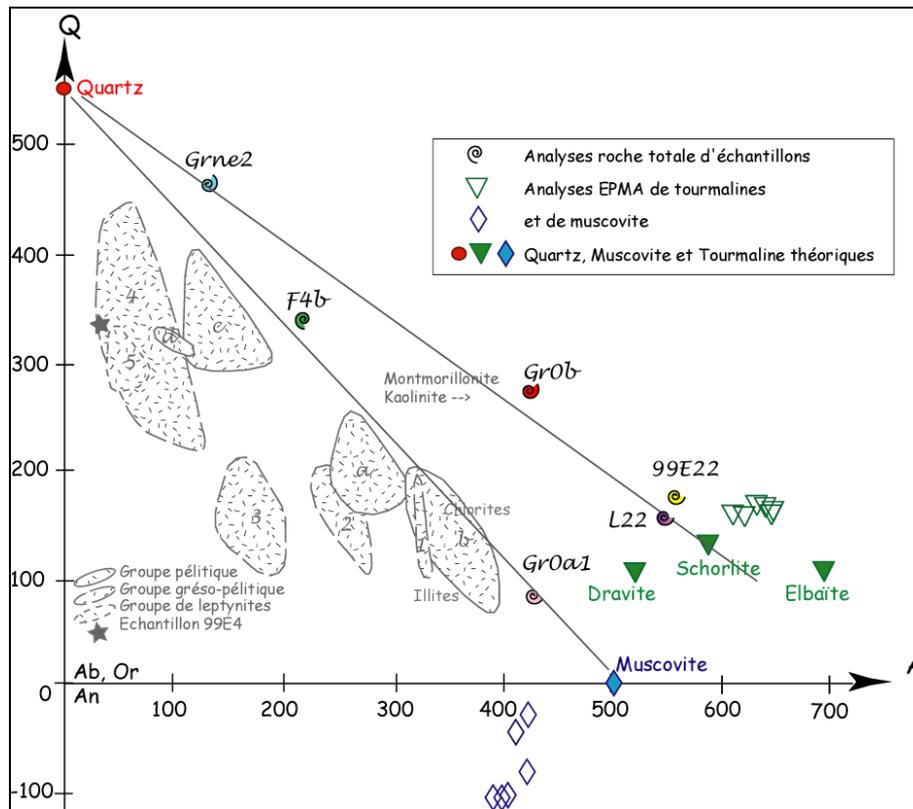


Figure 95. Report de la composition des échantillons de tourmalinites/muscovitites stériles d'Engualès et de La Granière dans un diagramme chimico-minéralogique (Bogdanoff *et al.*, 1987)

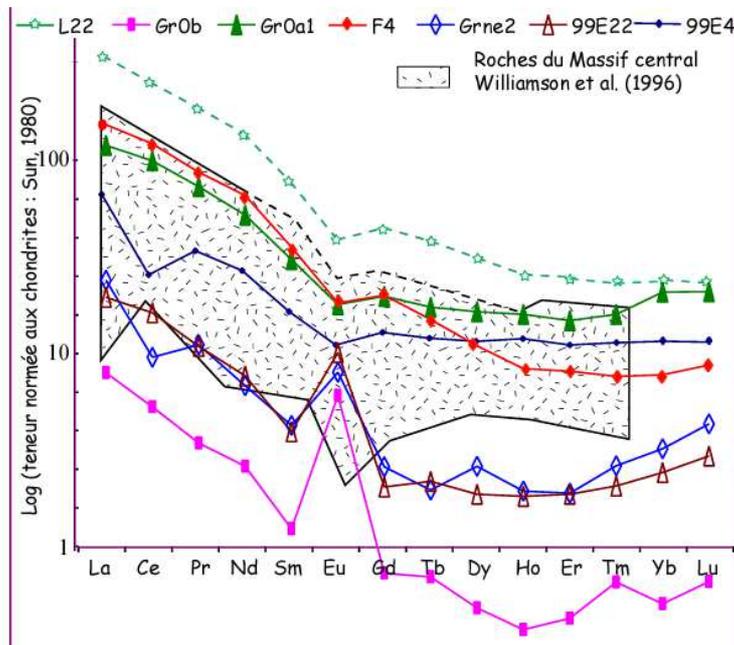


Figure 96. Diagramme de terres rares de différents échantillons de tourmalinites (GrOb, 99E22) et muscovitites (GrOa1, F4) d'Engualès et de La Granière. L22 : éponte de veine minéralisée de Leucamp ; GrOa1 : muscovitite de La Granière ; F4 : éponte de tourmalinite stérile d'Engualès ; 99E22 et GrOb : tourmalinite et tourmaline massive de La Granière

Les compositions minéralogiques permettent d'interpréter les spectres de terres rares de ces roches. Les spectres des échantillons GrOb, 99E22 et Grne2 sont dominés par la tourmaline ; ils présentent des teneurs en REE faibles, un enrichissement en LREE, un léger enrichissement en HREE et une anomalie positive en Eu. Les spectres des échantillons L22, F4 et GrOa1 sont dominés par la muscovite (muscovitites à tourmaline) ; ils montrent de plus

fortes concentrations en REE, un enrichissement en terres rares légères à moyennes et une petite anomalie négative en europium.

## 2.4. Minéralogie et géochimie

### 2.4.1. Tourmalines

**Tourmalines zonées de F4** - En lumière naturelle, sous microscope, les cristaux de la tourmalinite F4 apparaissent bruns à verts avec un cœur lacunaire, avec en bordure une auréole blanche large de quelques microns suivie d'une surcroissance plus brune finement zonée (Figs 94c et 97). La cartographie X obtenue à la microsonde électronique révèle la zonation en fer/magnésium du cristal.

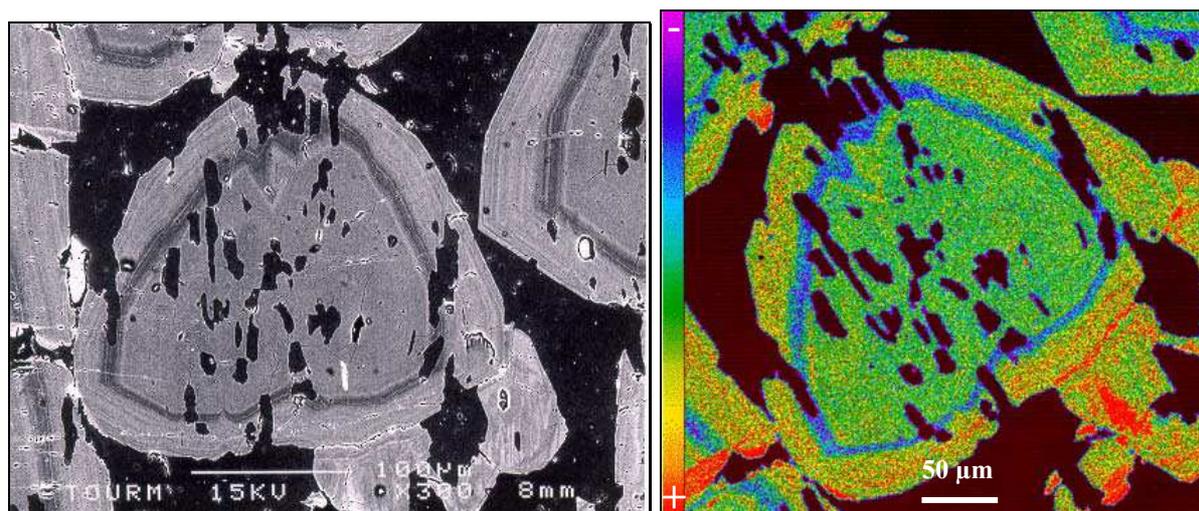


Figure 97. [A gauche] Image en électrons secondaires d'un cristal de tourmaline zoné  
[A droite] Cartographie élémentaire du fer obtenue par microsonde électronique (15 kV, 50 nA)

Le cœur des tourmalines présente une composition moyenne  $Fe/(Fe+Mg)$  de 0,55, banale pour les tourmalines associées aux minéralisations. L'auréole blanche des cristaux est appauvrie en fer ( $Fe/(Fe+Mg)$  pondéral  $< 0,55$  ; Fig. 98). La bordure des cristaux présente des fluctuations des teneurs en fer et magnésium à l'échelle micrométrique, la zone foncée extérieure étant caractérisée par un rapport plus élevé de 0,5 à 0,8.

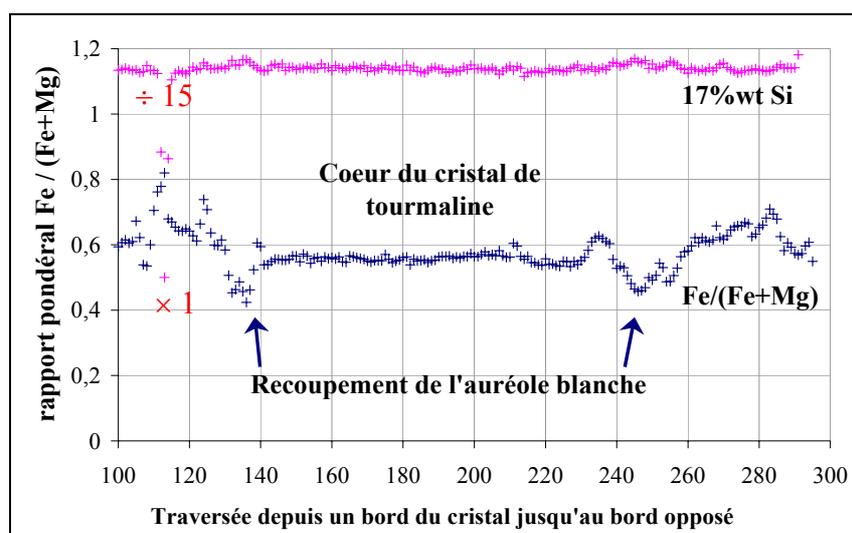


Figure 98. Variations du rapport pondéral  $Fe/(Fe+Mg)$  obtenues à la microsonde électronique le long d'une traversée dans un cristal de tourmaline zoné. Les teneurs pondérales en Si sont données pour référence.

**Cortèges de traces** - Nous avons analysé par PIXE la variation des éléments traces dans un cristal de tourmaline zoné.

Tourmalines zonées de F4b										F4b				Gr12		
EPMA	bordure (32)			couronne blanche (6)			cœur (100)			6	9	84	86	10	(=10)	13
SiO <sub>2</sub>	36,47			37,20			36,52			35,68	36,45	37,75	37,35	36,62		37,23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33,98			34,40			34,27			34,02	34,85	35,10	35,18	33,32		34,06
FeO	10,82			7,954			9,691			10,43	10,67	9,676	8,917	7,446		7,439
MgO	3,61			5,284			4,261			3,185	2,548	4,484	4,497	5,79		5,878
Na <sub>2</sub> O	1,548			1,736			1,818			1,368	1,343	1,757	1,821	1,888		2,091
F	0,418			0,612			0,458			0,341	0,315	0,282	0,435	0,303		0,212
K	70			70			210			120	LOD	230	110	120		380
Ca	3180			2460			2800			2760	930	2780	2910	3760		3830
Ti	4530			2540			4290			3070	1520	2690	4300	2400		1800
Mn	750			30			480			280	710	830	440	260		700
Total	88,23			88,08			88,3			86,07	86,78	90,12	89,72	86,52		87,98
PIXE																
K	(290)	(290)	(290)	(290)	370	(270)	(290)	440	440			2440	540			
Ca	3090	3890	3420	2480	3760	2680	2430	3570	3130			1370	1310	3790	3270	2800
Ti	4040	4340	4010	3210	3520	2110	4380	4550	4570			3450	4650	4150	3040	2870
Cr		340	230		290	310		220	360			380	440			360
Mn	810	940	670	740	460	450	680		930			550	390	350	360	350
Zn	270	240	210	260	180	130	280	180	150		140	140	180	190	150	160
Ga	90	80	80	130	50	80	120	80	70	30	80	40	60	50	70	50
Rb												130	200			
Sr	520	440	260	660	510	260	320	480	250	100	190	150	210	250	230	340
Zr	1020	(60)	(40)	(270)	(80)	(40)	(90)	(170)	(70)	(30)	110	790	(80)			
PIGE																
F	3610	3810	2440	4270	4180	3380	3940	3520	3790			3440	3010	2830	2920	2260

Tableau 46. Analyses EPMA et PIXE de tourmalines dans les zones peu minéralisées à stériles d'Engualès et de La Granière. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

Cette analyse est délicate à cause du parcours des protons dans le silicate : si la tourmaline n'est pas exactement en section basale, ou si la zonation est trop fine, plusieurs zones vont être analysées sur le trajet du faisceau. Nous avons recommencé ces analyses sur différents cristaux, en veillant à ce que l'allongement du faisceau soit parallèle à la zonation du minéral. L'analyse PIXE, en accord avec les données EPMA, révèle que l'aurole blanche, plus magnésienne, est appauvrie en titane à  $(2950 \pm 550)$  ppm par rapport au cœur et à la bordure  $(4500 \pm 50)$  et  $(4150 \pm 150)$  ppm, respectivement).

Les analyses PIXE des tourmalines de F4 et Gr12 sont regroupées dans le tableau 46. En plus du Ti, ces tourmalines contiennent du Ca, Mn, Sr, Zn, K, Cr, Ga et occasionnellement du Zr.

#### 2.4.2. Muscovites

Les muscovites associées à la tourmaline à Engualès et Leucamp piègent un cortège d'éléments traces très large : Ga, W, Bi, Rb, Cu et Th, Sr, Zr, Th, Ba. Notons que les muscovites de La Granière contiennent en plus du V, Sc et du Cr et qu'elles sont plus pauvres en fluor que celles d'Engualès. Une analyse réalisée avec le détecteur LEGe qui possède une meilleure efficacité pour la détection des raies K des éléments lourds a permis de doser La et Ce dans une muscovite de F4 (Fig. 99).

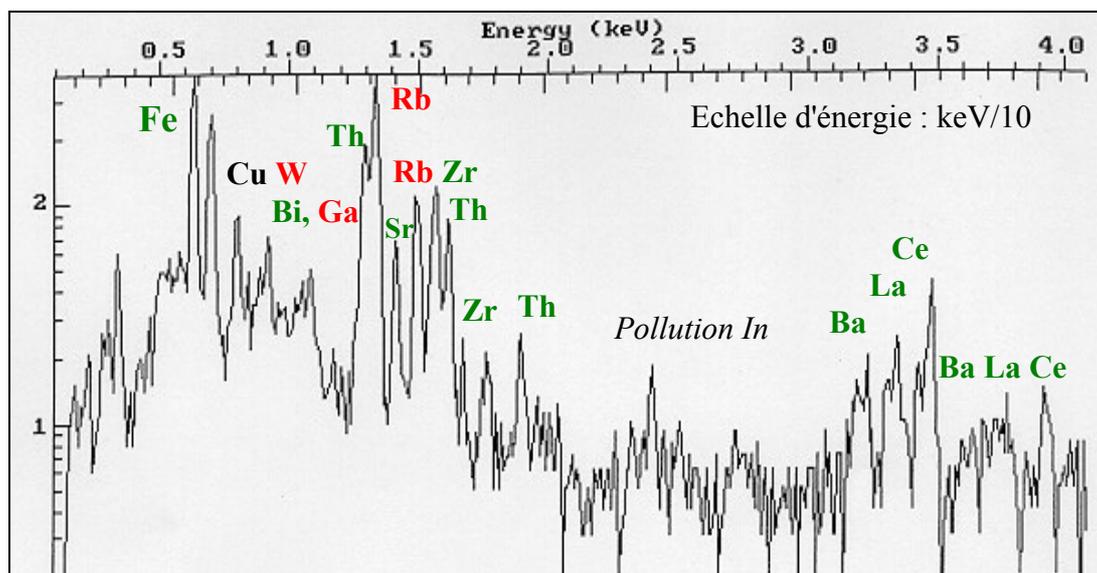


Figure 99. Spectre PIXE obtenu au CERI avec le détecteur X LEGe sur une muscovite de la tourmalinite F4 d'Engualès

Mu	F4			F4 *	GR12				
<b>EPMA</b>	83	81	88		n.a.	8	14	15	7
K <sub>2</sub> O	10,16	10,03	9,75			10,40	9,93	10,45	10,38
SiO <sub>2</sub>	47,49	47,41	47,18			46,24	46,57	46,86	46,06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,64	36,49	36,94			36,01	36,04	35,9	35,29
MgO	0,413	0,427	0,359			0,455	0,52	0,571	0,698
FeO	0,958	1,036	1,095			0,872	1,282	1,204	1,414
F	1090	640	1120			LOD	1230	350	580
Na	5250	4530	5500			4920	5310	4710	4580
Ti	1010	870	960			1120	1440	1260	3670
Mn	430	500	220			LOD	650	290	180
Ba	1590	LOD	1670		n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Total	97,06	96,33	96,59			94,83	95,53	95,92	95,36
<b>PIXE</b>									
Sc					(250)	480	(200)	(230)	(250)
Ti	(280)	2080	2010		5190	7120	2120	1760	5700
V					420	(690)	220	420	-200
Cr					290	430	340	330	280
Mn	(50)	150	130		(60)	(60)	120	100	200
Fe	7285	13510	13670	7300	14500	6910	13190	12890	13700
Cu	70	(10)	(10)	110	(30)	(20)	(20)	(20)	(20)
Zn	(10)	(10)	(10)	80	(30)	(20)	(20)	(20)	(20)
Ga	50	110	80	40	120	70	90	90	100
Rb	580	740	800	370	880	430	960	850	640
Sr	140	360	420	70	80	40	200	250	90
Zr	120	(70)	(70)		(70)	(50)	(60)	(70)	(70)
Ba	1480	3710	2510	510	1500	3150	2230	3200	2690
La				1010					
Ce				2800					
W	110	(60)	(60)	40	330	150	(80)	(80)	(90)
Bi	70	40	(50)	40	(70)	(70)	(50)	(40)	(50)
Th	740	(60)	(60)	480	(110)	(70)	(60)	100	(60)
<b>PIGE</b>									
F		2310	2510		1310	1330	1660	1680	1130
Na		6890	7030		6610	6160	6260	6680	7010

Tableau 47. Analyses EPMA et PIXE des muscovites des stériles de La Granière et d'Engualès. (\* analyse réalisée au CERI avec le détecteur LEGe). Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

### 2.4.3. Apatites

Nous avons analysé des fluoroapatites de petite taille (< 50 µm) dans les épontes muscovitisées de la veine à tourmaline de F4. Elles contiennent du Fe, Mn, Sr, Y et occasionnellement du W et du Th. Aucune terre rare autre que l'yttrium n'a été détectée par EPMA, même en optimisant les conditions d'analyse.

	F4		
<b>EPMA</b>			n.a.
CaO	53,036	53,039	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	44,853	44,469	
F	4,726	4,41	
Na <sub>2</sub> O	0,092	0,006	
Fe	2850(2220)	4170(3240)	
Mn	4680	4310	
Total	104	103,5	
<b>PIXE</b>			
Mn	1450	4990	3700
Fe	4510	1940	9260
As	(60)	(60)	(60)
Sr	310	1920	870
Y	350	220	710
W		110	
Th			390
<b>PIGE</b>			
F		4,10%	2,50%

Tableau 48. Analyses EPMA et PIXE d'apatites de F4.  
Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm (σ & LOD en annexe)

### 2.4.4. Oxydes de titane

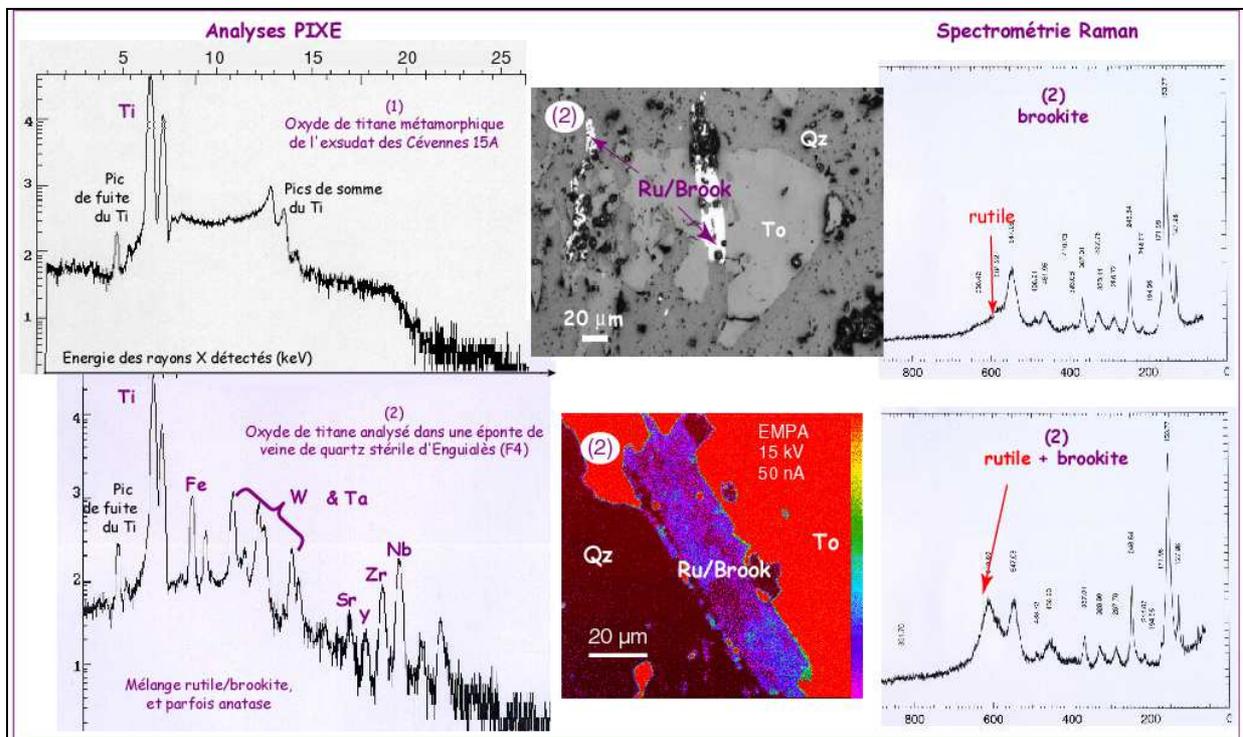


Figure 100. Caractérisation d'un oxyde de titane de la lame F4.

[En haut] Photographie en lumière naturelle réfléchiée. [En bas] Cartographie du fer en EPMA.  
[A gauche] Spectres PIXE d'oxydes de titane. [A droite] Spectres Raman : rutile/brookite.

Ils présentent des textures semblables à ceux des veines minéralisées. D'après leurs spectres Raman, ces phases correspondent à un fin mélange de rutile, brookite et anatase souvent hématisés. Ces phases correspondent sans doute à des rutilés détritiques, rééquilibrés dans l'altération. L'analyse PIXE des oxydes de titane révèle un à plusieurs %pds de Fe et W avec du Nb, Ta, Zr en traces déjà dosés dans les oxydes de titane du leucogranite altéré du Viala et des schistes tourmalinisés associés (Fig. 75) et en plus du Y, Sr et Th qui sont plus spécifiques.

	F4b			Gr12
<b>EPMA</b>	79	10	2	6
TiO <sub>2</sub>	96,12	93,45	96,57	99,06
Fe	0,863	1,559	1,078	0,464
W	n.a.	n.a.	11380	LOD
Mn	340	520	LOD	LOD
Hf	n.a.	7270	n.a.	n.a.
Nb	2440	400	n.a.	n.a.
Ta	n.a.	1210	n.a.	n.a.
Total	100,63	96,72	99,60	100,66
<b>PIXE</b>				
Fe	9220	26740	9680	6280
Sr	230	(30)		
Y	290	420	(30)	60
Zr	1470	1090		
Nb	4180	1500	2340	760
Sn		660		
Ta		1080	1490	1420
W	1,90%	2,30%	31700	10240
Th		520		

Tableau 49. Analyses EPMA et PIXE d'oxydes de titane dans les tourmalinites stériles d'Engualès et de La Granière. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

#### 2.4.5. Pyrites des tourmalinites d'Engualès et de La Granière

Ces pyrites remplacent des pyrrhotites précoces. Certains des sulfures analysés sont des mélanges de pyrite et pyrrhotite. Ces sulfures sont très pauvres en éléments traces Ni, Cu et Se et présentent les mêmes éléments caractéristiques des pyrites des GSC propres aux séries métamorphiques des Cévennes.

	F4						La Granière
As	(70)	(70)	(80)	(70)	(40)	(70)	(10)
Ni	5630	300	(430)	(520)	640	(540)	270
Cu	(10)	250	(260)	240	(310)	230	(30)
Se	140	80	(50)	(70)	50	60	(10)

Tableau 50. Analyses PIXE (en ppm) de pyrites ou de mélange de pyrite/pyrrhotite des tourmalinites stériles d'Engualès (F4) et de La Granière

#### 2.4.6. Hématite et plumbogummite à La Granière

Dans le secteur de La Granière, les minéraux des tourmalinites et des veines de quartz sont fortement hématisés (Fig.102). Par ailleurs, nous avons identifié des cristaux plus ou moins hématisés contenant du Pb (Fig. 101a). Ces cristaux n'affleurent pas et s'arrachent lors du polissage des lames minces (Fig. 101b-c). Il n'a pas été possible d'obtenir de spectre Raman correct car ces minéraux se désagrègent sous le faisceau laser. Toutefois, nous avons réalisé des analyses au MEB et à la microsonde électronique dans des zones arrachées où quelques reliques affleurent, très fortement zonées (Fig. 101b-e ; Tableau 50).

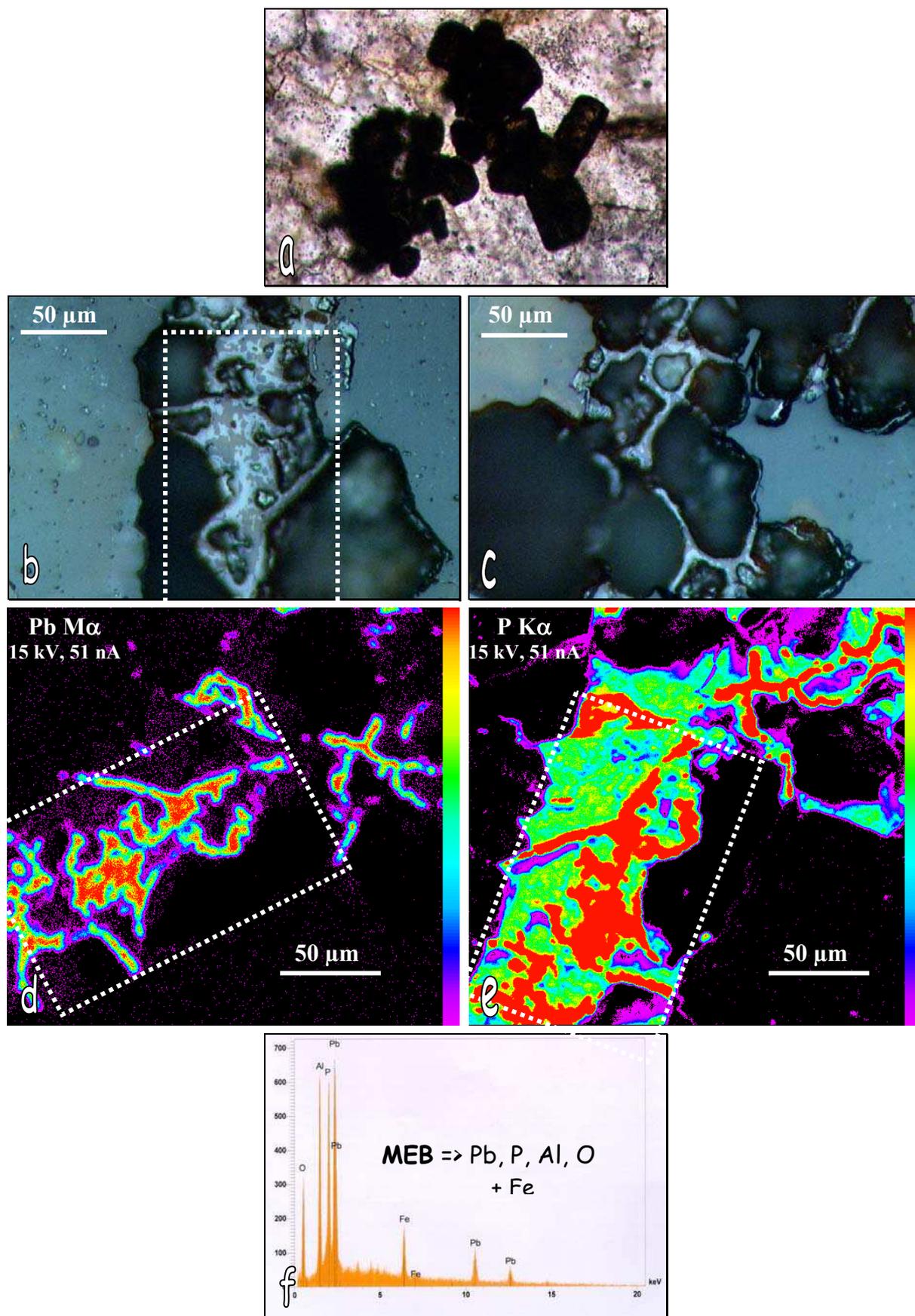


Figure 101. Phases au Pb identifiées à La Granière dans un quartz fortement hématisé.  
 Photographies (a) en lumière transmise et (b-c) en lumière réfléchie.  
 (d et e) Cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique.  
 (f) Spectre qualitatif de l'analyse MEB

Les analyses EPMA présentent des teneurs très différentes en fer, allant de quelques %pds jusqu'à 50 %pds qui s'expliquent par la forte association de ces minéraux avec de l'hématite (Fig. 102b). Certains cristaux automorphes ont d'ailleurs une couleur rouge plus prononcée, qui doit correspondre à l'altération des minéraux eux-mêmes par hématisation.

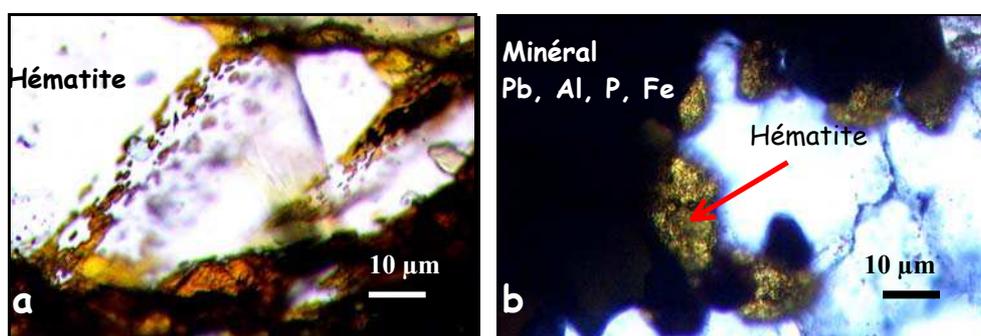


Figure 102. Hématisation fissurale dans des quartz à minéraux de La Granière (Gr12 et G5)

Certaines analyses EPMA correspondent à la stœchiométrie de la plumbogummite  $PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$  (Bain, 1970 ; Nriagu, 1974), autre minéral du groupe des crandallites. Pb y est substitué partiellement par du Ca et du  $Fe^{2+}$  et Al par du  $Fe^{3+}$  : par exemple, la première analyse EPMA, reportée dans le tableau 51, indique la composition stœchiométrique suivante  $[Pb_{0,74} Ca_{0,08} Fe^{2+}_{0,08}] [Al_{2,89} Fe^{3+}_{0,1}] (PO_4)_2$ .

	Pb	Al	P	Fe	Ca	O	Total
%pds	27,35	13,90	11,04	1,88	0,60	29,65	84,64
Coeff.	0,74	2,89	2,00	0,19	0,08	10,5	
%pds	29,31	13,39	10,17	6,02	0,48	29,31	84,76
Coeff.	0,79	2,77	1,83	0,60	0,07	10,5	
%pds	28,40	13,43	11,25	8,66	0,53	31,49	93,87
Coeff.	0,70	2,56	1,87	0,80	0,07	10,5	
%pds	25,96	13,15	10,65	9,98	0,46	30,56	90,85
Coeff.	0,66	2,56	1,81	0,94	0,06	10,5	
%pds	21,81	10,99	9,54	14,40	0,51	28,19	85,76
Coeff.	0,58	2,26	1,71	1,43	0,07	10,5	

Tableau 51. Analyses EPMA des aluminophosphates de Pb identifiés dans un quartz à minéraux de La Granière (G5)

La présence d'un tel minéral corrobore les descriptions de pyromorphites  $Pb_5(PO_4)_3Cl$  associées à de la galène PbS, notamment le long de l'axe minéralisé N-S (Bouchot et Marroncle, 1992 ; Fig. 122). Cette association de minéraux rappelle celles rencontrées dans des zones oxydées de gisements de plomb (Nriagu, 1974 ; Palache *et al.*, 1951).

#### 2.4.7. Quartz à minéraux de La Granière

Sur le site de La Granière, on retrouve le quartz à wolframite intensément pyritisé et géodisé déjà décrit à Leucamp et Engualès. Cependant, les faciès muscovitisés et toumalinisés primaires dans les schistes ou en fractures, sont repris ici par une silicification tardive. Cette silicification pervasive débute par la mise en place d'un quartz à texture microbréchique, cataclastique (Figs 94g et 103). Les grains de ce quartz hyalin d'une taille de 500 µm sont caractérisés, outre par leur texture, par d'abondantes inclusions minérales néoformées dont la taille n'excède pas 50 µm. Ces quartz à minéraux apparaissent soit isolés ou en filonnets à texture microbréchique entre les plans des schistes toumalinisés et muscovitisés, ou ils sont englobés dans du quartz banal plus tardif (Fig. 103). De tels faciès sont reconnus aussi localement dans le filon de quartz du cœur de la tourmalinite F4.

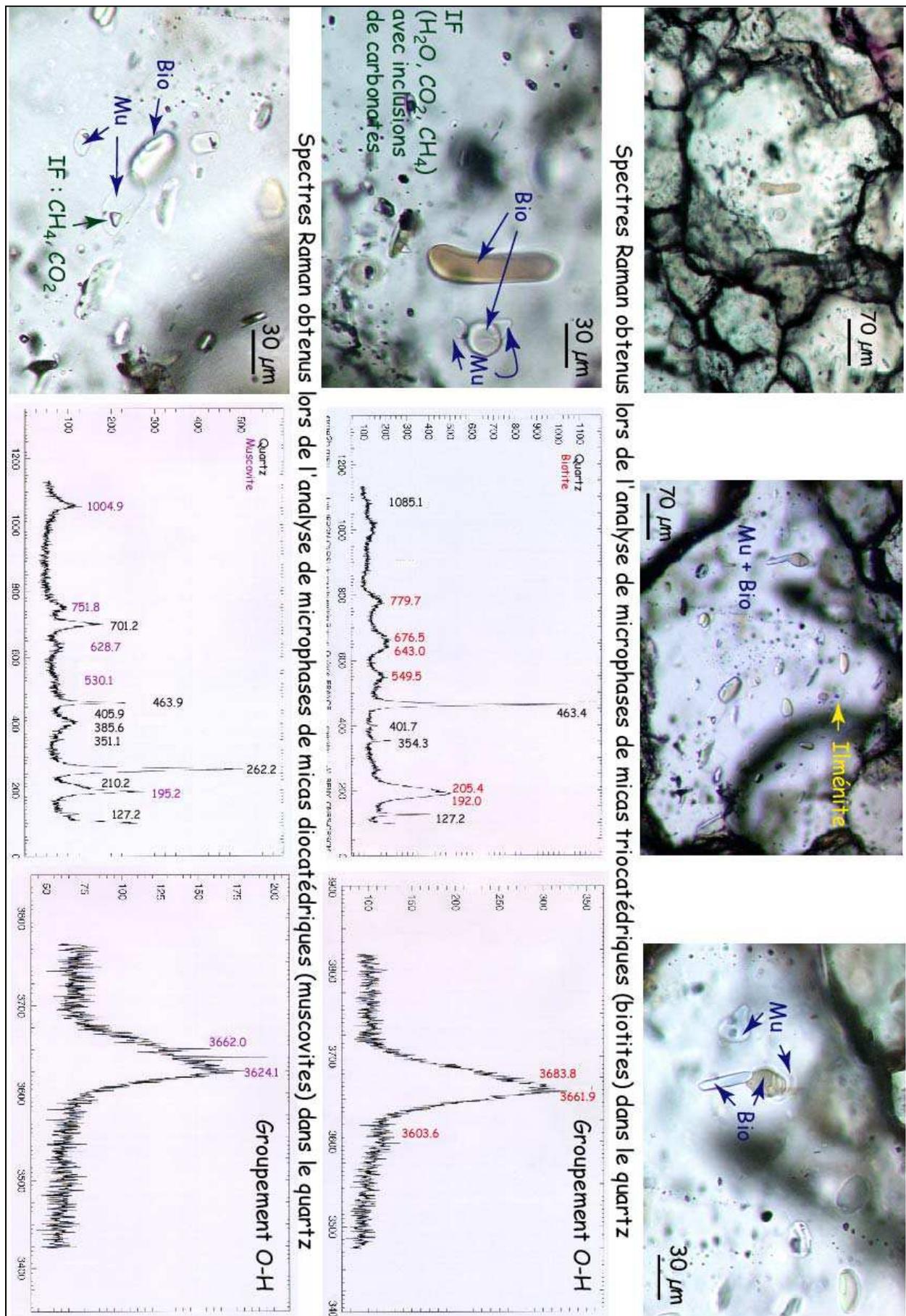


Figure 103. Quartz à minéraux de La Granière (Echantillon Grne2).  
Microphases de biotite et de muscovite coprécipitées.

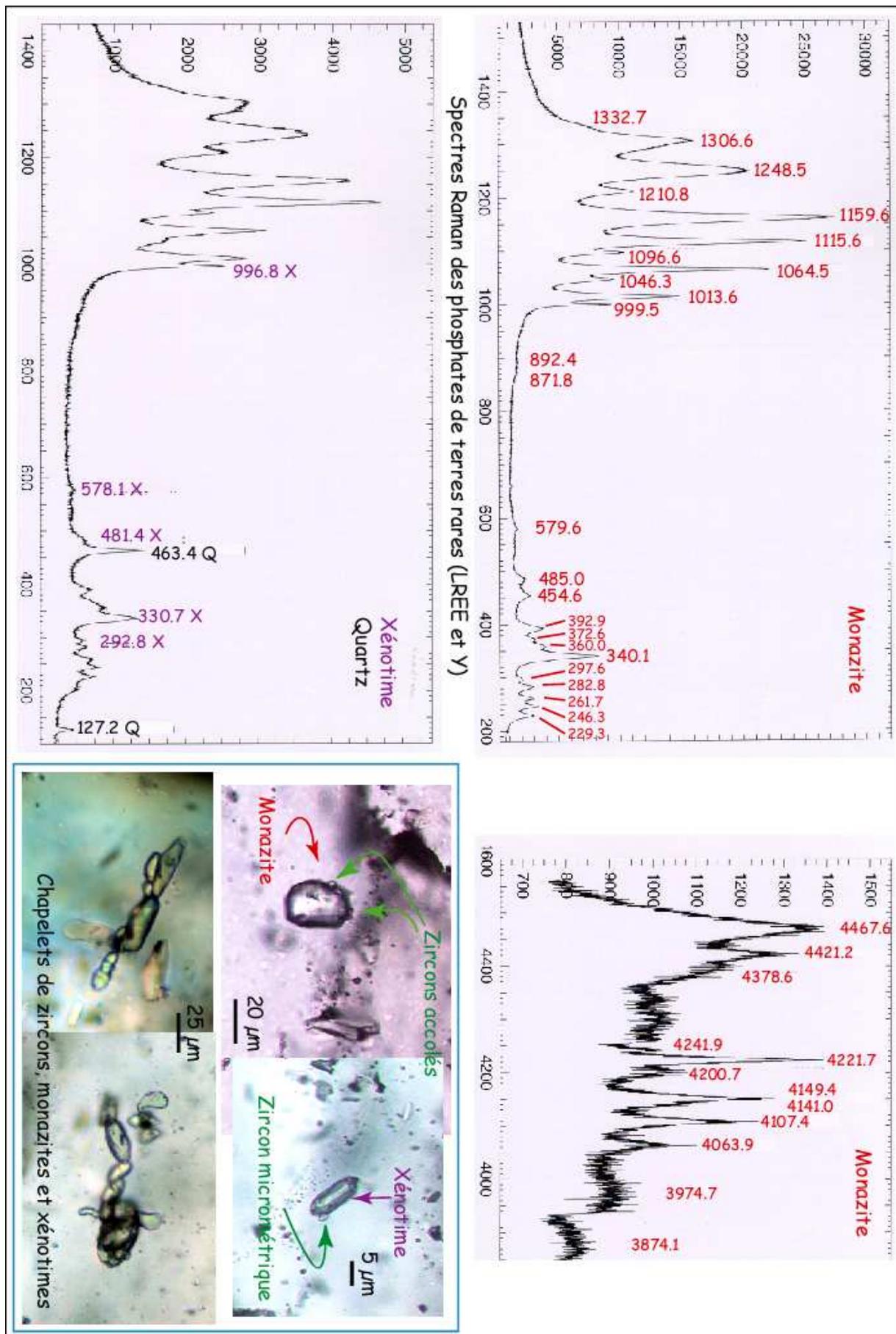


Figure 104. Quartz à minéraux de La Granière (Echantillon Grne2).  
Chapelets de monazite, zircons et xénotimes. Spectre Raman des phosphates de terres rares.

Nous avons entrepris de caractériser de façon systématique ces microphases par MEB et spectrométrie Raman. *Des biotites et des muscovites* micrométriques ont été identifiées par Raman d'après les positions des raies correspondant aux groupements Si-O et O-H. Quelques opaques coexistent avec ces minéraux : la spectrométrie Raman a permis d'identifier de l'*ilménite* micrométrique (Fig. 103). Des microinclusions de *carbonates* ont été identifiées par Raman dans des inclusions fluides à CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. Enfin, de la scheelite a été identifiée d'après des clichés de diffraction X.

Différents petits cristaux ont nucléé et coprécipité en chapelets au sein des quartz cataclastiques : des monazites, des zircons de taille plurimicrométrique et des xénotimes de taille encore inférieure. Ces phases ont été aussi observées dans les épontes de fractures tourmalinisées. Des exemples de spectres Raman obtenus sur ces différentes phases sont présentés sur les figures 103 et 104. Une analyse préliminaire en PIXE de monazites indique la présence d'uranium. Pupin (1980) décrit l'association zircon/monazite comme courante au stade magmatique (monzogranite de La Souterraine, leucogranite de Saint-Sylvestre, Massif central). Dans les quartz cataclastiques, ces minéraux sont probablement d'origine hydrothermale alors que dans les épontes micaschisteuses, les zircons zonés peuvent avoir une origine détritique avec des surcroissances hydrothermales. Dans ces épontes, les zircons sont souvent associés aux oxydes de titane dans le quartz ou la muscovite (Fig. 106a). Le tableau 52, regroupant les analyses EPMA et PIXE, indique les teneurs en hafnium, fer, yttrium et phosphore de ces zircons d'éponte. Ils sont zonés en Hf (Figs 105 et 106).

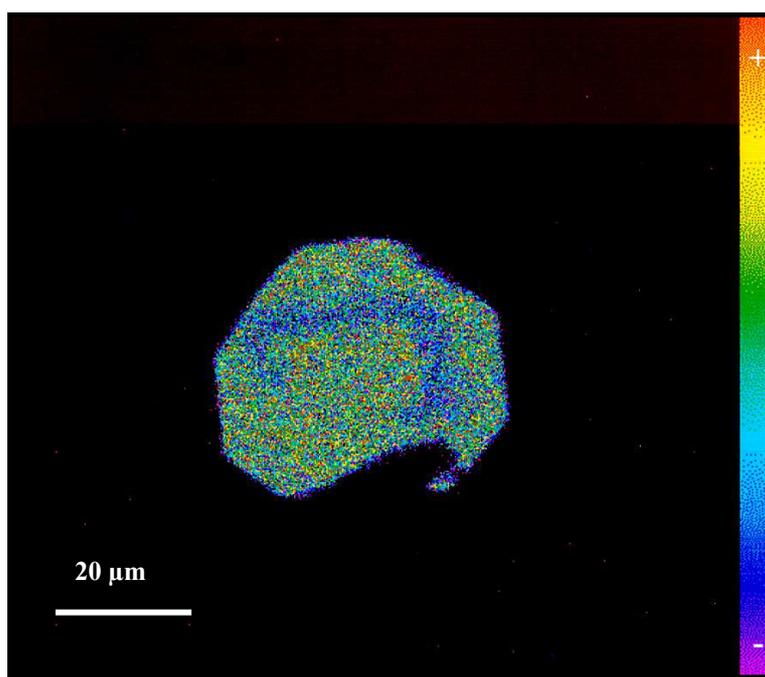


Figure 105. Cartographie du Hf (raie M<sub>α</sub>) dans un cristal de zircon (Z1) (15kV, 20 nA).

Le cœur sombre en électrons secondaires ou rétrodiffusés est pauvre en Hf (rapport Zr/Hf~45), la périphérie se caractérise par la succession d'une couronne claire enrichie en Hf (rapport réduit jusqu'à 38) et d'une bordure sombre (rapport de nouveau à 45). Ces zircons avec des rapports Zr/Hf crustaux sont probablement hérités.

