HAL
open science

Métallogénie du tantale: application aux différents styles de minéralisations en tantale dans la pegmatite de Tanco, Manitoba, Canada

Marieke van Lichtervelde

To cite this version:

Marieke van Lichtervelde. Métallogénie du tantale: application aux différents styles de minéralisations en tantale dans la pegmatite de Tanco, Manitoba, Canada. Minéralogie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2006. Français. NNT : . tel-00115210

HAL Id: tel-00115210

https://theses.hal.science/tel-00115210

Submitted on 20 Nov 2006

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.

UNIVERSITÉ TOULOUSE III - PAUL SABATIER
U.F.R. SCIENCES DE LA TERRE

THÈSE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ TOULOUSE III

Discipline: Minéralogie – Métallogénie

présentée et soutenue

par

Marieke VAN LICHTERVELDE

le 26 Octobre 2006

Titre:

MÉTALLOGÉNIE DU TANTALE : APPLICATION AUX DIFFÉRENTS STYLES DE MINÉRALISATIONS EN TANTALE DANS LA PEGMATITE DE TANCO, MANITOBA, CANADA

Directeurs de thèse:

Stefano SALVI et Didier BEZIAT

JURY

Jean-Marc Montel, Président – LMTG
Alfonso Pesquera, Rapporteur – Bilbao, Espagne
Michel Cuney, Rapporteur – Nancy
Robert L. Linnen, Examinateur – Waterloo, Canada
Stefano Salvi, Directeur de thèse – LMTG
Didier Béziat, Directeur de thèse – LMTG

Résumé

Le tantale (Ta) est un métal rare essentiel de l'industrie high-tech, que l'on extrait principalement des pegmatites à éléments rares. Bien que la minéralogie du tantale soit relativement bien connue, on connaît très peu les processus qui contrôlent la formation d'un gisement de tantale. Le but de ma thèse est de comprendre les minéralisations en Ta dans la pegmatite géante de Tanco (Canada), l'un des trois plus gros gisements de Ta au monde. Cette pegmatite est extrêmement complexe pétrogénétiquement et minéralogiquement, et montre divers styles de minéralisations en Ta. L'étude de deux de ces styles, l'un associé aux zones magmatiques précoces de la pegmatite, l'autre, aux zones centrales altérées par des processus plus tardifs, m'a permis d'évaluer la contribution des processus magmatiques et métasomatiques dans la minéralisation, et d'établir un modèle métallogénique pour le Ta à Tanco.

Remerciements

S'il y a une chose pour laquelle je dois remercier tous ceux qui m'ont aidée dans ce projet de recherche, c'est bien leur patience. Quelle patience, en effet, quand il s'agit de comprendre une anomalie géologique aussi extraordinaire que la pegmatite de Tanco !

Bob, te souviens-tu de ce jour où je suis rentrée dans ton bureau, pour te demander, dans un anglais hésitant, conseil pour un stage de recherche ? Tu m'as répondu en français, et j'ai passé le reste de l'après-midi à t'écouter parler de géologie économique - dont je ne savais encore rien - sur ce ton passionné et si convaincant qui est le tien ! Je te dois tout ce que j'ai appris ensuite – 5 années d'entêtement et de patience, de correspondance via email pour me guider dans l'enchevêtrement d'idées parfois contradictoires que l'on se fait des pegmatites – jusqu'à cette première petite victoire: ma soutenance. Merci pour ces 5 années de patience, et ce n'est pas fini !

Travail à distance, travail par correspondance, travail par intermittence ... les temps de progression et les moments de découragements, je les ai surmontés grâce à mes 2 directeurs de thèse, Didier et Stefano. On s'est posé souvent les mêmes questions, et on a cherché ensemble les réponses – travail de longue haleine dans lequel vous m'avez patiemment accompagnée, tout en me laissant mon entière liberté, me conseillant sans jamais m'imposer vos souhaits – 2 véritables tuteurs. Merci d'avoir supporté la tête de mule que je suis !

Puis il y a ceux qui ont partagé mes journées de labeur, Philippe et Thierry. Des journées entières devant le MEB ou la microsonde ... toutes les données de ce travail sont les vôtres ! Et ceux qui m'ont épaulée occasionnellement, et qui m'ont apporté leurs lumières sur des problèmes spécifiques: François F., François M., Michel G., Mireille, Jean-Marc – merci de m'avoir consacré tant de votre temps. Et Mathieu qui a géré tout le côté informatique de cette thèse – certainement pas la plus mince affaire !

Tanco, c'est tout un monde, et il y a ceux qui m'ont donné les clés de ce monde: Peter, Cliff, Shane, Pat, Carey ... guides précieux m'apportant la lumière dans le noir épais de la mine. Et quand, dans la pleine lumière, les heures sont obscurcies par le doute, alors viennent les amis et leur sourire, ceux du LMTG qui m'ont plus souvent vue au travail qu'à prendre le café avec eux, mais qui étaient toujours présents.

Et puis il y a ceux qu'on ne pense plus à remercier parce qu'ils sont là depuis toujours, la famille, les amis, mon « parrain géologue » Christian, Mathieu qui a tout partagé de cette vie ... merci d'avoir été là, toujours, et d'avoir cru en moi !

Table des matières

Résumé..... 3

Remerciements..... 5

Prologue.....9

Chapitre 1: Introduction sur le tantale et les pegmatites..... 13
Partie I. Le Tantale.....15
1. Un peu d'histoire..... 15
2. Un métal stratégique..... 15
3. Les gisements de tantale à travers le monde..... 17
Partie II. Les pegmatites granitiques à éléments rares.....19
1. Généralités..... 19
2. Leur origine: produit d'une différenciation magmatique ou d'une fusion anatectique ?.....20
3. Les processus de mise en place.....21
4. Zonation régionale..... 22
5. Classification.....24
6. Les processus d'enrichissement en éléments rares.....25
7. Constitution interne.....27
a. Zonation interne.....27
b. Minéralogie et géochimie.....28
8. Modèles génétiques.....29
a. Les deux grands modèles: divergence sur le rôle des fluides.....29
b. Interaction pegmatite/encaissant..... 37
c. Vitesse de refroidissement et temps de consolidation..... 38
d. L'origine controversée des aplites..... 39
Partie III. La pegmatite de Tanco..... 42
1. Introduction.....42
2. Contexte géologique..... 43
3. Structure interne.....45
4. Pétrographie et minéralogie..... 45
5. Modèle génétique.....49

Chapitre 2: Données minéralogiques et texturales sur les minéralisations en Ta de Tanco.....51
Introduction.....53
Partie I. Les minéraux de tantale..... 53
1. Les minéraux du groupe de la colombite (MGC)..... 56
2. La série de la tapiolite..... 59
3. Les minéraux du groupe de la wodginite (MGW)..... 61
4. L'ixiolite..... 63
5. Le microlite..... 64
6. La cassitérite..... 65
7. Le rutile..... 66
8. La simpsonite..... 66
Partie II. Associations d'oxydes et paragénèses.....66
1. Séquences de cristallisation.....67
2. L'association MGC/MGW..... 69

3. Association tapiolite/MGC..... 69
4. Association du microlite avec les MGC, MGW et tapiolite..... 70
Partie III. Zonations et fractionnements Nb-Ta et Fe-Mn..... 71
1. Les zonations.....71
2. Les processus de fractionnement Nb→Ta et Fe→Mn.....73
a. Fractionnement Nb→Ta.....73
b. Fractionnement Fe→Mn..... 75

Chapitre 3: Étude des processus minéralisateurs en tantale dans la pegmatite de Tanco..... 77
Introduction.....79
Partie I. Données de la littérature: des processus peu connus..... 81
Partie II. Le rôle des rafts métagabbroiques..... 84
L'étude par micro-diffraction des rayons X..... 86

Publication au Canadian Mineralogist : The role of metagabbro rafts on tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, Manitoba.....89

Partie III. Le rôle des fluides pegmatitiques tardifs.....111

Publication soumise à Economic Geology (acceptée): Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic versus metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada..... 113

Partie IV. Informations apportées par les minéraux associés tourmaline et micas.....153

Publication soumise à Contributions to Mineralogy and Petrology : Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of tourmaline and micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada.....155

Synthèse : vers un modèle métallogénique pour la minéralisation en Ta à Tanco.....197
1. Les mécanismes d'enrichissement en Ta.....199
2. Ordre d'apparition des oxydes de Ta.....205

Conclusion générale et perspectives.....209

Bibliographie..... 211

Annexe : Identification des oxydes de tantale.....225

Planches de photos..... 226

Prologue

Le tantale est un métal peu connu du grand public. Et pourtant, il nous rend bien des services, jusque dans notre quotidien. C'est grâce à ce métal rare «high-tech» qu'ont pu se développer des appareils micro-électroniques aux dimensions toujours plus petites, ordinateurs portables, téléphones cellulaires, airbags de voiture et autres systèmes de haute technologie. Le tantale se trouve à l'état naturel essentiellement sous forme d'oxydes que l'on extrait surtout des pegmatites à éléments rares. Ces roches complexes et surprenantes ont attiré la curiosité de nombreux chercheurs, et, bien que certains leur aient voué leur carrière, ils n'ont jamais réussi à percer tous leurs mystères. Ma première tâche au cours de cette thèse aura été d'étudier les modes de formation des pegmatites, pour éventuellement apporter ma contribution dans notre compréhension actuelle de ces roches.

La métallogénie du tantale est un sujet encore très peu connu, qui soulève l'intérêt depuis seulement quelques années. Toutefois, cet intérêt est de plus en plus marqué avec l'importance économique grandissante du tantale. Afin d'aider à l'exploration de nouveaux gisements économiques, on cherche à comprendre comment se forment de tels gisements. Bien que la minéralogie du tantale soit bien connue, les processus qui contrôlent la formation d'un gisement de tantale sont encore incompris. Ces processus semblent *a fortiori* magmatiques, mais le rôle des fluides est encore à éclaircir. Ma thèse a pour but de contraindre certains de ces processus.

Le Canada est un grand pays minier. En particulier, il possède l'un des 3 plus gros gisements de tantale au monde: la pegmatite de Tanco. La «pegmatite géante», comme la nomme encore Peter Černý, qui lui a voué sa vie, dans une de ses dernières contributions (Černý 2005), est un cas spectaculaire qui défie tous les modèles de formation des pegmatites. En 2002, alors que j'achevais ma maîtrise à l'université de Waterloo (Ontario), Robert Linnen me proposa de poursuivre mes études en Géologie Économique, un domaine largement dévalorisé en France. C'était pour étudier les minéralisations en tantale dans la pegmatite de Tanco. Robert Linnen avait alors entendu dire des géologues de la mine que le minerai de tantale était particulièrement abondant dans une zone de la pegmatite, le domaine 26H, où se trouvaient de nombreux xénolithes d'encaissant métagabbroique, appelés rafts. Y avait-il un lien génétique direct entre les rafts et la minéralisation en tantale? Cette première question a amorcé mon travail de recherche. Durant les 3 mois de l'été précédent mon DEA, j'ai étudié, cartographié, et échantillonné la pegmatite de Tanco, tout en tâchant de me familiariser avec

l'extrême complexité des faciès. Mon DEA s'intitulait « Le rôle des rafts métagabbroiques dans la minéralisation en tantale de la pegmatite de Tanco, Manitoba, Canada ». L'année de DEA ne permettait qu'une étude préliminaire, et malgré la grande quantité de données collectées (essentiellement des analyses à la microsonde), notre compréhension, à peine naissante, des processus de minéralisation ne permettait pas d'établir de conclusions. La première année de ma thèse a consisté à m'imprégner de la complexité des processus que je cherchais à comprendre. Cette phase a donné naissance à ma première publication parue au Canadian Mineralogist, intitulée « The role of metagabbro rafts on tantalum mineralisation in the Tanco pegmatite, Manitoba ».

Au cours d'une deuxième campagne de terrain à Tanco, je me suis intéressée à d'autres zones de la pegmatite dans lesquelles les styles de minéralisation étaient encore différents de ceux étudiés auparavant. Deux nouvelles zones avaient été repérées, mais la complexité de chacune d'elles nous a amené à nous concentrer sur une seule, la Pegmatite Inférieure. De nouveaux processus de minéralisations ont été mis en évidence, et font l'objet de la deuxième publication acceptée à Economic Geology, « Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic *versus* metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada ».

Durant ma thèse, je ne me suis pas intéressée seulement aux oxydes de tantale. D'autres phases minérales leur sont intimement associées, et permettent d'éclaircir, dans une certaine mesure, les processus de minéralisation. L'étude des phases associées, tourmaline et micas, fait l'objet de la troisième publication soumise à Contributions to Mineralogy and Petrology, intitulée « Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of tourmaline and micas associated with tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada ».

Ma thèse est avant tout un travail de minéralogie. Je l'ai approchée de manière «naturaliste», en observant et en analysant directement les échantillons de roche. Elle est donc essentiellement fondée sur des observations au microscope, en lumière transmise et réfléchie, au MEB, et des analyses à la microsonde électronique et à l'ICP-MS à ablation laser. Quelques analyses en diffraction des rayons X et analyses de rapports isotopiques ont été réalisées.

Cette thèse s'agence de la manière suivante: dans le premier chapitre, je présente l'état de connaissance actuel sur les pegmatites, et je décris le cas particulier de la pegmatite de Tanco. Dans un deuxième chapitre, je caractérise la minéralogie du tantale en m'appuyant sur mes données de Tanco. Le troisième et dernier chapitre décrit les différents styles de minéralisation en tantale étudiés à travers les trois publications, et aboutit à une synthèse

comparative dans laquelle je présente un modèle génétique pour la formation d'un gisement de tantale comme celui de Tanco.

Chapitre 1: Introduction sur le tantale et les pegmatites

Partie I. Le Tantale

1. Un peu d'histoire

Le supplicié Tantale, roi mythique de Lydie, avait abusé des faveurs des dieux et fut condamné aux Enfers dans un lac dont le niveau baissait quand il voulait boire et sous une branche aux fruits inaccessibles. Lorsque l'élément tantale fut découvert en 1802 par le chimiste suédois Anders Ekeberg, celui-ci observa que l'oxyde de tantale Ta_2O_5 ne réagissait pas avec les acides, ne formant jamais de sels, et ne pouvait ainsi jamais «étancher sa soif», comme le mythique Tantale. Il est aussi intéressant de noter que le niobium, frère inséparable du tantale et découvert une année plus tôt, fut nommé d'après Niobé, la fille de Tantale. Les deux éléments sont d'ailleurs si similaires d'un point de vue chimique, que pendant plus de 40 ans, les chimistes les ont considérés comme des formes allotropiques d'un même élément. En rendant hommage aux immortels de la mythologie grecque, Ekeberg ne se doutait pas que le tantale deviendrait, deux siècles plus tard, un métal stratégique hautement prisé par l'industrie.

Illustration 1: Le Tourment de Tantale - gravure de Bernard Picart (1730)

2. Un métal stratégique

C'est en 1903 que Werner von Bolton fut capable de produire du tantale sous la forme d'un métal pur ductile. On prit alors conscience des extraordinaires capacités de ce métal que l'on commença à commercialiser dès 1905 en Allemagne, avec l'invention par Siemens et Halaske de filaments métalliques pour les globes à lumière incandescente. Les propriétés uniques, physiques et chimiques, de ce métal (un point de fusion extrêmement élevé de 2996°C; une résistance à la traction et une ductilité qui le rendent très malléable; une excellente résistance à la corrosion par les acides les plus forts; un supra-conducteur de la chaleur et de l'électricité) l'ont rendus indispensables pour les industries chimiques et métallurgiques. En 1929 fut

inventé le carbure de tantale (carbide), une des substances les plus dures jamais créées artificiellement, et utilisé pour les outils de coupe. C'est pendant la Deuxième Guerre mondiale que furent développés les condensateurs au tantale pour les communications militaires et les appareils de surveillance. Aujourd'hui, les 2/3 de la production en tantale servent aux industries des télécommunications et de la micro-électronique, essentiellement pour la fabrication des téléphones cellulaires, ordinateurs portables, et autres appareils électroniques en vogue depuis quelques années. Les industries de l'aérospatial, de l'aéronautique et de l'automobile sont aussi de grosses consommatrices de tantale, car il se combine facilement avec d'autres métaux réfractaires afin de former des alliages extrêmement résistants. Enfin, le tantale est aussi utilisé en médecine, surtout pour les prothèses, car il n'est pas rejeté par le corps humain (Fetherston 2002).

Avec le développement spectaculaire de la micro-électronique dans les années 1980, et notamment des téléphones portables, la demande en tantale n'a cessé d'augmenter. En 2000, la demande fut telle que les prix ont quintuplé en quelques mois. Cette soudaine position stratégique du tantale dans l'industrie a entraîné des troubles aboutissants à des conflits violents en Afrique centrale. Celle-ci possède une part importante des réserves mondiales de tantale, ce qui a fait de ce métal une ressource stratégique convoitée par les armées rebelles. En 2000, lorsque la demande en tantale fut au plus haut, l'exploitation et la distribution du minerai de tantale tombèrent aux mains de groupes armés qui prirent le pouvoir en République Démocratique du Congo. Ils décimèrent les populations locales afin de prendre possession des précieuses mines, et les forcèrent à servir aux exploitations. La colombo-tantalite, principal minerai de tantale, plus connue sous le nom de coltan, prit alors la triste renommée de « blood coltan », le coltan de sang, en référence aux « diamants de sang » qui avaient provoqué des violences similaires en Afrique du Sud.

Aujourd'hui, l'industrie du tantale est une industrie mondiale multi-milliardaire qui ne cesse de s'agrandir avec le développement de nouvelles applications, toujours plus sophistiquées, dans la micro-électronique et la métallurgie.

3. Les gisements de tantale à travers le monde

Le premier minerai de tantale a avoir été exploité le fut à la fin du XIXème siècle en Australie, à Greenbushes, qui devint par la suite et de très loin la plus importante mine de tantale au monde. La tantalite, minerai de tantale le plus répandu dans le monde, était alors un sous-produit de l'exploitation minière de l'étain. Ce n'est que pendant la Deuxième Guerre mondiale qu'on lança une vague d'exploration du tantale, qui révéla les ressources énormes des plus gros gisements de tantale au monde: Greenbushes et Wodgina en Australie (75 % des réserves globales), Tanco au Canada (8 % des réserves) et Pitinga et Nazareno au Brésil (5 % des réserves) (Cunningham 2003). Aujourd'hui, ce sont les mines de Greenbushes et Wodgina qui détiennent encore la plus grosse part de la production (45 % de la production mondiale en 2001). Une autre part importante est détenue par l'Afrique (26 % de la production mondiale), surtout avec la mine de Kenticha en Éthiopie, et le Brésil (14 % de la production mondiale). Tanco contribue pour 3 % de la production mondiale.

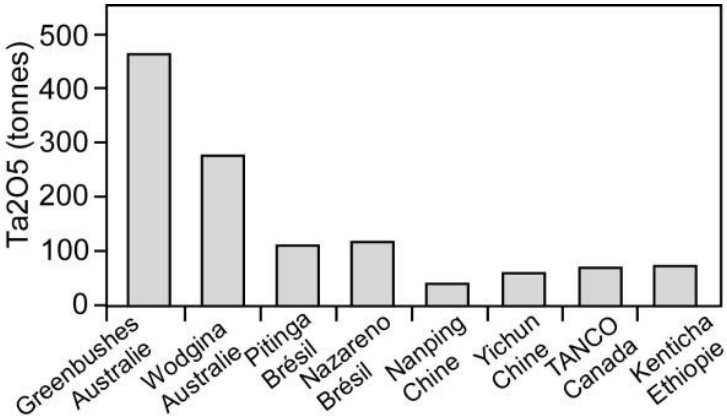


Illustration 2: production des principales mines de tantale pour l'année 2001. D'après Fetherston (2002).

Ce n'est pas une coïncidence si les gisements de tantale les plus importants sont tous situés sur les vieux cratons continentaux (Australie, Canada, Afrique, Amérique du Sud). En fait, le tantale est en grande majorité extrait de pegmatites granitiques, elles-mêmes dérivées de granites archéens ou paléo-protérozoiques. Ces pegmatites ont la particularité d'être fractionnées à l'extrême et d'être par conséquent extrêmement enrichies en métaux rares, d'où leur nom de *pegmatites à éléments rares*. Toutefois, il existe d'autres styles de minéralisation en tantale, beaucoup moins importants ceux-là, associés à d'autres types de roches magmatiques: les granites à élément rares (Li-F), les carbonatites et les syénites à néphéline.

L'Australie possède les deux plus gros gisements de tantale au monde, qui regroupent

près de la moitié de la production mondiale et détiennent les ¾ des réserves globales (estimations de Cunningham, 2003): la mine de Greenbushes, dans le sud-ouest du pays, et la mine de Wodgina au nord-ouest. Les deux gisements sont associés à des pegmatites granitiques à éléments rares. Le groupe de pegmatites de Wodgina se situe dans la ceinture de roches vertes archéenne de Wodgina, le long d'une importante zone de cisaillement (Sweetapple et Collins 2002). Les pegmatites sont associées à un leucogranite d'âge archéen (2,83 Ga). La pegmatite de Greenbushes (2,527 Ga) est constituée d'un faisceau de filons pegmatitiques qui s'étendent sur 7 km de long et 1 km de large. Elle s'est mise en place dans une ceinture métamorphique archéenne en association avec une zone de cisaillement (Partington et al. 1995).

Au Canada, le Manitoba et l'Ontario possèdent de nombreuses pegmatites granitiques à éléments rares potentiellement riches en tantale, mais la pegmatite de Tanco reste de loin la plus importante économiquement. Les pegmatites sont toutes associées aux roches archéennes méta-volcaniques et méta-sédimentaires des «greenstone belts», et sont situées à proximité de granites péralumineux tardi-archéens. Leur mise en place est contrôlée par des zones de faiblesse structurale telles que les zones cisaillantes (Breaks et al. 2005).

En Afrique, 17 pays possèdent du minerai de tantale. La République Démocratique du Congo, l'Éthiopie, l'Ouganda, le Burundi et le Rwanda sont des fournisseurs importants de tantale depuis plus de 40 ans. Le tantale est exploité à partir de gisements d'origine secondaire (placers) formés par l'altération de surface des pegmatites granitiques à éléments rares. Ces pegmatites sont associées à des intrusions de granites tardi-archéens ou paléo-protérozoïques précoces, et sont mises en place dans des schistes et des gneiss de greenstones plus anciennes. L'exploitation se fait le long des lits de rivières, le plus souvent de manière artisanale par les populations locales. Le deuxième grand producteur de tantale en Afrique après la République Démocratique du Congo est l'Éthiopie, avec la mine de Kenticha, qui extrait la tantalite du régolithe pegmatitique recouvrant une pegmatite à éléments rares en profondeur, et de ses dépôts alluviaux associés. Les autres grands pays producteurs en Afrique sont le Nigeria, le Zimbabwe, et récemment le Mozambique et la Namibie. C'est en Namibie que se trouve la célèbre Tantalite Valley, qui possède de nombreuses pegmatites à éléments rares de taille spectaculaire, allant jusqu'à 12 km de long et 5 km de large.

Le Brésil, deuxième pays producteur de tantale après l'Australie, détient une part importante des réserves mondiales. La plupart des gisements sont associés à des pegmatites granitiques à éléments rares dérivées de granites d'âge archéen à paléo-protérozoïque. C'est le cas des pegmatites de Minas Gerais, les plus gros gisements de tantalite au Brésil, dérivées

d'un granite peralumineux qui se trouve sur le craton archéen-protérozoïque de Sao Francisco.

En Chine, les domaines de Yichun dans la province de Jiangxi, et de Nanping dans la province du Fujian, sont les deux plus gros producteurs de tantale. Le gisement de tantale-niobium-lithium de Yichun, d'âge jurassique, est l'exemple type d'un granite à élément rares (Li-F), riche en lépidolite (Li) et en oxydes de tantale variés. Les forts taux de minéralisation se trouvent dans la partie apogranitique (un fin feuillet de granite à lépidolite et topaze) correspondant au niveau le plus tardif et le plus fractionné du batholithe.

Enfin, en France, le gisement de Beauvoir-Echassières dans le Massif Central a été une mine importante de tantale, niobium, étain et lithium, avant sa fermeture entraînée par les intérêts écologiques. Le gisement se trouve dans un petit leucogranite faisant partie du massif tardi-paléozoïque d'Echassières. Les minéralisations sont associées aux stades tardifs d'évolution du granite à éléments rares de Beauvoir, qui forment une calotte minéralisée au-dessus du granite parent (Raimbault et al. 1995).

Partie II. Les pegmatites granitiques à éléments rares

1. Généralités

Les pegmatites à éléments rares sont caractérisées par des textures à gros grains, voire à cristaux géants, qui les différencient des granites. Elles se distinguent aussi des autres roches intrusives par leur hétérogénéité interne, à la fois dans leur taille de grain, leur minéralogie, leur anisotropie de fabrique ou la morphologie de leurs cristaux. Les pegmatites à éléments rares sont des sources majeures de minerais de lithium, béryllium, étain, tungstène, rubidium, césium, gallium, hafnium, et bien sûr niobium et tantale. On en extrait aussi certaines pierres précieuses et semi-précieuses telles que la tourmaline, la topaze, le grenat, et le béryl dont les variétés émeraude et aigue-marine. Les pegmatites à éléments rares sont présentes un peu partout à travers le monde, et montrent des âges très divers allant de l'archéen au cénozoïque (Černý 1989). Cependant, on observe les principales pegmatites minéralisées en métaux rares sur les vieux cratons archéens et paléo- protérozoiques. Elles sont typiquement associées à un métamorphisme régional allant du faciès schiste vert à amphibolite (Fetherston 2002, Černý 1989). On les trouve sous forme de filons/dykes, aussi bien verticaux que horizontaux, généralement de taille métrique mais pouvant atteindre plusieurs centaines de mètres de long. La forme, la taille, ou encore le degré de fractionnement des pegmatites à éléments rares varient avec la profondeur de mise en place, la compétence de la roche hôte et le régime métamorphique au moment de la mise en place (Černý 1982c, 1991a). Par exemple, en

profondeur, à des degrés de métamorphisme élevés, ces pegmatites ont tendance à former des corps lenticulaires et ellipsoïdaux en raison de la forte ductilité de la roche hôte, alors que près de la surface, elles forment plutôt des filons plats en remplissage de fractures. D'autre part, le degré de fractionnement et l'intensité des minéralisations en éléments rares semblent augmenter vers la surface, et ce sont souvent les pegmatites les plus proches de la surface qui ont les meilleurs taux de minéralisations (Černý 1991b).

2. Leur origine: produit d'une différenciation magmatique ou d'une fusion anatectique ?

On admet aujourd'hui que les pegmatites à éléments rares sont le produit de la différenciation magmatique de corps granitiques. Elles se forment par ségrégation de magma résiduel extrêmement fractionné, riche en éléments rares et volatils, à partir du granite parent. Ce magma résiduel est le plus souvent expulsé hors de son pluton source à la faveur de fractures.

Cependant, l'hypothèse d'une origine anatectique directe pour certains types de pegmatites (notamment les pegmatites complexes à lépidolite) est encore en vogue chez certains auteurs. Par exemple, Stewart (1978) fait partie des auteurs qui ont toujours nié l'origine par différenciation magmatique des pegmatites à lithium en général, favorisant plutôt les modèles par anatexie directe. Wilke et al. (2002) défendent également la thèse de la fusion partielle de métapélites riches en Li et B pour expliquer la formation d'un leucogranite et de ses pegmatites associées. La raison pour laquelle certains auteurs restent sceptiques quant à l'origine magmatique est que, généralement, les pegmatites à éléments rares sont fortement déconnectées de leur granite parent, ceci du fait qu'un magma très fluide, riche en volatils, et stable jusqu'à des températures relativement basses, peut migrer à des distances très élevées de sa source (en moyenne 2 km, Černý 1982b, et jusqu'à 10 km, Baker 1998). A cela s'ajoute la rareté de ce type de pegmatites qui réduit les chances de les observer en surface, et encore moins d'observer leurs relations avec leur granite parent (Černý et al. 2005).

Le concept des pegmatites à éléments rares dérivées de granites fertiles et produites par un fractionnement extrêmement avancé, est aujourd'hui fondé sur des arguments solides (Černý 1992): (1) des liens physiques entre les pegmatites minéralisées et leur parent plutonique (Černý et al. 2005), (2) des évolutions texturale, minéralogique et géochimique continues entre le granite parent et ses pegmatites associées (Černý et al. 1981, Shearer et al. 1987), (3) les similitudes texturale, minéralogique et géochimique entre des pegmatites piégées à l'intérieur de leur granite parent et d'autres situées à l'extérieur (Goad et Černý 1981, Černý et al. 1986), (4) la correspondance entre la composition générale des pegmatites à

éléments rares et les minima thermiques expérimentaux trouvés dans des systèmes granitiques modifiés par l'accumulation d'éléments lithophiles Li, B, F et P (Stewart 1978, Manning et Pichavant 1988, London et al. 1989), (5) des températures de cristallisation pour ces pegmatites à éléments rares qui correspondent à celles des minima granitiques précédents (London 1986, Chakoumakos et Lumpkin 1990).