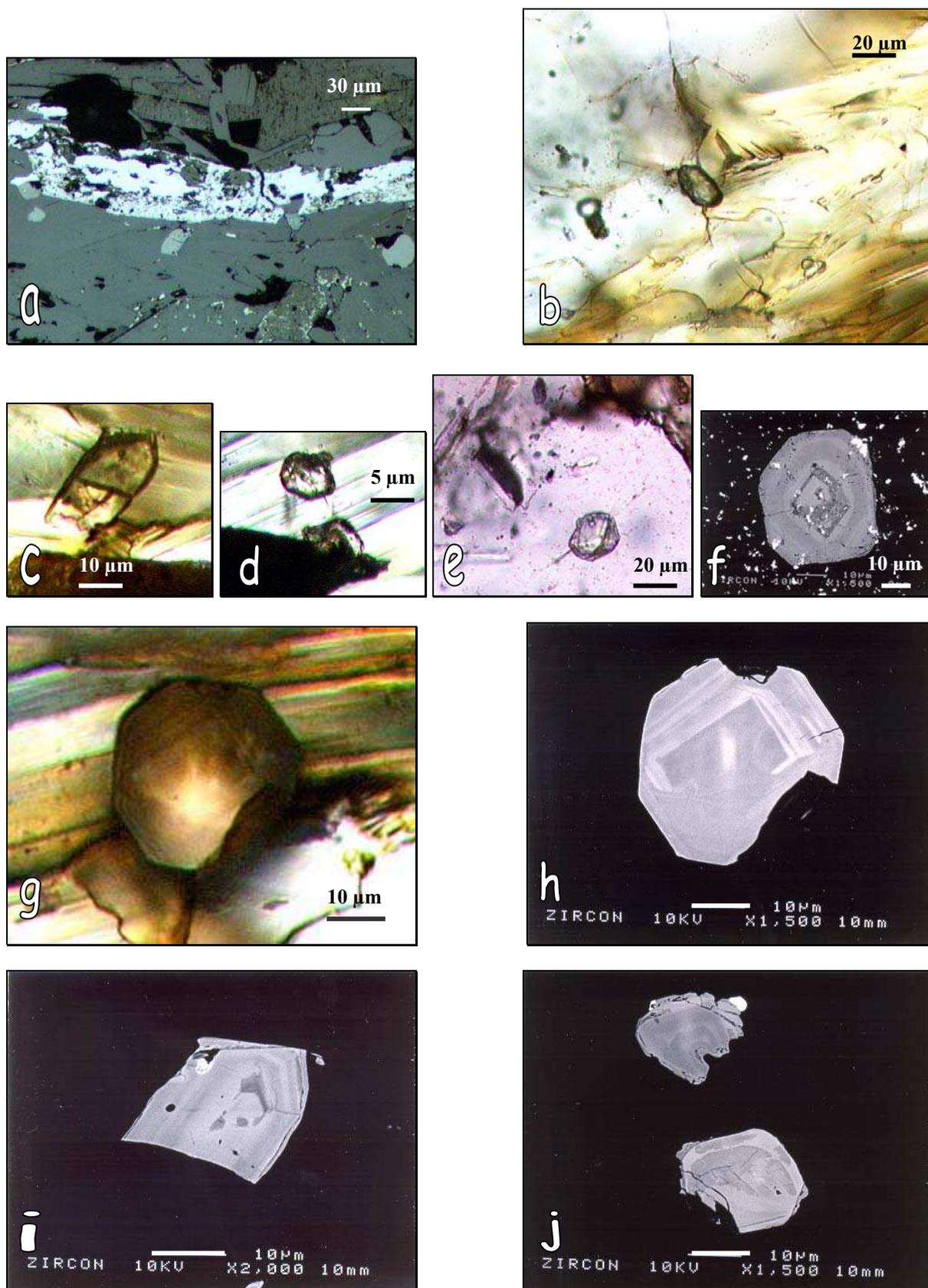


Figure 106. Zircons dans des quartz ou des muscovites de La Granière (Gr12, G5) photographiés en lumière transmise (b,c,d,g), en lumière réfléchie (a) ou en images d'électrons secondaires par MEB (f,h,i,j).

*Notations des zircons de la lame Gr12*

«hérités» Z1 (g,h) ; Z2 (c,i) ; Z7 (b) et «hydrothermaux» Z3 & Z4 (d,j)

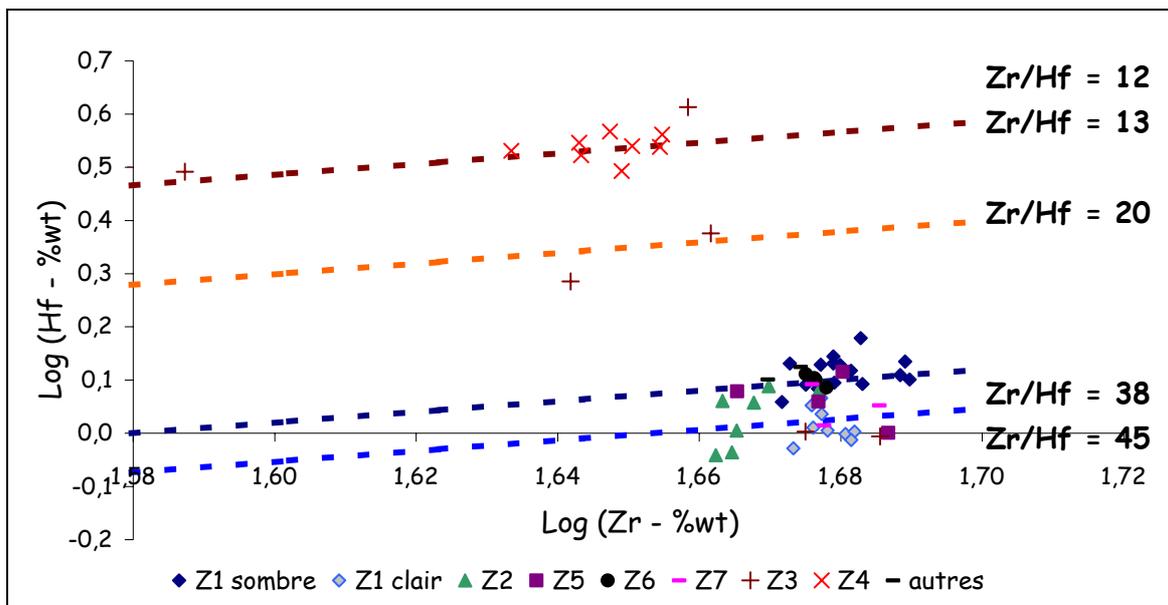


Figure 107. Compositions en Hf et Zr de deux familles de zircons analysés par EPMA dans l'échantillon Gr12 de La Granière (voir texte)

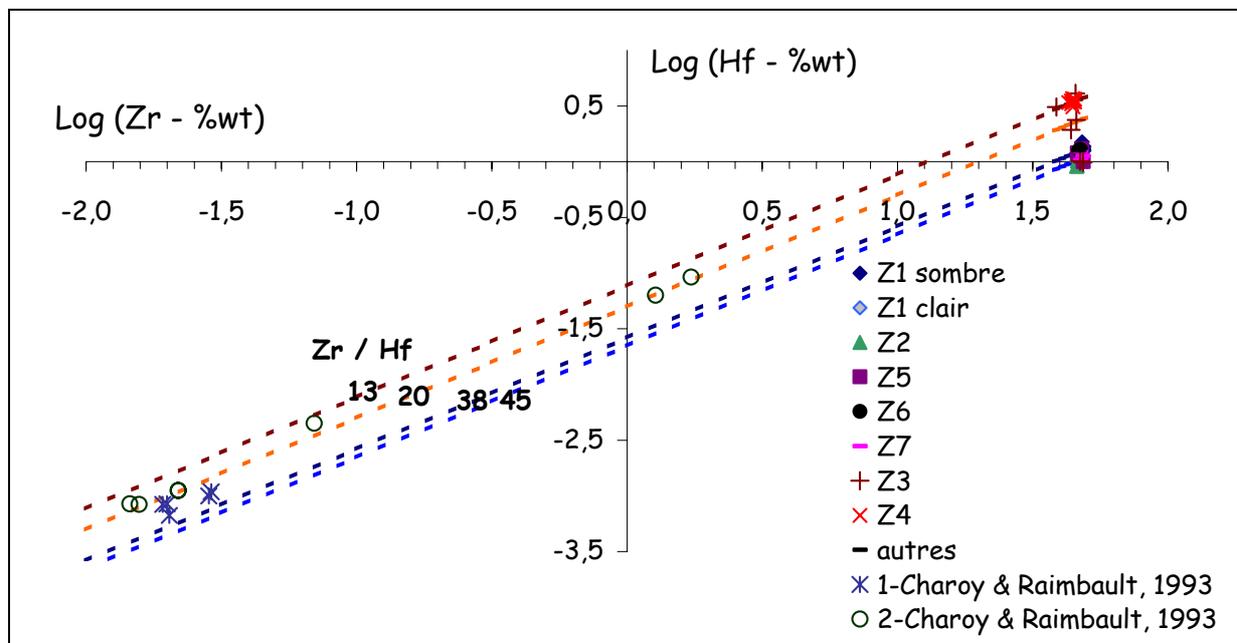


Figure 108. Comparaison entre les rapports Zr/Hf des zircons de La Granière et ceux des faciès différenciés à biotite du granite du Suzhou (Chine ; Charoy et Raimbault, 1993 ; analyse roche totale)

Les analyses à la microsonde ont révélé une seconde population de zircons plus riche en Hf ( $Zr/Hf \approx 12-13$ ). Les deux familles de zircons ne peuvent être distinguées par microscopie optique ou spectrométrie Raman : tous les spectres obtenus sur ces zircons présentent un décalage systématique vers les bas nombres d'onde de la raie caractéristique correspondant aux vibrations d'élongation anti-symétrique du tétraèdre  $SiO_4$  ( $1004$  à  $999\text{ cm}^{-1}$ ) par rapport aux zircons de référence à  $1008\text{ cm}^{-1}$ , ce que nous ne savons pas interpréter. Différents auteurs (Nasdala *et al.*, 1995) ont observé un décalage variable de cette raie selon le degré de métamictisation du zircon analysé mais nos compositions ne présentent pas de teneurs significatives en U ou Th pouvant rendre compte d'un tel phénomène.

Les analyses en roche totale des faciès biotitiques différenciés, enrichis en REE et HFSE, du pluton granitique chinois de Suzhou ont révélé deux faciès caractérisés par des rapports Zr/Hf de  $\sim 30$  et de  $\sim 20$  (Charoy et Raimbault, 1994). Deux populations de zircons ont été identifiées dans des concentrés de minéraux lourds de ces faciès, l'une caractéristique

des séries magmatiques alcalines et l'autre plus trappue, interprétée comme d'origine hydrothermale (enrichie en hafnium). Une interprétation similaire peut être retenue pour les zircons à rapports Zr/Hf~12-13 de La Granière.

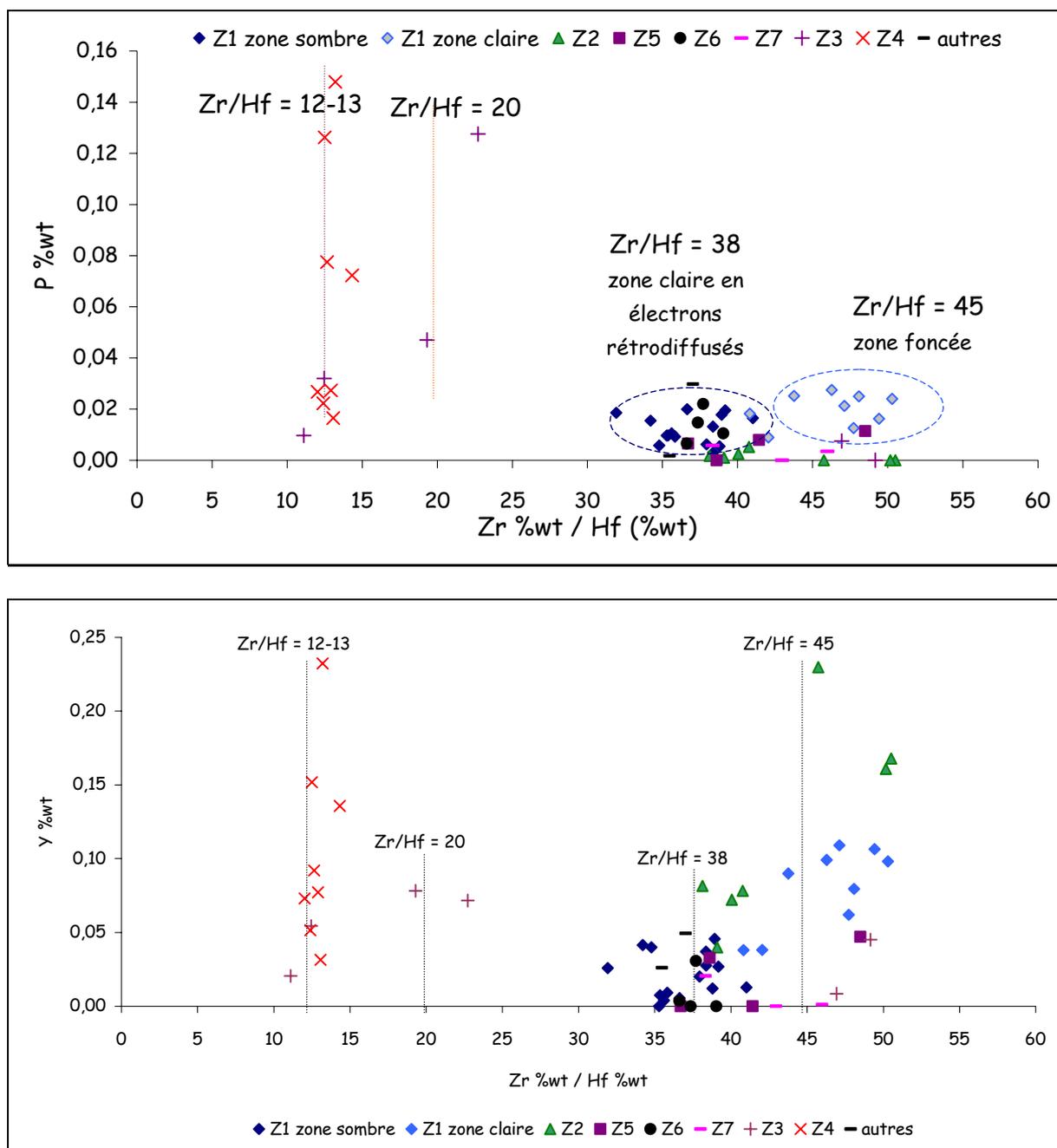


Figure 109. Compositions pondérales des zircons en P et Y reportées en fonction du rapport Zr/Hf

L'analyse PIXE a révélé la présence de Rb, en plus des autres éléments dosés par EPMA (Tableau 52). Le calcul des teneurs en traces de si petits cristaux est délicat : il nécessite d'estimer l'épaisseur de chaque cristal analysé, le faisceau de protons étant suffisamment pénétrant pour atteindre et analyser la matrice de quartz ou de muscovite en-dessous. Les teneurs calculées pour l'hafnium ne sont donc pas toujours cohérentes avec celles de l'analyse EPMA.

Le zircon est un minéral lourd qui fractionne les terres rares lourdes (Taylor et McLennan, 1985) et les zircons hydrothermaux étudiés par Charoy et Raimbault (1994) sont en effet fortement enrichis en terres rares lourdes. Le léger enrichissement en terres rares lourdes observé dans les échantillons riches en tourmaline de La Granière (Gr0b, 99E22,

Grne2 et Gr0a1), traduirait donc la présence de zircons hydrothermaux dans ces faciès reconnus dans le quartz à minéraux Grne2 mais absents des échantillons de muscovites à tourmaline de Leucamp et d'Engualès (L22 et F4).

	Z1		Z3	Z2	Z4	Z5		Z6	Z7
<b>EPMA</b>	sombre (16)	clair (8)	(6)	(7)	clair (4)	sombre (4)	(4)	(4)	(3)
ZrO <sub>2</sub>	64,707	64,40	60,723	62,774	60,588	59,269	64,262	64,125	64,607
SiO <sub>2</sub>	31,548	31,37	29,941	31,003	30,580	27,556	32,377	31,620	32,026
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,110	0,19	0,342	0,014	0,187	0,926	0,342	0,268	0,107
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,107	0,43	0,236	0,603	0,213	0,972	0,060	0,123	0,028
HfO <sub>2</sub>	1,541	1,21	2,654	1,276	LOD	0,296	LOD	LOD	LOD
Fe	406	585	2351	1066	32665	30603	10665	11555	10393
Ca	33	121	471	0	2117	5553	724	311	262
Ti	45	32	10202	559	1494	2092	75	97	LOD
Total	98,08	97,70	95,97	95,90	96,343	94,080	98,537	97,703	98,143
<b>Zr/Hf</b>	36,6	46,3	20,7	43		175			
<b>PIXE</b>					n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Hf	17050		17900	46920					
Fe	400		12290	12690					
Rb	110		990	470					
Y	310		2900	5710					

Tableau 52. Analyses de 7 zircons de La Granière. La plupart de ces zircons sont zonés, certaines analyses EPMA ont été réalisées dans les différentes zones (Figs 105 et 106). Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. Les épaisseurs des cristaux sont estimées à partir de la raie K<sub>α</sub> du Zr.

### 3. Fluides du stade II

#### 3.1. Rappel sur les fluides associés à la minéralisation à W (Dubessy *et al.*, 1987 ; Ramboz, 1980 ; Ramboz *et al.*, 1985)

Les inclusions primaires dans les quartz des veines minéralisées sont aquo-carboniques à gaz dominant. Elles contiennent un ménisque de CO<sub>2</sub> liquide, invisible à température ambiante et dont le point de fusion est abaissé (59 à -61 °C), traduisant des teneurs en CH<sub>4</sub> dans le mélange carbonique de 10 à 40 mol%. Elles s'homogénéisent en phase vapeur au-dessus de 350°C. Leurs compositions et densités globales sont 70 à 85 mol % H<sub>2</sub>O, 15 à 20 mol % CO<sub>2</sub> et 5 à 10 mol % CH<sub>4</sub> et d=0,45 à 0,65 g/cm<sup>3</sup>.

#### 3.2. Fluides dans un quartz englobé dans la pyrite massive fissurale

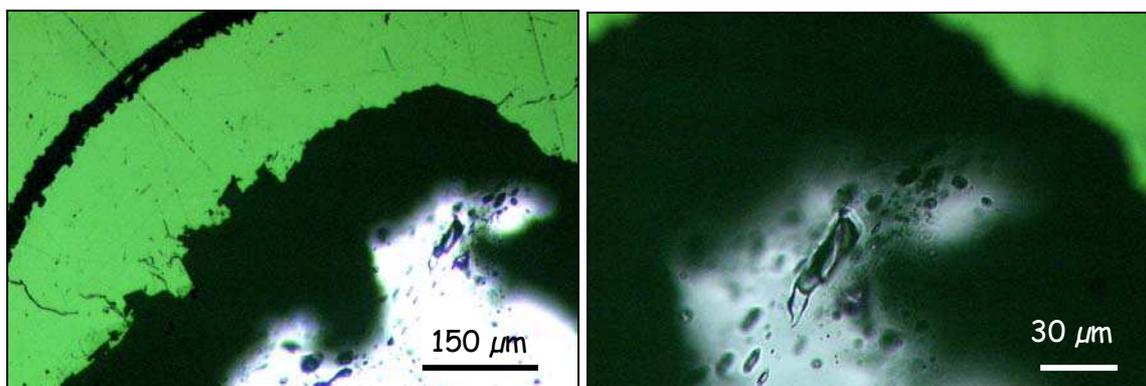


Figure 110. Inclusion fluide analysée par PIXE dans un quartz englobé par la pyrite fissurale de Leucamp

Dans l'échantillon Lp2b prélevé à Leucamp, la pyrite fissurale massive englobe un quartz très hyalin recoupé par des inclusions riches en gaz de taille très variable de 1 à 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 110). Une des plus grosses inclusions de ces familles ainsi que d'autres plus petites ont été analysées par PIXE mais non étudiées par microthermométrie.

### 3.3. Fluides des tourmalinisations stériles

Toutes les données thermométriques et les interprétations thermobarométriques, qui suivent, sont résumées d'après les travaux de Ramboz (1980) pour les fluides de La Granière et d'après le mémoire de Vigier (2000) pour les fluides carboniques denses recoupant l'échantillon minéralisé (F1) et la tourmalinite stérile (F4).

Dans l'échantillon F1, les inclusions ont été étudiées dans un crack recoupant une zone du quartz minéralisé présentant des microstructures de choc thermique (Fig. 84). Les inclusions fluides de petite taille présentent de fort remplissage carbonique (60 à 70% en volume) avec un ménisque liquide important. Les données thermométriques sur ces inclusions sont résumées dans le tableau 53. Les inclusions du quartz F1 n'ont pas été chauffées car étant trop denses, elles auraient éclatées.

Des inclusions aquo-carboniques triphasées recoupent le filonnet de quartz central de la tourmalinite F4 (Fig. 94a) et ont été observées dans les quartz à minéraux de La Granière. Ces inclusions présentent des remplissages aqueux plus importants et un contenu carbonique moins dense que celles recoupant le quartz minéralisé F1 (Tableau 53 ; Fig. 84). Elles s'homogénéisent en phase vapeur ou liquide vers 400 °C et décrépitent dans les mêmes gammes de températures.

	Remplissage	T <sub>fCO2</sub>	T <sub>fglace</sub>	T <sub>fcalthrate</sub>	T <sub>hCO2</sub>
F1	50 à 70 %	-57,2	-3,2	6	29 (liquide)
F4	40 à 60 %	-57,5	-3,6	7	26-29 (gaz)
Qz à minéraux	50 %	-57,5	-3		21 (gaz)

Tableau 53. Synthèse des résultats microthermométriques de l'étude des inclusions aquo-carboniques des échantillons F4 et F1 (Vigier, 2000) et un quartz à minéraux de La Granière (Ramboz, 1980). Remplissages en volume % de gaz dans l'inclusion et températures en °C.

Les compositions et densités globales des inclusions triphasées du quartz F1 et celles de la tourmalinite F4 ou du quartz à minéraux de La Granière sont résumées dans le tableau 54.

	F1	F4 et quartz à minéraux
XH <sub>2</sub> O	79-84	84-88
XCO <sub>2</sub>	18-14	14-10
XNaCl	1,9-2	1,5-1,6
XCH <sub>4</sub>	0,5-0,4	0,25-0,15
Densité	0,78-0,83	0,69-0,76

Tableau 54. Compositions (en mol%) et densités globales des inclusions fluides aquo-carboniques représentatives du stade II recoupant le quartz minéralisé F1 et la tourmalinite F4 ou le quartz à minéraux de La Granière

Les isochores le long desquels ces inclusions aquo-carboniques ont été piégées sont représentés sur la figure 111. Les inclusions de F1, F4 ou de La Granière présentent une chimie analogue, mais les fluides des inclusions recoupant le quartz minéralisé d'Engualès sont beaucoup plus denses. Le piégeage de telles inclusions aquo-carboniques s'est effectué probablement au cours d'une décompression (Fig. 111).

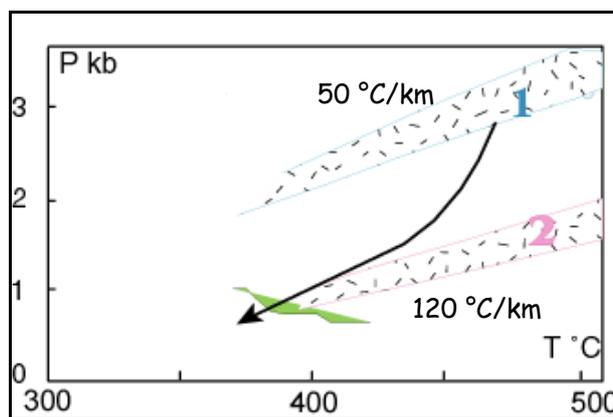


Figure 111. Trajet P-T proposé pour le piégeage des fluides aquo-carboniques tardifs

### 3.4. Déformation des inclusions

Une des particularités du stade II est d'associer à la fois des petites inclusions avec des formes régulières avec des inclusions très déformées. A La Granière, les inclusions fluides sont plus systématiquement déformées et présentent une grande variété de textures de déformation, d'explosion et de résorption (Fig. 114). Certaines inclusions présentent des formes aplaties avec une texture gaufrée, d'autres deviennent annulaires et parfois il ne subsiste plus que le bord externe de l'inclusion.

### 3.5. Données PIXE sur les fluides du stade II

Nous nous sommes efforcés d'analyser la partie liquide de ces inclusions à fort remplissage carbonique. Ces inclusions sont peu concentrées en sel, aussi les mêmes éléments ne sont pas systématiquement dosés dans des inclusions fluides d'une même famille (Tableaux 55 et 56).

Lp2b	Quartz	Concentrations dans les IF (ppm)				
		8	12	9	9	8
taille						
profondeur		1,5	6	4,5	4,5	1,5
S		2850 (1080)	(8500)	(4880)	5410 (3750)	(1340)
Cl		790 (680)	(4820)	(4000)	2170 (2060)	1140 (920)
K	270(240)	(360)	(1160)	(900)	(880)	
Ca		1970 (370)	(1420)	(720)	(1340)	(590)
Mn		(320)	(280)	200 (160)	(320)	(180)
Fe	70(10)	5750 (100)	(180)	(110)	(130)	(130)
Cu	(10)	230 (60)	3040 (50)	160 (50)	370 (30)	(60)
Zn	(5)	100 (50)	(50)	(80)	(90)	40 (30)

F4	Quartz	Concentrations dans les IF (ppm)						
		3	3	3	7	7	10	10
taille								
profondeur		3	10	10	9	9	3	3
S		(3820)	(1560)	(1480)	(4000)	(3%)	(1400)	(560)
Cl		2760 (2680)	1300 (880)	(1350)	1,56% (1%)	4,5% (6700)	840 (780)	(530)
K	(240)	(1340)	(500)	(430)	(3960)	2970 (1690)	2440 (440)	300 (180)
Ca	(280)	(1320)	(340)	(780)	(2660)	(1120)	(390)	(160)
Mn	(30)	550 (360)	(250)	(220)	(480)	(230)	(200)	(60)
Fe	(20)	890 (300)	170 (100)	(110)	200 (190)	(170)	(80)	(40)
Cu	(20)	(260)	(40)	(50)	(100)	190 (50)	60 (40)	(20)
Zn	(20)	(180)	(50)	(40)	140 (90)	100 (60)	(40)	(20)
As	(30)	(300)	(110)	(80)	(70)	160 (30)	40 (20)	(10)

Tableaux 55 et 56. Analyses des inclusions fluides recoupant un quartz minéralisé de Leucamp (Lp2b) et une tourmalinite stérile d'Engualès (F4). Les limites de détection sont indiquées entre parenthèses. La taille des inclusions fluides et leur profondeur dans le quartz sont données en  $\mu\text{m}$ . Les teneurs en chlore sont indiquées à titre indicatif : la détection d'un élément aussi léger que le chlore dépend fortement de la profondeur, de la taille et de l'orientation de l'inclusion qui ne sont pas déterminées avec précision : les teneurs présentent toutefois l'ordre de grandeur attendu.

Le signal obtenu dépend de la profondeur de l'inclusion dans le quartz, de son épaisseur et de son orientation (cf. exemples d'analyses d'inclusions à différentes profondeurs, reportés en annexe 7). Les mêmes éléments ressortent globalement de nos analyses : S (sulfate?), Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn et As. Ces fluides sont riches en métaux de transition : cette signature géochimique est renforcée par la présence de Cr, V et Sc en quantité détectable dans la muscovite et/ou la tourmaline que ces fluides ont précipitées.

Le diagramme ternaire ci-dessous (Fig. 112) représente en projection le contenu en Fe, Cu et Zn des inclusions piégées dans les quartz des échantillons Lp2b et F4 dans lesquels ces éléments ont été dosés.

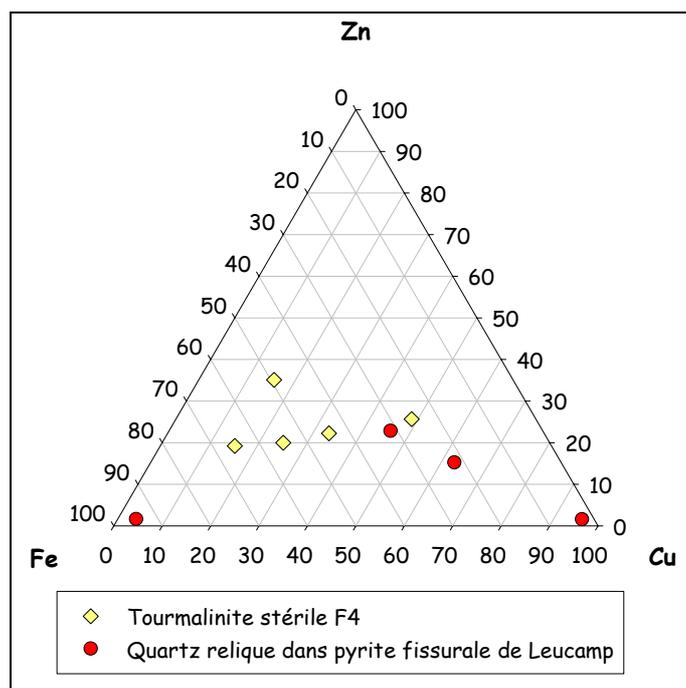


Figure 112. Teneurs en Fe, Cu et Zn des inclusions fluides aquo-carboniques du stade II, obtenues par PIXE, dans un quartz minéralisé de Leucamp (Ronds pleins ; Lp2b) et une tourmalinite stérile d'Engualès (Carrés vides ; F4).

#### 4. Conclusions sur les caractéristiques du stade II en Châtaigneraie\_\_

**Géochimie.** Les variations des teneurs en Zn, Sr et Ti dans les tourmalines permettent d'établir une continuité géochimique entre leucogranites, minéralisations de stade I et minéralisations de stade II (Fig. 113).

- D'une part, les tourmalines hydrothermales de Châtaigneraie (liées aux minéralisations économiques ou non) sont appauvries en zinc par rapport aux tourmalines des leucogranites. D'autre part, la figure 113 suggère que le Zn dans les tourmalines est un bon marqueur de l'hydrothermalisme car il s'appauvrit d'autant plus que le caractère hydrothermal des faciès va croissant. Il ne permet pas en revanche de discriminer les tourmalines du stade I minéralisé de celles du stade II, non économique. Seul le Sr dans les tourmalines permet de faire cette discrimination, car c'est un élément qui ne s'enrichit pas dans l'altération des leucogranites, mais qui s'enrichit progressivement dans les tourmalines du stade I puis dans celles du stade II.

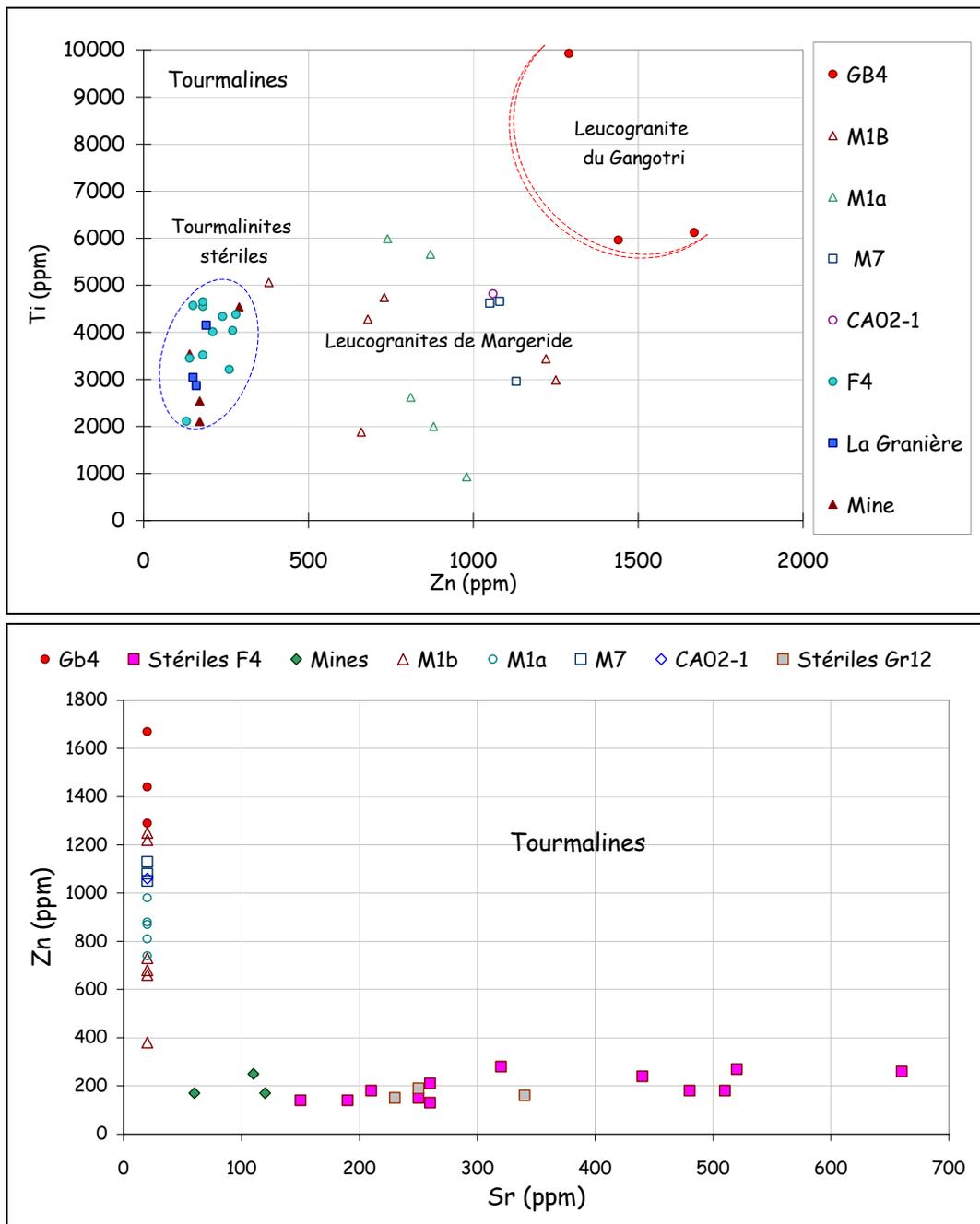


Figure 113. Variations Ti-Zn et Zn-Sr dans les tourmalines des leucogranites (GB4 : Gangotri ; M1a, M1b, M7 : Margeride), des veines minéralisées et des tourmalinites stériles (F4 : Engualès ; Gr12 : La Granière)

- Les sulfures du stade II dans les zones minéralisées ou stériles conservent des traces de W caractéristiques du stade I, mais ils piègent aussi les mêmes traces spécifiques de Bi, Pb et Sb, accompagnées de molybdénite dans les veines minéralisées seulement. L'argent a été détecté dans la bismuthinite fissurale de la veine au contact du lamprophyre. Notons aussi la présence de cadmium et d'arsenic détectés dans des séléniures et tellurures ainsi que dans des aluminophosphates en sphérules dans la paragenèse fissurale du stade II développée dans les veines minéralisées. Ces dernières occurrences sont à comparer avec la présence de sélénium et de cadmium dans les sphalérites du lamprophyre (F93) et d'arsenic dans la sphalérite et le glaucodot du lamprophyre.

- Les analyses en roche totale des muscovites et des tourmalinites montrent des teneurs en As variables (cf. annexe 2 : LOD à 178 ppm), qu'elle que soit la composition en muscovite, tourmaline ou apatite des faciès, sans contrôle minéralogique net. Il est, en effet, remarquable

que l'arsenic n'apparaît plus en traces détectables dans aucune des phases associées aux tourmalinites stériles alors qu'il est détecté dans les fluides aquo-carboniques qui accompagnent le stade II à la Granière (Tableau 56). En revanche, l'arsenic est ubiquiste dans les phases liées aux minéralisations à W, il est présent à des teneurs allant jusqu'à quelques %pds dans les aluminophosphates du stade fissural et il a été dosé dans les muscovites et les covellites fissurales des veines à W.

- L'analyse des traces dans les oxydes de titane, les tourmalines, les apatites et surtout dans les muscovites permet d'élargir le cortège des éléments mobilisés spécifiquement au stade II : Ba, Cr dans les tourmalines et muscovites, Th, dans les muscovites, apatites et oxydes de titane, La, Ce dans les muscovites, Sc et V dans les muscovites de La Granière seulement. Notons que du Sc a été détecté en traces dans la muscovite du leucogranite CA021 de Châtaigneraie. Seul le Ba apparaît à la fois dans les muscovites fissurales des veines à W et dans celles des tourmalinites stériles. Th, La, Ce, Sc et V en revanche ont été dosés seulement dans les minéraux des tourmalinites stériles. Les micro-inclusions solides précipitées dans les quartz cataclastiques de La Granière confirment le caractère enrichi en HFSE (Zr, Th), REE, LILE (Ba, Sr) des fluides du stade II, qui sont par ailleurs riches en fer et potassium, et transportent de l'aluminium. Ces fluides sont très différents des fluides d'affinité leucogranitique circulant lors du stade minéralisateur. Néanmoins, ils interfèrent avec les fluides borés précoces avec lesquels ils se mélangent, favorisant par leur richesse en fer le dépôt pervasif de tourmaline sans quartz. Ces fluides apparaissent donc comme des recharges thermiques dans le circuit leucogranitique.

**Relations entre minéralogie et évolution de la phase fluide.** La transition observée dans les fissures des veines minéralisées à W entre des sulfures puis des phosphates, carbonates, oxydes et sulfates (cannonite) traduit une désulfuration et une oxydation de la paragenèse (cf. Séquence paragénetique en annexe 5). Plusieurs arguments permettent d'identifier l'ébullition comme la cause principale de ces transformations. (1) L'analyse des inclusions fluides aquo-carboniques associées au stade II fait apparaître un groupe d'inclusions liquides de compositions pondérales 15-35 % Cu, 45-65 % Fe, 20% Zn, avec des rapports entre métaux de base analogues à ceux des fluides de porphyres cuprifères (Ulrich *et al.*, 1999). La variabilité des teneurs en Fe et Cu de ces liquides pourrait indiquer un mélange de fluides ou résulter de la précipitation par le fluide de tourmaline incorporant du fer et ~ 150-200 ppm de Zn mais pas de Cu. Outre une inclusion de composition très riche en fer, on note une population d'inclusions riches en vapeur dont les compositions évoluent vers le pôle Cu. Cette dérive est conforme à celle engendrée par une séparation de phase (Ryan *et al.*, 1993 ; Heinrich *et al.*, 1992). (2) L'immiscibilité favorise la précipitation d'hématite au dépens des sulfures (Arnold et Gonzales Partida, 1987). Le dépôt rythmique de pyrite et d'hématite observé à Leucamp (Fig. 114d) traduit probablement un stade d'ébullition ménagé de la phase fluide. En revanche, l'hématisation très poussée des schistes à La Granière indique plutôt un dégazage prononcé de la phase fluide dans ce secteur. (3) L'immiscibilité s'accompagne classiquement de la précipitation de carbonates en raison de l'augmentation du pH (Drummond *et al.*, 1980). On peut proposer une interprétation similaire pour la précipitation des phosphates en fissures. (4) La précipitation de carbonates à texture sphérolitique est interprétée également comme symptomatique d'un fluide à l'ébullition (Momoï *et al.*, 1987 et Mulshaw *et al.*, 1997). Les textures de phosphates en bille observées dans les fissures des quartz minéralisés de Leucamp peuvent être expliquées de même. (5) La nucléation en abondance de petites chlorites sphérolitiques est un processus classiquement observé dans les circuits convectifs géothermiques à l'ébullition, en liaison avec la sursaturation brutale de la phase fluide dans un milieu de haute énergie (Papanagiotou *et al.*, 1992).

- La présence d'inclusions fluides à gaz dominant enrichies en Cu dans le quartz englobé par la pyrite géodique de Leucamp suggère fortement que c'est l'ébullition du fluide qui favorise un retour à la saturation en quartz. A La Granière, ce quartz a une structure cataclastique et enregistre la précipitation massive de micro-inclusions. Cette texture est sans doute liée à une saturation particulièrement brutale du fluide en vapeur dans cette zone. L'augmentation brutale du volume des fluides liée à la démixion induit la bréchification du quartz déposé et provoque par effet de trempe le dépôt catastrophique des éléments en solution, y compris la silice. Une telle interprétation suggère la présence de macromolécules de phosphates complexes de (Zr, Si, Al, REE) en solution dans les fluides, pour expliquer le dépôt simultané de quartz, de zircons et de phosphates de terres rares.

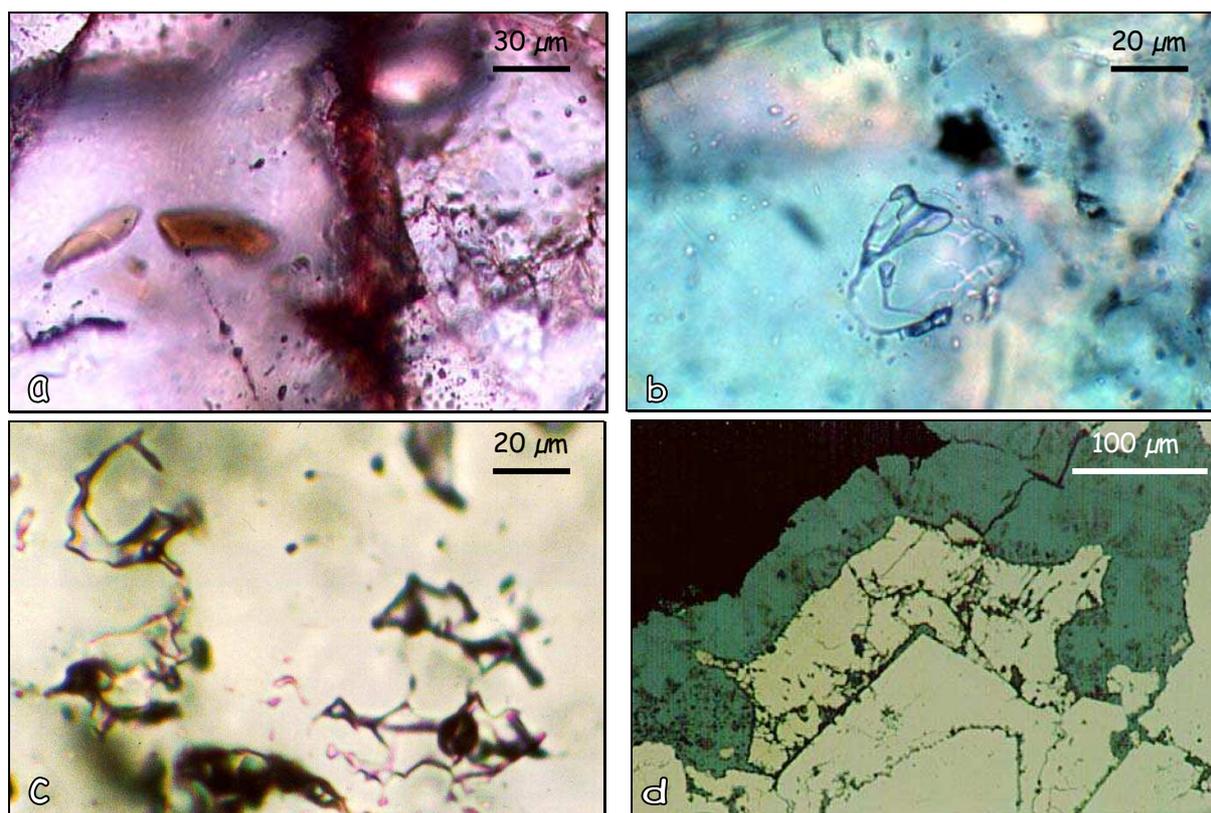


Figure 114. Indices d'ébullition et de surrection : (a) Hématite, (b, c) Morphologie d'inclusions fluides : déformées, annulaires et (d) Cristallisation rythmique de pyrite et d'hématite.

-Toutes les textures de déformation des inclusions fluides décrites à Leucamp, Engualès et plus particulièrement développées à La Granière peuvent être engendrées soit par réchauffement, soit par décompression isotherme (Vityk et Bodnar, 1999). Une partie de ces textures témoigne donc d'une accélération brutale de la vitesse de surrection du socle en Châtaigneraie à la fin de l'orogénèse hercynienne. Ce processus induit une augmentation du gradient géothermique de  $50^{\circ}\text{C}/\text{km}$  à  $\approx 120^{\circ}\text{C}/\text{km}$ , dont témoignent les inclusions fluides (Fig. 111) : ceci explique l'entrée en ébullition massive des fluides. Un flux thermique aussi élevé est actuellement mesuré dans la vallée du Nanga Parbat au Pakistan, où de nombreuses sources thermales émergent à l'ébullition (Craw *et al.*, 1994) : dans cette chaîne récente, il y est expliqué par des vitesses de surrection élevées de l'ordre de 25 mm/an.

Il reste à expliquer la source des fluides du stade II. Géochimiquement, ces fluides sous-saturés en silice, riches en métaux de transition (Fe, Cu, Zn, Cr, V et Sc), REE, LILE et HFSE sont semblables aux fluides métasomatiques du manteau (Bailey, 1982). La mise en place de tels fluides pourrait précéder et accompagner la montée des magmas lamprophyriques en Châtaigneraie. Nous allons conforter cette hypothèse en précisant la géochimie et la minéralogie du lamprophyre échantillonné au niveau -527 m de la mine d'Engualès. Une

roche filonienne (99E2), échantillonnée sur le chemin de la mine d'Engualès, est également discutée.