3. Les processus de mise en place

Baker (1998) a modélisé de manière quantitative l'initiation et la propagation de filons de pegmatite granitique pendant le refroidissement et la cristallisation de plutons granitiques, en se fondant sur des modèles de viscosité des magmas granitiques et de propagation des filons. Les températures très basses (450 à 700°C, London 1987, 1996) et les fortes viscosités (Shaw 1972) attendues pour les magmas pegmatitiques devraient rendre leur extraction d'un pluton granitique difficile, voire impossible. Or, une telle supposition ne prend pas en compte la présence d'eau dans les magmas pegmatitiques, dont une faible quantité (< 4 wt%) diminue leur viscosité d'un facteur 100 (Baker 1998). De plus, les effets du fluor et du bore sur la diminution de la viscosité sont importants; une augmentation de 1 wt% de B_2O_3 dans un magma haplogranitique anhydre à 600°C réduit sa viscosité de deux ordres de grandeur (Dingwell et al. 1992); l'addition de 5 wt% de F dans un magma rhyolitique à 1000°C réduit sa viscosité de quatre ordres de grandeur (Dingwell et al. 1985). En prenant tout cela en compte et en se fondant sur les modèles d'initiation des filons et de transport des magmas de Rubin (1995), Baker obtient des distances de propagation jusqu'à 10 km, pour un magma pegmatitique d'une viscosité de 10^6 Pa.s à 600°C. Les résultats de son modèle montrent que les filons pegmatitiques ne peuvent s'échapper que dans les stades finaux de la cristallisation du pluton. En effet, au-delà d'un certain temps (10^5 ans pour un pluton de 10 km de diamètre), la roche encaissante (d'une température initiale de 300°C) s'est assez réchauffée pour permettre au magma de se propager jusqu'à des distances de 10 km. Son modèle montre aussi que les filons de pegmatites ne peuvent pas s'échapper de plutons trop petits (< 5 km de diamètre) car ceux-ci n'émettent pas la chaleur nécessaire au réchauffement de l'encaissant.

Dans le granite parent, c'est la pression interne du magma résiduel, en conjonction avec les perturbations tectoniques dans la croûte consolidée, qui permettent l'expulsion du magma résiduel en une ou plusieurs fois, créant ainsi des auréoles de pegmatites à chaque injection. Le rôle des fluides dans l'expulsion du magma résiduel à l'origine des pegmatites a très vite été écarté des modèles génétiques. D'après Černý (1982b), les pegmatites granitiques sont entièrement générées par cristallisation primaire à partir de magmas silicatés, les fluides

aqueux ne jouant un rôle que dans l'évolution de leur structure interne, ce qui est discuté plus loin.

Les mécanismes d'intrusion et de mise en place des pegmatites granitiques dans leur roche encaissante ont été étudiés par Brisbin (1986), qui leur a appliqué avec succès les mécanismes généraux d'intrusion d'un magma. La position, la forme, l'orientation ou encore la taille des corps pegmatitiques sont contrôlées par la combinaison complexe de plusieurs facteurs: pression du magma, rhéologie de l'encaissant, pression lithostatique et contraintes diverses. D'après Černý (1982c), il semble évident que les pegmatites se mettent en place à l'état liquide (en présence ou non de fluides) et qu'elles cristallisent in situ. La forme et l'orientation générales d'une pegmatite sont établies pendant la phase intrusive, sans que la séquence de cristallisation ne vienne altérer ses caractéristiques physiques générales. Au moment de la mise en place, l'état de contraintes dans la croûte est compressif, et la pression du magma doit être supérieure aux pressions de confinement. Dans le cas particulier de la pegmatite géante de Tanco (2 km de long et 100 m d'épaisseur), son intrusion est expliquée par la dilatation verticale de l'encaissant couplée à une compression horizontale au moment de la mise en place, dans un environnement cassant proche de la surface (où la contrainte horizontale est supérieure à la contrainte verticale), accompagnée de fracturation hydraulique (Brisbin 1986).

4. Zonation régionale

Le modèle de Baker (1998) prédit qu'au cours de la cristallisation d'un pluton, les premiers magmas à être expulsés donnent des filons relativement petits et proches du pluton, avec des compositions géochimiques plus primitives que les derniers magmas expulsés, qui forment des filons situés à de plus grandes distances de leur source et présentant des caractères plus évolués. Ce type de zonation, avec les filons les plus primitifs aux abords du pluton source et les plus évolués au plus loin, est un phénomène couramment observé dans de nombreuses études régionales (*e.g.,* champs de pegmatites de la Winnipeg River: Goad et Černý 1981; divers champs décrits dans Černý 1982b&c, 1989, 1991b; système de Harney Peak, Black Hills, Dakota Sud: Shearer et al. 1992; Preissac-Lacorne, Québec: Mulja et al. 1995; Fregeneda, Salamanca, Espagne: Roda et al. 1999). Cette zonation régionale a été décrite par Černý (1991b), qui a montré que les pegmatites à éléments rares se disposent de façon concentrique autour d'un granite parent, les pegmatites les plus évoluées, et donc les plus riches en métaux rares, étant situées au plus loin de leur source (Fig. 1).

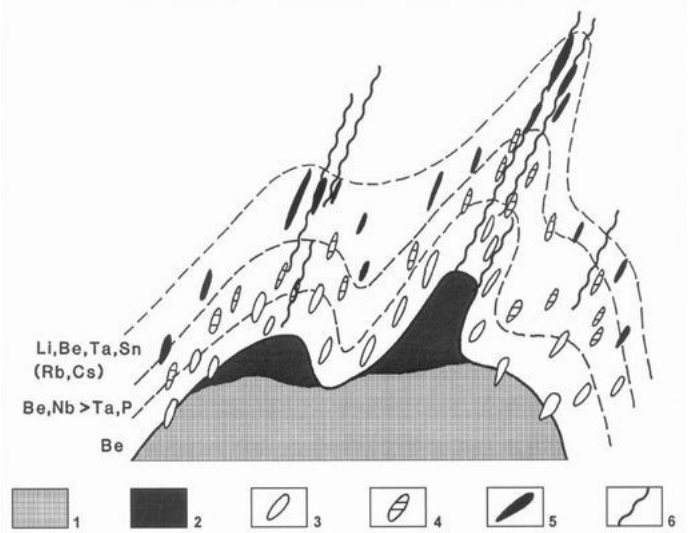


Figure 1: représentation schématique d'un système granite-pegmatite zoné, tiré de Černý (1989). 1. granite fertile; 2. granite pegmatitique; 3. pegmatites stériles ou à béryl; 4. pegmatites de type béryl à colombite et phosphates; 5. pegmatites complexes à spodumène-pétalite; 6. fractures.

D'après Baker (1998), les « champs » de pegmatites (des groupes de pegmatites liées génétiquement) se forment grâce à la combinaison de 2 facteurs: l'évolution magmatique du pluton qui produit des magmas pegmatitiques de plus en plus évolués, et la perte de chaleur du pluton qui réchauffe l'encaissant assez pour permettre la propagation des magmas à des distances éloignées du pluton. La composition du magma exerce un contrôle important sur la propagation des filons, car elle contrôle la température du solidus et les propriétés physiques du magma (Černý 1991b). Ainsi, des magmas avec des températures de liquidus très basses peuvent migrer très loin le long du gradient thermique régional. Comme les éléments qui diminuent fortement la température du liquidus d'un magma sont aussi ceux qui diminuent sa viscosité (par ex. H_2O), on aboutit à un magma extrêmement mobile. Ce magma peut donner naissance à une auréole de pegmatites extrêmement fractionnées, montrant des structures internes et des paragenèses des plus complexes, avec des taux de minéralisation et de remplacement très élevés. Ce sont ces pegmatites les plus fractionnées qui font les plus grands gisements de tantale au monde.

D'un point de vue structural, on remarquera (Abella et al., 1995, pour les pegmatites du Cap de Creus; Roda et al., 1999, pour les pegmatites de Salamanca) que les pegmatites stériles (les moins évoluées) se trouvent dans les roches affectées par un fort degré de métamorphisme et fortement déformées, alors que les plus évoluées se trouvent dans les roches les moins métamorphisées et déformées. On peut en conclure que dans un système de déformation orogénique, le granite parent source d'un groupe de pegmatites zoné, se met en place au coeur de l'orogène, là où le métamorphisme et la déformation sont les plus intenses, ce qui est en accord avec l'origine syn- à post-tectonique des pegmatites.

5. Classification

La classification des pegmatites granitiques a fait l'objet d'une révision récente (Černý et Ercit 2005). Les pegmatites granitiques forment 5 classes, distinguées surtout par leur situation géologique et leur minéralogie: abyssale, à muscovite, à muscovite-éléments rares, à éléments rares et miarolitique. Černý et Ercit (2005) subdivisent ensuite les pegmatites à éléments rares en deux sous-classes: celles enrichies en terres rares (NYF) et celles enrichies en lithium (LCT). Cette deuxième classification, fondée principalement sur la géochimie, est construite de la manière suivante: (1) Les pegmatites de la catégorie LCT (lithium-césium-tantale) sont riches en Li, Rb, Cs, Be, Sn, Nb>ou<Ta, B, P et F, alors que Ti, Zr, Y et REE sont très faibles. (2) Les pegmatites de la catégorie NYF (niobium-yttrium-fluor) sont accessoirement minéralisées en Nb>Ta, Y, REE, Ti, Zr, Be, U, Th et F; les quantités de P, B, et alcalins rares sont négligeables.

Les pegmatites de la catégorie LCT se mettent en place dans la croûte supérieure et se différencient surtout à partir de granites peralumineux (granites d'anatexie dans un contexte en collision), alors que les pegmatites NYF sont associées à des granites subalumineux à peralcalins (Černý et Ercit 2005). On a longtemps pensé que les suites LCT étaient liées à une activité magmatique tardi-orogénique, alors que les suites NYF avaient une origine anorogénique. Or, Černý (1991c) a montré que ces relations n'étaient pas systématiques, et que les signatures LCT et NYF sont plus liées à la nature de la source qui a donné naissance aux magmas granitiques, qu'à un contrôle tectonique. La famille NYF est fractionnée à partir de granites de type A ou I, générés par des processus variés impliquant le manteau et la croûte appauvrie/stérile; la famille LCT est surtout dérivée de granites de type S (croûte supérieure non appauvrie), et à un degré moindre de type I (Černý et Ercit 2005).

Cette classification est ensuite affinée sur des considérations minéralogiques. Pour les pegmatites à éléments rares et à lithium, Černý 1991a&c distingue 4 types principaux: le type à béryl (avec les sous-types à béryl-colombite et à béryl-colombite-phosphate); le type complexe (avec les sous-types à spodumène, à pétalite, à lépidolite et à amblygonite); le type à albite-spodumène et le type à albite. Les caractéristiques principales des différents types sont regroupées dans le tableau 1. La pegmatite à éléments rares de Tanco est traditionnellement classée dans le type complexe à lépidolite, mais le sous-type à pétalite a aussi été proposé récemment (Stilling et al. 2006).

La disposition zonée est également caractéristique de la catégorie LCT. Dans la zonation régionale, les pegmatites à éléments rares sont disposées autour de leur granite

parent selon la séquence spatiale suivante, du centre vers l'extérieur (Fig. 1): (1) pegmatites stériles, (2) sous-type à béryl-colombite, (3) sous-type à béryl-colombite-phosphate, (4) sous-types à spodumène ou pétalite, (5) sous-type à lépidolite. Dans cette séquence, les pegmatites complexes ne constituent que 2 % de tous les groupes et forment généralement des corps isolés discontinus au plus loin de leur source (Černý 1991b).

Tableau 1: Classification des pegmatites granitiques à éléments rares (sous-classe à lithium)

TYPE	*Sous-type* signature géochimique	Minéraux typiques	Potentiel économique
BÉRYL	*Béryl-colombite* Be, Nb<>Ta	Béryl, colombite-tantalite	Be (Nb-Ta)
	Béryl-colombite-phosphate Be, Nb<>Ta, P	Béryl, colombite-tantalite, triplite, triphylite	
COMPLEXE	*Spodumène* Li, Rb, Cs, Be, Ta<>Nb	Spodumène, béryl, tantalite, (amblygonite, lépidolite, pollucite)	Li, Rb, Cs, Be
	Pétalite Li, Rb, Cs, Be, Ta>Nb	Pétalite, béryl, tantalite, (amblygonite, lépidolite, pollucite)	Ta (Sn, Ga, Hf)
	Lépidolite F, Li, Rb, Cs, Be, Ta>Nb	Lépidolite, topaze, béryl, microlite, (pollucite)	Li, Rb, Cs, Ta, Be (Sn, Ga)
	Amblygonite P, F, Li, Rb, Cs, Be, Ta>Nb	Amblygonite, béryl, tantalite, (lépidolite, pollucite)	Li, Rb, Cs, Ta, Be (Sn, Ga)
ALBITE-SPODUMÈNE	Li	Spodumène, (cassitérite, béryl, tantalite)	Li, Sn (Be, Ta)
ALBITE	Ta<>Nb, Be	Tantalite, béryl, (cassitérite)	Ta, (Sn)

Modifié à partir de Černý 1991a&c
( ) en faible quantité

6. Les processus d'enrichissement en éléments rares

À ce stade, on peut déjà se poser la question des processus qui ont permis la concentration des éléments rares, et en particulier du tantale, dans les granites fertiles à l'origine des pegmatites à éléments rares. Comment le tantale, qui est si peu concentré dans les roches terrestres (abondances en ppm dans la croûte continentale supérieure: 2,2; dans la croûte continentale inférieure: 1,0; dans les chondrites: 0,014; dans le manteau primitif: 0,041; dans un basalte de dorsale océanique - MORB: 0,132; dans un basalte d'île océanique - OIB: 2,7), peut-il former de telles concentrations (concentration moyenne de la pegmatite de Tanco: 366 ppm, Stilling et al. 2006) en des endroits localisés de la Terre? Comment expliquer les anomalies en Ta (et en métaux rares en général) que représentent les pegmatites à éléments rares?

Le tantale, comme le niobium, fait partie des éléments rares de la catégorie des « high-

field-strength elements » (HFSE, définis par leur fort rapport charge/rayon ionique). Du fait de leur taille et de leur charge, ces éléments se comportent de façon incompatible au cours des processus magmatiques. Ils peuvent donc être concentrés dans les magmas silicatés par de faibles degrés de fusion partielle de la source mantellique ou crustale, ou par de forts degrés de cristallisation fractionnée du magma parent. Černý et Ercit (2005) notent que les granites fertiles à l'origine des pegmatites LCT ont deux sources potentielles: l'anatexie de roches métavolcaniques et métasédimentaires de la croûte supérieure non-appauvrie (*i.e.*, qui n'a pas subi de fusion partielle), ou un faible degré d'anatexie de roches magmatiques de la croûte inférieure. Les deux types de sources ont pu engendrer des magmas leucogranitiques fertiles de type LCT durant les tous premiers épisodes de fusion, car la plupart des métaux rares sont extrêmement incompatibles. Toutefois, London (2005a) montre que de faibles degrés de fusion partielle ne suffisent pas à former un gisement: les quantités de magma nécessaires pour atteindre le seuil de perméabilité et permettre ensuite la ségrégation d'un magma sont trop diluées en métaux rares. Il propose donc un modèle en plusieurs étapes: séparation du magma issu de la fusion partielle, puis ségrégation d'un magma évolué par différenciation magmatique. Pour se faire, les liquides résiduels doivent être extraits du pluton source, sinon les éléments rares sont redispersés dans le pluton. Ainsi, London et Evensen (2002) ont montré que l'on pouvait saturer un magma en béryl pour former une pegmatite à béryl simplement en prélevant 20% de magma résiduel au cours des 2 étapes (fusion partielle et différenciation magmatique).

A cela s'ajoute le rôle des éléments fluants (fondants) qui diminuent la température du solidus du magma et augmentent les solubilités des HFSE (dont fait partie Ta), permettant un fractionnement à l'extrême et une très forte concentration de ces éléments dans les magmas résiduels (voir modèles génétiques ci-dessous). Linnen (1998) montre que les solubilités des pôles Nb (colombite) et Ta (tantalite) des oxydes de Ta dans un magma granitique augmentent d'un facteur 2 ou 3 avec l'ajout de 2 wt% de Li_2O. Il estime qu'à 600°C, la composition du magma est saturée en colombite mais pas en tantalite car Ta est retenu dans le magma par les fortes concentrations en Li-F. Ceci pourrait expliquer le fait que les gisements de Ta sont aussi souvent associés à de fortes concentrations en lithium.

Tous les gros gisements de type LCT étant d'âge archéen, on peut penser qu'ils sont issus de la différenciation précoce du manteau puis de la croûte inférieure. La différenciation du manteau à l'Archéen a pu expulser en grande partie les métaux incompatibles dans la croûte terrestre primitive. Celle-ci a ensuite évolué par fusions successives, conduisant à l'expulsion de ces métaux vers la croûte supérieure. C'est donc cette croûte supérieure, très

enrichie, qui aurait donné naissance, au cours d'orogénèses, aux granites peralumineux, source principale des gisements de métaux rares. Les plus grandes concentrations en métaux ayant été extraites lors de ces évènements archéens, on ne pouvait plus former de telles concentrations par la suite, expliquant l'absence de gros gisements post-archéens. Reste à savoir maintenant si les degrés d'incompatibilité du niobium et du tantale suffisent à expliquer de tels processus.

Des gisements de Nb-Ta existent aussi en relation avec des roches peralcalines (en particulier les pegmatites NYF), bien que le niobium y soit dominant sur le tantale, la colombite étant plus soluble dans les magmas peralcalins que dans les magmas peralumineux. Les magmas alcalins sont quant à eux généralement reliés aux processus de panaches qui sont le produit d'un très faible degré de fusion partielle du manteau inférieur primitif (Markl 2006), riche en H_2O et CO_2. Ils peuvent donc être eux-aussi enrichis en certains éléments rares (Zr, Th, U, Nb, REE) de la même façon que les magmas granitiques issus de la croûte supérieure.

7. Constitution interne

a. Zonation interne

Les pegmatites à éléments rares sont caractérisées par des structures internes complexes très hétérogènes (Černý 1991a), le seul type à structure relativement homogène étant le type à albite-spodumène. La structure la plus commune est celle d'une zonation concentrique, avec un nombre de zones pouvant aller jusqu'à neuf. Les zones diffèrent en termes de texture et de minéralogie. Les structures les plus complexes/évoluées se rencontrent dans les pegmatites extrêmement fractionnées. Typiquement, une pegmatite à éléments rares zonée est constituée, des bords vers le centre, d'une zone de bordure, de zones intermédiaires, d'une zone d'aplite à albite, et d'un coeur de quartz (Fig. 2). Toutefois, il faut noter qu'il existe des exceptions à ce

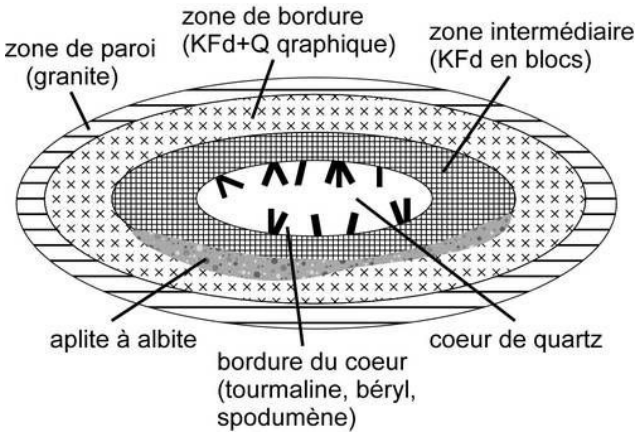


Figure 2: schéma général d'une pegmatite à éléments rares zonée, en coupe horizontale (d'après Černý 1991a).

schéma, comme la pegmatite géante de Greenbushes en Australie, qui montre une zonation particulière unique (Partington et al. 1995). Parmi ces zones, on distingue les zones issues de cristallisation primaire, qui forment des « coquilles » plus ou moins concentriques, et les zones de remplacement, qui se forment au détriment des zones pré-existantes. Les zones primaires sont caractérisées par une augmentation de la taille de grain du bord vers le centre, pouvant aller jusqu'à des cristaux géants de plusieurs mètres de long dans les zones intermédiaires. Les zones de remplacement sont difficilement identifiables en tant que telles, et font l'objet de débats encore aujourd'hui (voir discussion plus bas). Le remplacement peut se faire soit de manière sélective sur certains minéraux, soit de manière diffuse à travers toute une zone (par exemple à Tanco, le type d'altération MQM, avec mica+quartz remplaçant K-feldspath), soit encore sous forme d'unités métasomatiques massives (par exemple les zones à lépidolite de Tanco).

b. Minéralogie et géochimie

L'assemblage minéralogique de base des pegmatites à éléments rares est simple: feldspath potassique, plagioclase de type albite, quartz et muscovite. Les pegmatites les plus primitives ne contiennent pas d'autre espèce minérale, alors que les plus évoluées abritent plus d'une centaine d'espèces différentes, en raison de l'abondance en éléments volatils et alcalins rares (Li, F, B, P, Rb, Cs, etc...). Ainsi, les minéraux typiques des pegmatites autres que ceux précédemment cités sont la tourmaline, le béryl, le grenat, les phosphates et les oxydes de Nb-Ta, Ti, Sn, etc... Un spectre complet de la minéralogie des pegmatites est donné dans Černý et Ercit (1985).

L'altération métasomatique des minéraux primaires (silicates, phosphates et oxydes) conduit à une myriade de phases secondaires et de paragenèses plus ou moins complexes. La difficulté de distinguer les minéraux primaires (cristallisés directement à partir d'un magma ou d'une phase fluide aqueuse) des assemblages secondaires tourmente les pétrologues depuis toujours. La seule séquence de remplacement isochimique importante dans les pegmatites est celle des aluminosilicates de lithium (pétalite – spodumène – eucryptite, *cf.* Fig. 3), qui conduit à la décomposition de la pétalite en spodumène+quartz (association appelée SQUI à Tanco). Un assemblage métasomatique courant dans les pegmatites à éléments rares est celui à mica+quartz en remplacement du microcline (MQM à Tanco), dû à des fluides pegmatitiques tardifs légèrement acides (London 1990).

Comme les pegmatites à éléments rares cristallisent en système fermé (voir modèles génétiques), la cristallisation de phases hybrides dues à la contamination du magma

pegmatitique par la roche encaissante est limitée aux zones les plus externes. On peut alors trouver des minéraux riches en Ca, Mg, Fe, Al ou Ti (*e.g.*, tourmaline type schorl radiale, London 1990). A l'inverse, la cristallisation de minéraux riches en Li, B, F, Rb, Cs ou Na dans la roche encaissante est un phénomène courant autour des pegmatites (*e.g.*, l'holmquistite, amphibole lithienne, Morgan et London 1987).

8. Modèles génétiques

Un des plus vieux concepts concernant la formation des pegmatites est que leurs textures particulières et leur zonation interne sont dues à la cristallisation rapide d'un magma dans des conditions loin de l'équilibre. Il est aujourd'hui clairement admis que les pegmatites cristallisent du bord vers le centre par diminution progressive de la température (à pression variable), dans des conditions d'échange minimal avec la roche encaissante, à partir d'un magma granitique fortement hydraté riche en volatils et à différents degrés, en éléments rares lithophiles. Toutefois, la consolidation des pegmatites à éléments rares reste l'objet de nombreuses interrogations, la complexité de leur structure interne étant au coeur du débat. Pour expliquer la genèse des pegmatites, deux grandes écoles existent: celle de Jahns et Burnham, fondée dans les années 1960, et celle de London, qui est apparue dans les années 1980. Leurs divergences portent surtout sur le rôle des fluides. D'autres interrogations concernent les domaines de température et pression de la cristallisation, les interactions fluide/cristaux, ou encore l'interaction pegmatite/encaissant.

a. Les deux grands modèles: divergence sur le rôle des fluides

Dans les années 1960, le modèle de Jahns et Burnham (1969, repris par Jahns en 1982) a introduit un concept important dans la formation des pegmatites: la présence d'une phase vapeur (un fluide aqueux) coexistant avec le magma durant la majeure partie de la consolidation de la pegmatite. Ainsi, la transition entre des textures granitiques et des textures pegmatitiques était marquée par la saturation en eau du magma (dans ce cas, le granite serait le produit d'un magma sous-saturé en eau). Dans les années 1980, les expériences de London sont venues détrôner ce modèle, en démontrant que les pegmatites se forment dans des conditions riches en volatils mais non saturées, jusqu'aux stades tardifs de la consolidation. Dans les deux cas, la pegmatite de Tanco est à la base de la construction de ces modèles: en raison de la très bonne documentation dont elle a fait l'objet, elle offre une excellente base pour l'interprétation de l'évolution interne des pegmatites à éléments rares en général.

Le modèle de Jahns et Burnham (1969) et Jahns (1982): Jahns et Burnham sont partis de la constatation suivante: les parties supérieures des pegmatites zonées, enrichies en potassium, montrent typiquement des textures à gros grains, voire à cristaux géants, alors que les parties inférieures à grains plus fins, relativement enrichies en sodium, ont souvent des textures aplitiques. Quand elles sont moyennées, ces compositions complémentaires fournissent une composition générale qui correspond au minimum thermique du système haplogranitique hydraté $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ – SiO_2- H_2O. Jahns et Burnham ont donc choisi ce système pour réaliser leurs expériences de consolidation des pegmatites.

Pour Jahns et Burnham, certaines caractéristiques des pegmatites sont difficilement explicables sans l'intervention d'un fluide. Par exemple, comment expliquer que des pegmatites qui ont une composition moyenne (en éléments majeurs) proche d'un haplogranite montrent des textures et tailles de grain si différentes? Comment expliquer la ségrégation de constituants sous forme de cristaux géants ou de zones quasi mono-minérales? D'où provient l'incontestable asymétrie de la zonation interne des pegmatites? Comment peut-on former des zones de remplacement minéralogique si répandues? Pourquoi trouve-t-on des aplites de compositions si différentes dans un même corps pegmatitique? Comment expliquer que des zones pegmatitiques et aplitiques soient contemporaines? Comment peut-on corroder et remplacer un certain minéral à un endroit, et cristalliser simultanément ce même minéral à un autre endroit? etc... (*cf.* Jahns 1982). Jahns et Burnham ont alors avancé l'hypothèse que l'eau, ainsi que d'autres constituants volatils, jouent un rôle primordial tout au long de la cristallisation d'une pegmatite: sous forme dissoute, l'eau modifie la viscosité du magma, les températures de liquidus et solidus, et les cinétiques de cristallisation; sous forme d'une phase vapeur fluide, elle interagit avec les cristaux déjà formés et le magma résiduel, et elle sert de solvant et d'agent de transfert aux éléments non-volatils. Ils ont donc proposé un modèle fondé sur l'omniprésence de l'eau tout au long de la formation d'une pegmatite.

Le modèle de Jahns, 1982

Soit un magma à 6 wt% de H_2O au moment de sa mise en place, de rapport K_2O/Na_2O = 1, contenant moins de 1 wt% de B_2O_3, de F et de Li_2O. Ce magma se met en place à une profondeur élevée (pression lithostatique de 5 kbar) en formant un corps de 40 m d'épaisseur.