## 5. Minéralogie et géochimie de roches magmatiques filoniennes de Châtaigneraie

### 5.1. Description pétrographique

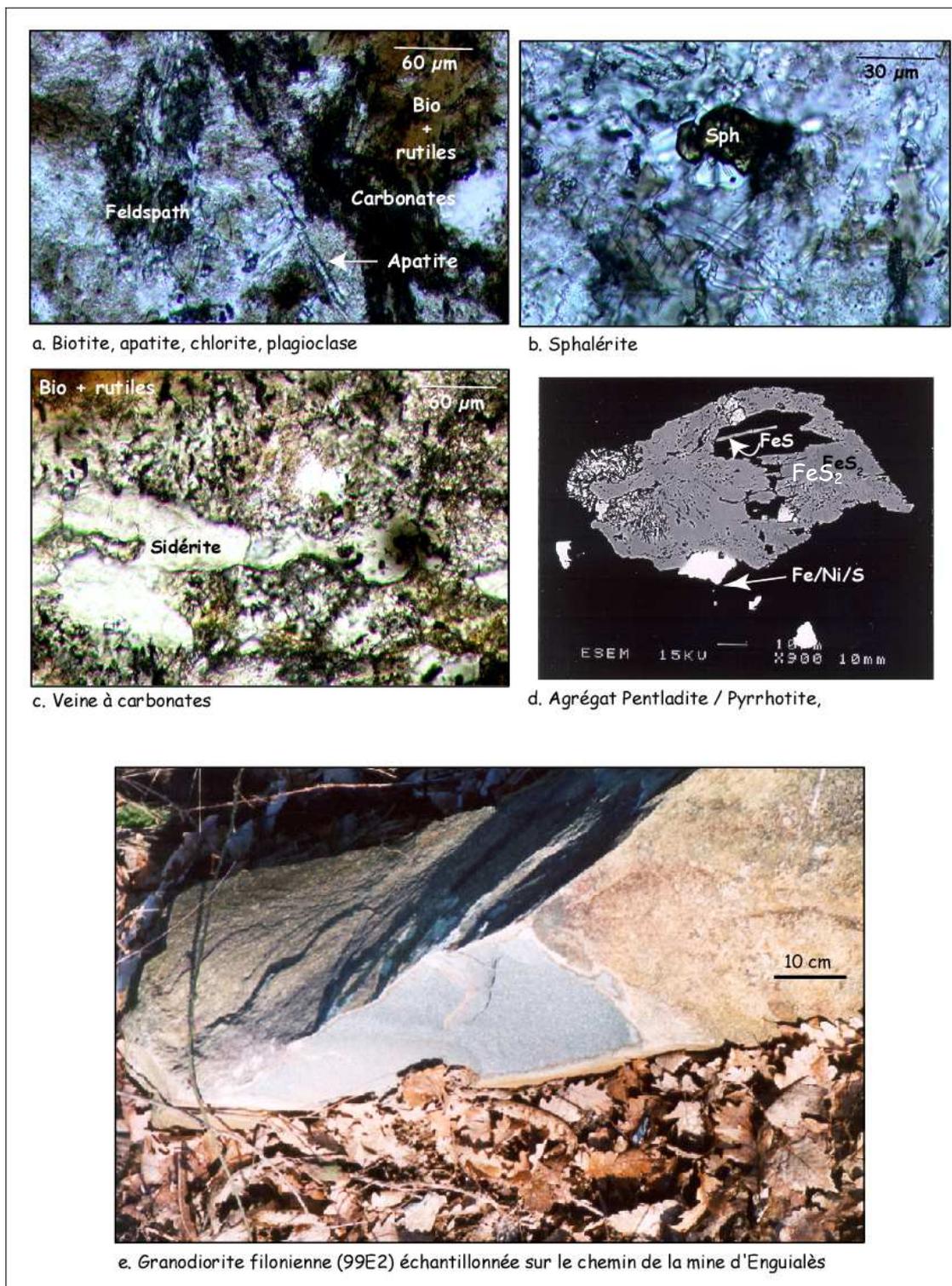


Figure 115. (a-d) Vues en lame mince du lamprophyre F9-3 échantillonné au niveau - 527 m de la mine d'Engualès. (e) Granodiorite filonienne échantillonnée sur le chemin de la mine d'Engualès (99E2).

### 5.1.1. Intrusion d'un dyke de lamprophyre (F9-3) dans une veine minéralisée de la mine d'Engualès (niveau - 527 m)

Cet échantillon est une roche composée de nombreuses biotites à exsolutions de rutile (certains gros cristaux présentent des textures de fluage magmatique), de phénocristaux altérés de plagioclase et de feldspath potassique, d'apatite en fines baguettes (Figs 115a-d). Nous avons identifié des grains de pentlandite altérés associés à des baguettes de pyrrhotite et des grains de chalcopyrite, montrant des plages enrichies en Ni et Fe et d'autres incorporant des traces de Co et Zn (Fig. 115d). Au contact du filon de quartz minéralisé, le lamprophyre forme une brèche à éléments anguleux qui est envahie par de la pyrite et de la chalcopyrite (Fig. 93). La roche est intensément altérée, silicifiée, chloritisée, l'apatite pœcilitique remplace les plagioclases, les biotites sont chloritisées et les rutiles se transforment en sphène. Du glaucodot [(Co, Fe)AsS] a été observé autour d'une biotite altérée avec des grains de rutile, de la sidérite et de l'épidote contenant du La et Ce (allanite). L'échantillon est recoupé par des veines à sidérite-chlorite associées à de la sphalérite et de la chalcopyrite altérée en covellite. Sur des feldspaths complètement transformés en quartz et kaolinite, des microcristaux ont été identifiés au MEB comme de la barytine, monazite, zircon et alumino-phosphate de Ca, Ba et Fe.

Par sa composition en éléments majeurs et traces (analyse roche totale par ICP-MS reportée en annexe 2), cette roche présente certaines caractéristiques de kersantite : c'est une roche à plagioclases, à faible teneur en Ni (100 ppm), qui ne présente pas d'anomalie négative en Sr. Toutefois, sa richesse en P, ses teneurs faibles en Ca et son rapport de  $K_2O/Na_2O = 2,4$  la rapprochent des minettes (Turpin *et al.*, 1988). Du point de vue de son contenu en éléments incompatibles (Fig. 116), ce lamprophyre se projette bien dans le champ des minettes et des kersantites. Notons que le lamprophyre ne montre pas d'anomalie négative marquée en Ta, qui est pourtant caractéristique des minettes et des kersantites (Turpin *et al.*, 1988 ; Fig. 116). Cet échantillon est aussi caractérisé par un spectre de terres rares enrichi en terres rares légères et présente une anomalie légèrement positive en europium (annexe 2 :  $Eu/Eu^* = 1,17$  ; Fig. 118). Il est évidemment difficile de conclure sur l'affinité du magmatisme basique de Châtaigneraie sur un seul échantillon altéré. Notons par ailleurs que l'anomalie négative en Ba du lamprophyre étudié contraste avec l'anomalie positive en Ba de la plupart des lamprophyres et kersantites (Fig. 116 : Turpin *et al.*, 1988). Les filons granodioritiques décrits ci-après (99E2) présentent cette même anomalie négative en Ba, encore plus accentuée (Fig. 116).

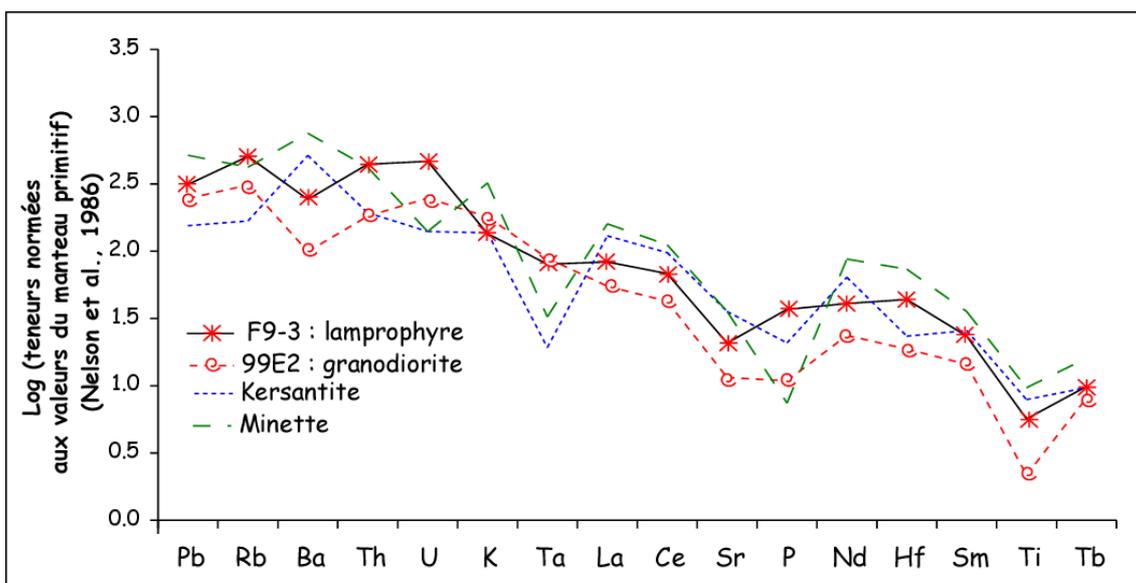


Figure 116. Spectres des éléments incompatibles du lamprophyre F9-3.

Analyses de kersantite et de minette reportées pour comparaison d'après Turpin *et al.* (1988). Les teneurs d'un dyke granodioritique 99E2 présenté ci-après sont reportées en traits pointillés rouges.

### 5.1.2. Dykes granodioritiques 99E2 et 99E34

Des dykes de roches filoniennes massives et sombres car finement cristallisées, ont été échantillonnées dans le chemin de la mine d'Engualès (99E2 ; Fig. 115) et au lieu-dit Le Viala (99E34 ; Localisation : Fig. 66). A Engualès, on suit dans la topographie l'orientation N40 du dyke échantillonné. Au Viala, ces dykes sombres sont orientés N100E verticaux ou NS65W et ils sont au contact de dykes de roches micro-granitiques leucocrates (99E33 et Fig. 70) très altérées et recoupées de fissures à quartz et mispickel (Bouchot et Marroncle, 1992). D'après leur chimie (annexe 2), ces roches sont des monzogranites-granodiorites peralumineuses (indices de saturation en alumine = rapports moléculaires  $Al_2O_3/(CaO+Na_2O+K_2O)$  voisins de 1,60). Leur composition en éléments majeurs et traces rattachent ces roches aux granodiorites et monzogranites du batholite de la Margeride (Figs 117, 118 et 119 ; Stussi, comm. pers. et Downes *et al.*, 1997).

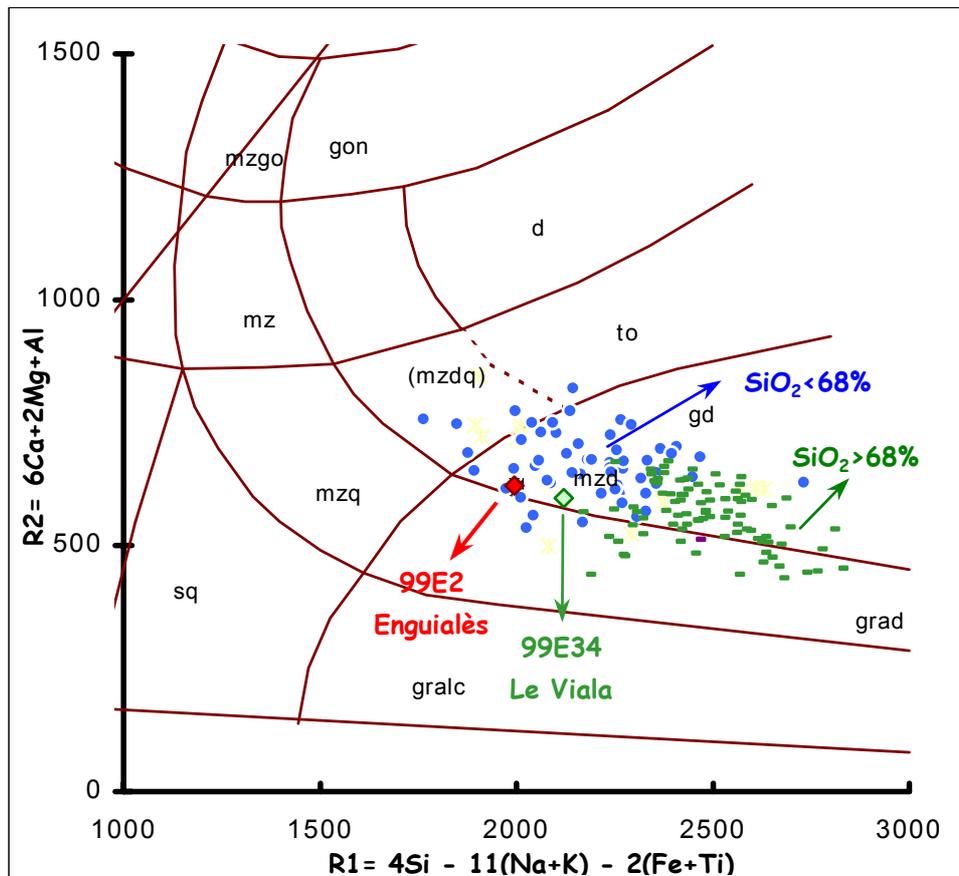


Figure 117. Report de la composition des roches 99E2 échantillonnée à la mine d'Engualès et 99E34 échantillonnée sur l'éperon du Viala (Fig. 66) dans un diagramme R1-R2 représentant les compositions chimiques de granites de la Margeride (Stussi, comm. pers.)

Ces roches granodioritiques présentent en particulier des spectres de terres rares peu fractionnés (Fig. 118) avec une légère anomalie négative en Eu (fractionnement du plagioclase?). Leurs rapports de  $[La/Yb]_N$  voisins de 10 sont compatibles avec les valeurs de 9,7 à 20,9 caractéristiques des faciès du batholite de Margeride, tout comme leurs valeurs de  $Eu/Eu^*$  de 0,65 et 0,70 sont proches des valeurs caractéristiques de ce batholite (0,51 à 0,75 : Downes *et al.*, 1997). Cependant, par rapport aux faciès équivalents de Margeride (teneurs en  $SiO_2$  voisines de 65 %pds), les deux dykes analysés présentent cependant des teneurs en  $MgO$  faibles (0,74 à 0,93 %pds, à comparer avec les teneurs d'environ 2 %pds pour les faciès de Margeride).

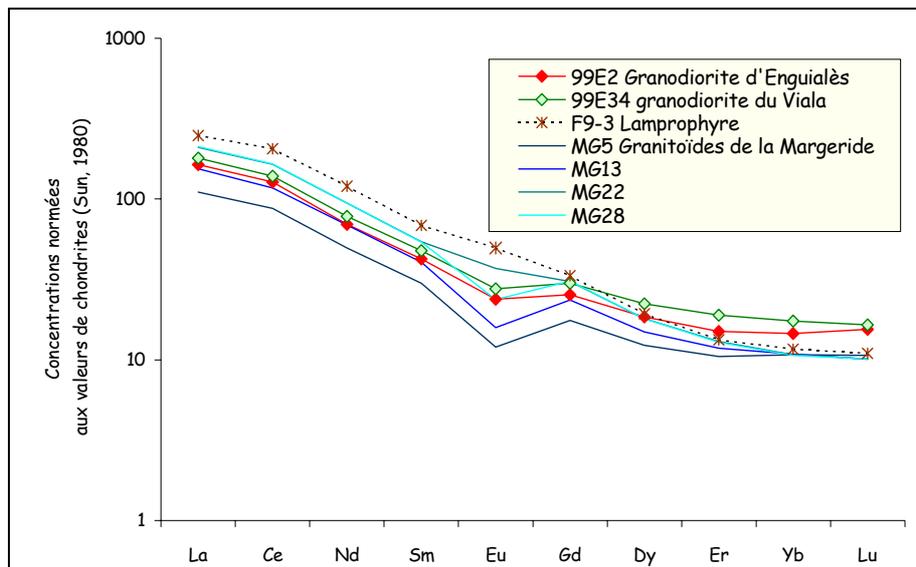


Figure 118. Spectres de terres rares des dykes granodioritiques (99E2 et 99E34) normés aux teneurs des chondrites (Sun, 1980). Report des spectres de granitoïdes de la Margeride (Downes *et al.*, 1997).

D'autre part, si leurs spectres en éléments incompatibles sont bien cohérents avec ceux des granitoïdes de la Margeride (Fig. 119), ces roches sont toutefois dépourvues de Cr et appauvries en V (teneurs observées en Margeride de 80 et 60 ppm, respectivement). Ces spectres apparaissent assez proche de celui du lamprophyre (F9-3), cependant avec des teneurs en éléments traces globalement inférieures d'un facteur allant jusqu'à 10.

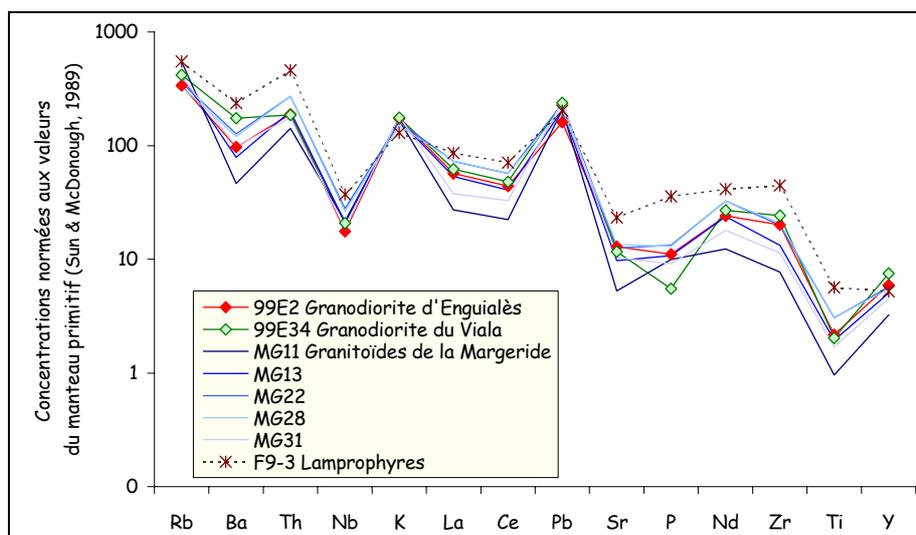


Figure 119. Spectres d'éléments incompatibles des dykes granodioritiques (99E2 et 99E34) normés aux teneurs des roches du manteau primitif (Sun & McDonough, 1989). Report des spectres de granitoïdes de la Margeride (Downes *et al.*, 1997).

## 5.2. Comparaison du comportement des éléments incompatibles dans la roche basique, les granodiorites et les muscovites/tourmalinites du stade II

Nous avons vu que les muscovites (ou tourmalinites, selon la composition) du stade II incorporent dans leur réseau, ou en grains dans les défauts, un large spectre d'éléments à caractère plus ou moins incompatible, LILE, HFSE, REE, ainsi que des métaux de transition.

Les figures 120 et 121 permettent de comparer les spectres de terres rares et d'éléments incompatibles des muscovites associées aux minéralisations à W ou des zones stériles avec celui des roches filoniennes échantillonnées (lamprophyre ou granodiorite).

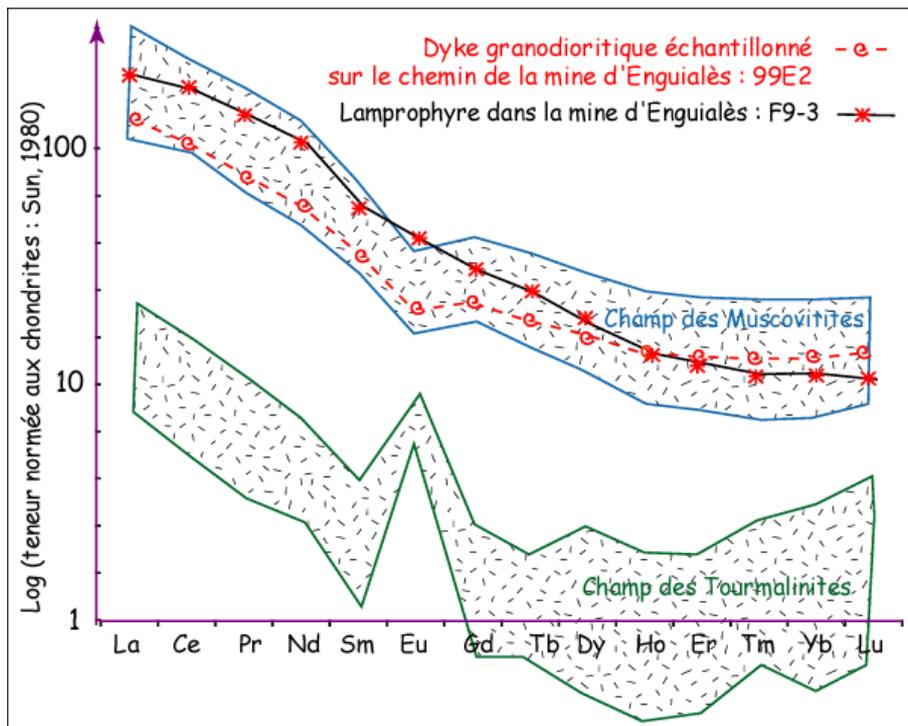


Figure 120. Spectres de terres rares de la roche basique F9-3 et du dyke granodioritique 99E2 échantillonnés à Engualès. Le champ des muscovitites regroupe les échantillons L22, F4 et Gr0a1, celui des tourmalinites les échantillons Gr0b, 99E22 et Grne2.

Les dépôts primaires de stade II présentent deux types de spectres de terres rares selon leur composition minéralogique dominante : les muscovitites sont enrichies en terres rares d'un facteur 10 à 50 par rapport aux tourmalinites (Fig. 120). Par ailleurs, les muscovitites présentent une anomalie négative en europium à l'inverse des tourmalinites. On peut proposer que les tourmalinites précipitent précocement avant l'oxydation de solutions liée à l'ébullition, alors que le dépôt des muscovitites se produit plus tardivement en conditions oxydantes. Le spectre de terres rares des tourmalinites résulte d'une part de la précipitation par une fluide chaud et réduit, avec un enrichissement en terres rares légères dû à la précipitation de zircons.

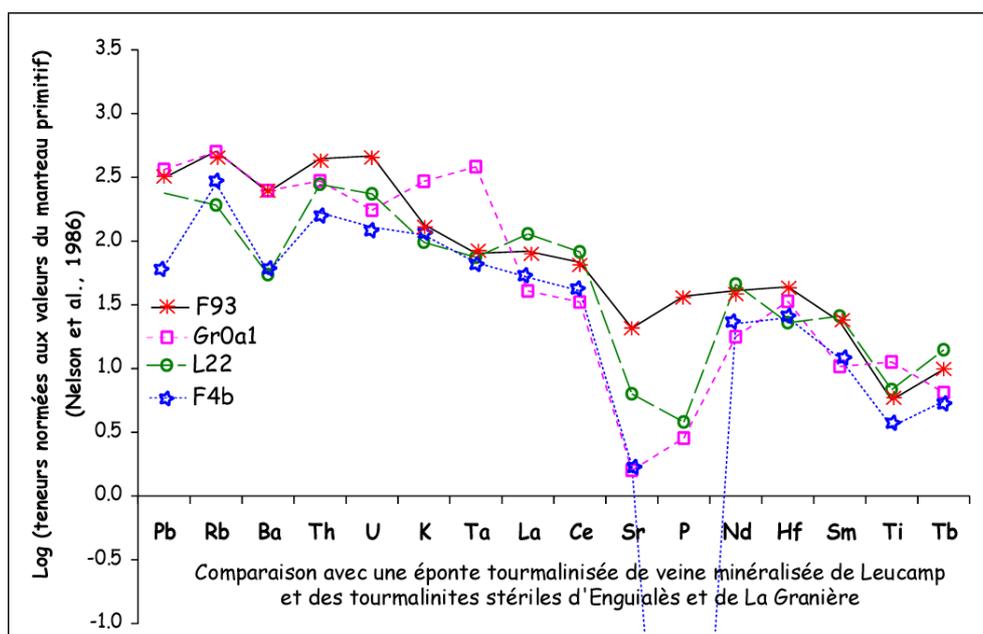


Figure 121. Comparaison des spectres d'éléments incompatibles du lamprophyre F93 et des muscovitites (Gr0a1, F4, L22) de Châtaigneraie

Les spectres de terres rares et d'éléments incompatibles des muscovites, normalisés aux chondrites, sont assez semblables aux spectres du lamprophyre. On retrouve dans les muscovites l'anomalie négative en Ba, l'absence d'anomalie négative en Ta et même une anomalie positive en Ta pour Gr0a. Notons que, du point de vue de leur spectre en éléments incompatibles, on ne peut pas distinguer les muscovites des épontes minéralisées (L22) de celles des zones stériles (F4). L'anomalie négative en Sr est plus marquée dans les muscovites et le P est plus appauvri. La forte dépression en P de F4 peut s'expliquer par la cristallisation de gros cristaux d'apatite dans le cœur des veines à tourmaline, loin de la muscovite analysée.

### 5.3. Géochimie des traces dans les minéraux du lamprophyre

L'ensemble des analyses PIXE réalisées sur les minéraux du lamprophyre F9-3 sont rassemblées dans les tableaux 57 à 59.

Les biotites sont enrichies en Mg (8-11 %pds), Ti (2 %pds) et Cr (1000 ppm à 1,2 %pds). Elles contiennent des traces de Mn, Ni, Zn, Rb, Sr et Ta. Notons la présence de Ta et d'As qui pourrait résulter d'une contamination du lamprophyre par les fluides provenant des veines minéralisées. La chlorite présente un cortège de traces plus restreint.

Biotite			Chlorite				
EPMA			EPMA				
SiO <sub>2</sub>	38,54	37,95	SiO <sub>2</sub>	27,89	27,26	27,87	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,66	14,89	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,68	21,36	21,26	
Mg %	10,94	8,07	Mg	10,62	10,45	10,34	
K %	8,22	7,68					
Fe %	6,13	11,70	Fe %	15,51	16,70	16,70	
Mn	1640	4360	Mn	7900	6360	7580	
Ti	17970	16160					
F	12240	9570	F	2010	2030	2560	
Na	780	640					
Total	93,72	95,36	Total	87,419	88,50	89,42	
PIXE			PIXE				
			K	360	16560	480	590
Ti	23060	24920	Ti	440	1550	710	630
Cr	12590	880					
Mn	2180	4890	Mn	8240	8900	8500	8230
Ni	1710	360	Ni	(150)	(40)	90	(140)
Zn	230	410	Zn	670	620	490	700
			Ga	40	40	(20)	60
Rb	780	620	Rb	(60)	200	90	(60)
Sr	120	50					
Ta		340					
PIGE			PIGE				
Li	510	(220)	Li	(160)	(150)	240	210
F	11380	8050	F	1380	2040	1870	1490
Na	1090	(950)	Na				
Al	94660	101760	Al	145270	145110	142330	149690
Si	179550	178500	Si	135620	151370	121020	147530

Tableau 57. Analyses EPMA et PIXE de biotite et de chlorite dans l'échantillon de lamprophyre F93. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

Les grandes plages de sidérite analysées sont dépourvues de Ca et Mg mais contiennent du Mn et des traces de Cu, Ti, Zn, As, Rb et Zr (Tableau 58).

Les sphalérites en petits grains contiennent près de 1%pds de Se, du Cd en quantité importante et du Sb (Tableau 59). L'Ag est suspecté mais ses raies sont oblitérées par celles du Cd abondant.

EPMA	Sidérite	
Fe %	43,63	43,59
Mn %	2,89	3,27
Total	61,2	61,2
PIXE		
Ca	1200 (390)	> (410)
Ti	660 (390)	490 (350)
Cu	820 (240)	400 (260)
Zn	760 (170)	600 (180)
As	210 (80)	< (100)
Rb	130 (90)	n. d. (240)
Zr	220 (60)	250 (60)
Mn	2,9-4,1 %	
Fe	42,5-43,6 %	

Tableau 58. Analyses EPMA et PIXE de carbonates dans le lamprophyre échantillonné dans la mine d'Engualès. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

PIXE	Cpy			PIXE	Blende		
Zn	2600	770	5380	Cu	(770)	(4440)	
Pb <sub>L</sub>	2800	(1640)	3750	As	(850)	13140	18680
				Se	(590)	6890	9490
				Ag <sub>K</sub>	(3320)	(2340)	(3000)
				Cd <sub>K</sub>	1,4-1,9%	8430	13600
				Sb <sub>K</sub>	0,7-0,9%	7130	8720
				Bi <sub>L</sub>	(3900)	(6090)	(7930)
				EPMA			
				Fe	9800	8700	9000

Tableau 59. Analyses EPMA et PIXE de sulfures dans le lamprophyre échantillonné dans la mine d'Engualès. Majeurs en %pds, mineurs et traces en ppm ( $\sigma$  & LOD en annexe)

## 6. Interprétation et conclusion

- La minéralogie et la géochimie du lamprophyre altéré et de la paragenèse fissurale développée dans les veines minéralisées de Leucamp et d'Engualès présentent de nombreuses similitudes (Tableau 60). On y retrouve les mêmes assemblages de silicates, sulfures, oxydes, phosphates, sulfates et carbonates et un même cortège d'éléments traces : Cd, Se, Cr, Ba, Pb, Bi et Zn. De plus, on retrouve des minéraux d'arsenic dans la veine au contact du lamprophyre comme dans le lamprophyre lui-même (tennantite et glaucodot, respectivement) ainsi que des traces d'argent dans les sulfures (Tableau 60).

Phases minérales	Lamprophyre altéré	Stade fissural	
		Veine au contact du lamprophyre (Engualès)	Paragenèse fissurale dans les veines (Leucamp/Engualès)
Oxydes	Sphène, Rutile		
Phosphates	Apatite I, Monazite Alumino-phosphate de Ba, Ca, Fe		Waylandite
Sulfates	Barytine		Cannonite
Silicates	Chlorite, argile, REE-épidote		Chlorite, argile
Carbonates	Sidérite	Sidérite	Sidérite
Traces dans les oxydes, phosphates...	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Cd, REE, Ta, Li		V, Cr, Cu, As, Rb, Sr, Cd, Ba, W, Pb, Bi,
Sulfures	Po, Pentlandite I (Ni,Co)FeS, ZnS, Py II, Cpy, Glaucodot (Co,As)	Po/Py, Marcassite, Tennantite, Bi/Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Cpy/ Covellite, PbS, ZnS, MoS <sub>2</sub>	
Traces dans les sulfures	Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb, Bi	Cu, As, Ag, Pb	As, Sb, Pb, Bi, Se, Te

Tableau 60. Minéralogie et géochimie comparées du lamprophyre altéré et des paragenèses fissurales développées dans les veines minéralisées des mines

L'affinité entre le stade II et le lamprophyre est renforcée lorsque l'on considère les dépôts primaires de stade II. Les deux présentent des phosphates de terres rares, des zircons, des alumino-phosphates, des oxydes de titane, des biotites, des carbonates (Tableau 61). Du point de vue des éléments traces, ces faciès ont en commun les éléments Y, La, Ce, Ba, Zr, Bi, Pb et Cr.

Phases minérales	Lamprophyre altéré	Paragenèse primaire de stade II	
		Engualès	La Granière
Oxydes	Sphène, Rutile	Ilménite, TiO <sub>2</sub> , Hématite	Ilménite, TiO <sub>2</sub> , Hématite
Phosphates	Apatite I, Monazite Alumino-phosphate de Ba, Ca, Fe	Apatite	Plumbogummite, Monazite (U), Xénotime
Sulfates	Barytine		
Silicates	Chlorite, argile, REE-épidote	Mu (Th, Ba, La, Ce) To (Sr)	Mu (Sc, Cr, V, Ba, Th), Bio Zircon
Carbonates	Sidérite		Dans les inclusions fluides
Traces dans les oxydes, phosphates...	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Zr, Cd, REE, Ta, Li	Cr, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Sn, Ba, Ta, W, Bi, Th	Sc, V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, LREE, Hf, Ta, W, Th, U
Sulfures	Po, Pentlandite I (Ni, Co)FeS, ZnS, Py II, Cpy, Glaucodot (Co, As)	Pyrrhotite/Pyrite, Chalcopyrite	Pyrrhotite/Pyrite, Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (décrite / J. Pépin)
Traces dans les sulfures	Zn, As, Se, Ag, Cd, Sb, Pb, Bi	Ni, Cu, Se	Ni

Tableau 61. Minéralogie et géochimie comparées du lamprophyre altéré et des dépôts primaires de stade II

Les arguments les plus décisifs en faveur d'une source dérivée d'un magma basique pour les fluides du stade II sont les suivants :

- son caractère sous-saturé en silice,
- la présence de Sc et de Cr en traces dans les phases hydrothermales (Taylor et McLennan, 1985),
- la richesse en terres rares des fluides, particulièrement en terres rares légères (Giéré, 1993).

Par ailleurs, d'autres caractéristiques géochimiques du stade II traduisent la signature plus spécifique d'un magma basique enrichi de type lamprophyre :

- la mobilité d'éléments comme le La et le Th (indicatrice d'une source magmatique felsique) avec le Sc et le Cr (Taylor et McLennan, 1985),
- le caractère potassique du fluide hydrothermal au stade II, ainsi que sa richesse en phosphate. On peut proposer que ce sont les phosphates qui ont permis la mobilité hydrothermale au stade II d'éléments réputés insolubles tels que Ce, Y, La (REE), Th et Zr (HFSE) et Ba et Th (LILE) (cf. la précipitation de monazites microniques autour des zircons hydrothermaux de La Granière : Fig. 104).
- De même, les minéraux de Bi et de Pb du stade II, avec des traces de Sb, sont caractéristiques de magmas de type intermédiaire, ainsi que la présence de métaux de base (Fe, Cu et Zn) dans les fluides hydrothermaux associés (Ulrich *et al.*, 1999).

- La présence de roches magmatiques filoniennes de type lamprophyre, granodiorite et granite dans l'axe minéralisé N-S de Châtaigneraie témoigne de la remontée de magmas dans cette zone au cours de sa surrection. La montée brutale de ces magmas induit la bréchification observée dans le lamprophyre et le filon de quartz à W associé et dans les dépôts de stade II. D'autre part, elle peut expliquer l'augmentation du flux thermique enregistrée par les inclusions fluides et par les minéraux au cours du stade II. En effet, les magmas lamprophyriques se mettent en place dans leur encaissant métamorphique à des températures de l'ordre de 1000°C et la contribution qu'ils apportent à l'histoire thermique d'une région peut être considérable (Montel et Weisbrod, 1986).

## CONCLUSIONS GENERALES

---

Dans le cadre des problématiques scientifiques du programme GéoFrance 3D - Métallogénie, nous avons entrepris d'apporter des éléments de réponse à la question de la source des minéralisations tardi-hercyniennes en W(Sn) et Pb-Bi(Sb,Au) de la Châtaigneraie du Cantal en caractérisant la signature géochimique en éléments traces des fluides et des minéraux caractéristiques de chacun de ces stades. Pour ce faire, nous avons analysé par les méthodes PIXE-PIGE, à l'aide de la microsonde nucléaire, la plus grande variété possible de phases minérales. L'emploi de filtres percés du type "funny filter" a permis de rendre ces méthodes vraiment multi-élémentaires, du lithium à l'uranium. L'utilisation de la microsonde nucléaire du LPS-CEN de Saclay a été indispensable pour analyser en particulier les microphases solides ou fluides. En outre, grâce à un accès plus facile à la microsonde du CERI d'Orléans, nous avons pu entreprendre une étude méthodologique pour résoudre des problèmes de calibration instrumentale qui sont apparus au cours des analyses. A l'issue de ce travail, nous avons pu mettre en lumière qu'une connaissance précise de la géométrie de la détection est tout à fait indispensable pour que la méthode d'analyse multi-élémentaire PIXE avec "funny filter" soit effectivement une méthode absolue. Cette étude illustre la nécessité pour les géochimistes de s'approprier et développer les méthodes et les appareils mis à leur disposition par les physiciens.

Pour répondre au problème de la source des minéralisations primaires et secondaires de Châtaigneraie, nous avons dû caractériser la géochimie en traces des deux réservoirs potentiels principaux les plus classiquement discutés : les séries métamorphiques et les magmas leucogranitiques. Ce travail confirme tout d'abord un des acquis du programme GéoFrance 3D, à savoir l'affinité globalement leucogranitique des minéralisations à W de Châtaigneraie (Bouchot *et al.*, 1999b). Il met aussi en évidence l'ubiquité de l'arsenic dans les fluides et les minéraux analysés en Châtaigneraie et Cévennes : dans l'environnement métamorphique barrovien (340 Ma), puis dans le métamorphisme de contact (325 Ma), enfin dans les veines minéralisées (305 Ma) et dans les fluides percolant tardivement dans les leucogranites. Dans le segment crustal étudié, le comportement de l'arsenic apparaît totalement découplé des processus magmatiques mais traduit plutôt sa forte mobilité hydrothermale et sa source métamorphique. La richesse en arsenic des séries grésopélitiques et des grauwackes d'âge cambro-ordovicien du Massif central français reste donc à expliquer. Peut-être est-elle en rapport avec le caractère hypersodique de ces séries, dont l'origine est encore fortement discutée (Bogdanoff *et al.*, 1987). Notons d'ailleurs que la mobilité de l'arsenic se poursuit dans l'environnement actuel des haldes de mines d'Enguialès pour former des encroûtements ferri-arséniés (Courtin *et al.*, 2000). Du point de vue de la prospection stratégique, l'arsenic n'est donc pas un élément marqueur d'un événement minéralisateur spécifique, ce que corrobore le découplage observé en Bohême entre or et arsenic (Shepherd *et al.*, 2000).

D'autre part, ce travail a précisé la minéralogie et la géochimie du stade II à Pb-Bi-Sb-(Au) en Châtaigneraie. Des alumino-phosphates, oxydes et sulfates de Bi (Pb) ont été décrits pour la première fois dans les fissures des veines minéralisées, associés à la bismuthinite et au bismuth. Dans les tourmalinites stériles d'Enguialès et La Granière, des paragenèses à zircon

et phosphates hydrothermaux ont été caractérisées. Le dépôt de phosphates de métaux lourds au stade II, y compris la plumbogummite dans les quartz hématés de La Granière, est en accord et justifie la présence de phosphate de Pb (pyromorphite) sur l'axe minéralisé Leucamp-Engualès révélée par la géochimie alluvionnaire (Fig. 122).

Bien que les minéralisations à Bi-Pb(Au) de Châtaigneraie soient minéralogiquement et géochimiquement bien différenciées de celles du stade à W(Sn) à l'échelle micrométrique, elles restent dominées macroscopiquement par la muscovite et la tourmaline, qui sont également des phases d'altération caractéristiques du stade I à W. Ceci explique que l'utilisation dans les années 80 des tourmalinites pour prospecter les minéralisations à W ait donné des résultats aléatoires. Une des applications de ce travail est de pouvoir mieux utiliser les tourmalinites comme outil de prospection. En effet, notre étude géochimique et minéralogique démontre que les tourmalinites stériles de stade II sont reconnaissables à leur richesse en Ba-Zr-Th-LREE. A une échelle plus ponctuelle, nos mesures révèlent que les teneurs en Sr des tourmalines permettent de discriminer les faciès porteurs de la paragenèse hydrothermale à W des faciès stériles (Fig. 112). Les teneurs en Sr des tourmalines enregistrent un continuum entre le stade I et le stade II. La présence de Bi et d' Au en traces dans les minéraux de la paragenèse primaire à W peut être interprétée comme l'influence déjà sensible des fluides de stade II pendant le stade à wolfram.

L'ensemble des critères minéralogiques et géochimiques présentés pour les faciès de stade II permet de relier la phase à Bi-Pb(Au) de Châtaigneraie à la venue de fluides qui accompagnent l'intrusion de roches mantelliques enrichies de type lamprophyre dans ce district. Une source basique des fluides permet en outre d'expliquer le caractère sous-saturé en silice du stade II en Châtaigneraie, qui est probablement général pour les minéralisations aurifères mésothermales du domaine hercynien français (Fig. 123). Cette interprétation est particulièrement confortée par la convergence minéralogique qui est observée entre les dépôts primaires de stade II en Châtaigneraie et les veines hydrothermales sous l'amas sulfuré de Bent Hill à l'aplomb de la Ride Est Pacifique dans sa partie sédimentée (Ramboz *et al.*, 2000). Dans les deux cas, des paragenèses fissurales à monazite-zircon-xénotime sont associées à des silicates qui contiennent du scandium et du chrome en traces (plus de l'or détecté dans les sulfures associés à Bent Hill : Fig. 124).

Ces observations minéralogiques illustrent la proposition de Giéré (1993) que les roches basiques sont des sources importantes de terres rares. En outre, le caractère phosphaté du stade II justifie sans doute la mobilité importante d'éléments lourds réputés immobiles (HFSE, LILE, REE) et de l'aluminium au stade II, révélée notamment par la co-précipitation de zircons, monazites et xénotimes avec des muscovites et des biotites dans les quartz cataclastiques de La Granière. Les travaux expérimentaux de Mottet (1991) et Farges *et al.* (1991) ont déjà souligné l'affinité du zirconium pour les complexes oxygénés dans les solutions ou les verres (sulfates, phosphates).

Enfin, l'étude des textures et des microstructures des veines minéralisées et des tourmalinites primaires réalisée dans ce travail, complétée par les nouvelles données P-V-T acquises sur les fluides secondaires dans ces faciès (Vigier, 2000), permet de préciser l'évolution des propriétés physiques de la croûte lors de la surrection du bâti tardi-hercynien de Châtaigneraie. (1) D'une part, le bâti est affecté par un flux thermique élevé d'origine convective. La croûte est fragilisée par la montée des fluides chauds et affectée de micro-séismicité. Une microfissuration intense en régime extensif crée une importante micro-perméabilité qui reste à quantifier. Des magmas montent dans la croûte fracturée : des lamprophyres, mais aussi des granodiorites et granites qui témoignent de l'activité toujours persistante au stade tardi-orogénique des chambres magmatiques ayant alimenté le batholite

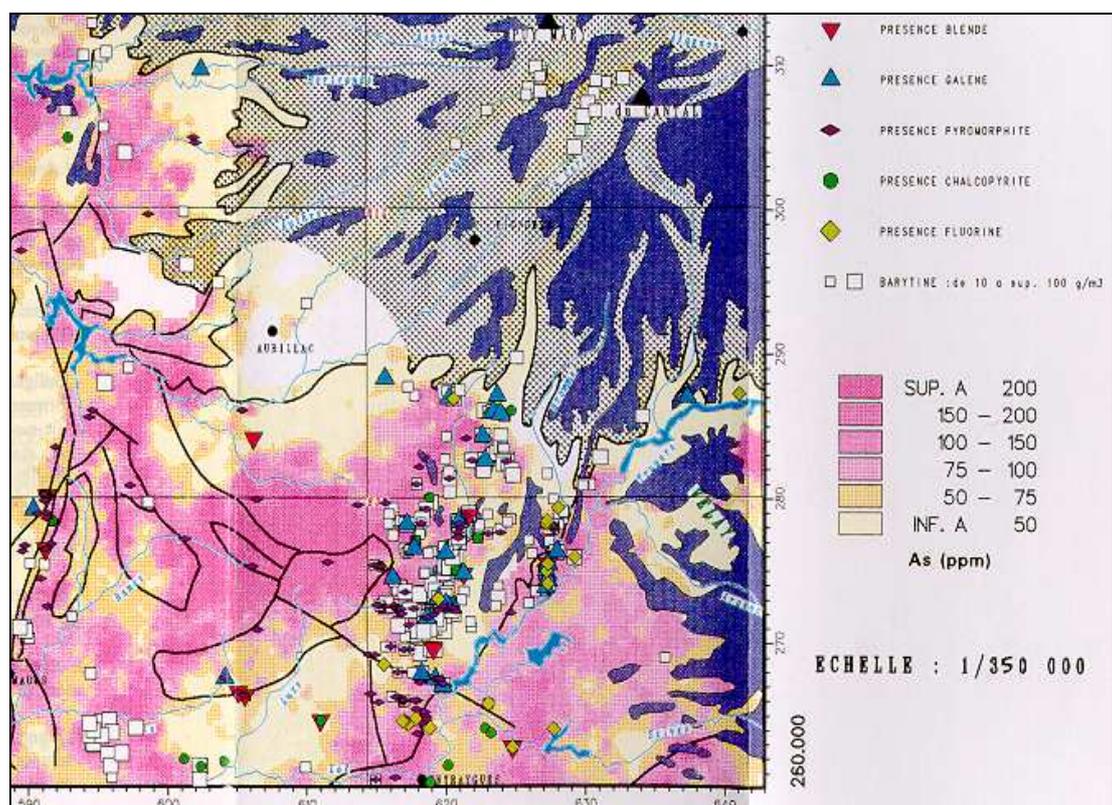


Figure 122. Extrait de la synthèse et géochimie alluvionnaire correspondant aux métaux de base, barytine et fluorine sur fond d'anomalie géochimique en As (Bouchot et Marroncle, 1992).