« La cristallisation commence autour de **725-750°C** à partir de ce magma hydraté mais sous-saturé en H_2O. Une fine **zone de paroi** constituée de quartz+albite se forme d'abord sous l'effet du transfert de K dans les parties internes adjacentes via un fluide venant de l'encaissant. A l'intérieur de cet anneau, se forme une coquille plus épaisse de **granite pegmatitique**, constituée de gros cristaux de quartz, K-feldspath, Ca-plagioclase (+ apatite, grenat et tourmaline type schorl). Avec la baisse de la température, le plagioclase devient plus sodique, et la muscovite apparaît. La concentration en H_2O continue toutefois de s'élever dans le magma résiduel. À une température autour de **675°C**, quand la moitié du magma a été utilisé, le magma résiduel contient 11 wt% de H_2O, ce qui est assez élevé pour le saturer en H_2O. La phase fluide aqueuse libérée commence par former des zones microscopiques, puis des films très fins aux interfaces cristaux/magma, jusqu'à s'accumuler dans des poches individualisées qui migrent vers le haut, entraînant avec elle certains constituants du magma avec lesquels elle est en contact. La cristallisation se poursuit et l'eau s'exsolve de plus en plus («**resurgent boiling**»). On forme alors de la «vraie» **pegmatite**: les constituants tels que K_2O ou B_2O_3 sont transférés dans le fluide, conduisant au développement de grands cristaux de K-feldspath, muscovite et tourmaline nourris par la vapeur, pendant que de plus petits cristaux de K-feldspath, quartz, albite, muscovite et grenat cristallisent à partir du magma. La cristallisation du feldspath potassique se déplace vers la partie supérieure du corps avec la phase aqueuse, alors que le quartz se forme en masse dans les zones centrales de la pegmatite. Dans certaines parties inférieures de la pegmatite, l'extraction de K est si brutale qu'elle provoque un **quench de composition**, c'est-à-dire une cristallisation brutale du magma silicaté dont la composition se retrouve aux conditions eutectiques; cela produit un agrégat à grain fin de quartz, albite et muscovite (+ grenat et tourmaline type schorl). Cette **aplite** fine peut contenir quelques gros cristaux de feldspath potassique témoins du piégeage du fluide en certains endroits. L'évolution de la pegmatite à cristaux géants se poursuit avec la cristallisation de cleavelandite, muscovite, tourmaline, béryl et colombite-tantalite. Avec l'augmentation du rapport fluide aqueux / magma résiduel, commencent à cristalliser les minéraux de lithium tels le spodumène et l'elbaite. Des réactions entre le magma, le fluide et les cristaux génèrent les **remplacements** minéralogiques, qui continuent bien après que le magma soit entièrement épuisé, vers **560°C**. »

Les conclusions de ce modèle sont: (1) les pegmatites cristallisent en système fermé, à partir de magmas saturés en H_2O, dans un domaine de température allant de 1000 à 650°C (550°C pour les pegmatites riches en B, F et Li); la majeure partie de la cristallisation se fait en présence d'une phase fluide aqueuse; (2) l'apparition des textures pegmatitiques marque le début de l'exsolution du fluide aqueux; (3) la phase fluide augmente la mobilité de nombreux

composants du magma, facilite l'extraction de K et Na du magma (mais en présence de Cl seulement), et est responsable de la précipitation du coeur de quartz; (4) la totalité de la cristallisation se fait dans des conditions eutectiques, impliquant la cristallisation simultanée et à l'équilibre du quartz et des feldspaths sodique et potassique dans des zones séparées.

Toutefois, ce modèle pose quelques problèmes. En particulier, la seule expérience réalisée par Jahns et Burnham qui a réussi à simuler la cristallisation d'une pegmatite ne montrait pas de manière évidente la co-existence entre un fluide et le magma. Pour élaborer leur modèle, Jahns et Burnham ont utilisé un échantillon de la pegmatite Harding (Nouveau Mexique) comme base de leurs expériences; or on trouve autour de cette pegmatite une auréole d'altération métasomatique très développée qui indique la perte des éléments alcalins et volatils de la pegmatite. C'est pourquoi Jahns et Burnham ont observé dans leurs expériences des compositions pegmatitiques proches de celles du système relativement simple haplogranite-H_2O. De ce fait, Jahns et Burnham ont négligé l'importance des éléments volatils Li, F, B et P dans la composition de leur magma. Or, on sait depuis longtemps que ces éléments, tout comme l'eau, ont pour effet de 1) diminuer la viscosité du magma (à travers sa dépolymérisation, Dingwell et al. 1985, et l'augmentation de la solubilité de H_2O, Holtz et al. 1993), 2) diminuer les températures de solidus et liquidus, et 3) augmenter la diffusivité et parfois la solubilité des cations et modifier leurs coefficients de partage entre vapeur et magma. Ces effets sont d'autant plus importants qu'il existe des interactions complexes entre ces éléments quand ils sont combinés (*e.g.*, Pichavant 1987). F, B et P ont aussi des effets importants sur la solubilité et la miscibilité[1] de l'eau dans un magma silicaté. Le bore et le phosphore (mais pas le fluor) augmentent la solubilité de l'eau à 9-10 wt% H_2O à des températures supérieures au liquidus pour des pressions de 200-300 MPa (London 1987). De fortes concentrations en Li, B, P et F permettent d'atteindre la miscibilité presque complète de l'eau dans le magma silicaté au dessus du solidus. Les effets combinés de Li, F, B et P font monter la saturation en H_2O à 11,5 wt% dans le magma (macusanite[2] à la température du liquidus et à P = 2 kbar, London et al. 1988), et jusqu'à 20 wt% après 85 % de cristallisation (London 1990). Toutes ces données expérimentales, pour la majorité établies dans les années 1980, ont conduit London et ses associés à penser un nouveau modèle de consolidation des pegmatites dans lequel les fluides n'avaient pas l'importance accordée jusqu'alors.

1 On parle de *solubilité* entre le solide et le magma, et de *miscibilité* entre le magma et le fluide.
2 La macusanite, ou verre de Macusani (Pérou), est une obsidienne-rhyolite péralumineuse riche en B-P-F.

La contribution de London: C'est grâce à l'étude des inclusions fluides que London (1986) a montré que le magma à partir duquel les pegmatites extrêmement fractionnées cristallisent, est plus complexe et plus riche en volatils que les compositions haplogranitiques utilisées par Jahns et Burnham. London a donc choisi de travailler à partir du verre de Macusani (macusanite), qui est un excellent analogue du système de composition des granites et pegmatites à éléments rares. C'est à partir de ce système complexe que London et al. (1988, 1989) et London (1990) ont réussi a simuler la cristallisation d'une pegmatite zonée. Les expériences sursaturées en H_2O ont donné des résultats incohérents avec les caractéristiques des pegmatites naturelles. Par contre, les expériences sous-saturées en H_2O ont produit des tendances de fractionnement, des zonations et des assemblages minéralogiques très proches de ceux observés dans les pegmatites naturelles. En utilisant le verre de Macusani, London a recréé des répliques miniatures des pegmatites zonées incluant les zones de bordure à grain fin, les coquilles de quartz-feldspath graphique à gros grains, les coeurs de quartz et les aplites tardives fortement minéralisées, et ce à travers une cristallisation presque entièrement magmatique.

London et al. (1988) ont observé que de nombreux éléments typiques des pegmatites, en particulier les éléments rares, préfèrent le magma au fluide, le bore étant une des seules exceptions ($K_d^B{}_{(magma/vapeur)}$ = 0,33, Pichavant 1981). Dans le système complexe macusanite-H_2O, le coefficient de partage vapeur/magma des alcalins (Cs, Rb, K, Na, Li) est inférieur à 1, ce qui implique qu'un fluide aqueux, même enrichi en Cl, ne permet pas la séparation des alcalins K et Na au cours de la consolidation de la pegmatite, comme le propose Jahns dans son modèle. Le fractionnement du magma vers des compositions riches en Na est uniquement dû à son enrichissement en B, P et F. De plus, Morgan et London (1999), en étudiant le degré de fractionnement des tourmalines et micas entre le toit et le plancher d'une pegmatite de Californie, montrent que la cristallisation des zones potassiques à gros grains à partir du toit commence après la formation des aplites inférieures. London (1992) suggère que les aplites sodiques du plancher se forment avant les zones supérieures car elles sont plus susceptibles de nucléer rapidement (voir paragraphe «vitesse de refroidissement et temps de consolidation» ci-dessous). Ces aplites se retrouvent au dessus du plancher car tout gradient thermique qui transporte la chaleur vers le haut, entraîne le refroidissement plus rapide des zones inférieures. Enfin, London et al. (1988) montrent que l'ajout de H_2O (de même que Li, F, B et P) dans un magma réduit la densité de nucléation et augmente fortement le taux de croissance des cristaux, ce qui favorise la croissance de cristaux géants. L'apparition des textures pegmatitiques ne nécessite donc plus la présence d'un fluide, mais seulement d'un magma

riche en volatils.

C'est à partir de la pegmatite de Tanco que London (1986) a établi son modèle de cristallisation des pegmatites à éléments rares. Bien que développé à partir d'une pegmatite LCT extrêmement fractionnée et enrichie en éléments volatils, son modèle est assez général pour être applicable à toutes les catégories de pegmatites. Pour arriver à l'histoire de la cristallisation d'une pegmatite comme celle de Tanco, London s'est appuyé sur les résultats de l'étude des inclusions fluides d'une séquence minérale (et dans le quartz associé) qu'il a préalablement bien étudiée: la séquence des aluminosilicates de lithium (pétalite – spodumène – eucryptite) dont il a établi un diagramme P-T précis (*cf.* London 1986). Cette séquence est bien développée à Tanco et permet d'établir les chemins P-T de la cristallisation depuis les stades intermédiaires jusqu'aux stades tardifs de la consolidation de la pegmatite, qui sont aussi les stades où se développent les minéralisations diverses. La figure 3 retrace l'histoire de la cristallisation de Tanco dans ce diagramme.

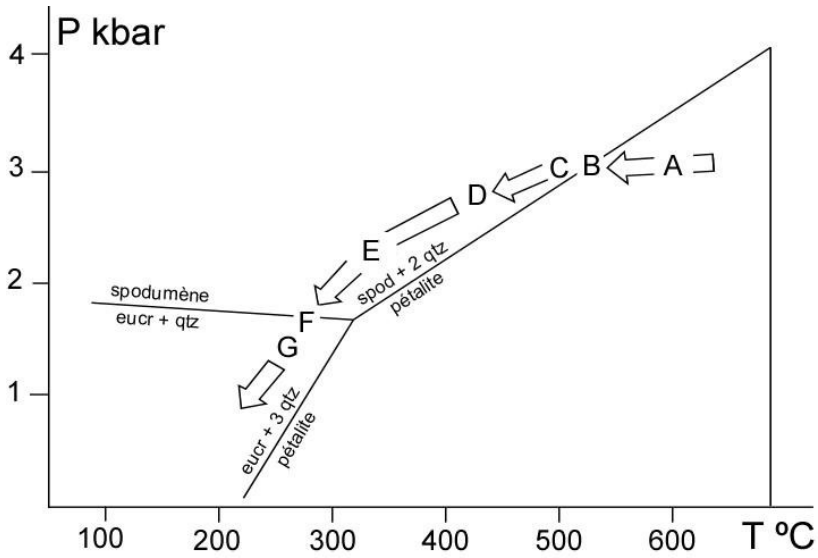


Figure 3: évolution interne de la pegmatite de Tanco (à partir de London 1986): A: cristallisation de pétalite primaire à partir d'un magma borosilicaté hydraté. B: décomposition de pétalite en spodumène + quartz. C: cristallisation de spodumène primaire à partir d'un magma borosilicaté hydraté. D: précipitation des borosilicates du magma tardif – exsolution d'une phase vapeur homogène (91 mol% H2O, 5 mol% CO2, 4 mol% NaCl). E: démixion d'un fluide séparé à 84 mol% H2O, 10 mol% CO2 et 6 mol% NaCl. F: remplacement partiel de spodumène + quartz par eucryptite + quartz. G: augmentation de la salinité dans le fluide aqueux (Ca, Mg, Na, Cl et S venant peut-être de l'encaissant.

Le modèle de London, 1986, 1990

Les fortes concentrations en B, P et F (London 1987) d'un magma pegmatitique diminuent son liquidus à 650°C et son solidus bien en dessous de 500°C. Les analyses microthermométriques des inclusions fluides conduites par Thomas et Spooner (1988a&b) indiquent que la cristallisation de la zone de bordure commence autour de **650**°C **à 3 kbar**. Les premiers stades de cristallisation donnent naissance aux zone de bordure, à la zone intermédiaire riche en microcline, et aux aplites riches en tourmaline. Jusqu'à **470**°C, la pegmatite cristallise à partir d'un magma[3] borosilicaté hydraté riche en alcalins. Les fortes concentrations en Li, B, P et éléments incompatibles permettent la miscibilité de l'eau avec les composants silicatés du magma jusqu'aux derniers stades de la cristallisation primaire. Dans les stades tardifs, entre **470 et 420**°C, la perte de bore par cristallisation de la tourmaline entraîne la sursaturation en H_2O et la démixtion d'une phase vapeur aqueuse (F1). Le coefficient de partage du bore entre vapeur et magma étant supérieur à 1, cela appauvrit encore plus le magma en bore, entraînant un « boron quench », c'est-à-dire une augmentation brutale de la température du solidus. Ce «boron quench» entraîne l'immiscibilité de deux phases, l'une silicatée très visqueuse à l'origine des poches de quartz, et l'autre alcaline silicatée, à partir de laquelle cristallisent albite, micas et oxydes sous forme d'assemblages à grains fins (aplites pauvres en tourmaline et zones micacées comme la zone à lépidolite de Tanco). Le fluide libéré (F1) (aqueux-carbonique de faible salinité) persiste jusqu'à la fin de la cristallisation vers **280**°C**, 1,6 kbar**. En plus de ce fluide, la cristallisation des aplites tardives libère un fluide aqueux acide (F2), qui a pu être responsable de la transformation tardive du feldspath en mica (remplacement MQM).

Les conclusions de ce modèle (que l'on pourra mettre en parallèles avec celles du modèle de Jahns) sont: (1) les pegmatites cristallisent à partir d'un magma très hydraté mais homogène (non saturé en eau) durant presque toute la consolidation, avec exsolution d'un fluide aqueux dans les derniers stades seulement; la cristallisation s'étend de 650 à 280°C; (2) la présence des éléments volatils Li, B, P et F augmente fortement le taux de croissance des cristaux, conduisant à la formation de cristaux géants; (3) l'évolution du magma vers des compositions riches en Na est due aux fortes teneurs en B, P et F; (4) le magma cristallise dans des conditions loin de l'équilibre (supercooling, London 1996); plus le magma est refroidi loin en dessous de son liquidus, plus il forme des textures pegmatitiques; (5) les assemblages à grain fin (aplite et zones micacées) sont d'origine magmatique primaire, bien que tardive; (6) l'assemblage mica+quartz de MQM résulterait de l'altération métasomatique due aux fluides acides (F2) qui ont évolué à partir du magma riche en alcalins donnant les aplites tardives (Černý 1991a).

3 Dans ses contributions de 1986 et 1987, London utilise le terme «dense fluid» pour désigner le magma silicaté. Par contre, il utilise le terme «vapor» pour désigner un fluide dense silicaté composé surtout de H_2O, et dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre la vapeur hydrothermale et le magma silicaté.