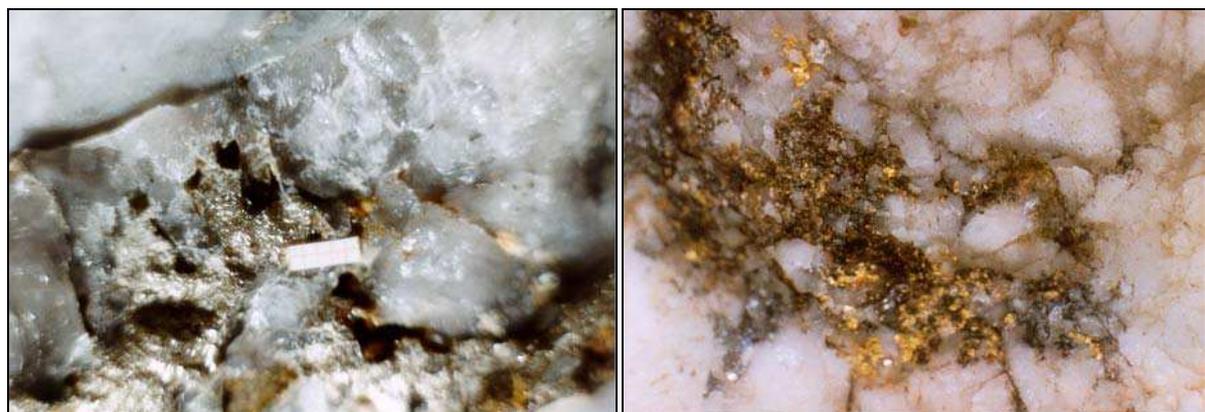


Figure 123. Texture des quartz du stade II à pyrite de Leucamp [à gauche] et à stibine-or de La Lucette [à droite] (Mayenne ; Guillard, 1995)

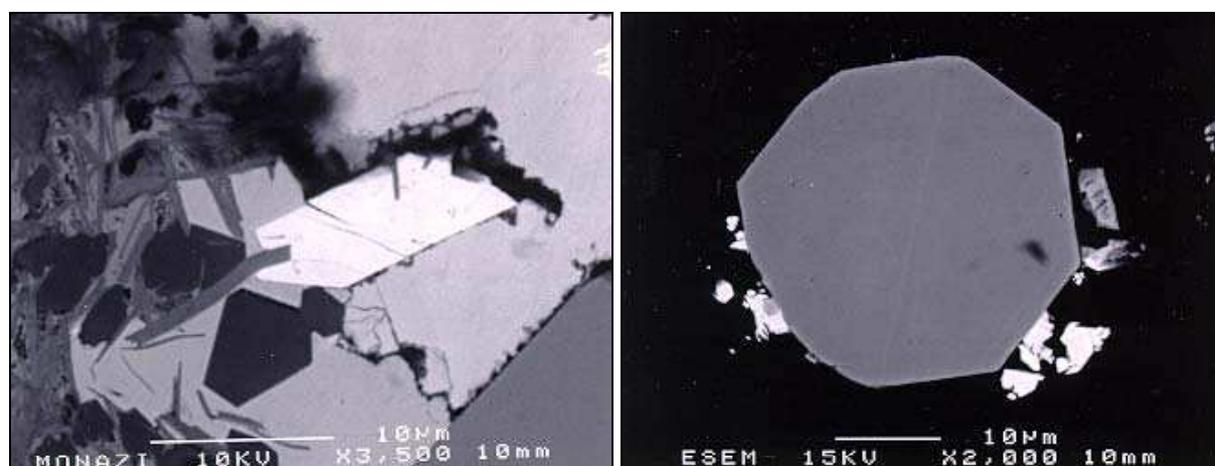


Figure 124. Monazite [à gauche] et zircon [à droite] hydrothermaux identifiés dans les dépôts sulfurés de Bent Hill (Ride Est Pacifique : Ramboz *et al.*, 2000)

de Margeride. (2) La surrection du bâti réactivé de Châtaigneraie s'accompagne d'une ébullition généralisée des solutions infiltrées. Les critères minéralogiques et géochimiques d'une telle ébullition en Châtaigneraie constituent un cas d'école : hématisation ubiquiste des roches, dépôt de carbonates et phosphates, parfois à texture sphérolitique (tout comme la chlorite) ; dépôt de carbonates et silicates magnésiens et non plus ferrifères ; inversion du sens de l'anomalie en Eu dans des dépôts hydrothermaux sub-synchrones (tourmalinites, muscovites), enfin l'apparition de vapeurs carboniques enrichies en Cu....

Finalement, l'histoire hydrothermale tardi-hercynienne reconstituée pour la Châtaigneraie du Cantal permet pour la première fois d'expliquer les causes de l'évènement métallogénique uranifère qui succède à l'évènement à Pb-Bi-Au-Sb dans le domaine tardi-hercynien français : il est associé à la percolation de fluides sous-saturés en silice dérivés d'un manteau métasomatique qui vont épisyénitiser les granites et, en s'oxydant par ébullition, vont devenir capables de lessiver l'uranium des leucogranites.

L'étude minéralogique et géochimique développée de façon pionnière à micro-échelle dans ce travail offre des perspectives multiples. En Châtaigneraie, elle fournit un matériel de choix pour poursuivre la caractérisation isotopique des pôles de fluides hydrothermaux qui ont percolé dans ce district. A l'échelle du domaine hercynien, il reste à comprendre la cause première du caractère anomalique en As des séries cambro-ordoviciennes, et à poursuivre l'étude de la mobilité post-hercynienne de cet élément. Enfin, par des études microstructurales et géochimiques couplées associant fluides et minéraux, il reste à généraliser l'évolution physique quantitative de la croûte lors de l'histoire tardi-hercynienne (perméabilité, flux de chaleur) et à étudier en qualité et en quantité les transferts de matière associés.

## Bibliographie

---

### A

- Aïssa, M.** (1997) Etude des interactions fluides-minéraux des skarns à Sn, W, B d'El Hammam (Maroc central). Facteurs physico-chimiques contrôlant le développement du stade stannifère. *Thèse d'Etat, Univ. Meknès*, 348p.
- Albarède, F.** (1976) Thermal models of post-tectonic decompression as exemplified by the Haut-Allier granulites (Massif central, France). *Bull. Soc. Géol. France*, XVIII, 1023-1032.
- Allmendiger, R.W., Sharp, J.W., Von Tish, D., Serpa, L., Brown, L., Kaufman, S., & Olivier, J.** (1983) Cenozoic and mesozoic structure of the eastern Basin and Range province, Utah, from COCORP seismic-reflection data. *Geology*, 11, 532-536.
- Amsel, G., Nadai, J.P., D'Artemare, E., David, D., Girard, E. & Moulin, J.** (1971) Microanalysis by the direct observation of nuclear reactions using a 2 MeV Van de Graaff. *Nucl. Instrum. Meth.*, 92, 481-498.
- Andersen, H.H. & Ziegler, J.F.** (1977) Hydrogen stopping powers and ranges in all elements. *Pergamon Press, Oxford*, Vol. 3.
- Anderson, A.J., Clark, A.H., Ma, X.P., Palmer, G.R., MacArthur, J.D. & Roedder, E.** (1989) Proton-Induced X-ray Emission analysis of unopened fluid inclusions. *Economic Geology*, 84, 924-939.
- Anttila, A., Hänninen, R. & Räisänen, J.** (1981) Proton-induced thick-target gamma-ray yields for the element analysis of the Z = 3-9, 11-21 elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 62, 441.
- Arnaud, F.** (1997) Analyse structurale et thermo-barométrique d'un système de chevauchement varisque : les Cévennes centrales (Massif central français). *Publiée en 1999, Doc. BRGM*, 286, 251p.
- Arnaud, F. & Burg, J.P.** (1993) Microstructures des mylonites schisteuses : cartographie des chevauchements varisques dans les Cévennes et détermination de leur cinématique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 317, 1441-1447.
- Arnold, M. & Gonzales Partida, E.** (1987) Le système hydrothermal actuel de Los Humeros (Mexique) : état du système  $\text{SO}_4^2\text{-H}_2\text{S}$  à 300°C, origine du soufre et phénomènes d'oxydation associés à l'ébullition du fluide ascendant. *Mineral. Deposita*, 22, 90-98.
- Arthur, R.J., Hill, M.W. & Mangelson, N.F.** (1984) NANOLEX: a fortran program for accurate analysis of particle induced X-ray spectra. *Nucl. Instrum. Meth.*, B3, 305-310.
- Atkinson, B.K.** (1975) Experimental deformation of polycrystalline pyrite: effects of temperature, confining pressure, strain rate, and porosity. *Economic Geology*, 70, 473-487.
- Autran, A. & Cogné, J.** (1980) La zone interne de l'Orogenèse varisque dans l'ouest de la France et sa place dans le développement de la Chaîne hercynienne. In: *Géologie de l'Europe du Précambrien aux basements sédimentaires post-hercyniens*, Cogné, J. & Slansky, M. (Eds).
- Azahra, M.** (1993) La minisonde nucléaire "PIXE" et son application. *Thèse de Doctorat, Univ. Clermont-Ferrand II*, 131p.

### B

- Bailey, D.K.** (1982) Mantle metasomatism-continuing chemical change within the Earth. *Nature*, 296, 525-530.
- Bain, D.C.** (1970) Plumbogummite-group minerals from Mull and Morven. *Mineralogical Magazine*, 37(292), 934-938.
- Ballantine, J.M. & Moore, J.N.** (1988) Arsenic geochemistry in geothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 475-483.
- Bambynek, W.** (1984) Proceedings of International Conference on Inner Shell Ionization, Leipzig, X84.

- Barton, P.B.** (1991) Ore textures: problems and opportunities. *Mineralogical Magazine*, 55, 303-315.
- Basutçu, J.N., Barrandon, M., Volfinger, M. & Robert, J.L.** (1983) A nuclear method for the analysis of light elements ( $Z \leq 11$ ) in geological samples. *Chemical Geology*, 40, 353-359.
- Bayer, R., Couturié, J.P. & Vasseur, G.** (1982) Résultats géophysiques récents sur le granite de la Margeride. *Ann. Geophys.*, 38, 431-447.
- Beaucaire, C., Gassama, N., Tresonne, N. & Louvat, D.** (1999) Saline groundwaters in the hercynian granites (Chardon Mine, France): geochemical evidence for the salinity origin. *Appl. Geochem.*, 14, 67-84.
- Bény, C.** (1994) A catalogue of Raman spectra of natural and synthetic minerals and their varieties: a useful tool for the application of Raman spectrometry in fields of earth sciences and industrial mineralogy. *16th General meeting IMA, Pisa, Italy, Abstracts*.
- Berger, E.** (1977) Le diapirisme du manteau supérieur générateur du volcanisme du Massif central français. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 284, 791-793.
- Berger, M.J. & Hubbell, J.H.** (1987) *National Bureau of Standards Report*, NBSIR, 87-3597.
- Bevington, P. R.** (1969) Data reduction and error analysis for the Physical Sciences. *McGraw-Hill, New York*, 204-246.
- Blank, H. & Traxel, K.** (1984) Proton induced X-ray emission in micro-regions applied in mineralogy. *Scanning Electron Microscopy*, III, 1089-1096.
- Blanpied, M.L., Lockner, D.A. & Byerlee, J.D.** (1992) An earthquake mechanism based on rapid sealing of faults. *Nature*, 358, 574-576.
- Blatt, J.M. & Weisskopf, V.F.** (1952) Theoretical nuclear physics. *John Wiley (Ed.), New York*.
- Bodinier, J.L., Giraud, A., Dupuy, C., Leyreloup, A. & Dostal, J.** (1986) Caractérisation géochimique des métabasites associées à la structure hercynienne. Massif central français et Chamrousse (Alpes). *Bull. Soc. Géol. Fr.*, Série Z, 1, 115-123.
- Boesse, J.M.** (1980) Lithologie, structure et métamorphisme de la Châtaigneraie septentrionale (Cantal), Massif central français. *Thèse de Doctorat, Univ. Orsay Paris Sud*, 129p.
- Bogdanoff, S., Cirodde, J.L., Ploquin, A., Ramboz, C., Le Chapelain, J.R. & Mignon, R.** (1987) Recherche du tungstène dans le district de La Châtaigneraie (Cantal, Aveyron - Massif central français) ; géochimie des schistes de La Châtaigneraie. Une décennie de recherche minière dans La Châtaigneraie. *Chron. Rech. Min.*, 487, 11-30.
- Bogdanoff, S., Cirodde, J.L. & Donnot, M.** (1984) Présence de grès à faciès Marcory dans la partie orientale de La Châtaigneraie (Massif central français). *Résumé des comm. orales, 10<sup>ème</sup> Réunion ann. Sci Terre, Bordeaux*.
- Bombelka, E., Koenig, W., Richter, F.W., & Wätjen, U.** (1987) Linear least-squares analysis of PIXE spectra. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 21-28.
- Boni, C., Caridi, A., Cereda, E., Braga Macazzan, G.M. & Redaelli, P.** (1990) Simultaneous PIXE-PIGE analysis of thin and thick samples. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 106-110.
- Boni, C., Cereda, E., Braga Macazzan, G.M. & De Tomasi, V.** (1988) Prompt gamma emission excitation functions for PIGE analysis of Li, B, F, Mg, Al, Si and P in thin samples. *Nucl. Instrum. Meth.*, B35, 80-86.
- Bonnemaison, M. & Marcoux, E.** (1989) Auriferous mineralization in some shear zone: a three stages model of metallogenesis. *Mineral Deposita*, 25, 96-104.
- Borderie, B.** (1980) Present possibilities for bulk analysis in prompt gamma-ray spectrometry with charged particles. *Nucl. Instrum. Meth.*, 175, 465-482.

- Bouchot, V., Lescuyer, J.L., Milési, J.P., Chantraine, J., Autran, A., Ledru, P., Becq-Giraudon, J.F., Feybesse, J.L. & Viallefond, L.** (1999a) The 1:1,000,000-scale palinspatic map of Late variscan (300 Ma) gold mineralization. *Gold'99 Trondheim Abstract*, 48-49.
- Bouchot, V., Alexandrov, P., Monié, P., Morillon, A.C., Cheilletz, A., Ruffet, G., Roig, J.Y., Charonnat, X., Faure, M., Le Carlier, Ch., Cuney, M., Gama, S., Ramboz, C. & Becq-Giraudon, J.F.** (1999b) The W-As-Au-Sb metalliferous peak: an 'instantaneous' marker of the late-orogenic evolution of the Variscan belt at 310-305 Ma. *Doc. BRGM*, 293, 32-35.
- Bouchot, V., Milési, J.P., Lescuyer, J.L. & Ledru, P.** (1997) Les minéralisations aurifères de la France dans leur cadre géologique autour de 300 Ma. *Chron. Rech. Min.*, 528, 13-62.
- Bouchot, V. & Lescuyer, J.L.** (1995) As-Au-Sb mineralization in the Cévennes (french Massif central): a  $304 \pm 4$  Ma age for the late variscan hydrothermal event. *EUG 8, Strasbourg, Abstract supplement n°1, Terra Nova*, 7, 354.
- Bouchot, V. & Marroncle, M.** (1992) Synthèse régionale Argentat-Châtaigneraie. Annexes : (1) Etude géologique - P. Ledru, J.L. Feybesse et J.L. Marroncle ; (2) Etude par télédétection - J.Y. Scanvic et M. Imbault ; (3) Traitement et réinterprétation des données gravimétriques disponibles - J. Corpel ; (4) Géochimie et alluvionnaire - A. Lambert ; (5) Etude gîtologique - X. de Gramont. *Rapport BRGM R36063, non publié*, 44p.
- Bouchot, V., Gros, Y. & Bonnemaïson, M.** (1989) Structural controls of the auriferous shear zones of the Saint-Yriex district, Massif central, France: evidences from the Le Bourneix and Laurières gold deposits. *Economic Geology*, 84, 1315-1327.
- Bouchot, V., Gros, Y., Calli, M., Auriol, M., Bonnemaïson, M., Charvet, J. & Tollon, F.** (1988) La mine d'or de Cros-Gallet-Le Bourneix (district de St Yriex, Massif central français) : chronologie relative et rôle des déformations dans la mise en place de la minéralisation. *Colloque PIRSEM, Montpellier 1986, France, Doc. BRGM*, 158, 565-590.
- Bril, H., Marignac, C., Cathelineau, M., Tollon, F., Cuney, M. & Boiron, M.C.** (1994) Metallogenesis of the french Massif central: time-space relationship between ore deposition and tectono-magmatic events. *In: Pre-mezozoic geology in France and related areas. Keppie, J.D. (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 379-402.
- Brouder, P.** (1963) Description d'une succession lithologique avec niveaux-repères dans les schistes des Cévennes près de Villefort (Lozère). *Bull. Soc. Géol. France*, 5, 828.
- Bruguier, O., Becq-Giraudon, J.F., Bosch, D. & Lancelot, J.R.** (1998) Late visean hidden basins in the internal zones of the variscan belt: U-Pb zircon evidence from the french Massif central. *Geology*, 26, 627-630.
- Brun, J.P., Sokoutis, D. & Van Den Driessche, J.** (1994) Analogue modeling of detachment fault systems and core complexes. *Geology*, 22, 319-322.
- Burg, J.P., Van Den Driessche, J. & Brun, J.P.** (1994a) Syn- to post-thickening extension in the variscan belt of western Europe: modes and structural consequences. *Géologie de la France*, 3, 33-51.
- Burg, J.P., Van Den Driessche, J. & Brun, J.P.** (1994b) Syn- to post-thickening extension: mode and consequences. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 319, 1019-1032.
- Burg, J.P. & Vanderhaeghe, O.** (1993) Structures and way up criteria in migmatites: applications to the Velay dome (french Massif central). *J. Structural Geol.*, 15, 1293-1301.
- Burg, J.P., Brun, J.P. & Van Den Driessche, J.** (1990) Le Sillon Houiller du Massif central français : faille de transfert pendant l'amincissement crustal de la chaîne varisque. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 311, 147-152.
- Burg, J.P., Leyreloup, A., Marchand, J. & Matte, P.** (1984) Inverted metamorphic zonation and large scale thrusting in the variscan belt: an example in the french Massif central. *In: Variscan tectonics of the North Atlantic region. Hutton and Sanderson (Eds), Blackwell Sc. publ.*, 47-61.
- Burg, J.P. & Matte, P.** (1978) A cross section through the french Massif central and the scope of its Variscan geodynamic evolution. *Z. dt. geol. Ges.*, 129, 429-460.

## C

- Cabri, L.J., Campbell, J.L., Leflamme, J.H.G., Leigh, R.G., Maxwell, J.A. & Scott, J.D.** (1985) Proton-microprobe analysis of trace elements in sulfides from some massive-sulfide deposits. *Canadian Mineralogist*, 23, 133-148.
- Cabri, L.J., Blank, H., El Goresy, A., Leflamme, J.H.G., Nobiling, R., Sizgoric, M.B. & Traxel, K.** (1984) Quantitative trace-element analyses of sulfides from Sudbury and Stillwater by proton microprobe. *Canadian Mineralogist*, 22, 521-542.
- Caleffi, D., Moine, B., Bezait, P. & Tollon, F.** (1988) Etude géochimique et minéralogique de la "Série Noire" du cambrien inférieur de la Montagne Noire. Origine des minéralisations stratiformes à scheelite de l'Hom-Haut (district de Montredon). In: Gisements métallifères dans leur contexte géologique. *Doc. BRGM*, 158, 195-216.
- Campbell, J.L.** (1988) Assessment of a self-consistent theoretical data base for L X-ray relative intensities in proton-induced X-ray emission analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, B31, 518-524 (1988).
- Campbell, J.L., Czmanske, G.K., MacDonald, L. & Teesdale, W.J.** (1997) Quantitative analysis of major elements in silicate minerals and glasses by micro-PIXE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 608-616.
- Campbell, J.L., Higuchi, D., Maxwell, J.A. & Teesdale, W.J.** (1993) Quantitative PIXE microanalysis of thick specimens. *Nucl. Instrum. Meth.*, B77, 95-109.
- Campbell, J.L., Maxwell, J.A., Teesdale, W.J., Wang, J.X. & Cabri, L.J.** (1990) Micro-PIXE as a complement to electron probe microanalysis in mineralogy. *Nucl. Instrum. Meth.*, B44, 347-356.
- Campbell, J.L., Wang, J.X., Maxwell, J.A. & Teesdale, W.J.** (1989) An exact treatment of secondary and tertiary fluorescence enhancement in PIXE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B43, 539-555.
- Campbell, J.L., Teesdale, W.J. & Maxwell, J.A.** (1989) Foil thickness measurement via the  $K_{\alpha}/K_{\beta}$  intensity ratio of proton-induced X-rays. *Nucl. Instrum. Meth.*, B43, 197-202.
- Campbell, J.L., Cabri, L.J., Rogers, P.S.Z., Traxel, K. & Benjamin, T.M.** (1987) Calibration of micro-PIXE analysis of sulfide minerals. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 437-441.
- Campbell, J.L., Maenhaut, W., Bombelka, E., Clayton, E., Malmqvist, K., Maxwell, J.A., Pallon, J. & Vandenhoute, J.** (1986) An intercomparison of spectral data processing techniques in PIXE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B14, 204-220.
- Campbell, J.L. & Cookson, J.A.** (1984) PIXE analysis of thick targets. *Nucl. Instrum. Meth.*, B3, 185-197.
- Campbell, J.L., Cookson, J.A. & Paul, H.** (1983) Uncertainties in thick-target PIXE analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 212, 427-439.
- Candela, P.A.** (1992) Controls on ore metal ratios in granite-related ore systems: an experimental and computational approach. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, 83, 317-326.
- Candela, P.A. & Bouton, S.L.** (1990) The influence of oxygen fugacity on tungsten and molybdenum partitioning between silicate melts and ilmenite. *Economic Geology*, 85, 633-640.
- Caron, C.** (1994) Les minéralisations Pb-Zn associées au Paléozoïque inférieur d'Europe méridionale. Traçage isotopique Pb-Pb des gîtes de l'Iglesiente (Sud-Ouest Sardaigne) et des Cévennes et évolution du socle encaissant par la géochronologie U-Pb,  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  et K-Ar. *Thèse de Doctorat, Univ. Montpellier II*, 288p.
- Cathelineau, M., Marignac, C., Fourcade, S., Cuney, M., André, A.S., Boiron, M.C., Chauvet, A., Charonnat, X., Lespinasse, M., Martineau, F., Ménez, B., Nomade, S., Philippot, P., Souhassou, M., Vallance, J. & Milési, J.P.** (1999) Sources of fluids and regimes of fluid flow during the late carboniferous uplift of the variscan crust and consequences on metal transfer and deposition. Colloque GéoFrance 3D-Résultats et perspectives. *Doc. BRGM*, 293, 46-47.
- Charonnat, X.** (2000) Les minéralisations aurifères tardi-hercyniennes des Cévennes (Massif central français). Cadre structural, gîtologie et modélisation 3D. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 260p.

- Charonnat, X., Chauvet, A. & Faure, M.** (1999a) Contexte structural des minéralisations aurifères tardi-hercyniennes des Cévennes (Massif central français). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 328, 463-469.
- Charonnat, X., Chauvet, A. & Faure, M.** (1999b) Structural control of Late Hercynian Cévennes gold mineralization (french Massif central). In: Mineral deposits. *Stanley, C.J. (Ed.), Processes to processing, Proceedings of SGA-IAGOD Meeting, A.A. Balkema Rotterdam*, 2, 1311-1314.
- Charoy, B. & Raimbault, L.** (1994) Zr-, Th- and REE-rich biotite differentiates in the A-type granite pluton of Suzhou (eastern China): the key role of fluorine. *J. Petrol.*, 35(4), 919-962.
- Chauris, L.** (1977) Les associations paragénetiques dans la métallogénie varisque du Massif armoricain. *Mineral. Deposita*, 12, 353-371.
- Chèze, Y.** (1975) Etude géologique de La Châtaigneraie au nord d'Entraygues (Aveyron). Pétrographie, structure et métallogénie. *Thèse de Doctorat, Univ. Clermont-Ferrand*, n°440, 38-957, 143p.
- Chen, M.H. & Crasemann, B.** (1989) Atomic Data and Nuclear Data Tables, 41, 257-285
- Chen, M.H. & Crasemann, B.** (1985) Relativistic Cross Sections for Atomic K- and L-shell Ionization by Protons, Calculated from a Dirac-Hartree-Slater Model. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, V33, 217-233.
- Chen, M.H., Crasemann, B. & Mark, H.** (1981) Widths and fluorescence yields of atomic L-shell vacancy states. *Phys. Rev.*, A24, 177.
- Choi, C.G.** (1996) Analyse quantitative par la mini-sonde nucléaire PIXE : applications aux Sciences de la Terre. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 177p.
- Clark, A.M., Couper, A.G., Embrer, P.G. & Fejer, E.E.** (1986) Waylandite: new data, from occurrence in Cornwall, with a note on "agnesite". *Mineralogical Magazine*, 50(4), 731-733.
- Clayton, E., Duerden, P. & Cohen, D.D.** (1987) A discussion of PIXAN and PIXANPC: the AAEC PIXE analysis computer packages. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 64-67.
- Clayton, E., Cohen, D.D. & Duerden, P.** (1981) SOSX - a computer code for the synthesis of X-ray spectra. *Nucl. Instrum. Meth.*, 191, 573-577.
- Cocherie, A., Volfinger, M. & Meyer, G.** (1987) Determination of the noble metals in chromites and others geological materials by Radioanalytical Neutron Activation Analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 113, 1, 133-143.
- Cohen, D.D. & Harrigan, M.** (1985) Atomic Data and Nuclear Data Tables, 33, 255.
- Colvine, A.C., Fyon, J.A., Heather, K.B., Marmont, S., Smith, P.M. & Troop, D.G.** (1988) Archean lode gold deposit model in Ontario. *Ontario Geol. Survey, Miscellaneous, Paper*, 139, 136p.
- Cook, N.J. & Chryssoulis, S.L.** (1990) Concentrations of "invisible gold" in the common sulfides. *Canadian Mineralogist.*, 28, 1-16.
- Cookson, J.A.** (1991) The nuclear microprobe and competing techniques. *Nucl. Instrum. Meth.*, B54, 433-440.
- Coote, G.E., Whitehead, N.E. & McCallum, G.J.** (1972) A rapid method of obsidian characterisation by inelastic scattering of protons. *Nucl. Instrum. Meth.*, 12, 491-496.
- Cornell, T.D.** (1988) Merle Antony Tuve: pioneer nuclear physicist. *Physics Today*, 1-8.
- Courrioux, G., Truffert, C., Nullans, S., Bitri, A. & Thibaut, M.** (1999) 3D volumic modeling and validation through geophysical simulations. *Journal of Conference Abstracts, Terra Abstracts, EUG 10*, 4(1), 455.
- Courtin, A., Bril, H. & Néel, C.** (2000) Arsenic iron crust developed within tailings of a former metallic mine. *1st International Conference on Soils of Urban, Industrial, Traffic and Mining areas, July 2000, Essen, Germany*, Proc. Vol. III, 1029-1032.

- Couturié, J.P. & Caen-Vachette, M.** (1980) Age westphalien des leucogranites recoupant le granite de la Margeride (Massif central français). *C. R. Acad. Sci. Paris, Série D*, 291, 43-45.
- Couturié, J.P., Vachette-Caen, M. & Vialette, Y.** (1979) Age namurien d'un laccolithe granitique différencié par gravité : le granite de la Margeride (Massif central français). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 289, II, 449-452.
- Couturié, J.P.** (1977) Le massif granitique de la Margeride (Massif central français). *Thèse de Doctorat, Ann. Sci. Univ. Clermont-Ferrand*, n°62, 29, 319p.
- Craig, J.R., Vokes, F.M. & Solberg, T.N.** (1998) Pyrite: physical and chemical textures. *Mineral. Deposita*, 34, 82-101.
- Craw, D., Koons, P.O., Winslow, D., Chamberlain, C.P. & Zeitler, P.** (1994) Boiling fluids in a region of rapid uplift, Nanga Parbat massif, Pakistan. *Earth Planet. Sci. Letters*, 128, 169-182.
- Craw, D. & Koons, P.O.** (1989) Tectonically induced hydrothermal activity and gold mineralization adjacent to major fault zones. In: The geology of gold deposits. *Keays, R., Ramsay, R. & Groves, D. (Eds.), Econ Geol. Monogr.*, 6, 463-470.
- Croisé, G.** (1982) Etude géologique et gîtologique autour de l'ancienne mine de wolframite d'Enguialès (Aveyron). *Rapport de stage (Nancy, ENSG)*.
- Cuney, M., Friedrich, M., Blumenfeld, P., Bourguignon, A., Boiron, M.C., Vignerresse, J.L. & Poty, B.** (1990) Metallogenesis in the french part of the variscan orogen. Part I: U preconcentrations in the pre-variscan and variscan formations - a comparison with Sn, W and Au. *Tectonophysics*, 177, 39-57.
- Czamanske, G.K., Sisson, T.W., Campbell, J.L. & Teesdale, W.J.** (1993) Micro-PIXE analysis of silicate reference standards. *American Mineralogist*, 78, 893-903.
- D**
- Dai, Z., Ren, C., Zhang, J., Ma, G. & Yang, F.** (1995) Comparison of quantitative PIXE and EMPA microanalysis of mineral samples. *Nucl. Instrum. Meth.*, B104, 489-493.
- Deconninck, G.** (1972) Analysis by prompt X- and gamma- ray detection. Quantitative analysis by (p,X) and (p, $\gamma$ ) reactions at low energies. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 12, 157-169.
- Delbove, F.** (1978) Etude expérimentale de la distribution des alcalins K, Rb, Cs et des alcalino-terreux Ca, Sr, Ba entre albite cristallisée et fondue et solution saline hydrothermale. *Bull. Minéral.*, 101, 317-333.
- Demange, M., Nicolas, V.A., Soler, P. & Giouse, H.** (1988) Le batholite composite du Veynazès (Cantal, France) : pétrographie, géologie et géochimie. Relations avec le gisement tungstifère de Leucamp. *Bull. Soc. Géol. France, Paris*, IV(5), 839-850.
- Demange, M. & Nicolas, V.A.** (1983) La tectonique en Châtaigneraie aux abords du district wolframifère de Leucamp (Massif central, France). Contrôle structural des minéralisations filonniennes. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 297, 807-810.
- Demortier, G.** (1999) PIXE analysis of high Z complex matrices. *Nucl. Instrum. Meth.*, B150, 520-531.
- Demortier, G., Mathot, S. & Steukers, C.** (1993) Secondary effects in PIXE analysis of binary alloys and thick surface layers. *Nucl. Instrum. Meth.*, B75, 347-354.
- Demortier, G., Mathot, S. & Van Oystaeyen, B.** (1990) Complementary of RBS, PIGE and PIXE for the determination of surface layers of thicknesses up to 30 microns. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 46-51.
- Derré, C.** (1983) La province à Sn-W ouest-européenne. Histoire de divers types de gisements du Massif central, des Pyrénées et du Portugal. *Unpubl. Thesis, Univ. P. et M. Curie, Paris*, 2 vols., I, 345p., II, 421p.
- Derré, C.** (1982) Caractéristiques de la distribution des gisements à étain et tungstène dans l'ouest de l'Europe. *Mineral. Deposita*, 15, 55-77.

**Döbeli, M., Nebiker, P.W., Suter, M., Synal, H.A. & Vetterli, D.** (1994) Accelerator SIMS for trace element detection. *Nucl. Instrum. Meth.*, B85, 770-774.

**Downes, H., Shaw, A., Williamson, B.J. & Thirlwall, M.F.** (1997) Sr, Nd and Pb isotopic evidence for the lower crustal origin of Hercynian granodiorites and monzogranites, Massif central, France. *Chemical Geology*, 136, 99-122.

**Drummond, S.E. & Ohmoto, H.** (1985) Chemical evolution and mineral deposition in boiling hydrothermal systems. *Economic Geology*, 80, 126-147.

**Dubessy, J., Ramboz, C., Nguyen-Trung, C., Cathelineau, M., Charoy, B., Cuney, M., Leroy, J., Poty, B. & Weisbrod, A.** (1987) Physical and chemical controls ( $fO_2$ , T, pH) of the opposite behaviour of U and Sn-W as exemplified by hydrothermal deposits in France and Great-Britain, and solubility data. *Bull. Minéral.*, 110, 261-281.

**Dubois, M.** (1992) Fluides crustaux : approche expérimentale et analytique. 1) Détermination du solvus des systèmes H<sub>2</sub>O-MCl (avec M=Li, K, Rb, Cs). 2) Caractérisation et dynamique des fluides des dômes thermiques, sur l'exemple du diapir vellave (SE Massif central français). *Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 229p.

**Duffy, C.J., Rogers, P.S.Z. & Benjamin, T.M.** (1987) The Los Alamos PIXE data reduction software. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 91-95.

## E

**Edon, M., Ramboz, C., Volfinger, M., Choï, C.G. & Isabelle, D.** (1996) Apport de métaux par des fluides profonds de source évaporitique dans l'Oxfordien du bassin SE (France). Contribution de la microanalyse PIXE. *C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIa*, 322, 633-640.

**Engelder, T.** (1984) Joins and shear fractures in rock. (Chap.2). In: Fracture mechanics of rocks. *Atkinson, B.K. (Ed.), Academic Press Geology Series*, 27-69.

**Engelmann, C. & Revel, G.** (1991) Design and possibilities of the new "Pierre Süe" laboratory microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B54, 84-90.

**Evans, R.D.** (1955) The atomic nucleus. *McGraw-Hill Book company, New York, Toronto, London*.

## F

**Farges, F., Ponader, C.W. & Brown, G.E.** (1991) Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: I. Zirconium at trace levels. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1563-1574.

**Faure, M.** (1995) Late orogenic extensions in the variscan french Massif central. *Tectonics*, 14, 132-153.

**Flocchini, R.G., Feeney, P.J., Sommerville, R.J. & Cahill, T.A.** (1972) Sensitivity versus target backings for elemental analysis by alpha excited X-ray emission. *Nucl. Instrum. Meth.*, 100, 397-402.

**Fialin, M., Rémy, H., Richard, C. & Wagner, C.** (1999) Trace element analysis with the electron microprobe: new data and perspectives. *American Mineralogist*, 84, 70-77.

**Folkman, F., Gaarde, C., Huus, T. & Kemp, K.** (1974) Proton induced X-ray emission as a tool for trace element analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 116, 487-499.

## G

**GéoFrance 3D** (1997) Compte-rendu de la journée scientifique Massif central 3D du 14 novembre : synthèse des groupes thématiques. *Document provisoire BRGM non publié*.

**Gibert, F., Moine, B., Schott, J. & Dandurand, J.L.** (1992) Modeling of the transport and deposition of tungsten in the scheelite-bearing calc-silicate gneisses of the Montagne Noire, France. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 112, 371-384.

**Gieré, R.** (1993) Transport and deposition of REE in H<sub>2</sub>S-rich fluids: evidence from accessory mineral assemblages. *Chemical Geology*, 110, 251-268.

**Giuliani, G., Cheilletz, A. & Mechiche, M.** (1987) Behaviour of REE during thermal metamorphism and hydrothermal infiltration associated with skarn and vein-type tungsten ore bodies in central Morocco. *Chemical Geology*, 64, 279-294.

**Gros, Y.** (1984) Evolution tectonique de la Châtaigneraie (Cantal et Aveyron). *Rapport interne BRGM, Orléans, 84 SGN 097 GEO*.

**Gros, Y., Guérande, B. & Martin, P.** (1981) Le champ filonien WO<sub>3</sub> de Leucamp (Cantal). Etude structurale (déformation souple et fracturation) dans les travaux BRGM et leur environnement. *Rapport interne BRGM, 81 SGN 734 GEO*, 44p.

**Guérangé-Lozes, J. & Burg, J.P.** (1990) Les nappes varisques du sud-ouest du Massif central (cartes géologiques et structurales à 1/250000, Montpellier et Aurillac). *Géologie de la France*, 3-4, 71-105.

**Guiollard, P.C.** (1995) La mine d'or et d'antimoine de La Lucette (Mayenne). *Guiollard, P.C. (Ed.) F-64410 Fichous*, 116p.

## H

**Halden, N.M., Campbell, J.L. & Teesdale, W.J.** (1995) PIXE analysis in mineralogy and geochemistry. *Canadian Mineralogist*, 33, 293-302.

**Halls, C. & Cosgrove, J.W.** (1999) Formation of systems of parallel greisen lodes in the granites of SW England. In: Mineral Deposits. *Stanley, C.J. (Ed.), Processes to processing, Proceedings of SGA-IAGOD Meeting, A.A. Balkema Rotterdam*, 1, 361-364.

**Hasselmann, I., Koenig, W., Richter, F.W., Steiner, U., Wätjen, U., Bode, C., & Ohta, W.** (1977) Application of PIXE to trace element analysis in biological tissues. *Nucl. Instrum. Meth.*, 142, 163-169.

**Heck, D.** (1981) Secondary fluorescence induced in elements in the micrometer vicinity of ion microprobe spots in PIXE experiments. *Nucl. Instrum. Meth.*, 191, 579-582.

**Heinrich, C.A., Ryan, C.G., Mernagh, T.P. & Eadington, P.J.** (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 87, 1566-1583.

**Hickmott, D.D., Herrin, J.M., Abell, R., George, M., Stimac, J., Gauerke, E.R. & Denniston, R.F.** (1997) Environmental applications of the LANL nuclear microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 564-570.

**Hodgson, P.E.** (1971) Nuclear reactions and nuclear structure. *Clarendon, Oxford*.

**Horowitz, P. & Grodzins, L.** (1975) Scanning proton-induced X-ray microspectrometry in an atmospheric environment. *Science*, 189, 795-797.

**Huston, D.L., Sie, S.H., Suter, G.F., Cooke, D.R. & Both, D.R.** (1995) Trace elements in sulfide minerals from Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits: part I. Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite and sphalerite. *Economic Geology*, 90, 1167-1174.

## I

**Ishii, K., Valladon, M. & Debrun, J.L.** (1978a) The average stopping power method for accurate charged particle activation analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 150, 213-219.

**Ishii, K., Valladon, M., Sastri, C.S. & Debrun, J.L.** (1978b) Accurate charged particle activation analysis: calculation of the average energy in the average stopping power method. *Nucl. Instrum. Meth.*, 153, 503-505.

**Ishii, K., Sastri, C.S., Valladon, M., Borderie, M. & Debrun, J.L.** (1978c) Two reactions method for accurate analysis by irradiation with charged particles. *Nucl. Instrum. Meth.*, 153, 507-509.

## J

- Jackson, K.J. & Helgeson, H.C.** (1985) Chemical and thermodynamic constraints on the hydrothermal transport and deposition of tin. I. Calculation of the solubility of cassiterite at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 1-22.
- Johansson, S.A.E. & Campbell, J.L.** (1988) PIXE: a novel technique for elemental analysis. *John Wiley (Ed.), Chichester, U.K.*, 347p
- Johansson, G.I.** (1982) Modifications of the HEX program for fast automatic resolution of PIXE-spectra. *X-ray Spectrom.*, 11, 194-200.
- Johansson, S.A.E. & Johansson, T.B.** (1976) Analytical application of Particle Induced X-ray Emission. *Nucl. Instrum. Meth.*, 137, 473-516.
- Johansson, T.B., Akselsson, R. & Johansson, S.A.E.** (1970) X-ray analysis: elemental trace analysis at the  $10^{-12}$  g level. *Nucl. Instrum. Meth.*, 84, 141-143.
- Joubert, E.** (1978) Etude pétrographique, structurale et métallogénique de La Châtaigneraie (secteur de Veinazès, Cantal), Massif central français. *Thèse de Doctorat, Univ. Clermont-Ferrand*, n°561, 43-788, 242p.

## K

- Kaufmann, H.C., Akselsson, R.K. & Courtney, W.J.** (1977) REX - a computer programme for PIXE analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, 142, 251-257.
- Kaufmann, H.C. & Akselsson, R.** (1975) Non-linear squares analysis of proton-induced X-ray emission data. *Advan. X-ray Anal.*, 18, 353-361.
- Keppler, H. & Wyllie, P.J.** (1991) Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H<sub>2</sub>O-HCl and haplogranite-H<sub>2</sub>O-HF. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109, 139-150.
- Kessel, J.** (1938) Mermoz. Casablanca-Dakar. *Editions Gallimard 1938 renouvelé en 1965*, 171-172, 433p.
- Kiss, A.Z., Koltay, E., Nyakó, B., Somorjai, E., Anttila, A. & Räsänen, J.** (1985) Measurements of relative thick yields for PIGE analysis on light elements in the proton energy interval 2.4-4.2 MeV. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 89, 123.
- Koons, P.O.** (1987) Some thermal and mechanical consequences of rapid uplift: an example from the Southern Alps, New Zealand. *Earth Planet. Sci. Letters*, 86, 307-319.
- Krane, K.** (1987) Introductory Nuclear Physics, *John Wiley (Ed.) New York*.
- Kullerud, G., Steffen, R.M., Simms, P.C. & Rickey, F.A.** (1979) Proton Induced X-ray Emission (PIXE) - A new tool in geochemistry. *Chemical Geology*, 25, 245-256.

## L

- Lafon, J.M. & Respaut, J.P.** (1988) Géochronologie U-Pb et leucogranites varisques : cas des massifs de Grandrieu (Lozère) et de la Porcherie (Limousin), Massif central français. *Bull. Mineral.*, 111, 225-237.
- Lapadu-Hargues, P.** (1951) La structure du socle hercynien au sud du massif du Cantal. *B.S.G.F.*, XLIV, 232, 179p.
- Le Carlier, C. & Royer, J.J.** (1999) Modélisations 3D du bloc crustal Limousin (structures géologiques, minéralisations et paléochamps hydrothermaux). *Rapport final d'étude, Convention de recherche GéoFrance 3D-INPL*, n°96/168.
- Ledru, P., Autran, A. & Santallier, D.** (1994) Lithostratigraphy of variscan terranes in the french Massif central. A basis for paleogeographical reconstruction. In: Pre-mesozoic geology in France and related areas. *Keppie, J.D. (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 276-288.

**Ledru, P., Costa, S. & Echtler, H.** (1994) Structures in the Massif central. *In: Pre-mesozoic geology in France and related areas. Keppie, J.D. (Ed.), Springer-Verlag Berlin Heidelberg*, 305-323.

**Ledru, P., Lardeaux, J.M., Santallier, D., Autran, A., Quenardel, J., Floc'h, J., Lerouge, G., Maillet, N., Marchand, J. & Ploquin, A.** (1989) Où sont les nappes dans le Massif central français. *Bull. Soc. Fr.*, 8, V(3), 605-618.

**Léost, I.** (1999) Reconstitution des mécanismes de transfert de fluides sur la marge archédoise du Bassin Sud-Est de la France en relation avec l'activité de la faille d'Uzer. Implications métallogéniques. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans, Doc. BRGM, 288*, 198p.

**Lerouge, C., Fouillac, A.M., Roig, J.Y. & Bouchot, V.** (1999) Stable isotope constraints on the formation temperatures and origin of the late variscan As-W mineralization at La Châtaigneraie, Massif central, France. *Journal of Conference Abstracts, Terra Abstracts, EUG 10*, 4(1), 474.

**Linnen, R.L.** (1998) Depth of emplacement, fluid provenance and metallogeny in granitic terranes: a comparison of western Thailand with other tin belts. *Mineral. Deposita*, 33, 461-476.

**Linnen, R.L., Pichavant, M. & Holtz, F.** (1996) The combined effects of  $fO_2$  and melt composition on  $SnO_2$  solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(24), 4965-4976.

**Lipworth, A.D., Annegarn, H.J., & Kneen, M.A.** (1993) Advanced, enhanced HEX program for PIXE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B75, 127-130.

**Lipworth, A.D., Annegarn, H.J., Bauman, S., Molokomme, T. & Walker, A.J.** (1990) WITS-HEX: a renovated code for analysis of PIXE X-ray spectra. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 173-178.

## M

**MacArthur, J.D., Ma, X.P., Palmer, G.R., Anderson, A.J. & Clark, A.H.** (1990) Below-surface analysis of inclusions with PIXE and PIGE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B45, 322-326.

**Maenhaut, W.** (1990) Recent advances in nuclear and atomic spectrometric techniques for trace element analysis. A new look at the position of PIXE. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 518-532.

**Malavieille, J., Guihot, P., Costa, S., Lardeaux, J.M. & Gardien, V.** (1990) Collapse of the thickened variscan crust in the french Massif central: Mont Pilat extensional shear zone and St Etienne late carboniferous basin. *Tectonophysics*, 177, 139-149.

**Maluski, H., Costa, S. & Echtler, H.** (1991) Late variscan tectonic evolution by thinning of earlier thickened crust. An  $^{40}Ar/^{39}Ar$  study of the Montagne Noire, southern Massif central, France. *Lithos*, 26, 287-304.

**Manning, D.A.C. & Henderson, P.** (1984) The behaviour of tungsten in granitic melt-vapour systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 86, 286-293.

**Marignac, C.** (1974) Observations préliminaires sur des indices de scheelite liés à des épi-syérites dans le stock granitique du Veinazès (Massif central). *2ème Réunion des Sciences de la Terre, Pont-à-Mousson, Soc. Géol. France (Ed.)*, 274.

**Marignac, C. & Cuney, M.** (1999) Ore deposits of the french Massif central: insight into the metallogenesis of the variscan collision belt. *Mineral. Deposita*, 34, 472-504.

**Marignac, C. & Zouhair, M.** (1992) Fluid evolution in an unmineralized greisen-tourmaline system in the Ment granite (central Morocco): a fluid inclusion study. *Eur. J. Mineral.*, 4, 949-964.

**Marignac, C., Leroy, J., Macaudière, J., Pichavant, M. & Weisbrod, A.** (1980) Evolution tectonométamorphique d'un segment de l'orogène hercynien : les Cévennes médianes, Massif central français. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 291, 605-608.

**Matte, P.** (1991) Accretionary history and crustal evolution of the variscan belt in western Europe. *Tectonophysics*, 196, 309-337.

**Matte, P.** (1986) Tectonics and plate tectonics model for the variscan belt of Europe. *Tectonophysics*, 126, 329-374.

- Maxwell, J.A., Teesdale, W.J. & Campbell, J.L.** (1995) The Guelph PIXE Software Package II. *Nucl. Instrum. Meth.*, B95, 407-421.
- Maxwell, J.A., Campbell, J.L. & Teesdale, W.J.** (1989) The Guelph PIXE Software Package. *Nucl. Instrum. Meth.*, B43, 218-230.
- Maxwell, J.A., Leigh, R.G., Campbell, J.L. & Paul, H.** (1984) Least-squares fitting of PIXE spectra with a digital filter treatment of the continuum. *Nucl. Instrum. Meth.*, B3, 301-304.
- Ménard, G. & Molnar, P.** (1988) Collapse of a hercynian Tibetan Plateau into a late paleozoic european Basin and Range province. *Nature*, 334, 235-237.
- Ménez, B.** (1999) Les microsondes photon et proton appliquées à l'analyse ponctuelle d'inclusions fluides : un outil pour reconstituer l'évolution des paléosystèmes hydrothermaux. *Thèse de Doctorat, Univ. Paris VI*, 208p.
- Mialhe, J.** (1980) Le massif granitique de la Borne, Cévennes. *Thèse Spéc., Univ. Clermont-Ferrand*, 130 p.
- Michaud, V., Toulhoat, N., Trocellier, P. & Courel, P.** (1994) Elemental and isotopic distributions of boron and lithium in tourmalines using nuclear microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B85, 881-885.
- Milési, J.P., Bouchot, V. & Ledru, P.** (1997) Cartographie et métallogénie 3D du Massif central français (Programme national GéoFrance 3D). *Chron. Rech. Min.*, 528, 3-11.
- Mitchell, A.H.G., & Phil, D.** (1974) Southwest England granites: magmatism and tin mineralization in a post-collision tectonic setting. *Trans. Instn Min. Metall.*, 83, B95-96.
- Momoi, H., Kudo, H., & Minakawa, T.** (1987) Synthesis of spherulitic rhodochrosites in gels and the natural occurrence. *Mineral. Soc. Japan Journal*, 18, 235-246.
- Monié, P., Bouchot, V., Faure, M., Charonnat, X. & Najoui, K.** (1999)  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  laser-probe dating of W-Au-Sb deposits in the southern french Massif central (Cévennes, Châtaigneraie). *Journal of Conference Abstracts, Terra Abstracts, EUG 10*, 4(1), 477.
- Montel, J.M., Marignac, C., Barbey, P. & Pichavant, M.** (1992) Thermobarometry and granite genesis: the hercynian low-P, high-T Velay anatectic dome (french Massif central). *J. Metam. Geol.*, 10, 1-15.
- Montel, J.M. & Weisbrod, A.** (1986) Characteristics and evolution of "vaugneritic magams": an analytical and experimental approach, on the example of the Cévennes médianes (french Massif central). *Bull. Minéral.*, 109, 575-587.
- Mosbah, M. & Duraud, J.P.** (1997) Proton microbeam induced damages in glasses: Ca and Na distribution modification. *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 182-187.
- Mosbah, M., Clocchiatti, R., Michaud, V., Piccot, D., Chevallier, P., Legrand, F., Als Nilsen, G. & Grübel, G.** (1995) Micro PIXE and micro XSRF: comparison of the two methods and application to glass inclusions from Vulcano (Eolian Islands-Italy). *Nucl. Instrum. Meth.*, B104, 481-488.
- Mottet, B.** (1991) Synthèse hydrothermale d'oxydes céramiques. Modélisation des morphologies de croissance de la zircone. *Thèse de Doctorat, Univ. Orléans*, 169p.
- Mougeot, R., Respaut, J.P., Ledru, P. & Marignac, C.** (1997) U-Pb chronology on accessory minerals of the Velay anatectic dome (french Massif central). *Eur. J. Mineral.*, 9, 141-156.
- Mulshaw, S.C., Puig, C., Spiro, B. & Buchanan, D.L.** (1997) Genesis of epizonal Ag vein mineralization at San Bartolomé in central Ecuador: textural evidence, fluid inclusions and stable isotope geochemistry. *Economic Geology*, 92, 210-227.

**Najoui, K.** (1996) Conditions et âges de mise en place des granitoïdes de la zone externe sud du Massif central français : étude pétrostructurale et géochronologique  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  des roches de leurs auréoles de contact et de quelques roches magmatiques. *Thèse de Doctorat, Univ. Montpellier*, 247p.

**Najoui, K., Leyreloup, A.F. & Monié, P.** (2000) Conditions et âges  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  de mise en place des granitoïdes de la zone externe du sud du Massif central français : exemple des granodiorites de St-Guiral et du Liron (Cévennes, France). *Bull. Soc. Géol. France*, 171, 495-510.

**Nasdala, L., Irmer, G. & Wolf, D.** (1995) The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *Eur. J. Mineral.*, 7, 471-478.

**Nejedly, Z. & Campbell, J.L.** (2000) Standardization of a micro-PIXE system using NIST iron- and nickel-based alloy reference materials. *Nucl. Instrum. Meth.*, B160, 415-423.

**Nicolas, V.A.** (1985) Le gisement wolframifère de Leucamp dans son environnement géologique (Châtaigneraie du Cantal, France). *Thèse de Doctorat de l'E.N.S. des Mines, Paris*, 384p.

**Noyé, F. & Weisbrod, A.** (1988) Les indices stannio-wolframifères de Saint Mélan (Cévennes médianes, Ardèche, Massif central français). In: Gisements métallifères dans leur contexte géologique. *Doc. BRGM*, 158, 175-194.

**Nriagu, J.O.** (1974) Lead orthophosphates-IV. Formation and stability in the environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 887-898.

## O

**Onishi, H.** (1969) Arsenic. In: Handbook of Geochemistry. *Wedepohl, K.H. (Ed.)*, Chap. 33 II/2.

**Orlic, I., Loh, K.K., Liew, S.C., Ng, Y.K., Sanchez, J.L. & Tang, S.M.** (1997) TTPIXAN - the 4th generation. *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 133-137.

**Orlic, I., Makjanic, J., Tros, G.H.J. & Vis, R.D.** (1990) TTPIXAN - a package of computer programs for quantitative thick target PIXE analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 166-172.

## P

**Palache, C., Berman, H. & Fronel, C.** (1951) Dana's system of mineralogy. *John Wiley (Ed.)*, Vol. 2.

**Papanagiotou, P., Beaufort, D., Patrier, P. & Traineau, H.** (1992) Clay mineralogy of the < 2 $\mu\text{m}$  rock fraction in the UI-1 drill hole of the geothermal field of Milos (Greece). *Bull. Geol. Soc. Greece XXVIII/2*, 575-586.

**Pichavant, M.** (1993) Anatexie crustale et volcanisme. *Mém. Soc. géol. Fr.*, 163, 139-146.

**Pichavant, M. & Manning, D.** (1984) Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites; the contribution of experimental data. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 35, 31-50.

**Pichavant, M., Kontak, D.J., Valencia-Herrera, J. & Clark, A.H.** (1988a) The Miocene-Pliocene Macusani volcanics, SE Peru: I- Mineralogy and magmatic evolution of a two-mica aluminosilicate-bearing ignimbrite suite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 300-324.

**Pichavant, M., Kontak, D.J., Briquieu, L., Valencia-Herrera, J. & Clark, A.** (1988b) The Miocene-Pliocene Macusani volcanics, SE Peru: Geochemistry and origin of a felsic peraluminous magma. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 100, 325-338.

**Pichavant, M., Valencia Herrera, J., Boulmier, S., Briquieu, L., Joron, J.L., Juteau, M., Marin, L., Michard, A., Sheppard, S.M.F., Treuil, M. & Vernet, M.** (1987) The Macusani glasses, SE Peru: evidence of chemical fractionation in peraluminous magmas. In: Magmatic processes: physicochemical principles. *Mysen, B.O. (Ed.)*, *Geochem. Soc. Special. Pub.*, 1, 359-373.

**Pierce, T.B., Peck, P.F. & Cuff, D.R.A.** (1969) The microanalysis of surfaces by scanning with charged particle beams. *Nucl. Instrum. Meth.*, 67, 1-8.

**Pin, C. & Vielzeuf, D.** (1983) Granulites and related rocks in variscan median Europe. *Tectonophysics*, 93, 47-74.

**Pokrovski, G., Gout, R., Schott, J., Zotov, A. & Harrichoury, J-C.** (1996) Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 737-749.

**Potocek, V.** (1995) Non-thin target analysis by PIXE. *Rapport CEA, Laboratoire Pierre Süe, Saclay ; Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University of Prague*, 49p.

**Pupin, J.P.** (1980) Zircon and granite petrology. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 73, 207-220.

## Q

**Quénardel, J.M., Santallier, D., Burg, J.P., Bril, H., Cathelineau, M. & Marignac, C.** (1991) Le Massif central. *Sciences Géologiques Bulletin*, 44, 1-2, 105-206.

## R

**Ramboz, C.** (1980) Géochimie et étude des phases fluides de gisements et indices d'étain-tungstène du sud du Massif central (France). *Thèse de Doctorat, Univ. Nancy*, 278p.

**Ramboz, C., Kouzmanov, K., Volfinger, M. & Bény, J.M.** (2000) Ti, LREE, Zr-mobility in the feeder zone below the Bent Hill Massive Sulfide deposit, ODP LEG 169. *European ODP Forum, La Grande motte, France*.

**Ramboz, C., Schnapper, D. & Dubessy, J.** (1985) The *P-V-T-X-fO<sub>2</sub>* evolution of H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub>-bearing fluid in a wolframite vein: reconstruction from fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 205-219.

**Rémond, G., Gilles, C., Isabelle, D., Choi, C.G., Azahra, M., Rouer, O. & Cesbron, F.** (1995) Electron and proton induced X-ray spectrometry: two complementary spatially resolved analytical techniques in mineralogy. *Appl. Radiat. Isot.*, 46, 563-570.

**Rémond, G., Cesbron, F., Traxel, K., Campbell, J.L. & Cabri, L.J.** (1987) Electron microprobe analysis and proton induced X-ray spectrometry applied to trace element analysis in sulphides: problems and prospects. *Scanning Electron Microscopy*, 1, 1017-1037.

**Respaut, J.P.** (1984) Géochronologie isotopique U-Pb de la minéralisation aurifère de la mine des Pierres Plantées (Lozère) et de son encaissant : le massif granitique de la Margeride. *Thèse de Doctorat, Univ. Montpellier*, 100p.

**Revel, G.** (1994) La microsonde nucléaire : un puissant outil en Sciences de Matériaux. *Ann. Chim. Fr.*, 19, 209-244.

**Revel, G. & Duraud, J.P.** (1995) La microsonde nucléaire. *Techniques de l'ingénieur*, 10, 1, 23p.

**Rey, P., Burg, J.P. & Caron, J.M.** (1992) Middle to late carboniferous extension in the variscan belt: structural and petrographical evidences from the Vosges Massif (Eastern France). *Geodynamica Acta*, 5, 17-36.

**Roig, J.Y., Truffert, C., Courrioux, G. & Bouchot, V.** (1999a) 3D Modelling of the carboniferous granites and their metamorphic host rock in La Châtaigneraie area (Massif central, France) inferred from structural and gravimetric data: implications on As-W concentrations in the crust. *Journal of Conference Abstracts, Terra Abstracts, EUG 10*, 4(1), 477.

**Roig, J.Y., Truffert, C., Courrioux, G. & Bouchot, V.** (1999b) Where are the root zones of the Margeride pluton (Massif central, France)? *Fourth Hutton Symposium, Clermont-Ferrand, september 20 - 25th 1999*.

**Roig, J.Y., Calcagno, P., Bouchot, V., Maluski, H. & Faure, M.** (1997) Modélisation 3D du paléo-champ hydrothermal As-Au (330-300Ma) le long de la faille d'Argentat (Massif central français). *Chron. Rech. Min.*, 528, 63-69.

**Rogers, P.S.Z., Duffy, C.J. & Benjamin, T.M.** (1987) Accuracy of standardless nuclear microprobe trace element analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 133-137.

**Rogers, P.S.Z., Duffy, C.J., Benjamin, T.M. & Maggiore, C.J.** (1984) Geochemical applications of nuclear microprobes. *Nucl. Instrum. Meth.*, B3, 671-676.

**Roux, J., Volfinger, M., Lagache, M., Iiyama, J.T., Sabatier, G. & Wyart, J.** (1971) Ideal solid solution formation by substitution of alkali and alkali earth elements in silicates. *Proc. IMA-IAGOD Meetings ' 70, IMA Vol., Mineral. Soc. Japan, Spec. Pap.*, 1, 214-221.

**Ryan, C.G.** (1995) The nuclear microprobe as a probe of earth structure and geological processes. *Nucl. Instrum. Meth.*, B104, 377-394.

**Ryan, C.G., Heinrich, C.A. & Mernagh, T.P.** (1993) PIXE microanalysis of fluid inclusions and its application to study ore metal segregation between magmatic brine and vapor. *Nucl. Instrum. Meth.*, B77, 463-471.

**Ryan, C.G., Cousens, D.R., Heinrich, C.A., Griffin, W.L., Sie, S.H. & Mernagh, T.P.** (1991) Quantitative PIXE microanalysis of fluid inclusions based on a layered yield model. *Nucl. Instrum. Meth.*, B54, 292-297.

**Ryan, C.G., Cousens, D.R., Sie, S.H., Griffin, W.L., Suter, G.F. & Clayton, E.** (1990) Quantitative PIXE microanalysis of geological material using the CSIRO proton microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B47, 55-71.

## S

**Savoie, S., Aranyossi, J.F., Beaucaire, C., Cathelineau, M., Louvat, D. & Michelot, J.L.** (1998) Fluid inclusions in granites and their relationships with present-day groundwater chemistry. *Eur. J. Mineral.*, 20, 1215-1226.

**Scaillet, B., Pichavant, M. & Roux, J.** (1995) Experimental crystallisation of leucogranite magmas. *Journal of Petrology*, 36(3), 663-705.

**Scaillet, B., France-Lanord, C. & Le Fort, P.** (1990) Badrinath-Gangotri plutons (Garhwal, India) petrological and geochemical evidence for fractionation processes in a high himalayan leucogranite. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 44, 1-26.

**Scaillet, S., Cheilletz, A., Cuney, M., Farrar, E. & Archibald, A.D.** (1996) Cooling pattern and mineralization history of the Saint-Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, french Massif central: I  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  isotopic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4653-4671.

**Scaillet, S., Cuney, M., Le Carlier de Veslud, C. & Royer, J.J.** (1996) Cooling pattern and mineralization history of the Saint-Sylvestre and western Marche leucogranite pluton, french Massif central: II. Thermal modelling and implications for the mechanisms of uranium mineralization *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 4668-4673.

**Schamber, F.H.** (1977) In: X-ray fluorescence analysis of environmental samples. *Dzubay, T. G. (Ed.), Ann Arbor Science Publ., Michigan*, 241-257.

**Scofield, J. H.** (1974) Exchange correction of K X-ray emission rates. *Phys. Rev.*, A9, 1041-1049.

**Shepherd, T.J., Badenhorst, C., Cathelineau, M., Naden, J. & Vallance, J.** (2000) Vacikova-Petrackova hora revisited: a classic, arsenic-deficient bohemian gold deposit. In: A Geode-GeoFrance 3D workshop on orogenic gold deposits in Europe with emphasis on the Variscides. *Doc. BRGM*, 297, 102.

**Sie, S.H.** (1997) Nuclear microprobe in geological applications: where do we go from here? *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 592-607.

**Sippel, R.F. & Glover, E.D.** (1960) Sedimentary rock analysis by charged particle bombardment. *Nucl. Instrum. Meth.*, 9, 37-48.

**de Smedt, A. & Sonnet, P.** (1988) Genesis of scheelite-bearing calcsilicate gneisses in the Tanneron massif (Var, France). In: Mineral deposits within the european community. *Boissonas, J. & Omenetto, P. (Eds.), Springer-Verlag Berlin heidelberg*, 160-178.

**Stanley, C.J., Roberts, A.C., Harris, D.C., Criddle, A.J. & Szymanski, J.T.** (1992) Cannonite,  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ , a new mineral from Marysvale, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 56, 605-609.

**Statham, P.J.** (1977) Deconvolution and background subtraction by least-squares fitting with prefiltering of spectra. *Anal. Chem.*, 49, 2149-2155.

**Stussi, J.M.** (1989) Granitoid chemistry and associated mineralization in the french Variscan. *Economic Geology*, 84, 1363-1381.

**Stussi, J.M. & de La Roche, H.** (1984) Le magmatisme orogénique granitique de la Chaîne varisque. Typologie chimique et répartition spatiale. *C. R. Acad. Sci. Paris, Série II*, 298, 43-48.

**Sueno, S.** (1995) High energy ion beams: useful probes for mineral chemical analysis. *Eur. J. Mineral.*, 7, 1273-1297.

**Sun, S.S.** (1980) Lead isotopic study of young volcanics from mid-ocean ridges, ocean islands and islands arcs. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, A297, 409-445.

**Sun, S.S. & McDonough, W.F.** (1989) Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts : implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in Ocean Basins. Saunders, A.D. and Norry, M.J. (Eds), Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, 42, 313-346.

**Sverjensky, D.A.** (1985) The distribution of divalent trace elements between sulfides, oxides, silicates and hydrothermal solutions: I. Thermodynamic basis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 853-864.

**Szabó, G. & Borbély-Kiss, I.** (1993) PIXYKLM computer package for PIXE analyses. *Nucl. Instrum. Meth.*, B75, 123-126.

## T

**Tardif, H., Ameglio, L. & Vignerese, J.L.** (1997) Modélisation tridimensionnelle du massif granitique de Veynazes (Cantal). *Compte-rendu des résultats préliminaires du projet "Massif central 3D" du programme GéoFrance 3D, Document BRGM non publié.*

**Taylor, S.R.** (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28, 1273.

**Taylor, S.R. & McLennan, S.M.** (1985) The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. *Blackwell Scientific Publications, Geosciences Texts*, 312p.

**Tesmer, J. & Nastasi, M.** (1995) Handbook of modern ion beam materials analysis. *Materials Research Society, Pittsburg*, 704p.

**Tischendorf, G.** (1973) The metallogenic basis of tin exploration in the Erzgebirge. *Trans. Instn Min. Metall.*, 82, 9-24.

**Trocellier, P., Berger, P., Berthier, B., Berthoumieux, E., Gallien, J.P., Métrich, N., Moreau, C., Mosbah, M. & Varela, M.E.** (1999) Nuclear microprobe and nuclear reaction spectrometry at a few square micrometer level: myth or reality. *Nucl. Instrum. Meth.*, B158, 221-227.

**Trouslard, P.** (1996) Les faisceaux d'ions dans le domaine des Sciences de l'Univers. *Communication à l'Institut de Physique du Globe de Paris non publiée.*

**Truffert, C., Courrioux, G., Bitri, A., Roig, J.Y., Bellot, J.P., Martelet, G., Charonnat, X., Le Carlier, C., Delos, V., Faure, M., Diament, M., Bouchot, V., Milési, J.P., Cuney, M. & Ledru, P.** (1999) 3D crustal scale modelling in the Massif central. Colloque GéoFrance 3D - Résultats et perspectives. *Doc. BRGM*, 293, 37-45.

**Turpin, L., Velde, D. & Pinte, G.** (1988) Geochemical comparison between minettes and kersantites from the western european hercynian orogen: trace element and Pb-Sr-Nd isotope constraints on their origin. *Earth Planet. Sci. Letters*, 87, 73-86.

## U

**Ulrich, T., Günther, D. & Heinrich, C.A.** (1999) Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399, 676-679.

## V

**Van Den Driessche, J.** (1994) L'effondrement gravitaire de la Chaîne hercynienne. *Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Paris VII.*

**Van Oystaeyen, B. & Demortier, G.** (1983) Matrix effects in PIXE evaluation of the major components in thick homogeneous samples. *Nucl. Instrum. Meth.*, 215, 299-313.

**Vidal, P., Bernard-Griffiths, Cocherie, A., Le Fort, P., Peucat, J.J. & Sheppard, S.M.F.** (1984) Geochemical comparison between himalayan and hercynian leucogranites. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 35, 179-190.

**Vigier, B.** (2000) Etude des fluides aquo-carboniques tardifs dans des quartz minéralisés et stériles de la mine de tungstène d'Enguialès. *Mémoire de DEA, Univ. Orléans*, 39p.

**Vis, R.D.** (1993) A comparison between the use of MeV ion beams and synchrotron radiation for element analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, B75, 547-552.

**Vityk, M.O. & Bodnar, R.J.** (1995) Textural evolution of synthetic fluid inclusions in quartz during reequilibration, with applications to tectonic reconstruction. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 121, 309-323.

**Volfinger, M.** (1989) Determination of rhodium in geomaterials by high energy alpha-particle activation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 131, 1, 19-35.

**Volfinger, M.** (1975) Contribution à l'étude expérimentale des distributions d'éléments alcalins en traces entre un feldspath potassique, des micas et une solution hydrothermale. *Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Pierre et Marie Curie, Paris VI.*

**Volfinger, M., Choi, C.G., Ramboz, C., Aïssa, M. & Edon, M.** (1997a) Tracing fossil and present day fluids in rocks: application of the nuclear microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B130, 692-699.

**Volfinger, M., Ramboz, C., Aïssa, M. & Choi, C.G.** (1997b) Some practical aspects of the quantitative analysis of fluid inclusions by the PIXE method. *XIV ECROFI Congress Abs.*, 344-345.

**Volfinger, M. & Robert, J.L.** (1994) Particle-induced-gamma-ray-emission spectrometry applied to the determination of light elements in individual grains of granite minerals. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 185, 2, 273-291.

## W

**Wätjen, U.** (1987) Currently used computer programmes for PIXE analysis. *Nucl. Instrum. Meth.*, B22, 29-33.

**Watson, R.L., Sjurseth, J.R. & Howard, R.W.** (1971) An investigation of the analytical capabilities of X-ray emission induced by high energy alpha particles. *Nucl. Instrum. Meth.*, 93, 69-79.

**Weisbrod, A.** (1967) Explication sommaire de la carte géologique des Cévennes médianes (Massif central français). *Sc. de la Terre*, 12(4), 301.

**Weisbrod, A., Pichavant, M., Marignac, C., Macaudière, J. & Leroy, J.** (1980) Relations structurales et chronologiques entre le magmatisme basique, les granitisations et l'évolution tectonométamorphique tardihercynienne dans les Cévennes médianes, Massif central français. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 291, 665-668.

**Weppe, M.** (1951) Contribution à l'étude des gîtes de tungstène français. Puy les Vignes (Haute Vienne). La Châtaigneraie (Cantal). *Extrait de Géol. App. et Prosp. Min.*, II, n°1-2-3, 228p.

**Willan, R.C.R. & Hall, A.J.** (1980) Sphalerite geobarometry and trace element studies on stratiform sulphides from Mc Phun's Cairn, Argyll, Scotland. *Trans. Instn Min. Metall.*, B89, 31-40.

**Williamson, B.J., Shaw, A., Downes, H. & Thirlwall, M.F.** (1996) Geochemical constraints on the genesis of hercynian two-mica leucogranites from the Massif central, France. *Chemical Geology*, 127, 25-42.

**Williamson, B.J., Downes, H. & Thirlwall, M.F.** (1992) The relationship between crustal magmatic underplating and granite genesis: an example from the Velay granite complex, Massif central, France. *Trans. Roy. Soc. Edinburgh: Earth Sciences*, 83, 223-245.

**Wu, X., Zhu, J., Lu, R. & Yang, F.** (1995) TTSPM: a new computer program system for quantitative thick target analysis by nuclear microprobe. *Nucl. Instrum. Meth.*, B104, 196-200.

**Wyart, J. & Sabatier, G.** (1971) Distribution du rubidium, à l'état de trace, entre une solution hydrothermale et l'albite fondue ou cristallisée. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 272, 2745-2748.

## Z

**Zeigler, J.F., Cuomo, G. & Biersack, H.** (1988) The Stopping & Ranges of Ions in Matter, Computer Code TRIM88.

**Zeigler, J. F., Biersack, H. & Littmark, U.** (1985) The Stopping & Ranges of Ions in Solids. *Pergamon Press, New York*.

**Zine, E., Isabelle, D.B. & Rémond, G.** (1990) A proton miniprobe for mineralogy. *Nucl. Instrum. Meth.*, B49, 446-450.

**Zine, E.** (1989) La minisonde nucléaire PIXE et son application en minéralogie. *Thèse de Doctorat, Univ. Blaise Pascal de Clermont-Ferrand II*, 150 p.



## Liste des figures

---

### - Introduction -

- Figure 1** Carte du transect Limousin-Châtaigneraie-Cévennes dans le Massif central français du programme national GéoFrance 3D (Bouchot *et al.*, 1997)
- Figure 2** Localisation des principaux indices minéralisés dans le contexte géologique simplifié du district d'Argentat - Châtaigneraie (Aveyron-Cantal) (D'après Bouchot et Marroncle, 1992)

### - Chapitre 1 -

- Figure 3** Carte de la Chaîne hercynienne d'Europe, du Portugal à l'Oural, avec les différents continents au Carbonifère (Bouchot *et al.*, 1999b)
- Figure 4.** Coupe du Massif Central français résultant de l'évolution polyphasée de la chaîne : épisodes de compression, charriage de la zone interne sur les zone externes, granitisation puis extension syn- à post-épaississement (D'après Matte, 1991)
- Figure 5** Carte représentant les bassins permo-carbonifères en Europe centrale et par analogie les bassins cénozoïques du Basin and Range californien (en grisé dans l'encadré) (D'après Ménard et Molnar, 1988)
- Figure 6** Contexte structural du Massif central de part et d'autre du Sillon Houiller (D'après Faure, 1995)
- Figure 7** Coupe schématique à travers le Massif central vers 325 Ma d'après Downes *et al.* (1997). Anatexie à grande échelle de la croûte inférieure (B) favorisée par underplating en base de croûte (A) ; X= Granodiorites et monzogranites générés par mélange (voir texte) ; C=monzogranites issus de roches acides métainées ; Y=Leucogranites issus de la fusion d'une source métasédimentaire (Williamson *et al.*, 1996)
- Figure 8** Schéma résumant les conditions thermobarométriques des différentes phases D3 et D4 (D'après Montel *et al.*, 1992)
- Figure 9** Evénements métallifères à W-(Sn)-Au-(Sb)-U durant l'évolution tardi-varisque du Massif central français (D'après Bouchot *et al.*, 1999b)
- Figure 10** Localisation des principaux gîtes métallifères du Massif central (modifié d'après Bril *et al.*, 1994 par Marignac et Cuney, 1999)
- Figure 11** Carte géologique simplifiée du district de Châtaigneraie, réalisée d'après Chèze (1975), Derré (1983), Bogdanoff *et al.* (1987), Nicolas (1985) et Roig *et al.* (1999a) *Encadré en haut à droite* : faciès noir et ocre du granite de Veinazès (D'après Nicolas, 1985) *Photographie* : Entraygues-sur-Truyère (Aveyron)
- Figure 12** Coupe lithologique synthétique (Derré, 1983)
- Figure 13** Chronologie des événements tectoniques et datations des épisodes métallogéniques en Châtaigneraie (modifié d'après Gros *et al.*, 1981 ; Derré, 1983 ; Demange et Nicolas, 1983 ; Gros, 1984 et Nicolas, 1985)

- Figure 14** (a) Carte géologique du district Châtaigneraie-Cévennes, représentant les unités lithostructurales et les différents plutons leucogranitiques  
(b) Anomalie de Bouguer résiduelle du district Châtaigneraie-Cévennes  
(c) Anomalie de Bouguer résiduelle des batholites d'Entraygues, Veinazès et Marcolès  
(d) Modèles géométriques des batholites (D'après Roig *et al.*, 1999b)
- Figure 15** Localisation des principaux gîtes métallifères et indices alluvionnaires dans le district de la Châtaigneraie (D'après Nicolas, 1985) et report des schistes tourmalinisés (D'après Derré, 1983, Joubert, 1978 et Bouchot et Marroncle, 1992)
- Figure 16** Système filonien de Leucamp (D'après Nicolas, 1985)
- Figure 17** Anomalie de Bouguer résiduelle intermédiaire et marqueurs du paléochamp hydrothermal (W en bleu, As en jaune, Bi-Pb-Zn) (Bouchot, comm. pers.)
- Chapitre 2 -**
- Figure 18** Signaux analytiques produits par le bombardement d'ions accélérés sous des tensions de l'ordre de quelques MeV (modifié d'après Cookson, 1987)
- Figure 19** Comparaison des parcours d'interaction lors de bombardement par électrons, protons ou hélions. (modifié d'après Revel, 1994)
- Figure 20** Sections efficaces d'ionisation (ECPSSR) des couches K et L pour des protons d'énergie 1, 2 et 3 MeV en fonction du numéro atomique Z (Cohen et Harrigan, 1985) avec  $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$
- Figure 21** Rendements de fluorescence des couches K, L et M et d'émission Auger pour la couche K en fonction du numéro atomique (Bambynek, 1984)
- Figure 22** Modèle atomique, notations conventionnelles des raies K, L, M émises lors des transitions électroniques
- Figure 23** Energies des raies X  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $L_{\alpha}$  et  $M_{\alpha}$  en fonction du numéro atomique Z
- Figure 24** Section efficace de production des raies X (Trousard, 1996)
- Figure 25** Spectre PIXE d'un charbon irradié à 4 MeV (Kullerud *et al.*, 1979)
- Figure 26** Composantes du bruit de fond (Trousard, 1996)
- Figure 27** Comparaison du bruit de fond induit par le freinage des électrons et des protons (beaucoup plus énergétiques) sur une cible en W (Kullerud *et al.*, 1979)
- Figure 28** Coefficient d'absorption  $\mu(\lambda)/\rho$  en fonction de la longueur d'onde excitatrice  $\lambda$
- Figure 29** Schéma d'un détecteur EDS
- Figure 30** Efficacité intrinsèque d'un détecteur Si(Li)
- Figure 31** Réponse d'un détecteur Si(Li) pour les raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du fer : superposition de pics d'échappement et de pics de somme au spectre X caractéristique de la matrice analysée (cas du fer)
- Figure 32** Spectre PIGE d'une tourmaline du granite de La Margeride (La Châtaigneraie)
- Figure 33** Rendements en photons  $\gamma$  de différents éléments selon l'énergie du faisceau de protons (D'après Tesmer et Nastasi, 1995)
- Figure 34** Schéma du principe d'un accélérateur Van de Graaff (D'après Zine, 1989)
- Figure 35** Appareillages de la microsonde nucléaire du LPS (CEA-CNRS, Saclay) et de la minisonde nucléaire du CERI (CNRS, Orléans)

- Figure 36** Schéma de la chambre d'analyse au CERI (D'après Choi, 1995)
- Figure 37** (a) Exemple de tracé de profil du faisceau de la minisonde du CERI  
(b) Photographie en lumière réfléchie des traces des trois impacts de la microsonde électronique et des mini- et micro- sondes protoniques du CERI et du LPS sur la métallisation brûlée d'un cristal de quartz
- Figure 38** Efficacité de détection du détecteur Si(Li) et du LEGe
- Figure 39** Comparaison des diverses techniques de microanalyse de traces selon leur domaine d'applications (D'après Sie, 1997)
- Figure 40** Production de rayons X par irradiation de protons ou de photons en fonction du numéro atomique de la cible (Vis, 1993)

### - Chapitre 3 -

- Figure 41** Filtre du bruit de fond (Schamber, 1977)
- Figure 42** Illustration de l'atténuation des effets de bord en collimatant le détecteur
- Figure 43** *Séance n°2*. Valeurs du paramètre H calculées pour des expériences menées au LPS (losanges et triangles), la valeur de l'angle solide correspondant est représentée par une droite. Conditions expérimentales : protons 3,2 MeV, détecteur Si(Li) collimaté 7 mm, filtre Al 100  $\mu\text{m}$ . Dans la dénomination "sulfures", nous avons regroupé les sulfures, les séléniures et les tellurures.
- Figure 44** Représentation schématique de l'angle solide de détection  $\Omega$
- Figure 45** Valeurs de H obtenues lors de deux expériences différentes menées à 3 MeV au CERI, le détecteur étant à 32 mm de la cible, l'une avec un filtre funny filter\* de 100  $\mu\text{m}$ , l'autre de 200  $\mu\text{m}$
- Figure 46** Valeurs de H obtenues lors de trois expériences différentes menées à 3,2 MeV au LPS, le détecteur étant à 41 ou 45 mm de la cible, avec un filtre type funny filter\* de 100  $\mu\text{m}$  ou 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur
- Figure 47** Spectre PIXE du verre NIST 610 de référence, acquis au laboratoire du CERI avec un détecteur Si(Li) par Rémond *et al.* (1995)
- Figure 48** Fig. 1. Experimental H-values for  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  X-ray lines of elements analysed in standards with an Al100 filter placed in front of the Si(Li) detector and for two target-to-detector distances (50 and 91 mm). For each d-value, H-measurements approximate the detection solid angle  $\Omega$  (straight line). Analyses were performed at 3.2 MeV using the nuclear microprobe from the LPS-CEA laboratory at Saclay [10] (beam size:  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ).
- Figure 49** Fig. 2. a to c. H-values, calculated from experimental spectra, for  $K_{\alpha}$  and  $K_{\beta}$  X-ray lines of elements analysed in standards. Nominal experimental conditions are:  $d = 31 \text{ mm}$ ,  $t_{\text{Be}} = 135 \mu\text{m}$  and  $\Phi = 0.5 \text{ mm}$ .  $t_{\text{Al}}$  is 100, 200 and 300  $\mu\text{m}$  (a, b and c, respectively). Every superimposed curve is calculated with one single set of adjusted geometrical parameters (numbers between brackets:  $d_i$  in mm,  $(t_{\text{Be}})_i$  and  $(t_{\text{Al}})_i$  in  $\mu\text{m}$ ,  $\phi_i$  in mm). Fig. 2d. H-values calculated for L X-ray lines with superimposed curves simulated for K X-ray lines. The error bars, around 6%, take into account the relative uncertainties on the collected charge and on the peak fit.
- Figure 50** Fig. 3. Simulated effects on calculated H-values (squares and diamonds) of incorrect geometrical parameters: (a) detector-to-target distance  $d$  for a Si(Li) detector with a  $38.5 \text{ mm}^2$  surface area, (b) Be-filter thickness, (c) Al-filter thickness and (d) funny filter hole diameter. The true transmission-controlling parameters, which yield constant H values (circles), are:  $t_{\text{Be}} = 135 \mu\text{m}$ ,  $t_{\text{Al}} = 100 \mu\text{m}$  and  $\Phi = 0.5 \text{ mm}$ .
- Figure 51** *Séance n°1*. Représentation des mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25  $\mu\text{m}$ ) ou en béryllium (135  $\mu\text{m}$ ) accolé au funny filter en aluminium (100  $\mu\text{m}$ , trou  $\varnothing$  0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté ( $\varnothing$  7 mm) et placé à 50 mm de la cible.

- Figure 52** *Séance n°1.* Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en béryllium (135 µm) accolé au funny filter en aluminium (100 µm, trou Ø 0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté (Ø 7 mm) et placé à 70 mm de la cible.
- Figure 53** *Séance n°1.* Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en béryllium (135 µm) accolé au funny filter en aluminium (100 µm, trou Ø 0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté (Ø 7 mm) et placé à 91 mm de la cible.
- Figure 54** *Séance n°1.* Superposition des mesures de H réalisées à 50, 70 puis 91 mm de la cible.
- Figure 55** *Séance n°1.* Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25 µm) accolé au funny filter en aluminium (200 µm, trou Ø 0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté (Ø 7 mm) et placé à 50 mm de la cible.
- Figure 56** *Séance n°1.* Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en mylar (25 µm) accolé au funny filter en aluminium (300 µm, trou Ø 0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté (Ø 7 mm) et placé à 50 mm de la cible.
- Figure 57** (a) *Séance n°2.* Mesures de H réalisées sur des standards avec un filtre en béryllium (135 µm) accolé au funny filter en aluminium (100 µm, trou Ø 0,5 mm). Le détecteur Si(Li) est collimaté (Ø 7 mm) et placé à 50 mm de la cible. (b) *Séance n°1.* Rappel des mesures réalisées dans les mêmes conditions opératoires (Fig. 51 ; § 2.4.1.)
- Figure 58** Simulation du paramètre H pour une épaisseur x du cristal de Si du détecteur mal mesurée
- Figure 59** Simulation du paramètre H pour une épaisseur de la couche d'or mal mesurée
- Figure 60** Simulation du paramètre H pour une épaisseur x de la fenêtre en Be mal mesurée
- Figure 61** Valeurs du paramètre H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés entrés dans le programme GUPIX. Expérience menée au CERI : Be 135(170) + Al 100(95) ff 0,5(0,84) à 31(44) mm de la cible
- Figure 62** Valeurs du paramètre H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés entrés dans le programme GUPIX. Expérience menée au LPS (*Séance n°1.*) : Be 135(170) + Al 200(240) ff 0,5(0,65) à 50(60) mm de la cible

#### - Chapitre 4 -

- Figure 63** Distribution géographique des différentes associations granitoïdes et de minéralisations à Sn, W, Be, Nb et Ta. Abréviations : AKG et AKL (Stussi, 1989)
- Figure 64** Carte représentant l'emplacement et l'orientation de dykes leucogranitiques décrits sur la bordure Nord du granite d'Entraygues. A cette échelle, le dyke leucogranitique décrit à l'extrémité Sud de la granodiorite du Viala n'est pas discernable (Figure non publiée, présentée en accord avec les auteurs : Roig *et al.*, 1999a ou b)
- Figure 65** Données isotopiques  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des différents granites et des minéralisations de Châtaigneraie (Diagramme non publié, présenté en accord avec l'auteur : Lerouge *et al.*, 1999)
- Figure 66** Carte de localisation des échantillons en Châtaigneraie (D'après Chêze, 1975 ; Derré, 1983 ; Bogdanoff *et al.*, 1987 ; Nicolas, 1985 ; Roig *et al.*, 1999a) et Cévennes (D'après Arnaud, 1997)
- Figure 67** Photographies de l'affleurement des quartzites minéralisés du Battut (Pons)
- Figure 68**  
**a & b** - Diagramme (a) Q-A et (b) Na/Al-K/Al des schistes de Châtaigneraie, réalisé par Bogdanoff *et al.*, (1987) :  $Q = \text{Si}/3 - (\text{Na} + \text{K} - 2\text{Ca}/3)$  : paramètre comparable à un quartz normatif ( $Q / 5,55$ )  
 $A = \text{Al} - (\text{Na} + \text{K} + 2\text{Ca})$  : indicateur de l'excédent d'Al par rapport aux structures de feldspath  
**c & d** - Report de l'analyse des échantillons 99E4 (quartzite à sulfures) et L22 (tourmalinite d'éponte de veine à W de Leucamp) de Châtaigneraie sur les diagrammes des terres rares et de traces des roches autochtones du Massif central, normés aux chondrites (Williamson *et al.*, 1992)

- Figure 69** Isochores des différentes familles d'inclusions fluides calculées par Arnaud (1997) pour l'exsudat 15A. Le chemin P-T probable est représenté en grisé
- Figure 70** Faciès des leucogranites étudiés (de gauche à droite, de plus en plus hydrothermalisés) GB4 : leucogranite himalayen du Gangotri ; M1a, M7 : leucogranite de Margeride ; M1b : pegmatite de Margeride ; 99E33 : leucogranite silicifié du Viala
- Figure 71** Teneurs en éléments traces (Rb, Sr et Ba en roche totale) reportées en fonction de la composition en CaO de l'échantillon GB4 du leucogranite de Gangotri (Scaillet *et al.*, 1990) et de leucogranites hercyniens de Châtaigneraie (Nicolas, 1985, Joubert, 1978 et Nicolas, 1985) et de Cévennes (Mialhe, 1980)
- Figure 72** Analyse PIXE d'inclusions fluides piégées dans des cristaux d'apatite (spectre de l'analyse de l'apatite et d'une inclusion fluide) et de quartz (spectres du quartz et d'une inclusion fluide identiques)
- Figure 73** Analyse d'une inclusion fluide dans un quartz de l'indice de Serrecourte (Cévennes). Le cérium détecté est une pollution par le produit de polissage
- Figure 74** Diagramme de terres rares d'une apatite prélevée dans une veine minéralisée d'Engualès (échantillon F15A). Les teneurs sont normées aux chondrites (Sun, 1980)
- Figure 75** Spectres PIXE d'oxydes de titane d'un exsudat des Cévennes (échantillon 15A) , d'un échantillon de leucogranite associé à l'indice du Viala (CA02-1) et de l'échantillon minéralisé CA1506 de Châtaigneraie (localisations sur la figure 66)
- Figure 76** Interprétations des conditions nécessaires à la déstabilisation de complexes neutres d'arsenic
- Figure 77** Cartographies de l'anomalie en arsenic (1) le long de la faille d'Argentat (Roig *et al.*, 1997) et (2) dans le district des Cévennes (Charonnat, 2000). Figures produites par les auteurs d'après les données de l'inventaire national des ressources minérales (Bouchot et Marroncle, 1992)
- Figure 78** Histogramme des teneurs en Mn des tourmalines analysées dans différents leucogranites
- Figure 79** Comparaison des teneurs en titane et zinc des tourmalines et des muscovites analysées dans différents leucogranites et minéralisations
- Figure 80** Enrichissement et appauvrissement du cortège d'éléments traces dans le liquide silicaté peralumineux (riche en F, B, Li, P et H<sub>2</sub>O) lors du processus de cristallisation fractionnée. Les teneurs des éléments du liquide silicaté sont analysées dans les verres (liquide résiduel trempé) de Macusani (SE, Pérou) et normées par rapport aux teneurs des tuffés (D'après Pichavant *et al.*, 1987)
- Figure 81** Compositions de pyrites des GSC échantillonnés à Orpierre (Willan et Hall, 1980)
- Figure 82** Report des compositions en Cu et Ni de pyrites métamorphiques et de pyrites et mispickels associés à la minéralisation à W en fonction de leur teneur en As. Une composition intermédiaire de pyrite est reportée sur le diagramme (étoile)

## - Chapitre 5 -

- Figure 83** Stade II. Schistosité de fracture des veines de quartz minéralisé de Châtaigneraie
- Figure 84** Stade II. En haut : micro-fractures à 120° dans le quartz d'une veine minéralisée de Leucamp (F1) et interprétation en terme de «choc thermique» par référence à l'orientation des micro-cracks créés dans du quartz synthétique choqué thermiquement (en haut à gauche : Dubois, 1992). Les trois photos inférieures montrent les inclusions aquo-carboniques.
- Figure 85** (a) Dissolution et géodisation du quartz minéralisé le long de micro-fissures ; (b) Schistosité de fracture soulignée par de la pyrite ; (c) Réseaux de microfissures orthogonaux avec une dissolution préférentielle du quartz selon une direction ; (d,e) Développement de lacunes soulignées par des fluides à l'intersection de fissures ; (f) Texture d'explosion d'inclusions fluides ; (g,h) Etapes de la géodisation du quartz ; (i,j) Dissolution du quartz et développement de

muscovite dans les microfissures du quartz. Echantillons : (a,b,d)-L40 ; (c,g,h,i,j,)-L41 ; (e,f)-Lec

- Figure 86** Rétromorphose du quartz à wolframite au stade II par (a) développement de pyrite fissurale et géodique, (b) remplacement du quartz (et de la wolframite) par de la muscovite, (c) remplacement chalcopyrite / covellite, (d) remplacement muscovite / pyrite, (e,f) remplacement wolframite / scheelite ou encore par (h) fracturation et dissolution de l'apatite et remplacement par une association de bismuthinite et aluminophosphates de bismuth sphérulitiques.  
Echantillons : (a)-L40 ; (b)-L41 ; (c,d)-F10a ; (e)-Lec ; (f)-L1 ; (g,h)-L40
- Figure 87** Figures de chocs thermiques et/ou mécaniques de minéraux. (a-d) Pyrite ; (e) Carbonates et sulfures en fissures bréchiques ; (f-g) Développement de la paragenèse fissurale dans le quartz parfois par bréchification du quartz (i) ; (j) Paragenèse à chlorite et carbonates tardifs  
Echantillons : (a,g)-F10a ; (b,c,d,h)-Lpxa ; (e,f,i)-L40 ; (j)-Lec
- Figure 88** Observations de bismuthinites et bismuth natif dans les veines minéralisées. (a-c) Bismuthinite cristallisée en baguettes le long des joints de grain du quartz ; (d) Plage massive de bismuthinite ; (e) Sulfures de bismuth, de cuivre dispersés dans le quartz en coexistence avec des sulfates de bismuth (cannonite) ; (f) Grain de sulfure/tellure de bismuth ; (g) Gouttelettes de bismuth natif dans du quartz ; (h) Syncroissance bismuthinite/quartz. Echantillons des veines minéralisées de Leucamp : Lpxa, L40, Lec
- Figure 89** Substitution Mo/Fe+W dans la molybdénite analysée de Leucamp (Lec)
- Figure 90** Aluminophosphates de bismuth dans les veines minéralisées de Leucamp (L40). (a) Images MEB d'oxydes mixtes inclus dans des plages de bismuthinite massive ; (b) Image MEB de rosaces de waylandites avec de part et d'autre des cartographies élémentaires EPMA en Bi [droite] et P [gauche] ; (c) Image MEB de billes micrométriques d'aluminophosphates de bismuth tapissant une géode de quartz avec de part et d'autre des photographies en lumière transmise
- Figure 91** Carbonates à Fe-Mg-Mn-Ca dans les veines minéralisées de Leucamp (Lec). Photographies en lumière transmise (a, b, c) ou réfléchie (c), images MEB (a, b, c) et cartographies EPMA en Mn, Fe, Ca et Mg (a)
- Figure 92** Diagramme ternaire des compositions en Fe, Mn, et Mg des carbonates (sidérites)
- Figure 93** Rétromorphose du filon Blanche minéralisé (échantillon F91a) au contact du lamprophyre (échantillon F93), au niveau -527 m de la mine d'Enguialès (Derré, 1983)
- Figure 94** Echantillons prélevés dans les tourmalinites peu minéralisées ou stériles d'Enguialès et de La Granière. Tourmalinite/muscovite stérile d'Enguialès : (a) Echantillon prélevé ; (b) Section de l'échantillon ; (c-d) Microphotographies en lame mince. Tourmalinite/muscovite de La Granière : (e) Echantillon de tourmalinite massive ; (f) Section d'un échantillon de muscovite à minéraux ; (g) Photographie en lame mince de la texture cataclastique d'un quartz à minéraux
- Figure 95** Report de la composition des échantillons de tourmalines/muscovites stériles d'Enguialès et de la Granière dans un diagramme chimico-minéralogique (Bogdanoff *et al.*, 1987)
- Figure 96** Diagramme de terres rares de différents échantillons de tourmalinites (Gr0b, 99E22) et muscovites (Gr0a1, F4) d'Enguialès et de la Granière. L22 : éponte de veine minéralisée de leucamp ; Gr0a1 : muscovite de la Granière ; F4 : éponte de tourmalinite stérile d'Enguialès ; 99E22 et Gr0b : tourmalinite et tourmaline massive de la Granière
- Figure 97** Image en électrons secondaires d'un cristal de tourmaline zoné (MEB : 15 kV) et cartographie élémentaire du fer obtenue par microsonde électronique (15 kV, 50nA)
- Figure 98** Variations du rapport pondéral Fe/(Fe+Mg) obtenues à la microsonde électronique le long d'une traversée dans un cristal de tourmaline zoné. Les teneurs pondérales en Si sont données pour référence
- Figure 99** Spectre PIXE obtenu au CERI avec le détecteur X LEGe sur une muscovite de la tourmalinite F4 d'Enguialès

- Figure 100** Caractérisation d'un oxyde de titane de la lame F4b. Photographie en lumière naturelle réfléchi. Cartographie du fer en EPMA. Spectres PIXE d'oxydes de titane. Spectres Raman : rutile / brookite
- Figure 101** Phases au Pb identifiées à la Granière dans un quartz fortement hématisé. Photographies (a) en lumière transmise, (b-c) en lumière réfléchi, (d-e) cartographies élémentaires obtenues par microsonde électronique, (f) spectre qualitatif de l'analyse MEB
- Figure 102** Hématisation fissurale dans un quartz à minéraux de la Granière (Gr12 et G5)
- Figure 103** Quartz à minéraux de la Granière (échantillon grne2). Microphases de biotite et muscovite coprécipitées
- Figure 104** Quartz à minéraux de la Granière (échantillon grne2). Chapelets de monazites, zircons et xénotimes. Spectres Raman des phosphates de terres rares
- Figure 105** Cartographie du Hf (raie  $M\alpha$ ) dans un cristal de zircon Z1 (15kV, 20nA)
- Figure 106** Zircons dans des quartz ou des muscovites de la Granière (Gr12, G5) photographiés en lumière transmise (b, c, d, g), en lumière réfléchi (a) ou en images d'électrons secondaires par MEB (f, h, i, j)
- Figure 107** Compositions en Hf et Zr de deux familles de zircons analysés par EPMA dans l'échantillon Gr12 de la Granière (voir texte)
- Figure 108** Comparaison entre les rapports Zr/Hf des zircons de la Granière et ceux des faciès différenciés à biotite du granite du Suzhou (Chine ; Charoy et Raimbault, 1993 ; analyse roche totale)
- Figure 109** Compositions pondérales des zircons en P et Y reportées en fonction du rapport Zr/Hf
- Figure 110** Inclusion fluide analysée par PIXE dans un quartz englobé par la pyrite fissurale de Leucamp
- Figure 111** Trajet P-T proposé pour le piégeage des fluides aquo-carboniques tardifs
- Figure 112** Teneurs en Fe, Cu et Zn des inclusions fluides aquo-carboniques du stade II, obtenues par PIXE, dans un quartz minéralisé de Leucamp (Ronds pleins ; Lp2b) et une tourmalinite stérile d'Engualès (Carrés vides ; F4)
- Figure 113** Variation Ti-Zn et Zn-Sr dans les tourmalines des leucogranites (GB4 : Gangotri ; M1a, M1b, M7 : Margeride), des veines minéralisées et des tourmalinites stériles (F4 : Engualès ; Gr12 : La Granière)
- Figure 114** Indices d'ébullition et de surrection : (a) Hématite, (b, c) Morphologie d'inclusions fluides : déformées, annulaires et (d) Cristallisation rythmique de pyrite et d'hématite
- Figure 115** (a-d) Vues en lame mince du lamprophyre échantillonné au niveau -527 m de la mine d'Engualès (F93). (e) Granodiorite filonienne échantillonnée sur le chemin de la mine d'Engualès (99E2)
- Figure 116** Spectres des éléments incompatibles du lamprophyre F9-3. Analyses de kersantite et de minette reportées pour comparaison d'après Turpin *et al.* (1988). Les teneurs d'un dyke granodioritique 99E2 présenté ci-après sont reportées en traits pointillés rouges.
- Figure 117** Report de la composition des roches 99E2 échantillonné à la mine d'Engualès et 99E34 échantillonné sur l'éperon du Viala (Fig. 66) dans un diagramme R1-R2 représentant les compositions chimiques de granites de la Margeride (Stussi, comm. pers.).
- Figure 118** Spectres de terres rares des dykes granodioritiques (99E2 et 99E34) normés aux teneurs des chondrites (Sun, 1980). Report pour comparaison des spectres de granitoïdes de la Margeride (Downes *et al.*, 1997).
- Figure 119** Spectres des éléments incompatibles des dykes granodioritiques (99E2 et 99E34) normés aux teneurs des roches du manteau primitif (Sun & McDonough, 1989). Report pour comparaison des spectres de granitoïdes de la Margeride (Downes *et al.*, 1997).