Par ce modèle, London montre que la présence de bore et la stabilité de la tourmaline sont des éléments essentiels de l'évolution d'une pegmatite comme celle de Tanco. D'après lui, le magma pegmatitique est initialement sous-saturé en H_2O, et c'est la cristallisation précoce de schorl qui amène le magma à saturation en eau, car la précipitation de tourmaline libère H_2O:

$$(3\ Na_2B_4O_5(OH)_4)_{magma} + 17\ KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2 + 30\ SiO_2 = 4\ NaAl_8(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$$

muscovite quartz tourmaline

$$19\ (K,Na)AlSi_3O_8 + 15\ H_2O$$ (réaction d'équilibre tourmaline/muscovite, London 1987;

microcline eau

cette réaction implique toutefois qu'il y a déstabilisation de la muscovite pour faire apparaître la tourmaline)

L'apport important de H_2O expliquerait que des zones intérieures à gros grains succèdent brutalement aux zones de bordure. Dans les stades tardifs où le magma est saturé en H_2O, la cristallisation de tourmaline entraîne la formation de la phase vapeur aqueuse. Comme le coefficient de partage entre vapeur et magma du bore est supérieur à 1, cela appauvrit encore plus le magma en bore, entraînant un « boron quench » et la formation des aplites tardives. Ces dernières concentrent le fluor sous forme de mica (riche en F), le bore qui ne s'est pas démixé en donnant encore de la tourmaline, le phosphore en donnant des phosphates (apatite, lithiophilite-triphylite, amblygonite-montebrasite) et les minéraux composés d'HFSE (Zr, Hf, Nb, Ta, Sn).

Un des points forts du modèle de London est de s'être fondé sur l'histoire de l'altération métasomatique de la roche encaissante autour de la pegmatite de Tanco, retracée par Morgan et London (1987), pour préciser l'histoire de la consolidation de la pegmatite. En effet, l'altération du métagabbro encaissant à Tanco a enregistré les épisodes successifs de libération des fluides de la pegmatite. Le premier épisode d'altération est une tourmalinisation (métasomatisme B+Li), donnant aussi naissance à de l'holmquistite (amphibole à lithium), qui correspond à la libération de fluides riches en B (F1) lors de la formation des aplites tardives dans la pegmatite. Cet épisode a eu lieu en dessous de 550°C, probablement autour de **450°C**. Le deuxième épisode d'altération est un métasomatisme alcalin (K-Rb-Cs-F-Li) associé à la libération de fluides acides (F2) riches en F, responsable de la séricitisation du microcline dans la pegmatite (MQM altération). Il donne naissance à de la biotite dans le métagabbro encaissant. Cet épisode a aussi eu lieu autour de **450°C**. Enfin, l'altération propylitique (accompagnée d'épidote, chlorite et argiles) est provoquée par les tous derniers fluides pegmatitiques, pauvres en solutés, en dessous de **420°C**.

Enfin, le modèle de London introduit deux concepts nouveaux dans la genèse des

pegmatites: le concept de « nucleation delay » (Morgan et London 2003) et celui de « constitutional zone refining » (London 1992). Le premier postule qu'il existe un décalage entre le moment où le magma est « supercooled » et le moment où la nucléation commence. La perte de chaleur des filons pegmatitiques est tellement rapide (Webber et al. 1999) qu'ils refroidissent en dessous de leur solidus avant même que la nucléation n'ait pu commencer. La cristallisation va alors tellement vite que la composition du magma n'a jamais le temps de se rééquilibrer, ce qui entraîne un déséquilibre permanent entre le magma et les cristaux en cours de formation. Le deuxième concept postule que, la cristallisation se faisant très rapidement, le magma cristallise le long d'un front de cristallisation qui progresse des bords vers le coeur de la pegmatite, et qui concentre les éléments fluants (volatils) et les autres constituants exclus du solide (*e.g.*, K). Ce concept est fondé sur le procédé métallurgique de « zone refining »: une barre de métal est chauffée le long d'une zone étroite, créant une zone fondue dans laquelle se concentrent par diffusion les éléments incompatibles piégés dans le métal et dont on veut se débarrasser (London 2005b). Dans le « constitutional zone refining », la zone liquide adjacente au front de cristallisation est créée non pas par chauffage mais par diminution de la température du liquidus, liée seulement à l'augmentation des constituants fluants dans le liquide résiduel. Le « constitutional zone refining » est donc un processus excellent pour concentrer les éléments incompatibles dans de petits volumes de magma (les « boundary layers »). Il n'est efficace que dans le cas où l'accumulation des éléments incompatibles à l'interface liquide-cristal est plus rapide que la diffusion de ces éléments vers le magma global. Les expériences de London (London et al. 1989, London 1992) montrent que la création des boundary layers est favorisée par un taux de croissance très rapide, qui peut être lui-même provoqué par un fort degré de supercooling et donc de supersaturation. C'est à partir du concept de «boundary layer» que London (1999) explique les changements brutaux de composition et de texture, typiques des pegmatites. Il va même jusqu'à proposer que les pegmatites se forment à partir d'une phase magmatique homogène unique, sans immiscibilité de fluide, uniquement grâce à ce concept (voir chapitre de synthèse).

b. Interaction pegmatite/encaissant

Le concept de cristallisation dans un système magmatique fermé ou restreint est un concept bien ancré dans le cas des pegmatites. Il s'oppose au rôle des fluides extérieurs dans la genèse, l'évolution interne ainsi que la minéralisation des pegmatites. Une série d'arguments en faveur du système fermé est donnée par Černý (1992). Un des arguments majeurs est que, si des éléments autres que les métaux rares étaient ajoutés au magma pegmatitique durant sa

consolidation, la composition générale de la pegmatite, qui est proche du minimum thermique du système granitique, serait perturbée. De la même façon, il est difficile de concevoir que les éléments rares de la pegmatite ont été apportés par des fluides extérieurs, car ceux-ci, en migrant à travers la roche encaissante, auraient nécessairement réagi avec elle et perdu une partie de leur contenu en éléments rares.

Pourtant, il existe des preuves chimiques apportées par les éléments majeurs, les traces et les systèmes isotopiques, d'une communication limitée entre les pegmatites et leur encaissant, dans les stades précoces, voire au cours de toute leur consolidation (*e.g.*, Walker et al. 1986). Si l'on connaît relativement bien les effets des fluides pegmatitiques sur la roche encaissante (voir plus haut), le flux de fluides entrant dans une pegmatite est plus difficile à estimer. On aurait ainsi, dans les stades précoces de la consolidation, des composants de l'encaissant qui seraient introduits dans la pegmatite. L'infiltration de Fe-Mg dans le magma pegmatitique riche en bore et pauvre en fer conduit à la saturation en tourmaline dans la zone de bordure et à la cristallisation radiale de schorl perpendiculairement au contact, jusqu'à ce que la consolidation de la zone de bordure isole complètement le magma résiduel (London 1990). Taylor et al. (1979) ont aussi mis en évidence des échanges d'isotopes stables dans les stades précoces. Il est important de noter toutefois que l'interaction pegmatite/encaissant reste *visiblement* limitée à la zone de bordure.

c. Vitesse de refroidissement et temps de consolidation

La vitesse de refroidissement des filons pegmatitiques mis en place loin de leur source dans une roche encaissante dont la différence de température avec le magma pegmatitique est de plus de 100°C (Černý 1991a) peut être aussi courte que 100 à 200 ans (London 1986). Toutefois, cette question n'est que rarement soulevée (London 1992). Les taux de refroidissement (ou de supercooling) du magma influent largement sur les taux de nucléation et de croissance des minéraux de la pegmatite (Fig. 4). Un magma qui subit un undercooling relativement faible aura tendance à former de gros cristaux au détriment des aplites, alors qu'un magma subissant un supercooling très élevé formera des aplites avant de commencer à former les textures pegmatitiques. Si l'on considère en plus la présence

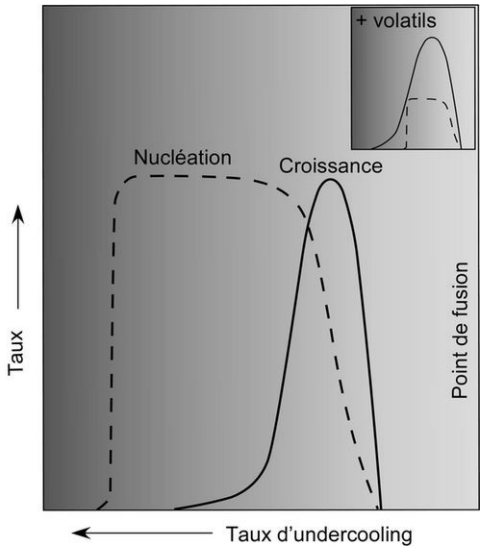


Figure 4: taux de nucléation versus taux de croissance des minéraux en fonction du degré de supercooling. En haut à droite: cas du modèle de London.

des éléments volatils qui réduisent la densité de nucléation et augmentent le taux de croissance des cristaux, on peut expliquer l'un des points clés du modèle de London selon lequel plus le magma est refroidi loin en dessous de son liquidus, plus il forme des textures pegmatitiques.

Webber et al. (1997, 1999) proposent un modèle de «température de cristallisation» pour la formation de filons de pegmatite de Californie. Leur calcul du temps de refroidissement (par conduction, conductivité thermique de $1,66*10^{-7}$ m^2/s) d'un filon de 8 m d'épaisseur (T = 650°C) se mettant en place dans un encaissant à 150°C, montre que la partie aplitique du filon refroidit de 100°C en moins d'un an. Ainsi, Webber et al. (1999) concluent que l'on aurait de très forts taux de nucléation au moment de la mise en place, et des taux de nucléation bien moindres mais accompagnés de forts taux de croissance des minéraux par la suite (*cf.* Fig. 4). Si leur magma subit un très fort supercooling, on peut toutefois supposer qu'il n'est pas extrêmement enrichi en volatils puisqu'il forme des textures pegmatitiques relativement modestes. En utilisant les mêmes estimations que Webber et al. (1997), Morgan et London (1999) calculent un temps de cristallisation pour le filon de Little Three (2 m d'épaisseur) de moins de 100 jours.

Dans la majorité des cas, les filons de pegmatites semblent avoir été produits par une injection, unique, d'un magma homogène (Jahns et Burnham 1969, Burnham et Nekvasil 1986). Morgan et London (1999) vérifient cela par la continuité de l'évolution chimique dans la tourmaline, le grenat et les feldspaths entre chaque unité du filon Little Three. La pegmatite de Tanco est aussi considérée comme une injection unique, bien que sa taille et sa complexité spectaculaires permettent d'en douter à première vue.

d. L'origine controversée des aplites

L'origine des zones aplitiques et micacées des pegmatites à éléments rares est d'une importance particulière car ce sont ces zones qui renferment la plus grande partie de la minéralisation en métaux rares des pegmatites granitiques. Historiquement, leur origine était considérée comme métasomatique par l'école russe (Solodov 1962, Stewart 1978, Černý 1982b&c, Foord et Cook 1989). L'hypothèse d'une origine primaire tardive, elle, est supportée par les travaux expérimentaux de London (London et al. 1989) qui montrent que les zones intérieures à grain fin albitiques et micacées peuvent précipiter à partir du magma (voir plus haut).

Figure 5: aplite sodique stratifiée dans la zone 20 de Tanco.

Dans les pegmatites granitiques en général, on distingue au moins deux sortes d'aplites, qui occupent des zones distinctes et diffèrent en terme de textures et d'assemblage minéralogique (Černý et al. 1981, Anderson et al. 1998). On retrouve effectivement à Tanco ces deux types d'aplite. Les **aplites sodiques** (Fig. 5) se trouvent en général sur les marges de la pegmatite (dans la zone de bordure); elles sont souvent stratifiées/litées (layered), précèdent la cristallisation des zones pegmatitiques à gros grains, et possèdent une minéralogie relativement simple (albite + quartz + muscovite). Elles sont interprétées comme magmatiques primaires. Au contraire, l'**aplite saccharoïde** occupe les zones internes de la pegmatite; elle ne montre pas de stratification, mais des bordures réactionnelles au contact des zones environnantes, et renferme des minéraux à éléments rares tels que Nb, Ta, Ti, Sn, Be, Zr, Hf et B. C'est ce type d'aplite qui constitue la zone (30) (aplite albitique) à Tanco. Elle est souvent accolée aux poches de quartz (Fig. 6) ce qui est en accord avec le modèle de London de l'immiscibilité de deux phases, l'une silicatée très visqueuse à l'origine des poches de quartz, et l'autre alcaline silicatée à l'origine des aplites tardives, ayant lieu dans les stades tardifs de l'évolution de la

Figure 6: lobe d'aplite saccharoïde (zone 30) minéralisée, au contact avec une poche de quartz massif.

pegmatite.

Les divers types d'aplite présentent généralement une structure (*e.g.*, litée, lobée) dont l'origine est à relier au mode de cristallisation particulier des pegmatites. Webber et al. (1997, 1999) expliquent la stratification des aplites dans les pegmatites de Californie par une nucléation et une croissance des minéraux extrêmement rapide (dans leur cas, c'est le grenat qui marque la stratification). Le phénomène oscillatoire qui conduit à cette stratification rythmique serait contrôlé par la diffusion des éléments dans le magma. La nucléation et la croissance rapides du quartz et de l'albite dans l'aplite conduisent au développement d'une couche (boundary layer), à l'avant du front de cristallisation, dans laquelle certains composants (*e.g.*, Mn et Fe), non utilisés par les premiers cristaux, s'accumulent jusqu'à saturation. Le grenat type almandin cristallise donc brutalement, appauvrissant à nouveau le magma en Fe-Mn, et le phénomène se répète ainsi rythmiquement. Webber et al. (1997) proposent que tout évènement provoquant un undercooling[4] (baisse brutale de pression fluide; échappement des volatils du magma, notamment du bore, soit par perte dans la roche encaissante soit par cristallisation de la tourmaline) peut initier une nucléation rapide et hétérogène et une croissance des cristaux oscillatoire, conduisant à la stratification des aplites. Aux endroits où le taux de croissance des cristaux prédomine sur le taux de nucléation, des mégacristaux de feldspath potassique se forment au sein de l'assemblage albite+quartz finement granulé (la séquence de cristallisation montrée par les expériences de London et al. (1989) est albite+quartz suivis de K-feldspath).

4 Ce concept de « supercooling » ou « undercooling » correspond à celui du modèle de formation des pegmatites de London (1996). La cristallisation par undercooling a aussi été modélisée par Baker et Freda (1999), pour des systèmes binaires albite-quartz et albite-orthoclase; les textures obtenues, une fois extrapolées à des systèmes plus complexes, sont similaires à celles des pegmatites naturelles, ou à celles produites expérimentalement par London.