**Figure 120** Spectres de terres rares de la roche basique F9-3 et du dyke granodioritique 99E2 échantillonnés à Enguialès. Le champ des muscovitites regroupe les échantillons L22, F4 et Gr0a1, celui des tourmalinites les échantillons Gr0b, 99E22 et Grne2.

**Figure 121.** Comparaison des spectres d'éléments incompatibles du lamprophyre F93 et des muscovitites stériles (Gr0a1, F4b et L22) de Châtaigneraie

**- Conclusions générales -**

**Figure 122** Extrait de la synthèse et géochimie alluvionnaire correspondant aux métaux de base, barytine et fluorine sur fond d'anomalie géochimique en As (Synthèse régionale Argentat-Châtaigneraie, 1992)

**Figure 123** Texture des quartz du stade II à pyrite de Leucamp et à stibine-or de La Lucette (Mayenne ; Guiollard, 1995)

**Figure 124** Monazite [à gauche] et zircon [à droite] hydrothermaux identifiés dans les dépôts sulfurés de Bent Hill (Ride Est Pacifique) (Ramboz *et al.*, 2000)

## Liste des tableaux

---

### - Chapitre 1 -

- Tableau 1** Différents stades de l'histoire polymétallique tardi-hercynienne de la Chaîne varisque (D'après Marignac et Cuney, 1999)
- Tableau 2** Synthèse des âges des événements magmatiques et/ou minéralisateurs W-As-Au-Sb du transect Châtaigneraie-Margeride-Cévennes-Velay du Massif central français (modifié d'après Bouchot et Cuney, comm. pers.)
- Tableau 3** Synthèse des différentes paragenèses décrites dans les mines de Leucamp et d'Enguialès et à l'indice de La Granière. (Bouchot, comm. pers.)
- Tableau 4** Azimuths et pendages des filons à W mâles et femelles des mines d'Enguialès et Leucamp (D'après Derré, 1983 [1] ; Demange et Nicolas, 1983 [2] ; Gros, 1984 [3])
- Tableau 5** Bilan synthétique des méthodes utilisées pour la caractérisation de nos échantillons

### - Chapitre 2 -

- Tableau 6** Extrait des tableaux du Handbook of modern ion beam (Tesmer et Nastasi, 1995)
- Tableau 7** Valeurs de  $E_{moy}$  (MeV) calculées par la méthode d'Ishii *et al.* (1987a, b, c) aux énergies incidentes  $E_i$  (MeV)
- Tableau 8** Standards utilisés pour l'étalonnage de l'analyse PIGE des éléments Li, B, F et Na
- Tableau 9** Comparaison des appareillages du CERI-Orléans et LPS-Saclay
- Tableau 10** Caractéristiques techniques des détecteurs X Si(Li) et LEGe
- Tableau 11** Caractéristiques techniques des détecteurs Ge

### - Chapitre 3 -

- Tableau 12** Bilan des principaux programmes de traitement de spectres PIXE
- Tableau 13** Base de données du programme GUPIX
- Tableau 14** Composition des standards utilisée lors des mesures de H aux laboratoires du CERI à Orléans et du LPS à Saclay
- Tableau 15** Notation and symbols
- Tableau 16** Table on request. Nature and origin of the standards used for H-calibration
- Tableau 17** Comparaison des paramètres géométriques mesurés et ajustés d'après les simulations présentées sur la figure 49 (chiffres à gauche et à droite de la colonne, respectivement)
- Tableau 18** Comparaison des paramètres géométriques mesurés et ajustés par simulation (Fig. 51) pour une distance détecteur/cible de 50 mm
- Tableau 19** Comparaison des paramètres mesurés et ajustés par simulation dans le cas des expériences menées à des distances différentes 70 et 91 mm (*Séance n°1*. Figs 52 et 53)

<b>Tableau 20</b>	Comparaison des paramètres mesurés et ajustés par simulation dans le cas des expériences menées avec des filtres funny filter épais de 200 et 300 $\mu\text{m}$ (Figs 55 et 56)
<b>Tableau 21</b>	Comparaison des valeurs de H recalculées avec les paramètres géométriques ajustés et la valeur de l'angle solide de détection correspondante (Figs 61 et 62)
<b>- Chapitre 4 -</b>	
<b>Tableau 22</b>	Teneurs en éléments traces du quartzite minéralisé 99E4, d'une éponte tourmalinisée d'une veine de Leucamp (L22) comparées à l'abondance de ces mêmes éléments dans la croûte continentale (Taylor, 1964)
<b>Tableau 23</b>	Description des différentes générations d'inclusions fluides de l'exsudat des Cévennes -15 A- étudié par Arnaud (1997)
<b>Tableau 24</b>	Analyses des inclusions fluides dans l'apatite cristallisée dans des conditions synchrones du chevauchement des nappes (340 Ma). Conditions thermobarométriques : 500°C et $4,3 \pm 0,4$ kbar. Dans la matrice d'apatite, l'arsenic présente toujours des teneurs inférieures à la LOD $\sim 20$ ppm (Fig. 72)
<b>Tableau 25</b>	Analyses PIXE de pyrites des séries métamorphiques d'Orpierre (Vallée de la Thinette ; Fig. 66)
<b>Tableau 26</b>	Analyses d'inclusions fluides dans un cristal de quartz de l'échantillon CA 02-1
<b>Tableau 27</b>	Analyses EPMA et PIXE des (a) tourmalines, (b) muscovites et (c) biotite dans l'échantillon GB4 du leucogranite du Gangotri. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 28</b>	Analyses EPMA et PIXE (a) des apatites automorphes en agrégats avec la tourmaline et (b) des albites de l'échantillon GB4 du leucogranite du Gangotri. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 29</b>	Analyses des tourmalines des leucogranites de Châtaigneraie M1b, M1a, M7 et de la pegmatite CA021. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 30</b>	Analyses des majeurs et des mineurs par EPMA et des mineurs et des traces par PIXE (a) des muscovites, (b) d'orthoses, (c) d'albite et (d) des oxydes de titane des leucogranites de la Châtaigneraie. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 31</b>	Analyses PIXE de mispickel dans le leucogranite M1a. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 32</b>	Analyses de (a) tourmalines, (b) apatites et (c) apatites associées à la minéralisation à W d'Enguialès (F10a). Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 33</b>	Analyses des sulfures primaires associés à la minéralisation à W de Leucamp et d'Enguialès (a) Pyrites et (b) Chalcopyrites (* Lame dans lesquelles les minéraux sont affectés par la rétro-morphose du stade II). Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 34</b>	Synthèse des gammes de teneurs (en ppm) identifiées dans les différents minéraux des veines minéralisées et dans les leucogranites
<b>Tableau 35</b>	Gamme des concentrations en As analysées dans les différents minéraux de la paragenèse à W (stade I)

#### - Chapitre 5 -

<b>Tableau 36</b>	Analyses PIXE et EPMA de pyrites du stade II de minéralisations d'Enguialès. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
-------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

<b>Tableau 37</b>	Analyses de muscovites associées au stade II dans les veines de quartz à W d'Enguialès (F10a) et de Leucamp (L41). Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 38</b>	Analyses de covellites en bordure des cristaux de chalcopyrites ou en remplissage de microbrèches. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 39</b>	Analyses EPMA du sulfate de Bi. Coefficients stœchiométriques du Bi calculés sur la base de la formule théorique de la cannonite
<b>Tableau 40</b>	Analyses EPMA réalisées sur de la molybdénite d'une veine minéralisée de Leucamp (Lec)
<b>Tableau 41</b>	Moyenne des compositions analysées dans les phases à bismuth associées à la bismuthinite (en %pds ; Nb = nombre d'analyses)
<b>Tableau 42</b>	Minéraux du groupe des crandallites
<b>Tableau 43</b>	Analyses pondérales des sphérules de waylandite et formules structurales calculées sur la base d'une solution solide de la famille des crandallites
<b>Tableau 44</b>	Analyses EPMA en Fe, Ca, Mn et Mg ( en %pds) des carbonates du stade fissural
<b>Tableau 45</b>	Analyses EPMA et PIXE de sulfures du stade fissural développé dans un filon minéralisé d'Enguialès au contact d'un lamprophyre (Echantillon F91a). Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 46</b>	Analyses EPMA et PIXE de tourmalines dans des zones peu minéralisées à stériles d'Enguialès et de la Granière. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 47</b>	Analyses EPMA et PIXE des muscovites des zones stériles de la Granière et d'Enguialès. (* : analyse réalisée au CERI avec le détecteur LEGe). Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 48</b>	Analyses EPMA et PIXE d'apatites dans la tourmalinite F4. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 49</b>	Analyses EPMA et PIXE d'oxydes de titane dans les tourmalinites stériles d'Enguialès et de la Granière. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 50</b>	Analyses PIXE (en ppm) de pyrites ou de mélange de pyrite/pyrrhotite des tourmalinites stériles d'Enguialès (F4) et de la Granière
<b>Tableau 51</b>	Analyses EPMA des aluminophosphates de Pb identifiés dans un quartz à minéraux de la Granière (G5)
<b>Tableau 52</b>	Analyses de 7 zircons de la Granière. La plupart de ces zircons sont zonés, certaines analyses EPMA ont été réalisées dans les différentes zones (Figs 105 et 106). Le nombre d'analyses est indiqué entre parenthèses. Les épaisseurs des cristaux sont estimées à partir de la raie $K_{\alpha}$ du Zr
<b>Tableau 53</b>	Synthèse des résultats microthermométriques de l'étude des inclusions aquo-carboniques des échantillons F4 et F1 (Vigier, 2000) et un quartz à minéraux de la Granière (Ramboz, 1980). Remplissage en volume % de gaz dans l'inclusion et température en °C
<b>Tableau 54</b>	Compositions (en mol%) et densités globales des inclusions fluides aquo-carboniques représentatives du stade II recoupant le quartz minéralisé F1 et la tourmalinite F4 ou le quartz à minéraux de la Granière
<b>Tableaux 55 et 56</b>	Analyses des inclusions fluides recoupant un quartz minéralisé de Leucamp (Lp2b) et une tourmalinite stérile d'Enguialès (F4). Les limites de détection sont indiquées entre

parenthèses. La taille des inclusions fluides et leur profondeur dans le quartz sont données en  $\mu\text{m}$ . Les teneurs en chlore sont indiquées à titre indicatif : la détection d'un élément aussi léger que le chlore dépend fortement de la profondeur, de la taille et de l'orientation de l'inclusion qui ne sont pas déterminées avec précision. Les teneurs présentent toutefois l'ordre de grandeur attendu

<b>Tableau 57</b>	Analyses EPMA et PIXE de biotite et de chlorite dans l'échantillon de lamprophyre F93. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 58</b>	Analyses EPMA et PIXE de carbonates dans le lamprophyre échantillonné dans la mine d'Enguialès. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 59</b>	Analyses EPMA et PIXE de sulfures dans le lamprophyre échantillonné dans la mine d'Enguialès. Majeurs en % pds, mineurs et traces en ppm (1 $\sigma$ & LOD en annexe)
<b>Tableau 60</b>	Minéralogie et géochimie comparées du lamprophyre altéré et des paragenèses fissurales développées dans les veines minéralisées des veines
<b>Tableau 61</b>	Minéralogie et géochimie comparées du lamprophyre altéré et des dépôts primaires de stade II

## Annexe 1 - Conditions analytiques, incertitudes et LOD des analyses PIXE-PIGE

### ENGUIALES : F4 Tourmalinites

#### \* Tourmalines

##### Lame F4b - Section de tourmaline zonée

1 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance LPS-Saclay 98 U3 (Novembre 98)

2 & 3 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance LPS-Saclay 99 U2

		Tourmaline - F4b Enguialès		
Spectre		Bordure (alternance de zones)	Couronne blanche	Coeur
		1 6F4tu1 2 f4zoto5 3 f4zoto3	1 7f4tu2 2 f4zoto4 3 f4zoto1	1 8f4tu3 2 f4zoto6 3 f4zoto2
Charge acquise (uC)		1 - 0,4 2 & 3 - 0,5	1 - 0,4 2 & 3 - 0,5	1 - 0,4 2 & 3 - 0,5
		PIXE		
Filtre		1 - Be135+Al100ff0,5 2 & 3 - Be135+Al200ff0,5	1 - Be135+Al100ff0,5 2 & 3 - Be135+Al200ff0,5	1 - Be135+Al100ff0,5 2 & 3 - Be135+Al200ff0,5
K	1 cristal n°1			
	2 cristal n°1	< (290)	370 ± (300)	440 ± (310)
	3 cristal n°2	< (290)	< (270)	440 ± (310)
Ca	1 cristal n°1	3091 ± 211(222)	2477 ± 346(266)	2425 ± 342(246)
	2 cristal n°1	3890 ± (170)	3760 ± (190)	3570 ± (180)
	3 cristal n°2	3420 ± (190)	2680 ± (190)	3130 ± (100)
Ti	1 cristal n°1	4038 ± 251(277)	3213 ± 433(276)	4380 ± 569(280)
	2 cristal n°1	4340 ± (160)	3520 ± (170)	4550 ± (200)
	3 cristal n°2	4010 ± (140)	2110 ± (140)	4570 ± (180)
Cr	1 cristal n°1			
	2 cristal n°1	340 ± (110)	290 ± (130)	220 ± (100)
	3 cristal n°2	230 ± (120)	310 ± (120)	360 ± (150)
Mn	1 cristal n°1	807 ± 62(86)	735 ± 105(86)	681 ± 98(84)
	2 cristal n°1	940 ± (160)	460 ± (180)	< (370)
	3 cristal n°2	670 ± (160)	450 ± 160	930 ± (110)
Fe analyse EPMA	1 cristal n°1	112092 ± 4490(43)	106670 ± 12984(54)	101447 ± 12349(41)
	2 cristal n°1			
	3 cristal n°2			
Zn	1 cristal n°1	270 ± 37(27)	263 ± 36(26)	276 ± 38(24)
	2 cristal n°1	240 ± (10)	180 ± (20)	180 ± (20)
	3 cristal n°2	210 ± (10)	130 ± (20)	150 ± (10)
Ga	1 cristal n°1	86 ± 21(31)	127 ± 23(28)	119 ± 23(29)
	2 cristal n°1	80 ± (10)	50 ± (10)	80 ± (10)
	3 cristal n°2	80 ± (10)	80 ± (10)	70 ± (20)
Sr	1 cristal n°1	515 ± 71(36)	658 ± 89(44)	315 ± 50(41)
	2 cristal n°1	440 ± (30)	510 ± (20)	480 ± (20)
	3 cristal n°2	260 ± (30)	260 ± (20)	250 ± (20)
Zr	1 cristal n°1	1020 ± 217(162)	<LOD(266)	<LOD(91)
	2 cristal n°1	< (60)	nd (80)	170 ± (60)
	3 cristal n°2	nd (40)	= (40)	70 ± (50)
In	1 cristal n°1			
	2 cristal n°1	270 ± (170)	> (190)	< (210)
	3 cristal n°2	260 ± (180)		
PIGE				
F 197	1 cristal n°1	3605 ± 562 (444)	4269 ± 594(432)	3944 ± 578(437)
	2 cristal n°1	3810 ± 550 (430)	4180 ± 580 (430)	3520 ± 520 (410)
	3 cristal n°2	2440 ± 450 (380)	3380 ± 490 (380)	3790 ± 520 (370)
B 2125	1 cristal n°1	33175 ± 6565(2460)	32069 ± 6122(1408)	30189 ± 5948(1817)
	2 cristal n°1	33520 ± 5500 (2040)	38000 ± 5960 (1840)	35150 ± 5560 (1580)
	3 cristal n°2	33440 ± 5450 (1890)	35070 ± 5580 (1710)	31730 ± 5300 (2040)
Na 438	1 cristal n°1	8981 ± 1041(463)	8760 ± 1036(494)	7922 ± 958(467)
	2 cristal n°1	10680 ± 1410 (910)	10480 ± 1390 (900)	10100 ± 1350 (880)
	3 cristal n°2	6410 ± 1060 (810)	9230 ± 1260 (830)	9770 ± 1290 (800)

### Lame F4b - Analyses de tourmalines

**1 & 2** - protons 2,5 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI-Orléans (27/10/98) : détecteur Si-Li. Impossibilité de doser les éléments < Fe!

**3 & 4** - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22/03/99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE) + sonde 24/08/99

<b>F4b Enguialès Tourmaline</b>				
Spectre Charge (µC) <b>PIXE</b> Filtre	à côté brookite	à côté pyrite	même petit cristal	
	271013/14=041216 0,5616 <b>1</b> Be135+Al300ff0,5	271016/15 2,3004 <b>2</b> Be135+Al300ff0,5	f4to1 0,5 <b>3</b> Be135+Al100ff0,5	f4to2 0,5 <b>4</b> Be135+Al100ff0,5
K			2440±(370)	540±(350)
Ca			1370±(300)	1310±(290)
Ti			3450±(370)	4650±(340)
Cr			380±(110)	440±(110)
Mn			550±(70)	390±(90)
Fe	43205 ± 2756(530)	80146 ± 4967(388)	77850±(70)	92860±(40)
Zn	=LOD(34)	143 ± 15(10)	140±(30)	180±(30)
Ga	31 ± 14(20)	79 ± 9(9)	40>(30)	60±(30)
As			nd (50)	nd (60)
Rb			130±(70)	200±(90)
Sr	98 ± 19(25)	186 ± 13(8)	150±(40)	210±(50)
Y			nd (40)	nd (60)
Zr	<LOD(25)	111 ± 13(21)	790±(50)	nd (80)
W <sub>L</sub>			nd (240)	nd (260)
<b>PIGE</b>				
F 197			3440 ± 490 (370)	3010 ± 470 (370)
Na 438			8750 ± 1220 (810)	9570 ± 1300 (860)
B 2125			23760 ± 4180 (1440)	33360 ± 5400 (1760)

### \* Muscovite

#### Lame F4b

**1** - protons 2,5 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI-Orléans (27/10/98) : détecteur Si-Li (pas d'analyse PIGE)

**2 & 3** - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22/03/99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE) + sonde 24/08/99

<b>Muscovite F4b Enguialès</b>			
Spectre Charge (µC) <b>PIXE</b> Filtre	271021/22	f4mica1	f4mica2
	1,2711 <b>1</b> Be135+Al300ff0,5	0,5 <b>2</b> Be135+Al100ff0,5	0,5 <b>3</b> Be135+Al100ff0,5
Ca		nd (1580)	nd (1620)
Ti		2080±(280)	2010 (260)
Mn		150±(50)	130±(50)
Fe	7285 ± 497(98)	13510±(50)	13670±(20)
Cu	72 ± 18(24)	nd (10)	=(10)
Zn		= (10)	= (10)
Ga	47 ± 11(12)	110±(10)	80±(10)
Rb	578 ± 34(14)	740±(90)	800±(10)
Sr	140 ± 14(12)	360±(100)	420±(20)
Y		nd (90)	
Zr	120 ± 22(41)	nd (70)	nd (70)
Nb		= (30)	<(30)
Sn		nd (190)	nd (190)
Ba <sub>K</sub>	1478 ± 429(757)	3710±(1360)	2510±(1130)
Ce <sub>L</sub>	=LOD(744)	nd (2980)	nd (2660)
W <sub>L</sub>	106 ± 28(45)	nd (60)	<(60)

Pb <sub>L</sub>		190±(40)	180± (20)
Bi <sub>L</sub>	70 ± 22(31)	40>(20)	nd (50)
Th <sub>L</sub>	736 ± 65(70)	nd (60)	nd (60)
<b>PIGE</b>			
F 197	***	2310 ± 360 (280)	2510 ± 370 (270)
Na 440	***	6890 ± 1040 (740)	7030 ± 1050 (740)
Al 840	***	205880 ± 64770(5770)	208460 ± 65590(6040)
Si 1779	***	218650 ± 41490(5000)	223430 ± 42260(4240)

## \* Rutile/brookite

### 1 - lame F4b - Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance LPS-Saclay 98 U3 (Novembre 98) : détecteur Collimated Intertechnique 50mm<sup>2</sup>

### 2 - lame F4b - Enguialès (rutile décheté, irradié avec de la tourmaline «041216» (Calculs en tenant compte))

protons 3 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI-Orléans (Décembre 98) : détecteur Si-Li Link Uncollimated

<b>Rutile/Brookite</b>			
	<b>F4b Enguialès</b>	<b>F4b Enguialès</b>	
Spectre	5F4Ru	041215	
Charge	0,5uC	0,157uC	
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	
Filtre	<b>Be135+Al100ff0,5</b>	<b>Be135+Al200ff0,5</b>	
<b>Ca</b>		<LOD(264)	
<b>Sc</b>		<LOD(602)	
<b>Cu</b>		<LOD(250)	
<b>Mn</b>		<LOD(981)	
<b>Fe</b>	9219 ± 384(100)	26735 ± 1660(387)	
<b>Zn</b>		<LOD(435)	
<b>Ga</b>		<LOD(249)	
<b>As</b>		<LOD(109)	
<b>Sr</b>	232 ± 42(49)	<LOD(34)	
<b>Y</b>	289 ± 45(29)	415 ± 62(33)	
<b>Zr</b>	1473 ± 188(59)	1093 ± 130(105)	
<b>Nb</b>	4184 ± 518(61)	1504 ± 171(100)	
<b>Mo</b>		<LOD(134)	
<b>Sn</b>		662 ± 277(513)	
<b>Ta</b>		1084 ± 296(545)	
<b>W</b>	18942 ± 2315(206)	23171 ± 1026(239)	
<b>Pb</b>		<LOD(285)	
<b>Th</b>		519 ± 128(201)	

## \* Apatites

### 1 - protons 2,5 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI-Orléans ( 27 Octobre 98) : détecteur Si-Li (il existe les mêmes analyses faites au Le-Ge - pas d'analyse PIGE)

### 2 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance LPS-Saclay 98 U3 (Novembre 98)

### 3 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance LPS-Saclay 99U1 (22 mars 98)

<b>F4b Enguialès</b>			
<b>Apatite</b>			
Spectre	271017/18	9F4ap1	f4x1
Charge	0,8424uC	0,4uC	0,5uC
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	<b>Be135Al300ff0,5</b>	<b>Be135Al300ff0,5</b>	<b>Be135Al200ff0,5</b>
<b>Ti</b>			2390 ± (670)
<b>Mn</b>	1454 ± 206 (174)	4989 ± 227 (102)	3700 ± (380)
<b>Fe</b>	4507 ± 325 (248)	1943 ± 105 (120)	9260 ± (330)
<b>Sr</b>	314 ± 27 (24)	1915 ± 239 (35)	870 ± (30)

Y	352 ± 25 (18)	217 1± 272 (46)	710 ± (40)
As			60 ± (40)
In		513 ± 148(155)	< (320)
Pb		à faire	600±(230)
Bi		à faire	
W		107 ± 50 (86)	nd (240)
Th			390±(160)
<b>PIGE</b>			
F 197	-	40964 ± 3517 (533)	25490 ± 2240 (290)

## \* Sulfures

### Lame F4b

1 - protons 2,5 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI-Orléans ( 27 Octobre 98) : détecteur Si-Li (il existe les mêmes analyses faites au Le-Ge)

2 à 6 - protons 3 MeV

Séance CERI-Orléans ( 14 Décembre 98) : détecteur Si-Li (il existe les mêmes analyses faites au Le-Ge)

		<b>F4b Enguialès</b>					
		<b>Pyrite</b>	<b>0,41Py + 0,59Po</b>	<b>0,23Py + 0,77Po</b>	<b>0,42Py + 0,58Po</b>	<b>0,26Py + 0,74Po</b>	
Spectre	271020/19	041211	041203	041204	041207	041208	
Charge	1,6498uC	0,719uC	0,473uC	0,683	0,730uC	0,617uC	
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al265ff0,5	Be135+Al265ff0,5	Be135+Al265ff0,5	Be135+Al265ff0,5	
<b>Fe</b>	487126 ± 30094(1319)	453426 ± 27987(189)	555242 ± 34282(211)	581907 ± 35921(199)	548598 ± 33865(180)	576482 ± 35588(186)	
<b>Ni</b>	5629 ± 338(247)	297 ± 107(188)	<LOD(425)	<LOD(518)	640 ± 192(302)	<LOD(540)	
<b>Cu</b>		246 ± 75(131)	<LOD(258)	240 ± 121(219)	<LOD(309)	232 ± 119(216)	
<b>Se</b>	140 ± 15(16)	84 ± 24(41)	<LOD(44)	<LOD(64)	48 ± 20(34)	59 ± 24(43)	
<b>As</b>		<LOD(65)	<LOD(77)	<LOD(69)	<LOD(37)	<LOD(69)	
<b>Rb</b>	21 ± 8(13)	<LOD(82)	<LOD(64)	21 ± 18(36)	<LOD(35)	<LOD(54)	
<b>Zr</b>	38 ± 7(9)	<LOD(24)	<LOD(21)	<LOD(22)	<LOD(19)	<LOD(14)	
<b>Mo</b>		<LOD(20)	<LOD(14)	<LOD(18)	19 ± 10(15)	<LOD(25)	
<b>W</b>		<LOD(197)	<LOD(275)	<LOD(200)	160 ± 89(176)	316 ± 98(183)	
<b>Pb</b>		<LOD(102)	104 ± 65(118)	91 ± 59(105)	<LOD(103)	<LOD(110)	
<b>Bi</b>		<LOD(104)	<LOD(130)	<LOD(124)	<LOD(90)	<LOD(121)	

## VEINES MINERALISEES DES GISEMENTS DE LEUCAMP ET D'ENGUALES

## \* Tourmalines

Lames F10a - Veine minéralisée d'Enguialès et LP2a - Veine du gisement de Leucamp

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

	<b>F10a</b>	<b>LP2a</b>
Spectre	f10ato1	l2ato2
Charge	0,3	0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
K	470±(250)	nd (420)
Ca	640±(210)	2400±(210)
Ti	2110±(130)	2540±(140)
Mn	640±(150)	< (180)
Fe	87340±(280)	75010±(210)
Cu	< (40)	70>(40)
Zn	170±(20)	150±(40)
Ga	130±(30)	60±(20)
As		
Sr	60±(10)	120±(20)
Pb <sub>L</sub>		= (70)
Bi <sub>L</sub>		450±(70)
<b>PIGE</b>		

F 197	2410 ± 410 (330)	2950 ± 430 (310)
Na 438	11350 ± 1560 (870)	10610 ± 1460 (790)
B 2125	30510 ± 5520 (650)	31910 ± 5950 (1890)
Al 840	166370 ± 27250 (4970)	152830 ± 25180 (4880)
Si 1779	152930 ± 20700 (6770)	165430 ± 21760 (6180)

1 - protons 2,5 MeV, filtre Al104

Spectre <b>PIXE</b> Filtre	Gisement Enguialès tourm <b>1</b> Al104
<b>Mn</b>	999 ± 47(63)
<b>Fe</b>	
<b>Zn</b>	250 ± 20(24)
<b>Ga</b>	192 ± 12(16)
<b>As</b>	367 ± 12(16)
<b>Rb</b>	=LOD(26)
<b>Sr</b>	111 ± 14(16)
<b>Y</b>	=LOD(16)
<b>W</b>	4151 ± 100(106)

### \* Apatite

4, 5 et 6 - protons 2,5 MeV, filtre Al104 (obstruant les légers)

F23 Enguialès- veines à W			
Spectre	98-283	F23c1	F23c3
Charge		2,66 µC	1,6 µC
<b>PIXE</b>	4	5	6
Filtre	Al250	Al104	Al104
<b>Ti</b>			
<b>Mn</b>		13080±118(35)	10360 (60)
<b>Fe</b>		4758±951(172)	2460 (190)
<b>Sr</b>	366±42(75)	684±22(14)	650 (30)
<b>Y</b>	363±45(72)	1066±31(20)	980 (40)
<b>As</b>	480±50(57)	127±8(11)	30 (20)
<b>In</b>	LOD(293)		
<b>Pb</b>		<LOD(79)	(70)
<b>Bi</b>		154±21(19)	
<b>W</b>			(60)
<b>Th</b>			

### \*Pyrite

4 - protons 2,5MeV, filtre Al104

5, 7 & 8 - protons 2,5MeV, filtre Al250

	Pyrite	L1 - Gisement Leucamp		Py fissurale
Spectre	pyL1c4	PyL1c3	2PyL1c3	Pyfiss
Charge	1,93 µC	1,85 µC	0,494	1,59
<b>PIXE</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Filtre	Al250	Al104	Al104	Al250
<b>Ni</b>	2840±119(80)	>LOD(120)	<LOD(288)	
<b>Cu</b>	178±36(37)	1729±79(59)	1864±96(129)	260±11(36)
<b>Se</b>	24±8(14)	>LOD(21)	nd(165)	
<b>As</b>	171±12(14)	2908±52(38)	3297±99(124)	1778±44(40)
<b>Rb</b>				
<b>Zr</b>	>LOD(7)		<LOD 1165	
<b>Mo</b>			>LOD(76)	
<b>W</b>	259±41(51)	403±72(109)	>LOD(404)	>LOD(72)
<b>Pb</b>				<LOD 1165
<b>Bi</b>	=LOD(30)	>LOD(84)	nd(362)	2559±84 (53)

## \* Sulfures

### Lames F10a - Veine minéralisée d'Enguialès et LP2a - Veine du gisement de Leucamp

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

	<b>F10a</b>			<b>LP2a</b>
	Sulfures blindant tourmalines			
Spectre	f10apy1	f10apy2	f10apy3	lp2apy1
Charge	0.3	0.3	0.3	0.3
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
<b>Ni</b>	nd			nd (750)
<b>Cu</b>	< (290)	nd (490)	nd (500)	< (300)
<b>Zn</b>	< (230)	nd (220)	270±(190)	< (210)
<b>Se</b>	nd (170)	nd	nd	nd
<b>As</b>	nd (90)	< (40)	<(40)	nd (70)
<b>Sb<sub>K</sub></b>	450±(140)	nd (60)	nd (60)	nd (80)
<b>W<sub>L</sub></b>	15200±(500)	nd (580)	nd (520)	nd (560)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	> (230)	nd (250)	nd (260)	nd (250)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	620±(210)	nd (220)	nd (220)	nd (190)

## → Chalcopyrites

### Lames F10a - Veine minéralisée d'Enguialès et LP2a - Veine du gisement de Leucamp

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

	<b>F10a</b>		<b>LP2a</b>	
Spectre	f10apy4	f10apy5	lp2acpy1	lp2acpy2
Charge	0.3	0.3	0.3	0.3
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
<b>Ni</b>				
<b>Zn</b>	nd (660)	nd (480)	< (450)	< (500)
<b>Se</b>				
<b>As</b>	nd (130)	nd (180)	nd (180)	nd (200)
<b>In<sub>K</sub></b>	570±(100)	1070±(154)	nd (100)	nd (140)
<b>Sn<sub>K</sub></b>	460±(160)	1030±(150)	nd (210)	360±(140)
<b>Sb<sub>K</sub></b>	<(150)	nd (190)	nd (110)	nd (60)
<b>W<sub>L</sub></b>	nd (1380)	nd (1380)	nd (1550)	nd (1750)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	nd (730)	nd (410)	nd (410)	< (390)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	nd (560)	nd (550)	< (440)	nd (520)

## → Covellites

### Lames F10a - Veine minéralisée d'Enguialès et LP2a - Veine du gisement de Leucamp

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

	<b>F10a</b>	<b>LP2a</b>
Epaisseur	17 um	16,5 um
Spectre	f10acov1	l2acov1
Charge	0,3	0,3
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
<b>Fe</b>	37250±(430)	43770±(600)
<b>Ni</b>		
<b>Zn</b>	< (750)	< (750)
<b>Se</b>		
<b>As</b>	10460±(380)	290> (270)
<b>In<sub>K</sub></b>	< (510)	nd (410)
<b>Sn<sub>K</sub></b>	nd (580)	nd (330)

<b>Sb<sub>K</sub></b>	nd (540)	310± (240)
<b>W<sub>L</sub></b>	nd (3390)	nd (3190)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	nd (1130)	nd (920)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	35030±(1470) sonde :	29490±(930) sonde

### ✕ Muscovite

#### Lame F10a - Veine minéralisée d'Engualès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

<b>F10a</b>	
Spectre	f10amic1
Charge	0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5
Ca	nd (1060)
Ti	1470±(180)
V	310±(200)
Mn	680±(140)
Fe	28540±(180)
Cu	170±(40)
Zn	= (30)
Ga	70±(30)
As	1400±(40)
Rb	1360c(40)
Sr	> (20)
In <sub>K</sub>	140±(110)
Sn <sub>K</sub>	1220±(210)
Bi <sub>L</sub>	3290±(90)
<b>PIGE</b>	
F 197	3470 ± 420 (220)
Na 438	1250 ± 650 (620)
Al 840	151320 ± 24920 (4650)
Si 1779	207250 ± 25390 (3210)

#### Lame L41 - Veine minéralisée de Leucamp

protons 2,75 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance CERI (14/06/99) : détecteur Si(Li) + Ge

<b>L41</b>	
Spectre	140654
Charge	0.729
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5
Ti	3690 ± (50)
Cr	70 > (50)
Mn	100 ±(50)
Fe	8530 ± (50)
Ga	170 ±(20)
As	90 ±(10)
Rb	740 ±(30)
Sr	30 > (10)
W <sub>L</sub>	530 ± (50)

## ENGUIALES : Echantillon F9-1a

### \* Sulfures

#### → Marcassite

##### Lame F91a - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

F9-1a	
Marcassite	
Spectre	f91amispl
Charge	0.3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5
<b>Ni</b>	
<b>Cu</b>	= (310)
<b>Zn</b>	260> (200)
<b>Se</b>	
<b>As</b>	nd (70)
<b>Sb<sub>K</sub></b>	nd (80)
<b>W<sub>L</sub></b>	780±(400)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	nd (230)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	< (180)

#### → Chalcopyrites

##### Lame F91a - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

F9-1a		
Spectre	f91acp1	f91acpy2
Charge	0.3	0.3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
<b>Ni</b>		
<b>Zn</b>	nd (680)	nd (710)
<b>Se</b>		
<b>As</b>	2050±(170)	6930±(110)
<b>Ag<sub>K</sub></b>	140±(50)	320±(70)
<b>In<sub>K</sub></b>	< (60)	nd (130)
<b>Sn<sub>K</sub></b>	nd (100)	< (150)
<b>Sb<sub>K</sub></b>	< (130)	nd (160)
<b>W<sub>L</sub></b>	nd (1410)	nd (1500)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	3130±(370)	1680±(370)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	nd (510)	nd (550)

#### → Bismuthinite

##### Lame F91a - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U2 LPS-Saclay ( 6 mai 99) : détecteur Si(Li) + Ge

F9-1a		
	mélange de sulfures Fe, Cu, As	Bismuthinite
Epaisseur	15 um	12 um
Spectre	f91acus1	f91acusx
Charge	0.3	0.3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
<b>Fe</b>		3090±(1100)
<b>Cu</b>		5070±(160)
<b>Zn</b>	1450±(670)	nd (340)
<b>Se</b>		

<b>As</b>	20%	nd (2040)
<b>Ag<sub>K</sub></b>	3420±(660)	> (1340)
<b>Cd<sub>K</sub></b>	2810±(430)	nd (1970)
<b>In<sub>K</sub></b>	< (570)	
<b>Sn<sub>K</sub></b>	1330±(390)	
<b>Sb<sub>K</sub></b>	540>(440)	
<b>W<sub>L</sub></b>	nd (2810)	
<b>Pb<sub>L</sub></b>	3780±(1180)	19730±(6320)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	nd (3910)	82%

## ENGUALES : Echantillon F9-1b

**Lame F91-b - Echantillonné un peu plus loin du contact de la veine avec le filon de lamprophyre**  
 protons 2,75 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm  
 Séance CERI (14/06/99) : détecteur Si(Li) + Ge

<b>F91b - muscovite</b>		<b>F91b - biotite</b>	
Spectre	140653	Spectre	140650
Charge	0.467	Charge	0.654
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Filtre	Be135+Al300ff0,5
Ti	3650 ± (90)	Ti	25640 ± (110)
Cr	nd (130)	Cr	8750 ± (50)
Mn	140 ± (70)	Mn	3340 ± (220)
Fe	21670 ± (100)	Fe	120880 ± (100)
Ga	190 ± (30)	Ni	1150 ± (70)
As	310 ± (20)	Zn	530 ± (40)
Rb	790 ± (30)	Rb	700 ± (10)
Sr	50 > (20)	Sr	80 ± (20)
W <sub>L</sub>	850 ± (140)		

<b>F91b - wolframite</b>	
Spectre	140652
Charge	0.654
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5

pas de traces identifiées

	<b>F91b -pyrite cercle 2</b>	<b>pyrite1-cercle 6</b>	<b>pyrite2-cercle 6</b>	<b>pyrite-cercle 1</b>
Spectre	140650	140645	140644	140643
Charge	0.654	0.416	0.687	0.680
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5	Be135+Al300ff0,5
Ti		510 ± (280)	490 ± (230)	470 ± (240)
Cu				390 > (310)
Zn	= (380)	550 ± (390)	480 ± (320)	510 ± (320)
As	90 > (80)			
In L		1990 (980)		nd (910)
Ag L				980 > (870) *
W L	2130 ± (550)	nd (520)		
Re L	= (590)			

<b>F91b - chalcopyrite</b>	
Spectre	140649
Charge	0.654
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5

pas de traces

<b>F91b - bismuthinite</b>	
12 um sur chalcopyrite	
Spectre	140647
Charge	0.204
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al300ff0,5
	<b>2</b>
	Be135+Al300ff0,5

rien vu à part Cu et Fe (cpy?)  
et peut-être traces de Zn

idem  
traces de Zn

## ENGUIALES : Echantillon F9-3

### ✱ Biotites magnésiennes (traitées en matrice phlogopite d'après les analyses sonde!)

#### Lame F9-3 - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22 mars 99) : détecteur Si(Li) + Ge ( $\gamma$ )

<b>F9-3 Biotite</b>			
Spectre	f93bio1	f93bio2	
Charge	0,25	0,25	
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	
K sonde	8,22%		
Fe	6,13%(sonde) (=PIXE)	120510 (600)	
Al sonde	7,76% (=PIXE)		
Ti	23060 (440)	24920 (430)	
Cr	12590 (310)	880 (410)	
Mn	2180 (610)	4890 (250)	
Ni	1710 (50)	360 (80)	
Zn	230 (20)	410 (30)	
Rb	780 (30)	620 (50)	
Sr	120 (30)	50 (30)	
Ba $\kappa$	= (2850)	nd (3780)	
Ta $L$		340 (250)	
<b>PIGE</b>			
F 197	11380 $\pm$ 1140 (410)	8050 $\pm$ 880 (400)	
Li 478	510 $\pm$ 230 (220)	< (220)	
Na 438	1090 $\pm$ 960 > (980)	< (950)	
Mg sonde	10,94%		
Al 840	94660 $\pm$ 31090 (6970)	101760 $\pm$ 33310 (7280)	
Si 1779	179550 $\pm$ 36680 (8090)	178500 $\pm$ 36320 (7160)	

### ✱ Chlorites

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22 mars 99) : détecteur Si(Li) + Ge ( $\gamma$ )

<b>F9-3 Amphiboles chloritisées</b>				
Spectre	f93x10	f93x11	f93x12	f93x4
Charge	0,25	0,25	0,25	
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K	360 $\pm$ (470)	16560 $\pm$ (360) **	480 $\pm$ (330)	590 $\pm$ (440)
Ti	440 > (340)	1550 $\pm$ (300)	710 $\pm$ (340)	630 $\pm$ (350)
Mn	8240 $\pm$ (230)	8900 $\pm$ (170)	8500 $\pm$ (310)	8230 $\pm$ (210)
Fe	155100 (// PIXE)	167020 (// PIXE)	pas d'analyse sonde (//	
sonde			16-17 %)	
Ni	n. d. (150)	> (40)	90 $\pm$ (30)	n. d. (140)
Zn	670 $\pm$ (20)	620 $\pm$ (10)	490 $\pm$ (20)	700 $\pm$ (30)
Ga	40 > (30)	40 > (20)	= (20)	60 $\pm$ (20)
Rb	n. d. (60)	200 $\pm$ (30)	90 $\pm$ (40)	n. d. (60)
<b>PIGE</b>				
F 197	1380 $\pm$ 370 (320)	2040 $\pm$ 410 (320)	1870 $\pm$ 380 (300)	1490 $\pm$ 410 (360)
Li 478*	160 > (140)	120 < (150)	240 $\pm$ 160 (160)	210 $\pm$ 160 (160)
Mg	10623	104500	pas d'analyse sonde	pas d'analyse sonde
/EPMA				
Al 840	145270 $\pm$ 46660 (6700)	145110 $\pm$ 46670 (7180)	142330 $\pm$ 45820 (7210)	149690 $\pm$ 47990 (6460)
Si 1779	135620 $\pm$ 28840 (5990)	151370 $\pm$ 31560 (5410)	121020 $\pm$ 26870 (8550)	147530 $\pm$ 31460 (8390)

## \* Carbonates

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm  
Séance 99U1 LPS-Saclay (22 mars 99) : détecteur Si(Li) + Ge ( $\gamma$ )

<b>Carbonates de fer</b>				
Spectre	f93x3	f93x8		
Charge				
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
Ca	1200 (390)	> (410)		
Ti	660 (390)	490 (350)		
Mn	sonde : 2,9-4,1 %			
Fe	sonde : 42,5-43,6 %			
Cu	820 (240)	400 (260)		
Zn	760 (170)	600 (180)		
As	210 (80)	< (100)		
Rb	130 (90)	n. d. (240)		
Zr	220 (60)	250 (60)		

## \* Sphalérites morcelées riches en fer

### Lame F9-3 - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm  
Séance 99U1 LPS-Saclay (22 mars 99) : détecteur Si(Li) + Ge ( $\gamma$ )

<b>F9-3</b>			
Epais $\mu$ m	10 sur oxyde de fer	10 sur chlorite (?) à de fer	petit cristal dans grde biotite 7 sur biotite (fer!)
Spectre	f93x5 pics moins dédoublés <b>trou de Zn / rapport S</b>	f93x9 pics dédoublés	f93x14 * pics dédoublés
T compt		1434 coups/s	
Q $\mu$ C	0,25	0,25	0,25
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
<b>Fe</b>	0,098 % (sonde)	0,087-0,098% fer sonde	sonde
<b>Cu</b>	nd (770)	nd (4440)	
<b>As</b>	nd (850)	13140 (320)	18680 (340)
<b>Se</b>	< (590)	6890 (470)	9490 (460)
<b>Ag<sub>K</sub></b>	nd (3320)	< (2340) zone Cd déformé	Cd déformé (lod = pic Cd)
<b>Cd<sub>K</sub></b>	1,4-1,9% PIXE	8430 (2640)	13600 (3560)
<b>Sb<sub>K</sub></b>	0,7-0,9% PIXE	7130 (3660)	8720 (5430)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	nd (3900)	< (6090)	< (7930)

## \* Chalcopyrites

### Lame F9-3 - Roche basique d'Enguialès

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 300um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm  
Séance 99U1 LPS-Saclay (22 mars 99) : détecteur Si(Li) + Ge ( $\gamma$ )

<b>F9-3</b>			
Epais $\mu$ m	5 sur chlorite	12 sur carbonate de fer	5 sur carbonate de fer
Spectre	f93x1	f93x2	f93x6
T comptage			
Q $\mu$ C	0,25	0,25	0,25
PIXE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
<b>Zn</b>	2600 (640) non détecté à la sonde	770 (550) *	5380 (2100)
<b>As</b>	nd (530)	nd (360)	nd (850)
<b>Se</b>			1260 (550)
<b>Cd<sub>K</sub></b>	nd (600)	nd (990)	nd (1400)
<b>Pb<sub>L</sub></b>	2800 (1860)	nd (1640)	3750 (3110)
<b>Bi<sub>L</sub></b>	< (2060)	nd (1600)	nd (3580)

## ENGUIALES Echantillons de Catherine Lerouge CA15-06 (veine minéralisée)

### ✖ Tourmalines

#### Lame CA15-06 - Tourmaline fracturée (analyse 3 dans une fracture)

protons 3,1 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 1 mm

Séance LPS-Saclay 98 U2 (6 Juillet 98)

Spectre Charge acquise <b>PIXE</b> Filtre	CA 15-06		Quartz
	Tourmaline		Fracture
	To claire CA15-6To1.dat 0,2232 uC <b>1</b> Be135+Al100ffl	To sombre CA15-6To2.dat 0,2017 uC <b>2</b> Be135+Al100ffl	CA15-6To3.dat 0,2262 uC <b>3</b> Be135+Al100ffl
<b>K</b>	674 ± 119(190)	898 ± 128(186)	549 ± 115(169)
<b>Ca</b>	3993 ± 156(127)	4955 ± 186(174)	1346 ± 115(171)
<b>Ti</b>	3536 ± 354(139)	4535 ± 446(138)	2858 ± 293(143)
<b>Cr</b>	371 ± 63(77)	270 ± 63(82)	280 ± 59(89)
<b>Mn</b>	680 ± 88(76)	768 ± 95(78)	605 ± 81(62)
<b>Fe</b>	74569 ± 861(95)	79372 ± 919(59)	56946 ± 674(79)
<b>Zn</b>	144 ± 22(27)	287 ± 27(35)	178 ± 17(10)
<b>Ga</b>	145 ± 20(26)	50 ± 21(30)	86 ± 13(14)
<b>As</b>	<LOD(54)	1759 ± 55(28)	564 ± 31(32)
<b>Sr</b>	321 ± 41(45)	340 ± 49(58)	247 ± 35(33)
<b>PIGE</b>			
<b>F</b> raie 197 keV	3701 ± 498(292)	2528 ± 422(305)	1552 ± 353(300)
<b>B</b> raie 2125 keV	35103 ± 8451(1703)	33793 ± 8653(3002)	20206 ± 5867(2337)
<b>Na</b> raie 438 keV	11036 ± 1450(668)	8923 ± 1305(719)	7379 ± 1149(671)
<b>Mg</b> raie 585 keV	46668 ± 32975(25762)	63560 ± 38607(26125)	33104 ± 29866(26201)

### ✖ Rutile/Brookite

Séance LPS-Saclay 98 U2 (6 Juillet 98) : détecteur Collimated Intertechnique 50mm<sup>2</sup>

#### 1 - Lame CA15-06 - Bordure du granite de Veinazès

protons 3,1 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 1 mm

#### 2 - Lame CA 15-06 - Bordure du granite de Veinazès

protons 3,1 MeV, filtre Be135+Al100

Spectre Charge <b>PIXE</b> Filtre	CA 15-06 - Rutile/Brookite	
	15-6rut 0,2017uC <b>1</b> Be135+Al100ffl	<b>2</b> Be135+Al100
	<b>Ca</b>	626 ± 74(124)
<b>Sc</b>	614 ± 122(175)	
<b>Cu</b>		<LOD(55)
<b>Mn</b>		1946 ± 78(115)
<b>Fe</b>	3096 ± 178(281)	
<b>Zn</b>		1545 ± 57(61)
<b>Ga</b>		203 ± 22(44)
<b>As</b>	205 ± 31(40)	n.d.
<b>Sr</b>	57 ± 37(55)	
<b>Y</b>		=LOD(34)
<b>Zr</b>		383 ± 30 (20)
<b>Nb</b>	2733 ± 140(89)	7743 ± 101(38)
<b>Mo</b>		<LOD(58)
<b>Sn</b>		788 ± 150(201)
<b>Ta</b>		1448 ± 188(203)
<b>W</b>	5489 ± 393(684)	31272 ± 300(266)
<b>Pb</b>		>LOD(90)
<b>Th</b>		

## \* Arsénopyrite

1- Séance CERI, 2,5 MeV, filtre Al 250

<b>Arsénopyrite</b>	
Spectre	Mpk1506
Charge (μC)	1,08
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Al 250
<b>Cu</b>	1190 ± 120 (150)
<b>Ag</b>	> (1020)

## ENGUIALES Echantillons de Catherine Lerouge CA02-1 (leucogranite)

Lame CA02-1

1 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135μm+Al100μm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22/0399) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE)+ sonde 10/06/99

<b>Rutile/Brookite</b>	
<b>CA 02-1</b>	
Spectre	caruti
Charge (μC)	0,5
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135+Al100ff1
<b>Ca</b>	1100±(120)
<b>Sc</b>	1790±(320)
<b>Mn</b>	500±(280)
<b>Fe</b>	10450±(140)
<b>Cu</b>	nd (280)
<b>Zn</b>	360±(230)
<b>Ga</b>	nd (230)
<b>As</b>	nd (110)
<b>Sr</b>	< (110)
<b>Y</b>	nd (90)
<b>Zr</b>	nd (190)
<b>Nb</b>	11110±(100)
<b>Mo</b>	nd (280)
<b>Sn</b>	370>(300)
<b>Ta</b>	5060±(1710)
<b>W</b>	50160±(630)
<b>Pb</b>	840±(330)
<b>Th</b>	< (410)

## \* Tourmalines

Lame CA02-1

1 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135μm+Al100μm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22/03/99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE) +sonde 10/06/99

<b>CA02-1</b>	
Spectre	ca02to
Charge	
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Filtre	Be135 + Al100ff0,5
<b>K</b>	nd (410)
<b>Ca</b>	590±(310)
<b>Ti</b>	4820±(380)
<b>Cr</b>	nd (190)
<b>Mn</b>	1180±(90)
<b>Fe</b>	99630±(80)
<b>Zn</b>	1060±(40)
<b>Ga</b>	110±(40)
<b>As</b>	nd (80)
<b>Rb</b>	nd (210)

Sr	< (70)
Zr	nd (120)
W	nd (400)
<b>PIGE</b>	
F 197	6420 ± 710 (400)
Na 438	12470 ± 1500 (830)
B 2125	23760 ± 4410 (2090)

### \* Biotites

#### Lame CA02-1

1 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22 Mars 99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE)

CA02-1		
Spectre	ca02biot	ca02ap1
Charge	0,5	0.3275
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135 + Al100ff0,5	
PIGE		
F 197	18760 ± 1680 (340)	13190 ± 1250 (340)
Li 478	7777 ± 710 (170)	3850 ± 430 (190)
Na 438	910 ± 560 (550)	< (750)

## LA GRANIERE

### \* Pyrite

1- Séance CERI 3 MeV, filtre Al 209

GR12	
Spectre	281135
<b>PIXE</b>	<b>1</b>
Ni	269±53(91)
Cu	LOD(34)
Se	LOD(10)

### \* Tourmaline

#### Lame GR12

1, 2 & 3 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22 Mars 99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE)

+analyses sonde 12/05/99

Spectre Charge (µ)	GR12		
	gr12to1 0,25	gr12to2 0,5	gr12to3 0,5
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135 + Al100ff0,5		
Ca	3790±(260)	3270±(270)	2800±(240)
Ti	4150±(400)	3040±(330)	2870±(320)
Cr			360±(100)
Mn	350±(100)	360±(70)	350±(80)
Fe*	71940±(130)	64500±(140)	72740±(90)
Zn	190±(40)	150±(30)	160±(30)
Ga	50>(40)	70±(30)	50>(30)
Sr	250±(60)	230±(40)	340±(40)
PIGE			
<b>F 197</b>	2830 ± 610 (540)	2920 ± 480 (390)	2260 ± 440 (390)
<b>Na 438</b>	10060 ± 1650 (1180)	10610 ± 1360 (830)	11990 ± 1460 (820)
<b>B 2125</b>	33360 ± 6390 (2010)	29130 ± 4910 (1760)	30030 ± 4860 (1200)

## \* Muscovite

### Lame GR12

1 & 2 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22/03/99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE) + sonde 12/05/99

<b>GR12 muscovite</b>					
Spectre	gr12mu1	transparente	zone claire	zone sombre	brune
Charge (µC)	0,25	gr12mu2	gr12mu3	gr12mu4	gr12bi1
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Filtre	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5
Sc		480±(250)	= (200)	nd (230)	
Ti	5190±(400)	7120±(530)	2120±(300)	1760±(310)	5700±(380)
V	420±(330)	nd (690)	> (220)	420±(190)	
Cr	290±(110)	430±(110)	340±(80)	330±(90)	280±(140)
Mn			120±(60)	100±(60)	200±(70)
Fe	14500±(40)	6910±(80)	13190±(20)	12890±(30)	13700±(40)
Zn	30>(10)	nd (20)	20> (10)	20>(10)	20>(10)
Ga	120±(10)	70±(10)	90±(10)	90±(10)	100±(10)
As	30>(10)	nd (20)	= (10)	nd (10)	
Rb	880±(30)	430±(20)	960±(30)	850±(20)	640±(20)
Sr	80±(30)	40±(30)	200±(20)	250±(20)	90±(30)
Zr	nd (70)	nd (50)	nd (60)	nd (70)	
Nb	>(40)	nd (50)		50>(20)	
Ba <sub>K</sub> *	1500±(1300)	3150±(2010)	2230±(1120)	3200±(1350)	2960±(1850)
W <sub>L</sub>	330±(60)	150±(80)	< (80)	nd (80)	< (90)
Bi <sub>L</sub>	<(70)	nd (70)	< (50)	nd (40)	
Th <sub>L</sub>	nd (110)	nd (70)	< (60)	100± (60)	
<b>PIGE</b>					
F 197	1310 ± 400 (370)	1330 ± 400 (370)	1660 ± 320 (270)	1680 ± 310 (260)	1130 ± 370 (350)
Na 438	6610 ± 1270 (950)	6160 ± 1310 (1060)	6260 ± 990 (720)	6680 ± 1030 (730)	7010 ± 1250 (900)

## \* Rutile (ou brookite?)

### Lame GR12

1 & 2 - protons 3,2 MeV, filtre Be 135µm+Al100µm percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS-Saclay (22 Mars 99) : détecteur Si(Li) collimaté 7 mm + détecteur Ge (PIGE)

+analyses sonde 12/05/99

<b>GR12</b>		
Spectre	gr12ru1	gr12ru2
Charge (µC)	0,25	0,25
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>
Filtre	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5
<b>Fe</b>	9680±(190)	6280±(220)
<b>Y</b>		60± (30)
<b>Nb</b>	2340±(60)	760±(50)
<b>Ta<sub>L</sub></b>	1490±(930)	1420±(780)
<b>W<sub>L</sub></b>	31700±(610)	10240±(710)

## \* Zircons

### Lame GR12 (La Granière)

1, 3 & 4 -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

2 -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U1 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

<b>GR12 - Zircon</b>				
	<b>cristal n°1 cartographié / µsonde</b>		<b>cristal n°4</b>	
Epaisseur	24	17	6	7
Spectre	gr12z2 (pas musco)		gr12i1 (pics musco)	gr12z1 (pics musco)
Charge	0,4		0,4	0,4
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
<b>Filtre</b>	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
<b>Si</b>			156210±(4630)	
<b>Zr</b>			50%	
<b>Fe</b>	400±(250)		12290±(130)	12690±(270)
<b>Rb</b>	110±(40)		990±(100)	470±(120)
<b>Y</b>	310±(160)		2900±(290)	5710±(270)
<b>Hf</b>	17050±(370)		17900±(410)	46920±(420)

## SCHISTES DES CEVENNES

### \* Pyrites

7 & 8 – CERI protons 2,5MeV, filtre Al250

<b>Schistes des Cévennes</b>		
Spectre	Or1bc1	Or1bc2
Charge	1,8 µC	1,24 µC
<b>PIXE</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>Filtre</b>	Al250	Al250
<b>Fe</b>		
<b>Ni</b>	2332±89(83)	2499±100(54)
<b>Cu</b>	104±27(33)	315±12(38)
<b>Se</b>	22±6(9)	=LOD(10)
<b>As</b>		
<b>Rb</b>		
<b>Zr</b>	>LOD(6)	
<b>Mo</b>		
<b>W</b>	=LOD(36)	<LOD(50)
<b>Pb</b>	=LOD(34)	>LOD(35)
<b>Bi</b>		

## EXSUDATS DES CEVENNES (Florence Arnaud)

### \* Inclusions dans des apatites

#### Lame 15A Exsudat des Cévennes

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance LPS-Saclay 98 U3 (Novembre 98)

<b>15A Exsudat des Cévennes</b>	
<b>PIXE</b>	<b>6</b>
<b>Sr</b>	2728±38(12)
<b>Y</b>	1098±27(19)
<b>As</b>	22±6(12)
<b>Pb</b>	100±17(33)

**- lame 15A (Exsudat des Cévennes /Florence Arnaud)**

**1** -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 98U3 LPS: détecteur Si-Li

**2,3** : -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si-Li

**15A - Exsudat des Cévennes**

Spectre	Apatite		
	15aap1	15aap1	15aap2
Charge	0,5µC	0,5µC	0,5µC
PIXE	1	2	3
Filtre	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5	Be135 + Al100ff0,5
<b>Mn</b>	392 (90)	291 (74)	409 (74)
<b>Fe</b>	319 (54)	155 (45)	157 (47)
<b>Zn</b>	< (26)	< (17)	< (17)
<b>As</b>	= (15)	<(14)	< (9)
<b>Sr</b>	3789 (37)	3290 (8)	2580 (18)
<b>Y</b>	1233 (40)	878 (17)	624 (8)
<b>Zr [KB]</b>	< (203)	160 (95)	89 (62)
<b>In</b>	571 (148)	414 (92)	224 (112)
<b>W</b>	< (83)	< (75)	< (79)
<b>PIGE</b>			
<b>F 197 keV</b>	34580 ± 3470 (370)	30050 ± 2600 (330)	30090 ± 2600 (310)

**- Analyse d'inclusions fluides**

**1** -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 98U3 LPS: détecteur Si-Li

**2** : -protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si-Li

**15A - Exsudat des Cévennes**

Spectre	IF dans apatite					
	15aap2	15aif1	15aif2	15aif3	15aif4	15aif5
Charge	0,5µC	0,5µC	0,5µC	0,5µC	0,5µC	0,5µC
PIXE	1			2		
Filtre	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5
t/prof	10/8	10/20	8/13	8/9	5/3	6/9
<b>As</b>	346 (108)	303 (134)	327 (125)	730 (95)	914 (85)	636 (100)

## GRANITE DE LA MARGERIDE

### ✳ Tourmalines

Lame M1b - Séance LPS-Saclay 99U2

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Tourmaline - M1B Margeride</b>						
Spectre Q (uC)	cristal zoné		coeur clair m1bto3 0,3	cristal zoné		zone claire m1bto7 0,3
	coeur sombre m1bto1 0,3	bordure claire m1bto2 0,3		bde sombre m1bto4 0,3	bde ext. claire m1bto5 0,3	
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Filtre	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al100ff0,5
<b>K</b>	<=(360)	<=(390)	< (380)	< (360)	< (380)	530 (370)
<b>Ca</b>	<=(390)	<=(400)	< (400)	900 (370)	< (380)	700 (390)
<b>Ti</b>	4280 (320)	2990 (370)	1880 (350)	5060 (360)	3440 (350)	4740 (350)
<b>V</b>	n. d. (400)	n. d. (340)	n. d. (305)	n. d. (410)	n. d. (360)	n. d. (390)
<b>Cr</b>	< (110)	n. d. (170)	n. d. (110)	n. d. (160)	n. d. (170)	n. d. (170)
<b>Mn</b>	1790 (80)	3080 (70)	1450 (80)	1670 (80)	3030 (80)	2040 (80)
<b>Fe</b>	91870 (80)	87770 (90)	94670 (80)	85160 (70)	89100 (100)	93390 (60)
<b>Ni</b>					= (40)	50 (40)
<b>Zn</b>	680 (30)	1250 (30)	660 (30)	380 (30)	1220 (30)	730 (30)
<b>Ga</b>	160 (30)	660 (30)	150 (30)	200 (30)	740 (30)	200 (30)
<b>As</b>	n. d.(60)	50 >(40)	n. d. (60)	< (30)	n. d. (60)	n. d. (60)
<b>Sr</b>	n. d. (70)	n. d. (70)	n. d. (70)	= (40)	< (50)	n. d. (70)
<b>PIGE</b>						
<b>F 197</b>	5446 ± 620 (330)	8240 ± 840 (360)	2760 ± 430 (320)	3120 ± 440 (300)	8200 ± 840 (350)	6400 ± 690 (330)
<b>Li 478</b>	<=LOD (190)	1770 ± 270 (180)	240 ± 170 (170)	= LOD (180)	1130 ± 260 (240)	< LOD (220)
<b>Na 438</b>	11840 ± 1660 (990)	13430 ± 1790 (1000)	9010 ± 1430 (970)	10220 ± 1520 (980)	13210 ± 1810 (1060)	13230 ± 1810 (1070)
<b>B 2125</b>	26520 ± 5170 (1680)	27280 ± 5620 (2670)	30190 ± 5660 (1680)	19300 ± 4630 (2670)	32350 ± 5950 (1680)	25010 ± 5270 (2530)
<b>Si 1779</b>	161310 ± 21290 (5750)	166950 ± 22580 (8370)	158090 ± 21230 (6680)	156750 ± 21440 (7850)	139570 ± 19610 (7290)	132590 ± 19130 (7810)
<b>Al 840</b>	140670 ± 23470 (5540)	156600 ± 25830 (5340)	153210 ± 25270 (5060)	145670 ± 24100 (4920)	156030 ± 25770 (5450)	150000 ± 24790 (5090)

Lame M1a - Séance LPS-Saclay 99U2

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Tourmaline - M1A Margeride</b>					
Spectre Q (uC)	tourmaline verte		to brune interstitielle	to bicolore coeur clair / zone sombre	
	m1ato1-90 0,6	m1ato3-45 0,3	m1ato2 0,3	m1ato4 0,3	m1ato5 0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
<b>K</b>	2950±(470)	280>LOD(250)	=LOD(250)	<LOD(250)	590±(210)
<b>Ca</b>	1510±(620)	<LOD(240)	1120±(210)	=LOD(240)	1040±(230)
<b>Ti</b>	930±(310)	2000±(140)	5660±(160)	2620±((200)	5990±(200)
<b>Mn</b>	1280±(280)	1350±(210)	1420±(200)	1150±(210)	1670±(210)
<b>Fe</b>	sonde :	9,025±0.195 (0.112)	9,05±0.195(0.112)	8,8	9,133
<b>Ni</b>	nd LOD(70)	nd LOD(20)	50±(30)	=LOD(20)	nd LOD(60)
<b>Zn</b>	980±(30)	880±(20)	870±(20)	810±(20)	740±(20)
<b>Ga</b>	180±(20)	140±(20)	150±(10)	150±(20)	190±(10)
<b>Rb</b>	100±(30)	<LOD(20)	nd LOD(20)	=LOD(20)	nd LOD(30)
<b>Sr</b>	nd LOD(40)	nd LOD(20)	nd LOD(20)	<LOD(10)	nd LOD(20)
<b>PIGE</b>					
<b>F 197</b>	3150 ± 370 (220)	3480 ± 470 (310)	5430 ± 610 (320)	3710 ± 510 (350)	5490 ± 620 (330)
<b>Na 438</b>	11010 ± 1300 (590)	11510 ± 1580 (880)	16740 ± 2010 (850)	12980 ± 1690 (860)	15420 ± 1910 (880)
<b>B 2125</b>	29700 ± 4880 (1250)	31160 ± 5940 (2170)	30730 ± 5730 (1650)	34390 ± 6180 (1450)	30730 ± 5850 (2070)

Si 1779	176200 ± 20100 (3570)	171440 ± 28060 (5200)	164630 ± 21510 (5470)	164370 ± 21420 (5170)	162770 ± 21530 (6280)
Al 840	166320 ± 26440 (3430)	155590 ± 20760 (6020)	154990 ± 25500 (4860)	163730 ± 26870 (5080)	160730 ± 26380 (4880)

**Lame M7** - Séance LPS-Saclay 99U2

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Tourmaline - M7 Margeride</b>			
	tourmaline interstitielle	to claire	to marron à brun sombre
Spectre	m7to1	m7to2	m7to3
Q (uC)	0,3	0,3	0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K	440±(240)	550±(200)	<LOD(280)
Ca	1040±(230)	690±(230)	430±(200)
Ti	4660±(210)	4620±(200)	2960±(170)
Mn	970±(210)	1810±(190)	1900±(160)
Fe	85360± (120)	87910±(110)	92450±(160)
Ni	nd LOD(60)	<LOD(40)	<LOD(40)
Zn	1080±(20)	1050±(10)	1130±(20)
Ga	200±(20)	130±(10)	90±(10)
Rb	=LOD(10)	nd LOD(30)	<LOD(20)
Sr	nd LOD(20)	nd LOD(10)	=LOD(10)
In	=LOD(140)	200>LOD(120)	330±(130)
<b>PIGE</b>			
F 197	6260 ± 680 (330)	6400 ± 690 (340)	5840 ± 650 (330)
Na 438	17410 ± 2050 (820)	15300 ± 1890 (860)	14050 ± 1780 (870)
B 2125	27920 ± 5540 (2240)	27490 ± 5650 (2670)	33750 ± 6040 (1170)
Si 1779	163570 ± 21670 (6530)	161970 ± 21250 (5470)	152930 ± 20610 (6430)
Al 840	150390 ± 24850 (5140)	165240 ± 27080 (5020)	156220 ± 25730 (5100)

**Lame M1b** - Séance LPS-Saclay 99U2

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Orthose - M1B Margeride</b>		
	m1bfk1	
Spectre	0,3	
Q (uC)	0,3	
<b>PIXE</b>		
Filtre	Be135+Al100ff0,5	analyse sonde
<b>K</b>	123340 ± (390)	119620
<b>Fe</b>	80 ± (20)	
<b>Ga</b>	30 ± (10)	
<b>Rb</b>	2750 ± (20)	
<b>Sr</b>	50 ± (10)	
<b>PIGE</b>		
Na 438	6370 ± 1090 (740)	7220
Al 840	86880 ± 15000 (3850)	
Si 1779	294230 ± 34030 (3880)	

**Lame M1a** - Séance LPS-Saclay 99U2

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>M1a Margeride</b>				
	Orthose		Fracture de qz albitisée	
Spectre	m1aab1	m1aab2 (+CaF2 ?)	m1ai2	m1ai3
Q (uC)	0,3	0,3	0,3	0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	id.	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5

<b>Si</b>	253800±(3320)	281280±(2810)	273050±(2060)
<b>K</b>	110440±(230)	1490±(190)	1740±(200)
<b>Ca</b>		1800±(250)	750±(240)
<b>Mn</b>	390±(80)		
<b>Fe</b>	2620±(80)	50±(10)	1010±(50)
<b>Zn</b>	=LOD(10)		
<b>Ga</b>	90±(10)		40±(10)
<b>Rb</b>	1600±(20)		60±(10)
<b>Sr</b>	>LOD(10)		
<b>Sn</b>		490±(210)	290±(170)

### \* Rutile/Brookite?

#### Lame M1a (Margeride)

1 à 3 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

Epaisseur (um)	Rutile/Brookite		dans albite
	4	17,5	
Spectre	m1arum1	m1arum2	m1arum
Charge	0,3	0,3	0,3
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K			2380±(240)
Ca			4220±(220)
Ti	60%	60%	<LOD(170)
Mn	=LOD(860)	<LOD(780)	nd LOD(150)
Fe	38380±(340)	7520±(220)	<LOD(60)
Zn	nd (170)	nd LOD(190)	<LOD(10)
Ga	<LOD(150)	nd LOD(170)	30±(10)
Rb			490±(10)
Sr	270±(60)	<LOD(40)	=LOD(10)
Y	<LOD(400)	=LOD(20)	
Zr (zircon)	5380±(140)	nd LOD(80)	
Nb	12200±(140)	11680±(50)	
Ta	5290±(670)	5080±(570)	
W		40940±(580)	
Th	600±(460)		
<b>PIGE</b>			
Na 438	0.6%	4%	90330 ± 8820 (970)
Al 840	9%	3%	99620 ± 15160 (4810)
Si 1779	8%	0.6%	292690 ± 33890 (3130)

### \* Muscovite

#### Lame M1b

2 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 100um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

#### Lame M1a

3&4 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm

Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

	Muscovite		
	Margeride M1b	Margeride M1a	mica mal cristallisé
Spectre	m1bmum1	m1amum1	m1aphyl
Charge	0,5	0,3	0,6
<b>PIXE</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Filtre	Be135+Al100ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K	72760 ± (230)	86700±(350)	63840±(200)
Ca			4260±(700)
Ti	1610 (220)	1940±(230)	nd LOD(380)
Mn	1040 (40)	1020±(150)	2410±(80)
Fe	18840 (30)	14410±(120)	33880±(140)

Cu			180±(10)
Zn	140 (10)	40±(10)	130±(10)
Ga	350 (10)	140±(10)	130±(10)
Rb	3670 (10)	2690±(20)	1630±(20)
Sr		<LOD(10)	
Y	n. d. (160)	<LOD(120)	>LOD(10)
Zr			
Nb	220 (10)	100±(40)	
Sn	1130 (170)	1070±(210)	
Cs	?		
Ba		<i>nd LOD(2680)</i>	<i>nd LOD(1220)</i>
Ce			
Ta L			
W	a faire		
Bi			
Th			

### PIGE

F 197	4100 ± 450 (230)	4170 ± 590 (390)	4030 ± 480 (270)
Na 440	6300 ± 980 (680)	3350 ± 770 (590)	1740 ± 510 (450)
Si 1779	210510 ± 24240 (5400)	217950 ± 26610 (4470)	237600 ± 26080 (3310)
Al 840	164790 ± 26410 (4080)	159910 ± 26270 (4940)	151310 ± 24140 (3360)

### \* Feldspaths

1 à 3 - protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm  
Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

	<b>Margeride M7</b>		
	cristal d'orthose	petit cristal d'albite sur l'orthose	orthose
Epaisseur	épais	5 um	
Spectre	m7ap2	m7ap1	m7al
Charge (uC)	0,5	0,3	0,3
PIGE	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K	128740 (340)	en-dessous	124500 (310)
Ca	nd (2060)	3400 (1630)	nd (2460)
Fe	120 (40)	< LOD (250)	140 (30)
Ga	30 (10)	120 (60)	40 (10)
Rb	1500 (20)	62230 (90) *	1450 (20)
Sr	20 (10)	nd (120)	20 (10)
Pb L	100 (20)	630 (100) *	100 (40)
<b>PIGE</b>			
Al 840	87620 ± 14550 (3270)	82890 ± (14420)	90790 ± 15580 (3820)
Si 1779	300470 ± 33000 (5730)	289190 ± 33980 (6560)	300040 ± 34890 (6140)
Na 440	15000 ± 1700 (670)	21980 ± 2440 (740)**	12050 ± 1570 (780)

### \* Arsénopyrite

#### Lame M1a (Margeride)

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm  
Séance 99U2 LPS: détecteur Si(Li) collimaté avec diaphragme 7mm

<b>Arsénopyrite</b>		
17 × 20 × 6,5 / 3,5 μm <sup>3</sup>		
Epaisseur		
Spectre	m1apy1b-45	m1apy1-90
Charge	0,6	0,6
PIGE	<b>1</b>	
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
<b>Sb</b>	5070±(760)	<LOD (1090)

## GRANITE DU GANGOTRI

### \* Tourmaline

Lame GB4 - Séance LPS-Saclay 99U1

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Tourmaline</b>			
Spectre	gb4to1	gb4to2	gb4to3
Q (uC)	0,3	0,3	0,3
PIXE	1	2	3
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5
K	550 ± (400)	< (420)	900 ± (450)
Ca	560 ± (400)	1910 ± (330)	2250 ± (520)
Ti	6120 ± (260)	5960 ± (230)	9930 ± (420)
Mn	810 ± (230)	460 ± (250)	n.d. (1040)
Fe	107550 ± (260)	101300 ± (290)	82610 ± (560)
Zn	1670 ± (30)	1440 ± (40)	1290 ± (40)
Ga	130 ± (30)	180 ± (30)	< (40)
PIGE			
F 197	5770 ± 830 (620)	4950 ± 800 (630)	5590 ± 810 (590)
Na 438	15960 ± 2120 (1270)	15540 ± 2110 (1300)	12340 ± 1870 (1280)
B 2125	34990 ± 6890 (2930)	34830 ± 6900 (3010)	30600 ± 6270 (2670)

### \* Muscovite

Lame GB4 - Séance LPS-Saclay 99U1

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>muscovite</b>	
Spectre	gb4mu1
Charge	0,25
PIXE	1
Filtre	Be135+Al200ff0,5
Si	<i>majeur 23%</i>
K	<i>majeur 10.9%</i>
Ti	4400 ± (310)
Mn	2050 ± (170)
Fe	34420 ± (280)
Zn	370 ± (20)
Ga	170 ± (20)
Rb	2870 ± (30)
Sr	n.d. (50)
Y	n. d. (180)
Zr	n. d. (70)
Nb	400 ± (80)
Ba K	n.d. (2210)
PIGE	
F 197	11270 ± 1170 (500)
Li 478	2910 ± 410 (270)
Na 438	1890 ± 1290 (1300)

### \* Biotite

Lame GB4 - Séance LPS-Saclay 99U1

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>GB4 petite biotite</b>		<b>GB4 albite bicolore</b>	
Spectre	gb4bi1 (// 12/05 103)	zone foncée gb4bi2 (// 12/05 105)	zone claire?? gb4bi3 (// 12/05 106)
Charge	0,25	0,25	0,25
PIXE	1	2	3
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5

K	88180 ± (650)	104450 ± (230)	96540 ± (580)
Ti	18850 ± (380)	6440 ± (380)	5470 ± (230)
Mn	5750 ± (210)	2500 ± (380)	1650 ± (370)
Fe	84860 ± (530)	35100 ± (390)	35880 ± (240)
Cu	280 ± (50)	240 ± (50)	n. d. (90)
Zn	980 ± (50)	390 ± (40)	570 ± (20)
Ga	n. d. (90)	120 ± (50)	160 ± (40)
Rb	2600 ± (70) pics dédoublés	2870 ± (60)	3370 ± (40)
Sr	n. d. (160)	620 ± (80)	n. d. (60)
Y	n. d. (270)	330 ± (190)	n. d. 270)
Zr	n. d. 170)	470 ± (120)	n. d. (80)
Nb	280 ± (70)	390 ± (130)	630 ± (100)
<b>PIGE</b>			
F 197	30510 ± 2760 (590)	12160 ± 1220 (450)	11310 ± 1160 (460)
Li 478	10450 ± 1000 (280)	3980 ± 480 (250)	2920 ± 400 (250)
Na 438	3970 ± 1340 (1270)	1460 ± 1060 (1060)	1540 ± 1170 (1190)
Al 840	135190 ± 43580 (7560)	160930 ± 51570 (8110)	176310 ± 56280 (7850)
Si 1779	191380 ± 38480 (6350)	184770 ± 37370 (6770)	224780 ± 44390 (6000)

### \* Apatite

Lame GB4 - Séance LPS-Saclay 99U1

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>Apatite</b>			
Spectre	gb4x1	gb4x2	
Charge	0,25	0,25	
<b>PIXE</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	
Filtre	Be135+Al200ff0,5	Be135+Al200ff0,5	
Mn	3290 ± (360)	4090 ± (610)	
Fe	370 < (410)	< (500)	
Sr	70 > (30)	170 ± (30)	
Y	1650 ± (70)	2410 ± (40)	
Zr	70 > (50)	n.d. (90)	
Sn L	111280 ± (26000)	79160 ± (35020)	
W L	= (150)	< (260)	

### \* Albite

Lame GB4 - Séance LPS-Saclay 99U1

protons 3,2 MeV, filtre Be135um+Al 200um percé d'un trou de diamètre 0,5 mm, diaphragme 7mm

<b>GB4 Albite zonée</b>							
Spectre	bordure claire			zone grisée			coeur clair
	gb4ab1	12/05 111	112	113	115	116	114
	<b>1 PIXE</b>	<b>microsonde électronique</b>					
Filtre	Be135+Al200ff0,5						
K	830 ± (550)	1490	1110	950	1940	980	1530
Ca	3370 ± (360)	4670	7860	3650	8430	3020	3190
Ga	30 ± (10)	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.	n. a.
<b>PIGE</b>							
Al 840	110190 ± 36040 (7860)	107740	108600	107530	109810	104880	107350
Si 1779	334830 ± 64490 (8000)	321440	320550	318950	314690	32.3	322770
Na 1635	87570 ± 9450 (1610)	86940	85790	87120	83780	86870	86770

**Annexe 2 - Analyses ICP-MS d'échantillons réalisées par le Services d'Analyses des Roches et des Minéraux de Nancy (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques)**

**- Echantillons**

F15a	Engualès : filon Jean, niveau -527 m	Apatite triée d'une veine à quartz et wolframite
Grne2	La Granière	Quartz à petits minéraux
L22	Leucamp	Eponte schistes tourmalinisés d'une veine minéralisée à quartz, wolframite et muscovite
7106	St Cierge	Muscovite minéralisée : 2,47% W
7113	"	Muscovite stérile : 260 ppm W
7115	"	Muscovite stérile : 735 ppm W
F4b	Engualès	Tourmalinite massive peu minéralisée
99E4	Schiste échantillonné au lieu dit "Le Battut" au nord de Pons	Gneiss à silicates calciques de référence
GrOa1	Volante de La Granière	Tourmalinite de référence - muscovite triée au Frantz
GrOa2	"	- tourmaline triée au Frantz
GrOb	"	- zone moins muscovitisée
99E22	La Granière	Tourmaline presque massive avec des îlots de quartz
F9-3	Lamprophyre échantillonné dans la mine d'Engualès	Roche altérée
99E2	Roche basique échantillonnée sur le chemin de la mine d'Engualès	
99E34	Le Viala	Roche basique
99E33	"	Roche acide

**- Analyses par ICP-AES**

Echantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF	Total
F15a	2,47	0,14	0,39	0,64	0,12	53,43	0,07	< L.D.	< L.D.	40,74	0,68	98,68
Grne2	85,56	7,26	2,86	< L.D.	0,91	< L.D.	0,38	< L.D.	0,16	< L.D.	1,21	98,34
7106	54,71	22,10	3,12	0,12	0,57	3,55	0,7	6,46	0,38	2,89	3,84	98,44
7113	45,58	33,33	1,99	< L.D.	1,05	1,05	0,46	10,41	0,43	0,66	4,84	99,8
7115	65,92	16,35	3,74	0,05	1,16	1,26	2,18	4,47	0,66	0,67	3,31	99,77
F4b	74,74	15,02	1,87	< L.D.	0,68	< L.D.	0,36	3,23	0,76	< L.D.	2,17	98,83
L22	42,30	30,81	7,92	0,05	3,17	0,27	1,2	2,83	1,48	0,08	4,42	94,53
*99E4	80,36	10,39	1,79	< L.D.	0,65	0,57	3,29	1,14	0,4	0,1	1,12	99,81
GrOa1	49,43	31,77	2,14	0,19	0,62	< L.D.	0,53	8,52	2,44	0,06	4,26	99,96
GrOa2	43,32	30,87	7,61	0,58	2,07	0,2	1	5	1,72	0,09	4,42	96,79
GrOb	54,17	24,62	8,04	0,07	3,03	0,25	1,23	< L.D.	0,51	< L.D.	2,7	94,62
*99E22	37,26	32,68	11,89	0,08	3,64	0,51	1,54	< L.D.	0,73	< L.D.	3,23	91,56
F9-3	53,00	16,72	9,97	0,3	5,93	2,33	1,64	3,9	1,23	0,78	4,34	100,1
*99E2	65,23	16,45	4,4	0,1	0,93	2,37	2,85	5,2	0,47	0,24	1,62	99,86
*99E34	66,39	16,64	4,3	0,08	0,74	2,19	2,65	5,31	0,44	0,12	1,09	99,95
*99E33	76,04	13,64	0,71	0,03	0,18	0,77	2,19	5,96	0,1	0,06	0,67	100,4

**- Analyses particulières : FeO, F et S**

Echantillon	FeO %pds	F %pds	S tot %pds
F4b	0,17	0,15	0,17
L22	0,15	0,27	0,78
*99E4	1,08	0,023	<0,01
GrOa1	0,11	0,12	
GrOa2		0,18	
GrOb		0,17	
*99E22		0,17	
F9-3	7,39		0,12
*99E2			0,062
*99E34			<0,01
*99E33			<0,01

- Analyses d'éléments traces par ICP-MS (ppm)

Echantillon	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	La	Lu	Mo
F15a	35,34	17,1	<L.D.	66,6	0,3	366,7	36,9	<L.D.	0,5	<L.D.	55,1	29,6	65,0	2,5	45,6	0,4	0,0	11,0	<L.D.	181,6	3,8	0,7
Grne2	60,91	15,26	1,2	1,2	<L.D.	5,8	52,9	<L.D.	0,2	5,6	0,6	0,3	0,5	13,2	0,5	3,5	1,0	0,1	<L.D.	5,7	0,1	2,0
7106	216,8	400,4	2,9	41,0	0,4	46,2	0,6	<L.D.	56,0	22,7	14,2	7,0	1,1	73,2	10,9	3,2	3,3	2,5	1,5	19,7	1,1	3,1
7113	513,9	642,3	31,5	17,7	0,3	16,0	1,0	<L.D.	88,0	21,2	4,7	2,1	0,4	113,0	4,6	4,6	2,0	0,8	4,5	6,5	0,3	<L.D.
7115	18040	662,3	8,3	127,9	1,5	115,1	3,8	36,1	33,1	122,4	6,5	3,1	1,3	36,2	8,2	2,8	10,8	1,2	7,6	51,0	0,4	10,3
F4b	6,301	388	1,5	10,0	<L.D.	75,3	19,8	68,7	11,3	7,5	2,8	1,3	1,0	31,4	4,1	3,1	7,5	0,5	0,2	36,8	0,2	0,8
L22	19,99	370,9	3,3	98,5	0,3	152,0	27,3	157,4	6,6	48,5	7,8	4,0	2,2	78,2	9,0	3,4	6,8	1,4	0,2	80,5	0,6	3,6
*99E4	5,334	236,3	2,0	0,2	<L.D.	15,7	32,4	42,9	6,0	5,6	2,9	1,8	0,6	10,8	2,7	2,0	6,2	0,7	<L.D.	15,9	0,3	0,4
GrOa1	48,5	1695	10,8	16,3	<L.D.	61,5	25,0	215,3	18,6	72,7	4,1	2,4	1,0	61,7	4,0	3,3	10,1	0,9	0,3	28,7	0,5	0,3
GrOa2	177,5	1586	6,7	58,6	0,7	77,0	114,5	213,5	11,2	217,4	4,8	2,5	1,3	59,9	4,8	3,5	6,7	0,9	0,2	37,9	0,5	1,1
GrOb	30,31	24,38	5,8	3,5	0,5	3,2	65,2	30,3	0,3	19,9	0,1	0,1	0,3	47,9	0,1	3,6	0,0	0,0	<L.D.	1,9	0,0	0,6
*99E22	4,229	5,961	3,5	1,7	<L.D.	9,8	18,7	89,6	0,5	10,3	0,5	0,3	0,6	47,0	0,4	3,7	0,8	0,1	<L.D.	4,6	0,1	0,2
F9-3	6,141	1653	13,0	17,8	17,4	126,1	16,2	312,8	134,2	164,2	4,9	2,2	2,9	25,2	6,9	6,0	13,1	0,9	0,2	58,9	0,3	1,7
*99E2	1,634	675,9	2,6	1,0	<L.D.	78,3	42,3	<L.D.	14,7	<L.D.	4,7	2,5	1,4	22,2	5,2	2,0	5,6	0,9	<L.D.	38,9	0,4	1,0
*99E34	103,4	1219	2,7	1,0	1,5	85,1	25,8	<L.D.	19,2	7,1	5,7	3,1	1,6	24,5	6,2	2,1	6,9	1,1	0,2	42,6	0,4	0,6
*99E33	143,4	104,8	13,1	1,1	<L.D.	26,0	28,4	<L.D.	8,4	20,6	3,2	2,0	0,3	17,4	2,4	3,5	1,6	0,6	<L.D.	12,5	0,4	0,6

Echantillon	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sm	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
F15a	1,3	172,1	8,9	15,4	44,0	1,6	0,5	40,3	0,9	533,3	2,6	8,3	11,4	4,7	20,4	<L.D.	199,7	363,3	28,5	<L.D.	1,0
Grne2	115,1	3,1	<L.D.	16,0	1,0	<L.D.	0,5	0,6	3,1	25,0	29,9	0,1	1,4	0,1	6,0	23,1	304,2	2,8	0,5	43,2	21,2
7106	132,7	24,9	<L.D.	11,0	6,0	535,9	1,9	8,9	204,7	37,6	21,1	2,2	6,1	1,2	21,1	14,4	18170	83,0	8,4	24,5	40,2
7113	24,0	10,5	<L.D.	13,7	2,4	844,5	3,0	4,3	508,0	16,1	5,0	0,8	6,0	0,3	12,4	36,3	104,6	26,8	2,2	39,6	53,2
7115	21,4	51,9	<L.D.	35,4	13,7	329,8	21,7	11,0	377,0	175,1	2,7	1,2	45,7	0,4	20,2	52,3	149,9	35,0	2,9	81,2	388,5
F4b	13,6	30,9	6,4	7,6	8,3	195,0	0,4	5,4	31,5	40,9	2,7	0,6	14,7	0,2	3,1	66,3	165,7	13,3	1,3	27,2	290,5
L22	22,3	62,9	13,7	28,6	17,5	132,4	0,5	11,6	16,2	150,2	3,0	1,4	24,5	0,6	5,6	159,7	147,8	46,9	4,0	102,1	274,0
*99E4	9,1	12,6	12,9	13,2	3,2	42,7	<L.D.	2,5	1,3	143,0	2,8	0,5	10,2	0,3	2,5	33,1	61,3	23,4	2,0	43,6	256,8
GrOa1	74,4	24,4	9,9	43,7	7,0	345,8	0,2	4,7	107,8	37,7	15,3	0,6	26,1	0,4	4,2	144,0	131,3	24,5	3,5	46,4	374,7
GrOa2	46,3	33,1	38,1	73,4	9,0	204,1	0,4	6,4	57,5	72,9	10,9	0,8	24,6	0,4	4,1	138,7	187,3	24,8	3,3	136,8	240,5
GrOb	2,6	1,2	11,0	8,9	0,3	1,7	<L.D.	0,2	6,9	82,9	5,4	0,0	0,8	0,0	0,1	86,6	155,6	0,7	0,1	141,2	4,7
*99E22	0,6	3,5	16,2	5,8	1,0	1,7	0,2	0,6	9,3	171,6	0,2	0,1	4,4	0,1	0,4	76,7	0,6	2,9	0,4	190,5	27,9
F9-3	26,6	56,1	101,2	37,6	15,0	349,0	0,4	10,5	98,1	492,0	3,2	1,0	39,0	0,3	11,2	133,6	40,6	23,7	2,0	620,7	499,0
*99E2	12,5	32,5	<L.D.	29,6	8,8	214,4	0,3	6,5	4,1	272,3	3,6	0,8	16,0	0,4	5,9	14,0	85,3	27,0	2,5	60,7	225,3
*99E34	14,8	36,4	<L.D.	44,0	9,9	266,0	3,9	7,3	27,7	246,3	3,1	1,0	15,8	0,4	4,8	7,6	58,4	34,1	3,0	167,2	272,5
*99E33	10,7	10,5	<L.D.	87,4	3,1	237,6	0,2	2,8	100,0	103,9	5,6	0,5	6,8	0,3	10,3	3,6	82,7	21,8	2,4	49,2	40,7

### Annexe 3 - Energies X caractéristiques des éléments

		Energie (keV) de raies X caractéristiques			Energie (keV) de raies X caractéristiques					
Elément	Z	K <sub>α1</sub>	K <sub>β1</sub>	L <sub>α1</sub>	Elément	Z	K <sub>α1</sub>	K <sub>β1</sub>	L <sub>α1</sub>	M <sub>α1</sub>
Al	13	1,487			La	57	33,442	37,801	4,65	0,833
Si	14	1,74			Ce	58	34,72	39,257	4,84	0,883
P	15	2,013			Pr	59	36,026	40,748	5,03	0,929
Si	16	2,307			Nd	60	37,361	42,271	5,23	0,978
Cl	17	2,622			Sm	62	40,118	45,413	5,64	1,081
K	19	3,313			Eu	63	41,542	47,038	5,85	1,131
Ca	20	3,691			Gd	64	42,996	48,697	6,06	1,185
Sc	21	4,09			Tb	65	44,482	50,382	6,27	1,24
Ti	22	4,51			Dy	66	45,998	52,119	6,5	1,293
V	23	4,952			Ho	67	47,547	53,877	6,72	1,348
Cr	24	5,414			Er	68	49,128	55,681	6,95	1,406
Mn	25	5,898			Tm	69	50,742	57,517	7,18	1,462
Fe	26	6,403			Yb	70	52,399	59,37	7,42	1,521
Co	27	6,93			Lu	71	54,07	61,283	7,66	1,581
Ni	28	7,478			Hf	72	55,79	63,234	7,9	1,645
Cu	29	8,047			Ta	73	57,532	65,223	8,15	1,71
Zn	30	8,638			W	74	59,318	67,244	8,4	1,775
Ga	31	9,252	10,264		Re	75	61,14	69,31	8,65	1,843
Ge	32	9,866	10,982		Os	76	63,001	71,413	8,91	1,91
As	33	10,544	11,726		Ir	77	64,896	73,561	9,18	1,98
Se	34	11,222	12,496		Pt	78	66,832	75,748	9,44	2,051
Br	35	11,924	13,291		Au	79	68,804	77,984	9,71	2,123
Rb	37	13,395	14,961	1,69	Hg	80	70,819	80,253	9,99	2,195
Sr	38	14,165	15,836	1,81	Tl	81	72,872	82,675	10,3	2,271
Y	39	14,958	16,738	1,92	Pb	82	74,969	84,936	10,6	2,346
Zr	40	15,775	17,668	2,04	Bi	83	77,108	87,343	10,8	2,423
Nb	41	16,615	18,623	2,17	Th	90			12,966	2,996
Mo	42	17,479	19,608	2,29	At	91			11,424	3,082
Ru	44	19,279	21,657	2,56	U	92			13,613	3,171
Rh	45	20,216	22,724	2,7						
Pd	46	21,177	23,819	2,84						
Ag	47	22,163	24,942	2,98						
Cd	48	23,174	26,096	3,13						
In	49	24,21	27,276	3,29						
Sn	50	25,271	28,486	3,44						
Sb	51	26,359	29,726	3,61						
Te	52	27,472	30,996	3,77						
I	53	28,612	32,295	3,94						
Cs	55	30,973	34,987	4,29						
Ba	56	32,194	36,378	4,47						

#### Annexe 4 - Exemple de conditions analytiques utilisées pour les analyses PIXE

Les analyses présentées sur la figure 51, sont réalisées avec un faisceau de protons à 3,2 MeV défocalisé sur  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ . Le détecteur Si(Li) est collimaté avec un diamètre de 7 mm, il est placé à 50 mm de la cible, et muni d'un filtre en Be  $135 \mu\text{m}$  et d'un funny filter en Al  $100 \mu\text{m}$  avec un trou de diamètre  $0,5 \text{ mm}$ . Les conditions analytiques sont répertoriées dans le tableau ci-dessous pour chaque mesure. Les standards sont des silicates, des oxydes, des métaux purs ou des sulfures, leur concentration en éléments majeurs étant déterminées préalablement par microsonde électronique. En l'occurrence, certains standards sont des standards du laboratoire d'analyse de la microsonde électronique (tableau 14).