Partie III. La pegmatite de Tanco

1. Introduction

La mine de tantale-lithium-césium de Bernic Lake, exploitée depuis plus de 75 ans, n'est devenue la Tantalum Mining Corporation of Canada Limited (TANCO) qu'en 1967 pour l'exploitation du tantale. Depuis, la mine de Tanco a montré des capacités de ressources en tantale prodigieuses, faisant de ce gisement l'un des plus gros réservoirs de tantale au monde, avec 8 % des ressources globales. Le succès de ce gisement tient probablement au fait qu'il est très accessible, à seulement 180 km au nord-est de Winnipeg, dans le Manitoba du Sud, Canada (Fig. 7). La taille spectaculaire du gisement (2 km de long sur 1 km de large et 100 m d'épaisseur) et sa position proche de la surface en font un gisement idéal pour l'exploitation, bien que sa position sous un lac ait obligé à une exploitation en mine. Accessible par une rampe inclinée de 20°, la mine est exploitée selon la technique « salles et piliers ». De plus, la compétence de la roche facilite grandement son excavation. Établie en 1929 pour l'exploitation de l'étain, la mine ne connut un réel essor que dans les années 1980 avec des demandes en tantale de plus en plus fortes, en même temps qu'elle produisait du lithium (spodumène), du césium (pollucite) et du rubidium (feldspaths). Parmi la centaine de minéraux présents dans le gisement, les principaux minéraux économiques sont le spodumène, l'amblygonite, la wodginite, le microlite (parmi les oxydes de Ta, la colombo-tantalite est courante mais ne constitue pas un minerai majeur), la pollucite, la lépidolite et le feldspath potassique.

La pegmatite de Tanco est un exemple spectaculaire, de par sa taille et sa complexité, de pegmatite granitique à éléments rares de type complexe et de sous-type à lépidolite, selon la classification de Černý (1991a) décrite plus haut. Préservée de toute déformation tectonique après sa mise en place, de l'érosion et de l'altération de surface, elle est un cas d'étude idéal qui a attiré les recherches de nombreux auteurs, tout autant sur sa minéralogie, sa pétrologie ou ses processus de formation (Crouse et Černý 1972; Grice et al. 1972; Ferguson et al. 1976; Grice et al. 1976; Černý 1982a; Ercit 1986; London 1986; Morgan et London 1987; Thomas et al. 1988; Thomas et Spooner 1988a&b, 1992; Černý 1989; Thomas et al. 1990; Černý et al. 1998; Stilling 1998; Selway et al. 2000a&b; Stilling et al. 2006).

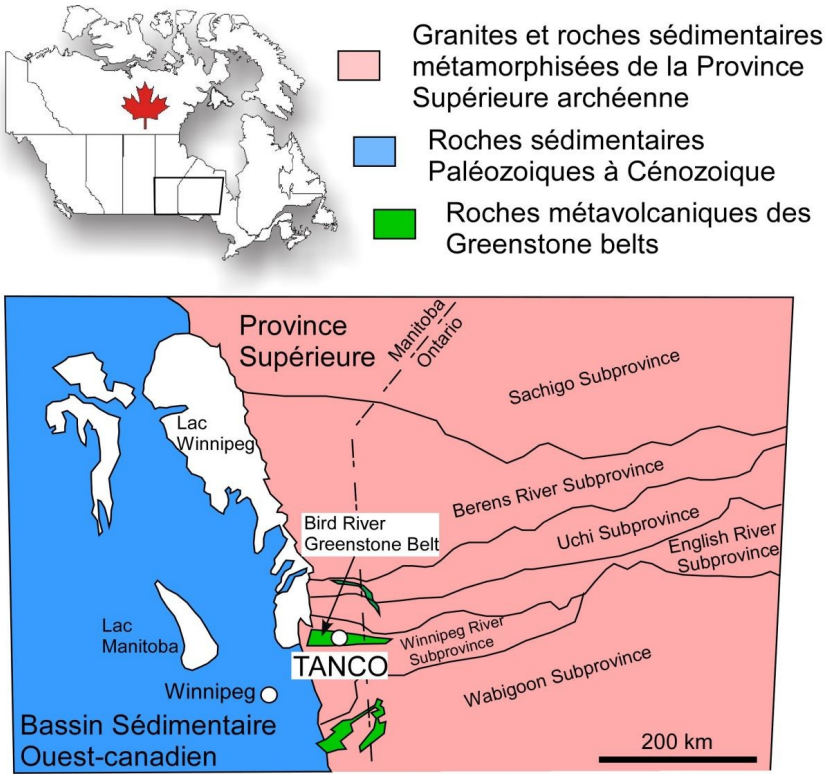


Figure 7: localisation de Tanco dans le cadre géologique de la Province Supérieure.

2. Contexte géologique

Le gisement de Tanco est associé aux roches archéennes méta-sédimentaires et méta-volcaniques de la Bird River Greenstone Belt, située en bordure de la Province Supérieure, dans le craton canadien (Fig. 7). La ceinture de roches vertes de la Bird River comprend six formations, constituées de roches méta-sédimentaires et méta-volcaniques intercalées avec des intrusions tardi-tectoniques (Černý et al. 1981, 1998). Deux épisodes majeurs de plissement ont affecté la ceinture de roches vertes, le deuxième étant corrélé avec l'intrusion diapirique de batholithes et le pic du métamorphisme régional qui a atteint le niveau schiste vert. Les intrusions plutoniques syn- à post-tectoniques sont à l'origine des groupes de pegmatites à éléments rares dont fait partie la pegmatite de Tanco. Celle-ci a un âge estimé à 2,640 (+-7) Ga (méthode U-Pb sur la tantalite, Baadsgaard et Černý 1993). Sa mise en place s'est faite le long de fractures sub-horizontales, d'où sa forme légèrement anticlinale bilobée dans la direction E-W, et légèrement plongeante vers le nord (Fig. 8). Si les limites de la pegmatite sont bien définies par les nombreuses campagnes de forage régulièrement effectuées sur le site, il reste toutefois quelques incertitudes sur certaines extensions, notamment vers l'ouest.

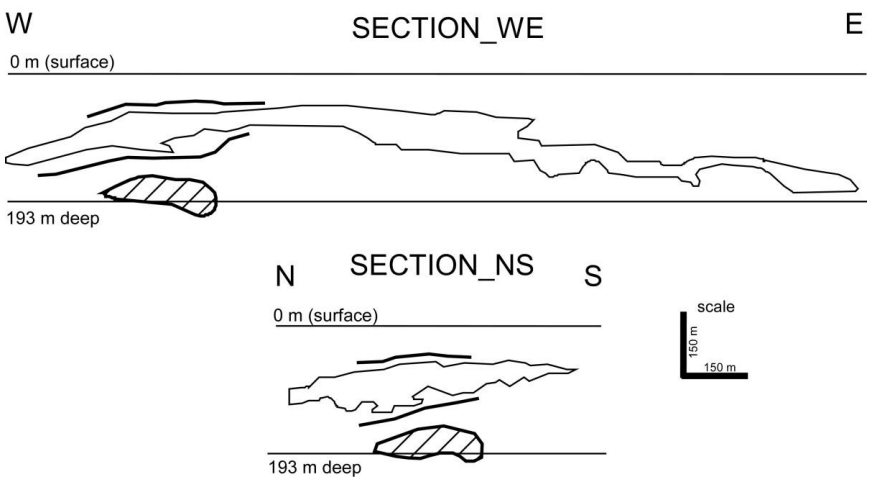


Figure 8: sections Est-Ouest et Nord-Sud de la pegmatite de Tanco, recoupant la Pegmatite Inférieure (en hachuré).

Une série de pegmatites plus petites, de minéralogie et compositions globales similaires à Tanco, s'étendent tout autour du corps principal. La plus importante d'entre elles est connue sous le nom de Pegmatite Inférieure. Elle s'étend à une cinquantaine de mètres sous le lobe sud-ouest du corps principal (Fig. 8). La Pegmatite Inférieure de Tanco est étudiée pour la première fois dans cette thèse.

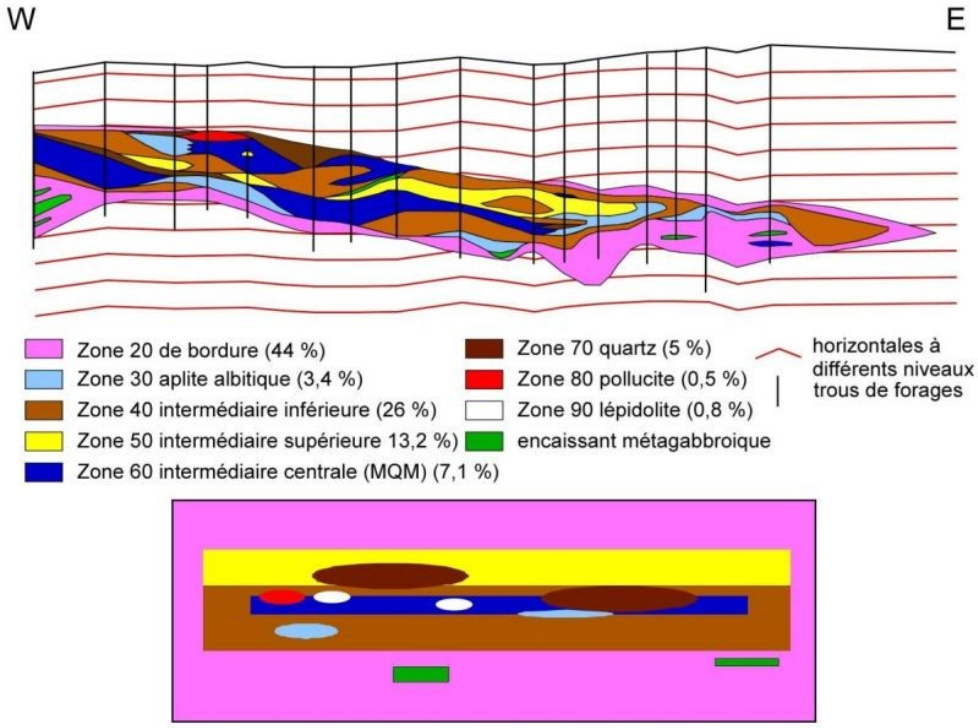


Figure 9: au-dessus: moitié orientale de la section est-ouest montrant la disposition des zones. 100 pieds (30 m) entre chaque ligne rouge. Coupes et proportions en volume de Stilling et al. (2006). En-dessous: représentation schématique de la zonation en coupe à Tanco.

3. Structure interne

La pegmatite de Tanco est composée de neuf zones, numérotées de 10 à 90 selon la terminologie utilisée par les géologues de la mine, qui diffèrent par leurs compositions minéralogiques et leurs textures. On distingue la zone de paroi (10), la zone de bordure (20), la zone à aplite albitique (30), la zone intermédiaire inférieure (40), la zone intermédiaire supérieure (50), la zone intermédiaire centrale (60), la zone à quartz (70), la zone à pollucite (80), et la zone à lépidolite (90). Le détail de ces zones est fourni par Černý et al. (1998) et seul un bref aperçu est donné ici. Ces zones se disposent de façon grossièrement concentrique et globalement symétrique, bien que l'hétérogénéité complexe de la pegmatite masque cette symétrie (Fig. 9). Afin de mieux comprendre la répartition globale des zones, on a créé un schéma extrêmement simplifié et idéalisé (Fig. 9 en bas) que l'on peut mettre en parallèle avec la coupe réelle.

La zone de paroi (10, non représentée sur la figure 9 car d'épaisseur négligeable) et la zone de bordure (20) forment une « coquille » externe plus épaisse à la base qu'au toit. Les zones intermédiaires inférieure et supérieure (40 et 50) combinées forment une seconde coquille qui enveloppe les zones internes, plus sporadiques: la zone intermédiaire centrale (60), la zone aplitique (30) qui forme des poches discontinues, et les zones à quartz (70), à pollucite (80) et à lépidolite (90) qui forment des lentilles presque mono-minérales éparpillées au coeur et dans les parties supérieures de la pegmatite.

4. Pétrographie et minéralogie

On donne ici un bref aperçu de la pétrographie de chaque zone, sachant que des descriptions complètes et détaillées sont fournies dans les nombreuses contributions sur Tanco.

La zone de paroi (10 - *border zone*) est une zone peu épaisse (30 cm) qui enveloppe toute la pegmatite. C'est un assemblage finement cristallisé de quartz et d'albite, avec des quantités mineures de tourmaline et d'apatite.

La zone de bordure (20 – *wall zone*) est constituée de cristaux géants (jusqu'à 3 m) de microcline perthitique dans une matrice à grain moyen (10 cm) de quartz, albite et muscovite. Elle contient des quantités mineures de tourmaline et béryl. Une bande de tourmaline (type schorl) s'observe couramment dans cette zone, dans le premier mètre du contact avec le métagabbro encaissant. Elle s'étend parallèlement au contact et contient de gros cristaux (10 cm) de tourmaline radiale qui ont grandi perpendiculairement au contact. Elle serait la conséquence de la contamination en Fe-Mg du magma par la roche encaissante (voir plus haut). La zone (20) renferme également une aplite albitique (albite type cleavelandite +

quartz) interstitielle riche en tourmaline et micas qui peut contenir de rares oxydes.

La zone à aplite albitique (30 – *Aplitic Albite zone*) forme des bandes ondulées et lobées d'une dizaine de centimètres à une dizaine de mètres d'épaisseur, ou bien des lentilles discontinues le long du contact entre la zone (20) du plancher et les zones sus-jacentes. C'est une aplite saccharoïde bleue pâle à blanche constituée d'un mélange finement cristallisé de quartz, albite et muscovite, et accessoirement de béryl, apatite et tourmaline. Riche en oxydes de tantale, c'est l'une des principales zones minéralisées de Tanco.

La zone intermédiaire inférieure (40 – *Lower Intermediate zone*) est caractérisée par son manque d'uniformité du point de vue textural et compositionnel. Elle est constituée de grands cristaux (jusqu'à 2 m) de microcline perthitique, de spodumène ou de SQUI (*spodumène + quartz intergrowths after petalite*), dans une matrice à grain moyen (quelques centimètres) de quartz, albite et micas. Localement, on rencontre des zones à quartz riches en amblygonite-montebrasite. Dans la zone (40), l'amblygonite se trouve aussi sous forme dendritique, notamment dans le Pegmatite Inférieure où la *dendritic amblygonite* est un faciès courant. La zone (40) renferme en quantités mineures de la tourmaline et des oxydes de tantale. Comme dans la zone (20), une aplite interstitielle riche en tourmaline et micas est aussi présente.