Standard	Charge ( $\mu\text{C}$ )	I (nA)	Taux de comptage (coups/s)
Quartz	0,22	0,5-0,55	20
Kyanite [ $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ]	0,5	0,6	30
Orthose [ $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ]	0,15	0,35	40
Celsian [ $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ]	0,15	0,35	100
Wollastonite	0,15	0,6	330
Zircon [ $\text{ZrSiO}_4$ ]	0,06	< 0,1	280
Apatite [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$ ]	0,15	0,6	300-350
Célestine [ $\text{SrSO}_4$ ]	0,075	0,15	450
Barytine [ $\text{BaSO}_4$ ]	0,2	0,2	260
[ $\text{PbSO}_4$ ]	0,025	0,1-0,15	350
$\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	0,02	0,1-0,15	450-500
Chromite [ $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ]	0,15	0,65	120
TiO	0,06	0,4	450-550
NiO	0,01	< 0,1	950
$\text{SrTiO}_3$	0,035	0,1-0,15	500
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0,025	0,1-0,15	280-300
$\text{HfO}_2$	0,02	< 0,1	600
Uraninite [ $\text{UO}_2$ ]	0,03	< 0,1	350
Cassitérite [ $\text{SnO}_2$ ]	0,02	0,2	220
$\text{YVO}_4$	0,05	0,2	570
$\text{Li}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$	0,017	< 0,1	450
Thorianite [ $\text{ThO}_2$ ]	0,025	0,1-0,15	390
$\text{NbLiO}_3$	0,03	0,2	425

Standard	Charge ( $\mu\text{C}$ )	I (nA)	Taux de comptage (coups/s)
Ti métal	0,015	0,1	200-250
Cr métal	0,01	< 0,1	570
Mn métal	0,01	< 0,1	450
Fe métal	0,01	< 0,1	650
Ni métal	0,005	< 0,1	1100
Cu métal	0,01	< 0,1	1100
Zn métal	0,005	< 0,1	1200
Ge métal	0,005	< 0,1	1100
Se métal	0,002	< 0,1	550-600
Zr métal	0,03	< 0,1	460-540
Mo métal	0,028	< 0,1	390
Pd métal	0,015	0,6	360
Ag métal	0,02	0,1-0,15	250-300
Bi métal	0,02	0,2	500
$\text{Pt}_{90}\text{Rh}_{10}$	0,025	< 0,1	500
Pyrite [ $\text{FeS}_2$ ]	0,012	< 0,1	375
FeS	0,025	0,1-0,15	380
Chalcopyrite [ $\text{CuFeS}_2$ ]	0,035	< 0,1	450
Blende [ $\text{ZnS}$ ]	0,04	< 0,1	630-700
Galène [ $\text{PbS}$ ]	0,027	< 0,1	350-400
CdSe	0,025	0,15-0,2	512
PbTe	0,05	0,15	400-480

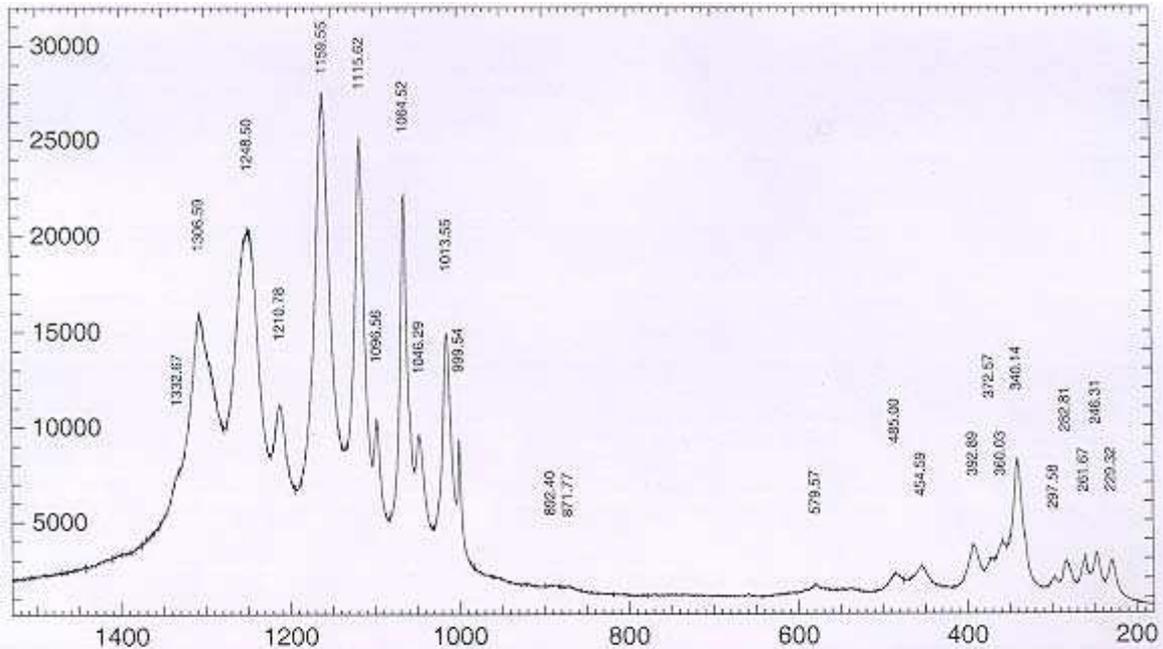
**Annexe 5 - Séquence paragenétique du stade fissural II affectant les veines minéralisées  
des mines de Leucamp et d'Engualès**

---

Quartz I	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Qz géodique
Wolframite I	<input type="checkbox"/>	Wol II	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Apatite	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Scheelite I	<input type="checkbox"/>	Sch II	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	
Po -> Pyrite/Marcassite					<input type="checkbox"/>
Muscovite					<input type="checkbox"/>
Tourmaline					<input type="checkbox"/>
Bi					<input type="checkbox"/>
Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>					<input type="checkbox"/>
MoS <sub>2</sub>					<input type="checkbox"/>
Chlorite/vermiculite					<input type="checkbox"/>
Waylandite (Bi P Al O)					<input type="checkbox"/>
Oxydes mixtes Bi/W					<input type="checkbox"/>
Sulfate de Bi					<input type="checkbox"/>
Sidérite zonée					<input type="checkbox"/>
Hématite					<input type="checkbox"/>

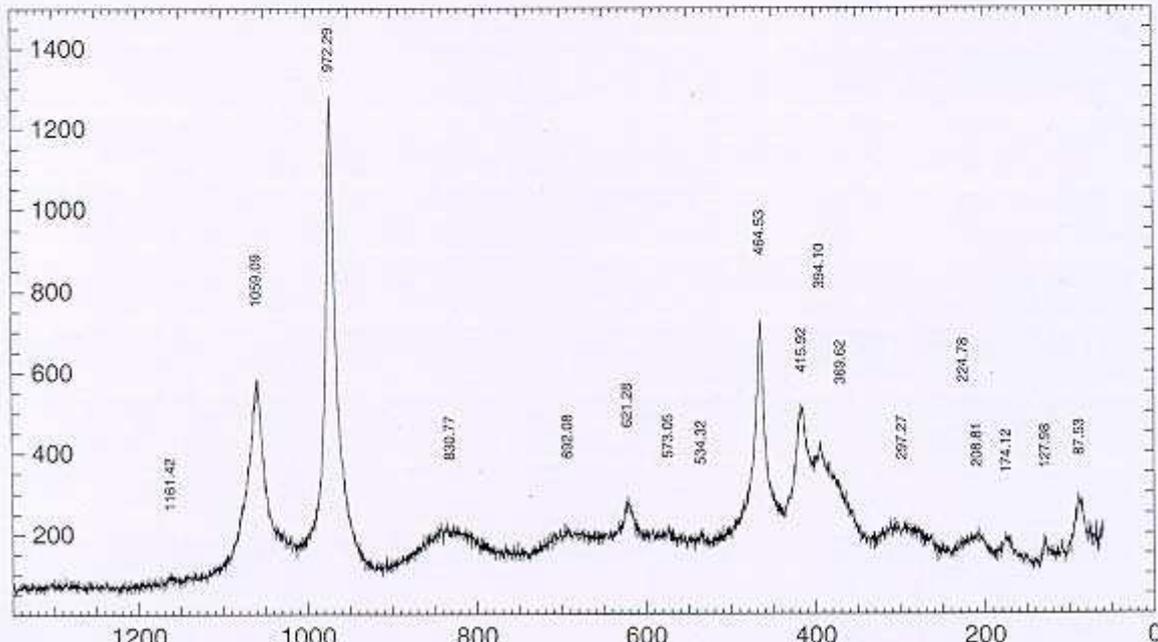
## Annexe 6 - Exemples de spectres Raman obtenus

- Spectres Raman de monazites dans les quartz à minéraux de La Granière -  
(Echantillons Gr5, Grne2 ; Fig. 104)



gr5m.msu      Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE      operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

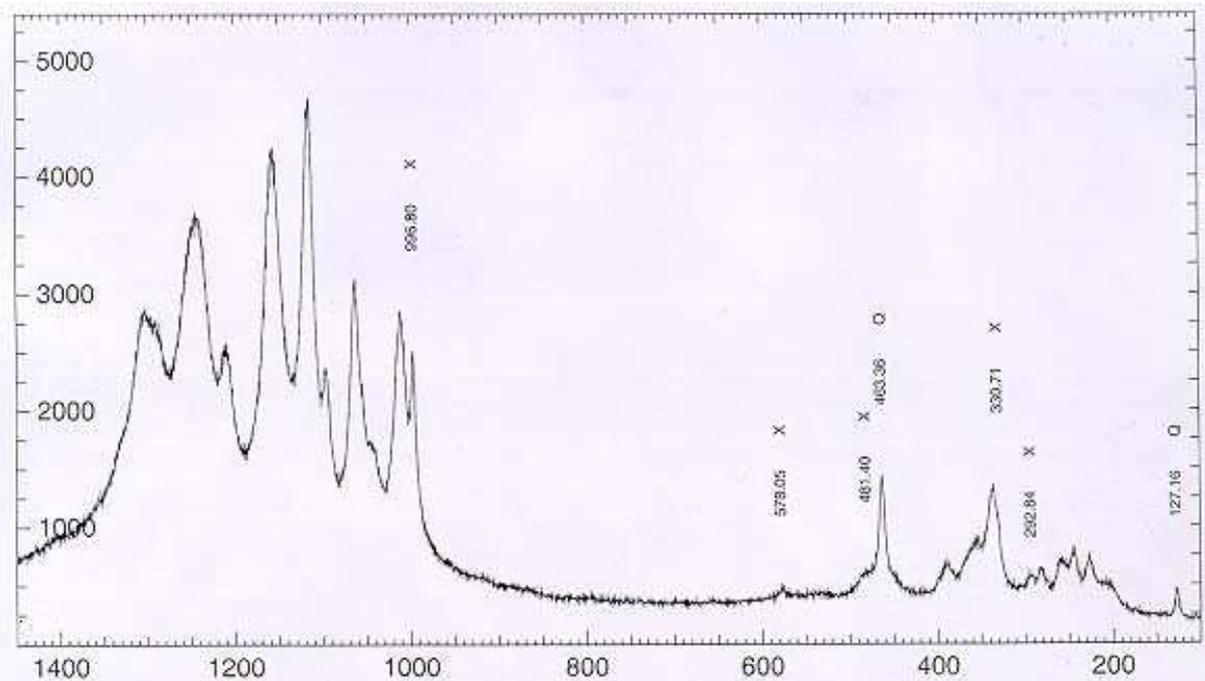
wavenumber M :	1604.95	pixcell nb :	1024	integration time (s) :	0090.00
wavenumber m :	89.13	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	27598.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 tc400 sous cercle 2 grosse monazite
intensity m :	367.00	laser power (mW) :	025	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm⁻¹) :	/	focal (mm) :	800.00
operators :	SG	spectro. (cm⁻¹) :	/	number of windows :	3
date :	14-1-2000	slit width 1 :	100		
sample :	GR5	spect. slit width (cm⁻¹) :	2.05		



grne2ai.msu      Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE      operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

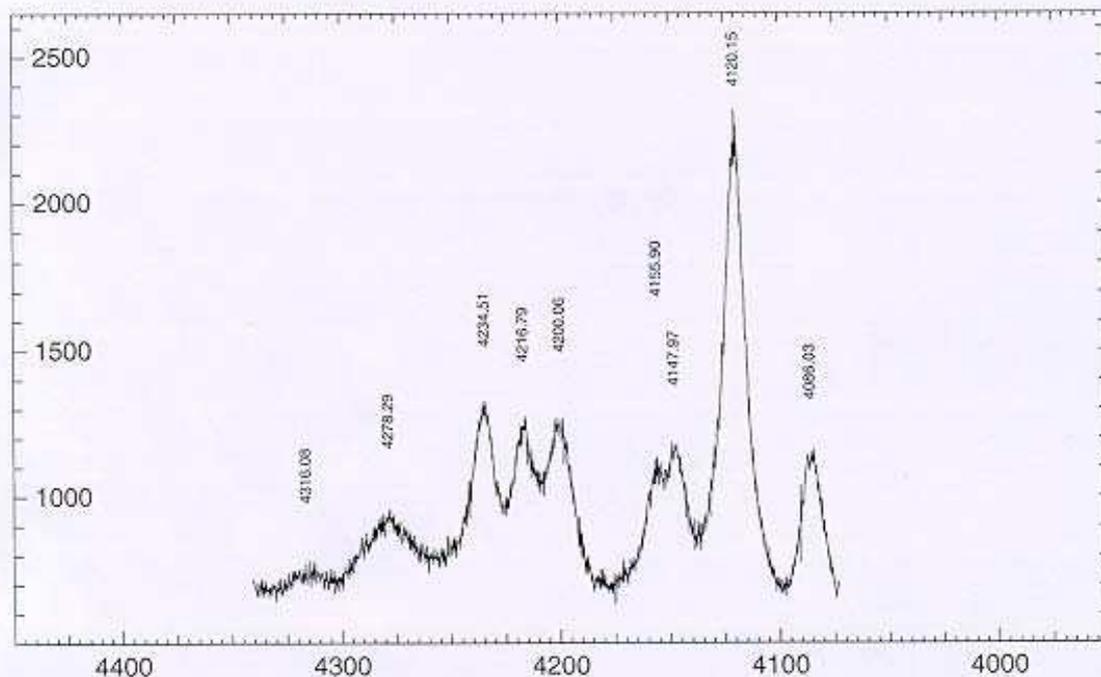
wavenumber M :	1572.90	pixcell nb :	1024	integration time (s) :	0090.00
wavenumber m :	59.91	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	1282.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 tc400 crist 1 a cone cercle 4(2)
intensity m :	35.00	laser power (mW) :	025	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm⁻¹) :	/	focal (mm) :	800.00
operators :	SG	spectro. (cm⁻¹) :	/	number of windows :	3
date :	25-11-1999	slit width 1 :	100		
sample :	GRNE2	spect. slit width (cm⁻¹) :	2.05		

- Spectres Raman d'un xénotime dans un quartz à minéraux de La Granière -  
(Echantillon Grne2 ; Fig. 104)



grne2ac.msu      Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE      operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

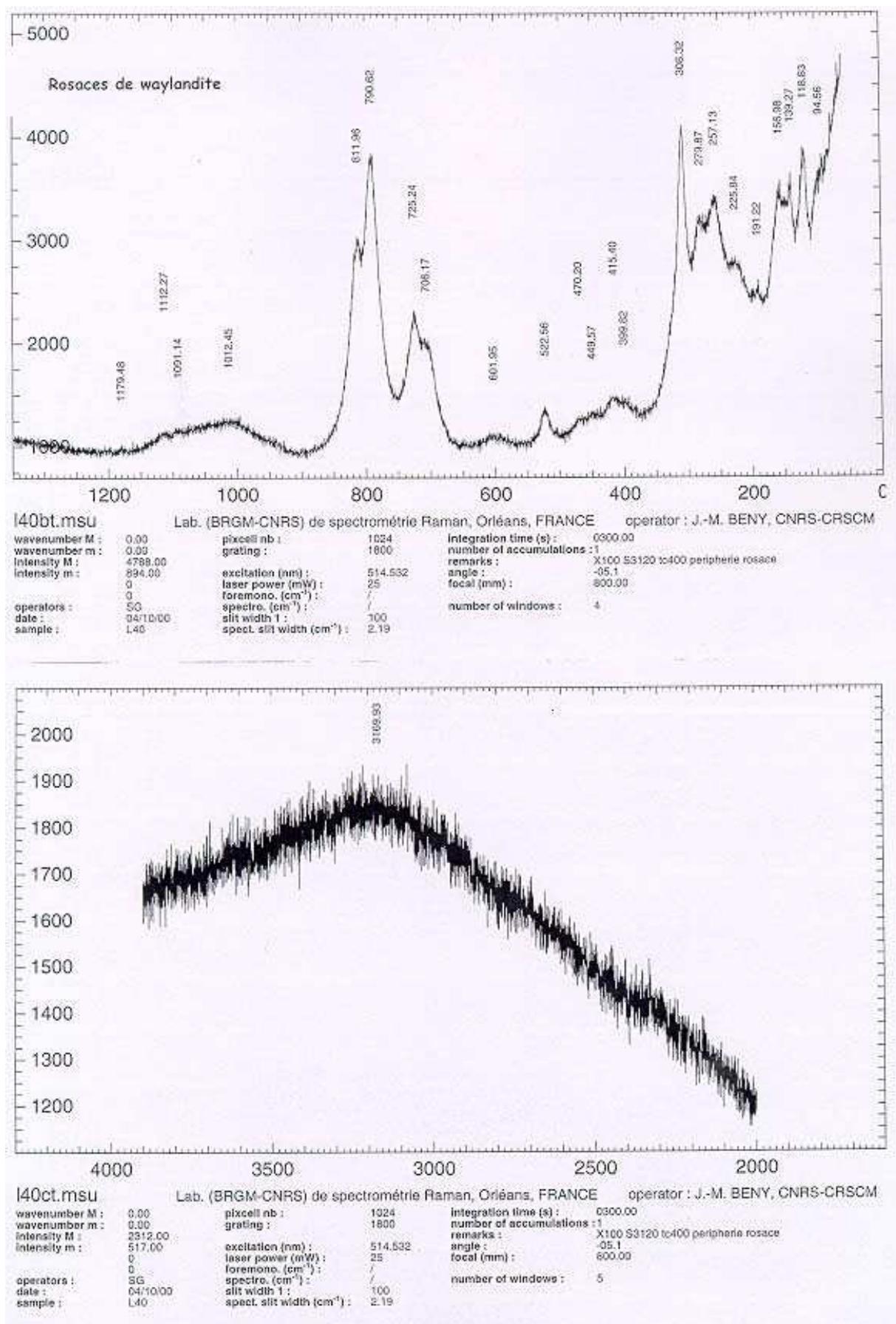
wavenumber M :	1516.59	pixel nb :	1024	integration time (s) :	0120.00
wavenumber m :	99.13	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	4882.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 to400 marc 1 cercle 3 a cote zircon
intensity m :	179.00	laser power (mW) :	025	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm⁻¹) :	/	focal (mm) :	600.00
0 :	0	spectro. (cm⁻¹) :	/	number of windows :	3
operators :	SG	slit width 1 :	100		
date :	8-11-1999	spect. slit width (cm⁻¹) :	2.18		
sample :	GRNE2				



grne2ae.msu      Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE      operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

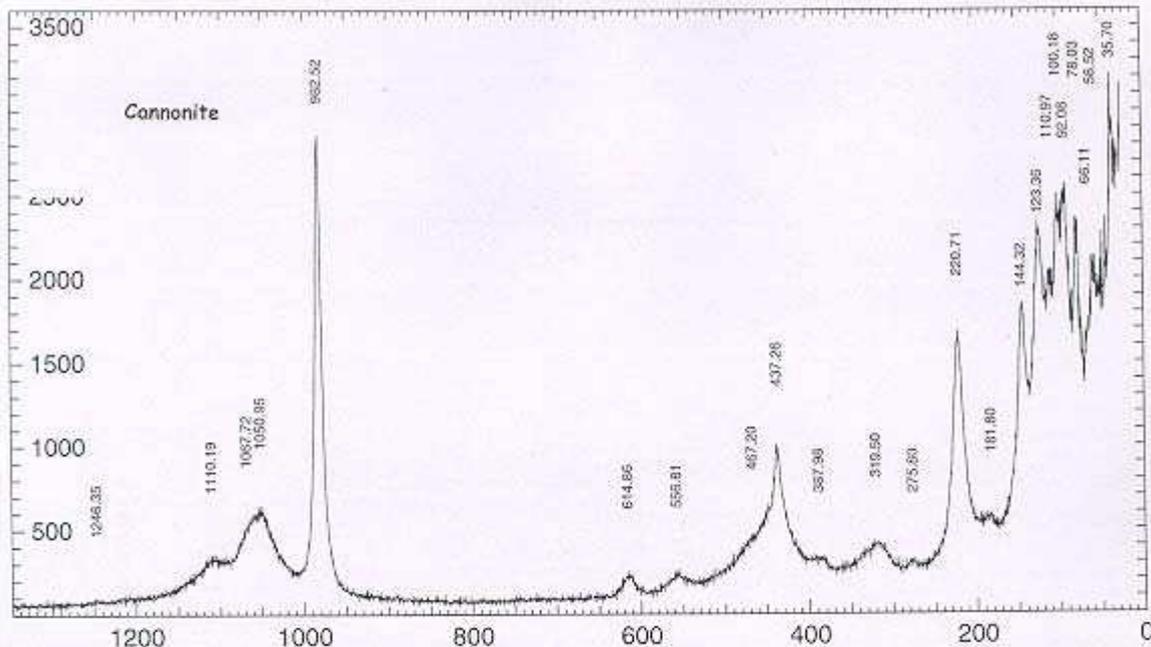
wavenumber M :	0.00	pixel nb :	1024	integration time (s) :	0120.00
wavenumber m :	0.00	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	2317.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 to400 marc 1 cercle 3 a cote zircon
intensity m :	32.00	laser power (mW) :	025	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm⁻¹) :	4210.000	focal (mm) :	600.00
0 :	0	spectro. (cm⁻¹) :	4210.000	number of windows :	1
operators :	SG	slit width 1 :	100		
date :	8-11-1999	spect. slit width (cm⁻¹) :	1.38		
sample :	GRNE2				

- Spectres Raman obtenus lors de l'analyse du cœur d'une rosace de waylandite (Fig. 90b) - Ces minéraux tapissent une géode de quartz d'une veine minéralisée de Leucamp (L40).



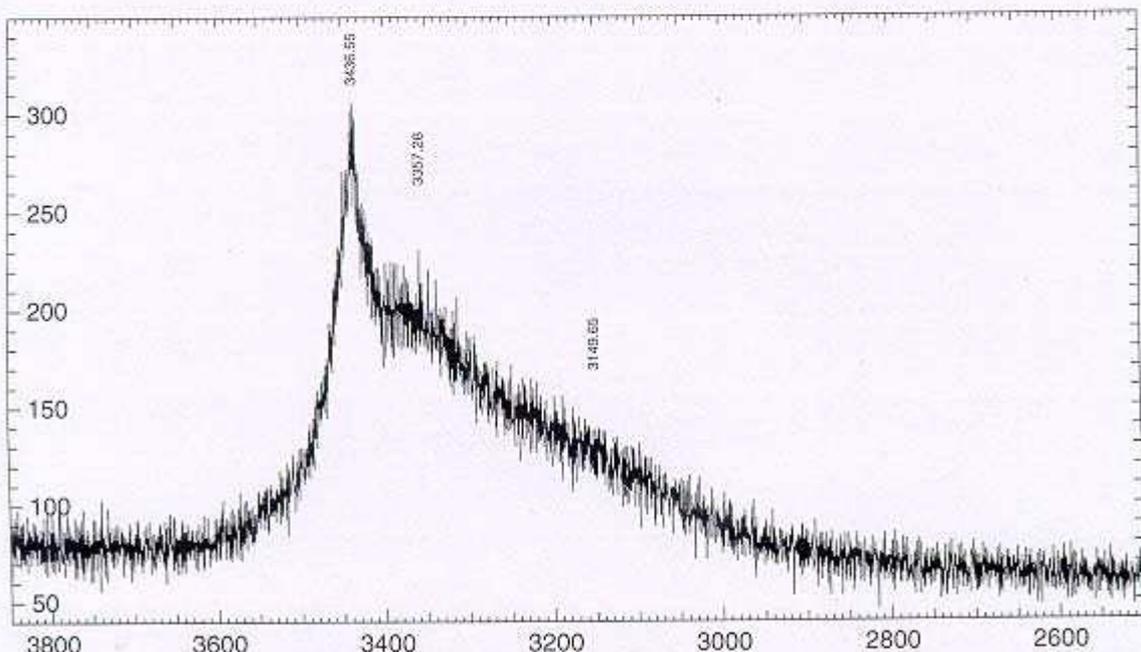
**- Spectres Raman de cannonite -**

**Minéral translucide renfermant des baguettes de bismuthinites. Cette phase a été identifiée dans le quartz d'une veine minéralisée de Leucamp (L40 ; Fig. 88e), coexistant avec des sulfures et des oxydes mixtes de bismuth, de la chalcopyrite.**



**l40g.msu** Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

wavenumber M :	1991.53	pixcell nb :	1024	integration time (s) :	0300.00
wavenumber m :	24.02	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	5411.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 to400 C5 mineral Bi <sub>2</sub> O
intensity m :	38.00	laser power (mW) :	002	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm <sup>-1</sup> ) :	/	focal (mm) :	800.00
operators :	SG	spectro. (cm <sup>-1</sup> ) :	/	number of windows :	4
date :	5-10-2000	slit width 1 :	100		
sample :	L40	spect. slit width (cm <sup>-1</sup> ) :	2.34		

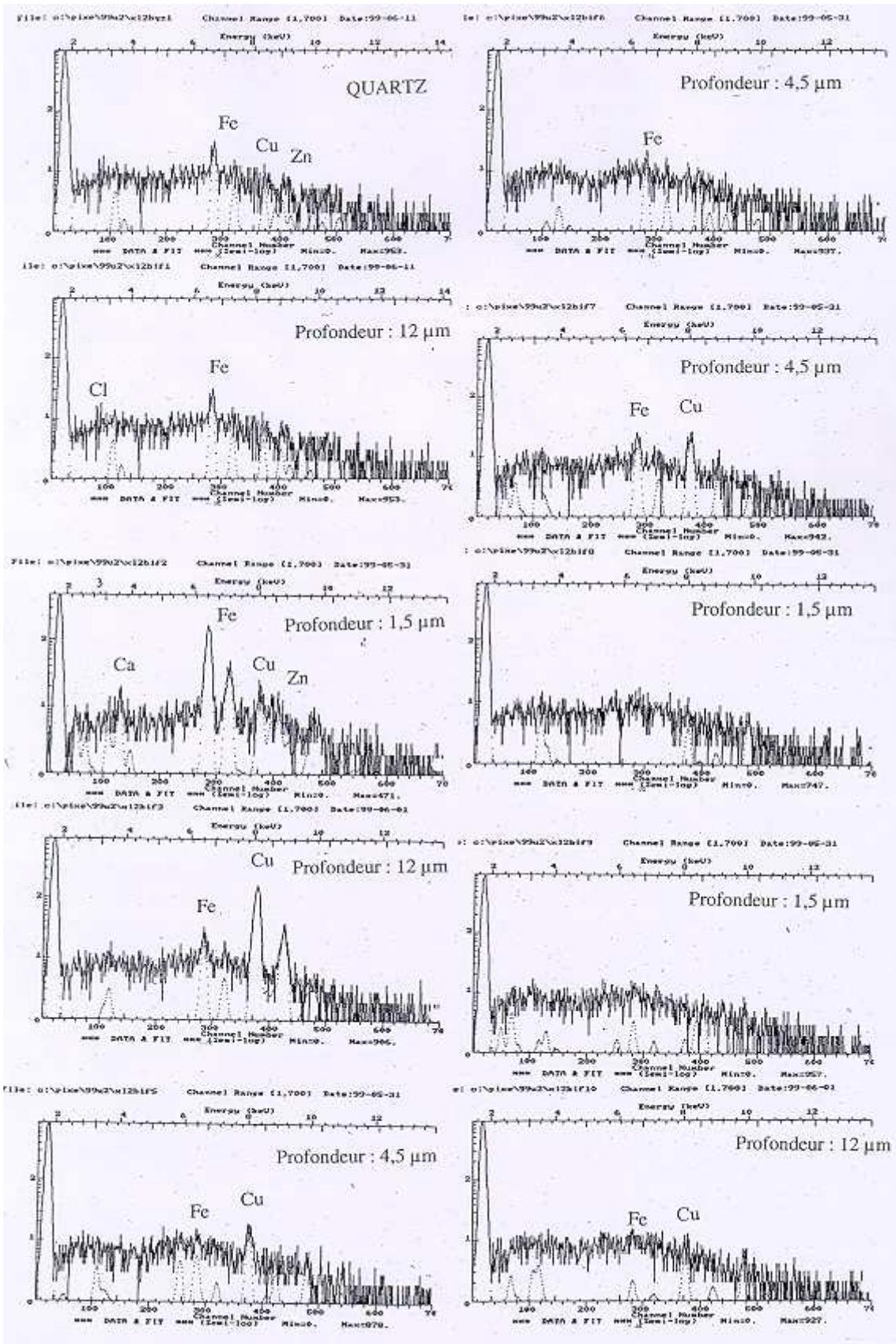


**l40h.msu** Lab. (BRGM-CNRS) de spectrométrie Raman, Orléans, FRANCE operator : J.-M. BENY, CNRS-CRSCM

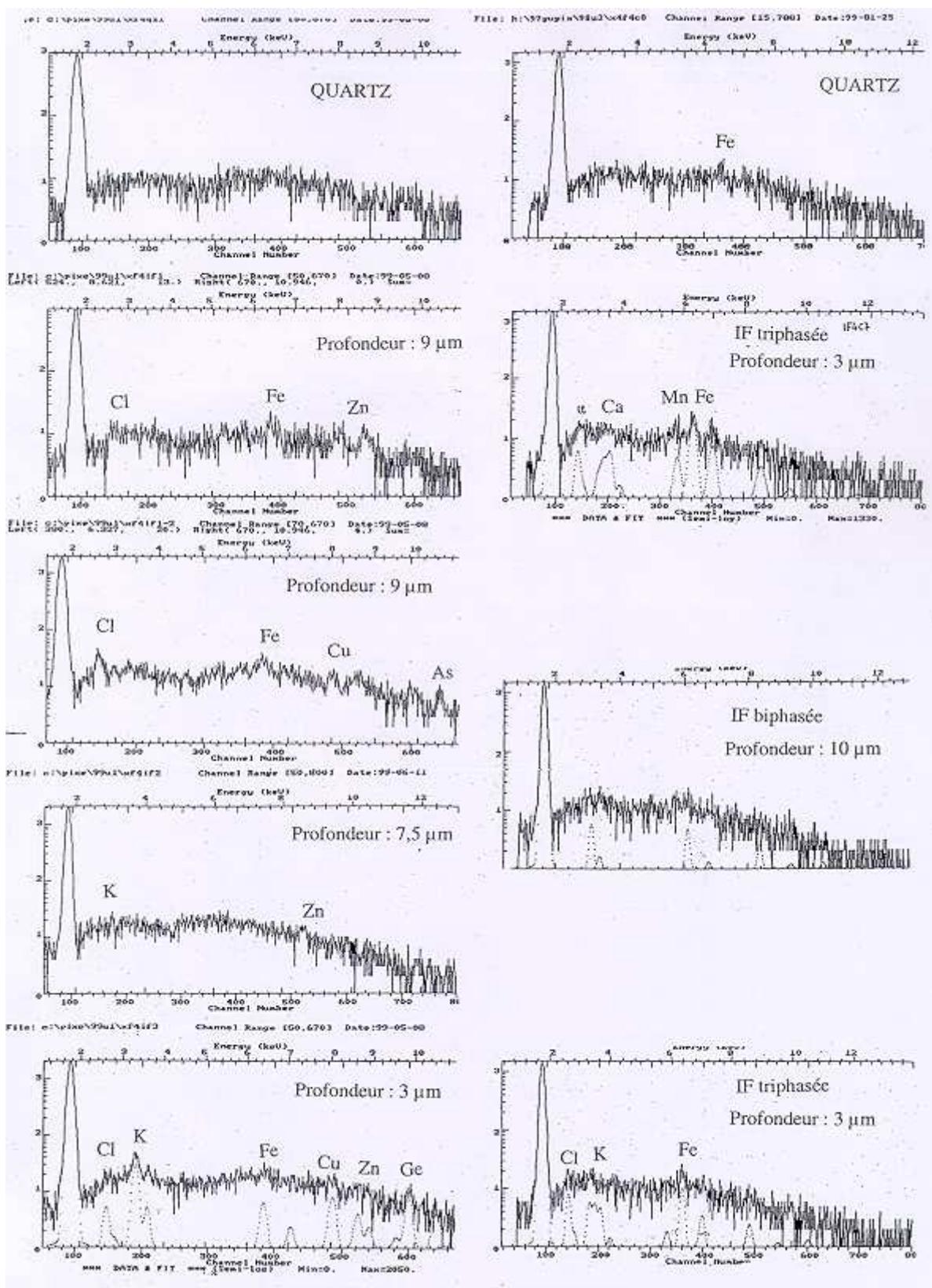
wavenumber M :	3899.59	pixcell nb :	1024	integration time (s) :	0300.00
wavenumber m :	1895.38	grating :	1800	number of accumulations :	1
intensity M :	1127.00	excitation (nm) :	514.532	remarks :	X100 S3120 to400 C5 mineral Bi <sub>2</sub> O
intensity m :	34.00	laser power (mW) :	002	angle :	-05.1
0 :	0	foremono. (cm <sup>-1</sup> ) :	/	focal (mm) :	800.00
operators :	SG	spectro. (cm <sup>-1</sup> ) :	/	number of windows :	5
date :	5-10-2000	slit width 1 :	100		
sample :	L40	spect. slit width (cm <sup>-1</sup> ) :	2.34		

**Annexe 7 - Spectres PIXE d'analyse d'inclusions fluides des quartz  
(Analyses reportées dans les tableaux 55 et 56 et sur la figure 112)**

(1) Echantillon Lp2b (minéralisation de Leucamp ; Fig. 110)



(2) Echantillon F4 (tourmalinite stérile d'Enguialès)



Résumés de communications dans des réunions scientifiques bénéficiant d'une large diffusion  
(Congrès internationaux)

- **Gama, S.** & Pascal, M.L. (1998) Experimental study of Ba/Sr distribution between barytocelestine and hydrothermal chloride solution. **7<sup>th</sup> International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology and Geochemistry, Orléans, Terra Nova Abstract, Supplement 1, 18.** (ORAL)
- **Gama, S.**, Ramboz, C. & Volfinger, M. (1999) Synchronous basic magmatism and Late Hercynian uplift in the La Châtaigneraie district (SW french Massif central): evidence from PIXE-PIGE trace element data on fluid inclusions and minerals. **European Current Research On Fluid Inclusions XV, Terra Nostra Abstracts and program, Potsdam, 99/6,112-113.** (POSTER)

Résumés à diffusion restreinte

- Congrès internationaux

- **Gama, S.**, Ramboz, C. & Volfinger, M. (1999) Boron metasomatism and mineralization at the late hercynian: an interpretation based on trace element analysis. **European Union of Geosciences X, Journal of Conference Abstracts, Strasbourg, 477.** (ORAL)
- **Gama, S.**, Volfinger, M., Ramboz, C. & Rouer, O. (2000) Accuracy of PIXE analyses using funny filters. **7<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Microprobe Technology & Applications, Bordeaux, Final program and abstracts, 67.** (POSTER)

- Congrès nationaux

- **Gama, S.**, Ramboz, C., Bény, J.M. & Volfinger, M. (2000) Apports de fluides chauds enrichis en LILE-HFSE-REE et surrection du bâti hercynien en Châtaigneraie. **18<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Paris, Abs., 138.** (POSTER)
- **Gama, S.** & Pascal, M.L. (1998) Etude expérimentale de la distribution Ba/Sr entre barytocélestine et solution chlorurée en contexte hydrothermal. **17<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, Brest, Abs., 118.** (POSTER)

- Participation à des communications dans le cadre du programme GéoFrance 3D

- Ramboz, C., **Gama, S.**, Arnaud, F., Bény, J.M., Vigier, B. & Volfinger, M. (2000) Late Hercynian hydrothermal paleofields of the French Variscan domain: trace element pattern and C-O-H signature of the successive hydrothermal end-members. **A Geode-GeoFrance 3D workshop on orogenic gold deposits in Europe with emphasis on the Variscides, Orléans, Extended Abstracts Doc. BRGM, 297, 60-61.**
- Bouchot, V., Alexandrov, P., Monié, P., Morillon, A.C., Cheilletz, A., Ruffet, G., Roig, J.Y., Charonnat, X., Faure, M., Le Carlier, Ch., Cuney, M., **Gama, S.**, Ramboz, C. & Becq-G, J.F. (1999) The W-As-Au-Sb metalliferous peak: an 'instantaneous' marker of the late-orogenic evolution of the Variscan belt at 310-305 MA. *Doc. BRGM, 293, 32-35.*

Résumés non publiés

- **Gama, S.**, Ramboz, C., Volfinger, M., Arnaud, F. & Bouchot, V. (1999) Hydrothermal mobility of As at 340-300 Ma in the french Massif Central (Cévennes-Châtaigneraie): PIXE evidences from fluids and minerals. *Colloque GéoFrance 3D, Results and perspectives. 23-24 novembre 1999, Lyon.* (POSTER)
- Ramboz, C., **Gama, S.**, Kouzmanov, K., Volfinger, M. & Bény, J.M. (1999) Mobility of Zr-(Hf)-Ti-LREE in phosphatic fluids: similar processes in the oceanic and continental crusts? *Colloque GéoFrance 3D, Results and perspectives. 23-24 novembre 1999, Lyon.* (POSTER)

Le district de la Châtaigneraie comporte deux mines de W de type filonien encaissées dans les micaschistes au contact des granites. Afin de contraindre la source de ces minéralisations, des analyses ponctuelles d'éléments traces dans des inclusions fluides et minéraux de la paragenèse minéralisée primaire ont été entreprises par PIXE-PIGE et comparées aux analyses des minéraux et des fluides des réservoirs métamorphique et leucogranitique, sources potentielles des métaux. L'emploi d'un "funny filter" lors de l'analyse PIXE permet la détection des éléments K à U. Ce travail illustre que cette méthode est absolue à condition que la géométrie du dispositif analytique soit connue précisément. La paragenèse primaire à W possède une signature d'éléments traces d'affinité leucogranitique (F, Mn, Zn, Ga, As, Nb, Sn, Ta, W, Bi). L'arsenic apparaît découplé des leucogranites et contrôlé par les micaschistes encaissants : cet élément est détecté dans les fluides du métamorphisme barrovien ( $\approx 340$  Ma) et les minéraux et fluides du stade à W ( $\approx 305$  Ma). Les caisses filoniennes subissent une fracturation en tension, une intense dissolution du quartz, un dépôt géodique de pyrite et muscovite, une paragenèse à bismuth natif, bismuthinite, molybdénite, chalcopryrite, covellite, tennantite, waylandite, cannonite, sidérite et chlorite. Des tourmalinites massives stériles se développent, en veines ou en remplacement, de façon contemporaine. Les tourmalinites de La Granière présentent du quartz cataclastique avec de nombreuses microinclusions de biotite, muscovite, feldspath potassique, ilménite, zircon, monazite et xénotime. Le cortège de traces de ce stade est caractérisé par Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Cr, Sc, V, Se, Zr, Ag, Cd, Ba, Sr, Sb, Hf, Y, La, Ce et Th. Les fluides associés sont aquo-carboniques, riches en K, Ca, métaux de base. Le caractère de ce fluide, alumino-potassique, sous-saturé en silice, phosphaté, chargé en métaux lourds et de transition (y compris Cr et Sc), REE, LILE et HFSE, suggère une affinité avec des fluides métasomatiques du manteau, ce que confirment la géochimie, la minéralogie et la texture d'un lamprophyre sécant sur une veine minéralisée. La chimie des minéraux et des fluides indique une ébullition généralisée des solutions à ce stade en liaison avec le flux thermique élevé et la remontée rapide du bâti en fin d'orogénèse.

Mots-clés : Châtaigneraie ; Géochimie des traces ; Tungstène ; PIXE-PIGE ; Leucogranites ; HFSE ; Manteau

La Châtaigneraie is a vein-type W-district which includes two mines within the metamorphic contact aureoles of granites. We have undertaken PIXE-PIGE trace element analyses of individual fluid inclusions and minerals associated with the primary W-ore stage. These were compared to trace element analyses of minerals and fluids from leucogranites and metamorphic schists. PIXE analysis using a "funny filter" allows elements from K to U to be detected. This study shows that the method becomes absolute, providing that the geometry of the analytical apparatus is well-controlled. The W primary paragenesis possesses a trace element pattern similar to that of leucogranites (F, Mn, Zn, Ga, As, Nb, Sn, Ta, W, Bi). Only arsenic is independent, and rather controlled by micaschists. It has been detected in barrobian metamorphic fluids ( $\approx 340$  Ma) and in fluids and minerals from the W-ore stage ( $\approx 305$  Ma). W-veins are affected by tensile fracturing, quartz dissolution and deposition of vuggy pyrite and muscovite. The secondary vein-stage consists of native bismuth, bismuthinite, molybdenite, chalcopryrite, covellite, tennantite, waylandite, cannonite, siderite and chlorite. Massive unmineralized tourmalinites develop synchronously in veins or as replacement. In the La Granière massive tourmalinites, cataclastic quartz contains numerous microinclusions of biotite, muscovite, K-feldspar, ilmenite, zircon, monazite and xenotime. The characteristic trace element pattern of the secondary ore-stage is Fe, Mn, Cu, Zn, Ti, Cr, Sc, V, Se, Zr, Ag, Cd, Ba, Sr, Sb, Hf, Y, La, Ce and Th. Associated fluids are H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-bearing, with trace amounts of K, Ca and base metals. Stage II fluids appear to be silica-undersaturated, K-, PO<sub>4</sub>- and Al-bearing, enriched in heavy and transition metals (including Sc and Cr) and REE, LILE and HFSE. They are similar to mantle metasomatic fluids. This is further confirmed by the geochemistry, mineralogy and microstructures of a W-vein and a lamprophyre crosscutting it, at the Engualès mine. Mineral assemblages and fluid chemistry provide evidence for the generalized boiling of solutions in this district, in relation with the high heat flux and the rapid uplifting of the area at the late Hercynian.

Keywords : Châtaigneraie ; Trace geochemistry ; Tungsten ; PIXE-PIGE ; Leucogranites ; HFSE ; Mantle