La zone intermédiaire supérieure (50 – *Upper Intermediate zone)* évolue graduellement à partir de la zone (40) vers le haut par disparition de l'albite et des micas et apparition en abondance des minéraux de lithium. Elle est constituée principalement de quartz et de spodumène (SQUI), ainsi que de cristaux géants d'amblygonite (2 m), de microcline perthitique (10 m) et de pétalite (13 m).

La zone intermédiaire centrale (60 – *Central Intermediate zone)* occupe les parties centrales de la pegmatite, à l'intérieur de la coquille formée par les zones (40) et (50). Microcline perthitique et quartz (5-40 cm) et muscovite finement cristallisée sont les principaux constituants de cette zone qui contient également de fortes concentrations en oxydes de tantale, béryl et zircon hafnifère. Cette zone est caractérisée par l'altération du feldspath microcline en micas+quartz (*MQM: mica+quartz alteration after microcline*).

La zone à quartz (70 – *Quartz zone*) ou « cœur de quartz » forme des poches monominérales de quartz massif dans les parties centrales et supérieures de la pegmatite.

La zone à pollucite (80 – *Pollucite zone*) forme des poches presque monominérales de pollucite dans les parties supérieures de la pegmatite.

La zone à lépidolite (90 – *Lepidolite zone*) forme des «feuillets» disséminés dans la zone (60), ainsi que de petites poches isolées dans la zone (40). Ses limites dans ces zones

sont la plupart du temps graduelles. Elle est constituée d'un assemblage finement cristallisé de muscovite lithinifère (ou de lépidolite) et de microcline perthitique. Elle peut être riche en minéraux de tantale.

De nombreux xénolithes de roche encaissante sont immergés dans la pegmatite. Ces « rafts » peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres de long, bien que de petits blocs de quelques mètres soient extrêmement courants. Ils ont des formes anguleuses et leurs bordures correspondent souvent à des fractures qui affectaient déjà l'encaissant avant la mise en place de la pegmatite. Les géologues de Tanco interprètent ces rafts comme des morceaux de métagabbro qui se sont détachés de l'encaissant le long de fractures préexistantes et ont « plongé » dans la pegmatite au moment de sa mise en place et avant sa consolidation. A mon avis, une alternative plus simple et peut-être plus logique est que ces rafts sont des «doigts» de métagabbro qui ont été isolés par l'infiltration du magma pegmatitique le long des fractures préexistantes. Les rafts ont pu plonger légèrement avant la consolidation de la pegmatite, mais sans grands mouvements qui auraient modifié la dynamique du magma et influencé la structure interne finale de la pegmatite. Ces rafts peuvent se trouver dans n'importe quelle zone de la pegmatite. On constate cependant que les zones situées autour des rafts sont enrichies en tantale par rapport à leurs concentrations habituelles. Par exemple, des oxydes de tantale sont présents dans la zone à lithium (zone 50) près de ces rafts, alors que cette zone n'est normalement pas minéralisée en tantale.

L'assemblage minéralogique de la pegmatite de Tanco est regroupé dans le tableau 2 (Černý et al. 1998). C'est un assemblage extrêmement diversifié si l'on considère l'absence presque totale de minéraux d'altération de basse température. Au cours de ma thèse, je n'ai étudié en détail que les oxydes de tantale et les phases silicatées (tourmaline, mica, zircon) et phosphatées (amblygonite, apatite) qui leur étaient intimement associées. Ces minéraux sont mis en évidence en gras dans le tableau.

SILICATES		OXYDES	
Quartz	SiO_2	**Cassitérite**	SnO_2
Albite	$NaAlSi_3O_8$	**Rutile**	$(Ti,Fe,Ta,Nb)O_2$
Microcline-Sanidine	$KAlSi_3O_8$	**Ferrotapiolite**	$FeTa_2O_6$
Rb-Feldspath	$(Rb,K)AlSi_3O_8$	**Groupe de la colombite**	$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
Biotite	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	**Groupe de la wodginite**	$(Mn,Fe,Sn,Ta,Ti)(Ta,Nb)_2O_8$
Muscovite	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	**Lithiowodginite**	$LiTaTa_2O_8$
Muscovite lithienne	$K(Al,Li)_2(Al,Si)_4O_{10}(OH,F)_2$	**Simpsonite**	$Al_4Ta_3O_{13}(OH)$
Lépidolite	$(K,Rb)(Li,Al)_2(Al,Si)_4O_{10}(OH,F)_2$	Stibiotantalite	$SbTaO_4$
Illite	$(K,H_2O)Al_2(AlSi_3O_{10})(OH,H_2O)_2$	**Microlite**	$(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$
Montmorillonite	$(Na,Ca)(Mg,Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2(H_2O)$	**Microlite à uranium**	$(Na,Ca,U)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$
Cookéite	$LiAl_4(AlSi_3O_{10})(OH)_8$	Cesstibtantite-Rankamaite-	$(Sb,Na)_2Ta_2(O,OH)_6(OH,Cs)$
Eucryptite	$LiAl(SiO_4)$	Sosedkoite	$(Na,K)_3Al(Ta,Nb)_{10}(O,OH)_{30}$
Spodumène	$LiAl(SiO_6)$	Ilmenite	$(Fe,Mn)TiO_3$
Pétalite	$Li(AlSi_4O_{10})$	Uraninite	UO_2
Foitite	$\square Fe^{2+}{}_2AlAl_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$	Manganite	$MnO(OH)$
Schorl	$NaFe^{2+}{}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$		
Elbaite	$NaLi_{1,5}Al_{1,5}Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$	SULFIDES	
Rossmanite	$\square LiAl_2Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$	Galène	PbS
Feruvite	$CaFe^{2+}{}_3Al_5Mg(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$	Sphalérite	$(Zn,Cd)S$
Dravite	$NaMg_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3OH_4$	Hawleyite	$(Cd,Zn)S$
Béryl	$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$	Pyrrhotite	FeS
Topaze	$Al_2SiO_4(F,OH)$	Pyrite-Marcasite	FeS_2
Pollucite	$(Cs,Na)(AlSi_2O_6)H_2O$	Arsénopyrite	$FeAsS$
Analcime à césium	$(Na,Cs)(AlSi_2O_6)H_2O$	Molybdénite	MoS_2
Holmquistite	$Li_2Mg_3Al_2(Si_8O_{22})OH_2$	Cosalite	$PbBiS_2$
Zircon	$(Zr,Hf)SiO_4$	Gladite	$CuPbBi_5S_9$
Thorite	$ThSiO_4$	Pékoite	$CuPbBi_{11}S_{18}$
		Gustavite	$Pb_5Ag_3Bi_{11}S_{24}$
PHOSPHATES		Tetrahedrite	$(Cu,Fe,Ag)_{12}Sb_3S_{13}$
Fluorapatite	$(Ca,Mn)_5(PO_4)3F$	Freibergite	$(Ag,Cu,Fe)_{12}Sb_3S_{13}$
Lithiophosphate	Li_3PO_4	Bournonite	$PbCuSbS_3$
Lithiophilite	$Li(Mn>Fe)PO_4$	Dyscrasite	Ag_3Sb
Amblygonite	$LiAlPO_4(F,OH)$	Pyrargyrite	Ag_3SbS_3
Montebrasite	$LiAlPO_4(OH,F)$	Miargyrite	$AgSbS_2$
Tancoite	$LiNa_2HAl(PO_4)_2OH$	Cubanite	$CuFe_2S_3$
Whitlockite	$Ca_3(PO_4)_2$	Chalcopyrite	$CuFeS_2$
Fairfieldite	$Ca_2(Mn,Fe)(PO_4)_2.2H_2$	Stannite	Cu_2FeSnS_4
Crandallite	$CaAl_3H(PO_4)_2OH_6$	Kesterite	Cu_2ZnSnS_4
Overite	$Ca_3Al_3(PO_4)_8(OH)_6.15H_2O$	Černýite	Cu_2CdSnS_4
Dorfmanite	$Na_2HPO_4.2H_2O$		
Switzerite	$(Mn,Fe)_3(PO_4)_2.7H_2O$		

Tableau 2: assemblage minéralogique de la pegmatite de Tanco, modifié de Černý et al. (1998). En gras: les minéraux étudiés au cours de ma thèse.

5. Modèle génétique

Il est clairement admis aujourd'hui que la totalité des zones à Tanco, qui montrent dans leur globalité une composition granitique (Stilling et al. 2006), sont le produit de la cristallisation fractionnée à partir d'un magma silicaté riche en volatils. Leur organisation concentrique reflète la cristallisation magmatique des bords vers le centre (Jahns 1982). L'origine des zones internes à grain fin (30, 60 et 90) a pourtant été longuement débattue. Par exemple, Crouse et Černý (1972) avancent que la zone à lépidolite (90) serait une zone franchement métasomatique. Černý (1982b) attribue une origine magmatique primaire à l'aplite albitique sodique qui forme des lobes dans les parties inférieures de la pegmatite, mais une origine secondaire aux aplites saccharoïdes des parties centrales de la pegmatite. Toutefois, l'origine magmatique de toutes les zones à grain fin, albitiques et micacées, de Tanco a été confortée par les expériences de London et al. (1989) qui montrent que ces différentes zones précipitent toutes à partir d'un magma (voir plus haut). Il reste encore un doute aujourd'hui sur l'origine de l'altération micacée des zones centrales (MQM de la zone 60), qui est discutée dans cette thèse. Cette zone serait interprétée comme le produit d'une altération métasomatique tardive micacée qui aurait surimprimé diverses zones magmatiques antérieures (Černý 1982b).

L'étude des inclusions fluides a grandement fait avancer la compréhension de la consolidation des pegmatites, et ces études ont été menées presque exclusivement sur la pegmatite de Tanco, à la fois par London (London 1986, 1990, Morgan et London 1987, London et al. 1989) et par Thomas (Thomas et Spooner 1985, 1988a&b, 1992, Thomas et al. 1988, 1990). Thomas et ses associés favorisent le modèle classique de Jahns et Burnham (1969) en postulant une cristallisation en présence de fluides tout au long de l'histoire de la pegmatite. D'après Thomas et al. (1988), les inclusions piégées dans la zone de bordure de Tanco indiquent que la pegmatite s'est mise en place en présence de deux phases alumino-silicatées, un magma et un fluide, autour de 720°C, ce qui indique qu'un fluide coexistait avec le magma dès le début de la cristallisation. De plus, Thomas et ses collègues ont mis en évidence un mélange précoce de fluides d'origines pegmatitique et métamorphique le long des contacts entre la pegmatite et le métagabbro encaissant.

Le domaine de température pour la consolidation de la pegmatite de Tanco, estimé à partir des inclusions fluides et de la thermométrie par les feldspaths essentiellement, va de 750°C à 150°C, le domaine de cristallisation primaire allant de 750 à 400°C. D'après Thomas et al. (1988), la majorité de la pegmatite a cristallisé entre 600°C (zone de bordure) et 470°C (zone intermédiaire supérieure). Thomas et Spooner (1985) proposent que la cristallisation

des aplites primaires et des poches de quartz se fait entre 327 et 265°C. London et ses collègues tracent la consolidation de la pegmatite de Tanco depuis la cristallisation de la pétalite à 620°C, jusqu'à l'épuisement du magma à 400°C (London 1986, 1990). Des températures aussi basses correspondent aux résultats expérimentaux sur haplogranite hydraté en présence de Li, Cs, B, P, et/ou F, qui diminuent les solidus et liquidus (Pichavant 1987, Pichavant et al. 1987, résultats confirmés par des expériences sur le verre de Macusani: London et al. 1988, 1989). Les pressions de cristallisation sont de l'ordre de 4 à 1,5 kb. London (1986) a affiné ces valeurs avec le diagramme expérimental des alumino-silicates de lithium, grâce aux signatures P/T de chacune des phases, eucryptite, spodumène et pétalite (*cf.* Fig. 3). Quant à Thomas et al. (1988), ils ont calculé un temps de cristallisation de 100 à 200 ans, ce qui implique que la cristallisation a été isobarique.

Chapitre 2: Données minéralogiques et texturales sur les minéralisations en Ta de Tanco

Introduction

La première étape avant la compréhension des processus minéralisateurs en Ta est de caractériser en détail la minéralogie du tantale, c'est-à-dire 1) les minéraux de tantale, 2) leurs différentes associations (*i.e.* leurs paragénèses) et 3) leurs textures. Au préalable, il était nécessaire de se familiariser avec les différents oxydes de Ta aux microscopes à lumière transmise et réfléchie (*cf.* annexe). Dans un deuxième temps, l'outil analytique le plus utilisé a été la microsonde électronique (les procédures analytiques sont décrites dans les publications). Celle-ci a rapidement révélé la très grande hétérogénéité de composition des oxydes, et leur étude au microscope électronique à balayage (MEB) s'est avérée indispensable. Les nombreuses images en électrons rétrodiffusés (*cf.* Planches de photos), guides précieux pour conduire les analyses à la microsonde, ont révélé des textures extrêmement complexes au sein des oxydes. A ces textures complexes se sont ajoutées des associations complexes d'oxydes (jusqu'à cinq oxydes dans un même grain) que les images rétrodiffusées ne suffisaient plus à mettre en évidence. J'ai donc été amenée à développer une méthode de cartographie élémentaire en fausses couleurs pour distinguer des phases tantalifères qui présentaient les mêmes niveaux de gris en images rétrodiffusées. La méthodologie utilisée est décrite ci-dessous.

Partie I. Les minéraux de tantale

Le tantale est présent à l'état naturel dans un grand nombre de minéraux, essentiellement des oxydes. Le niobium (autrefois appelé colombium) et le tantale sont toujours associés en raison de leurs propriétés chimiques identiques (rayon ionique, valence, électronégativité). Ils forment ainsi des séries de minéraux isomorphes comme celle du groupe de la colombite, le pôle Nb étant la colombite et le pôle Ta, la tantalite. Une série de minéraux isomorphes contient des minéraux de même composition chimique qui cristallisent dans le même système cristallin, mais qui diffèrent par la substitution d'un cation (*e.g.* Nb-Ta) sans changement de la structure cristalline.

De plus, il existe des relations dimorphiques entre les groupes de minéraux de tantale, comme dans le cas des groupes de la colombite et de la tapiolite. Dans ce cas, les minéraux ont la même composition chimique mais ils cristallisent dans deux systèmes cristallins différents (*e.g.* orthorhombique pour le groupe de la colombite et quadratique pour la tapiolite). Le tantale peut aussi se substituer à d'autres cations dans d'autres minéraux, comme

Méthodologie:
cartographie d'oxydes sur la base de cartes élémentaires aux RX

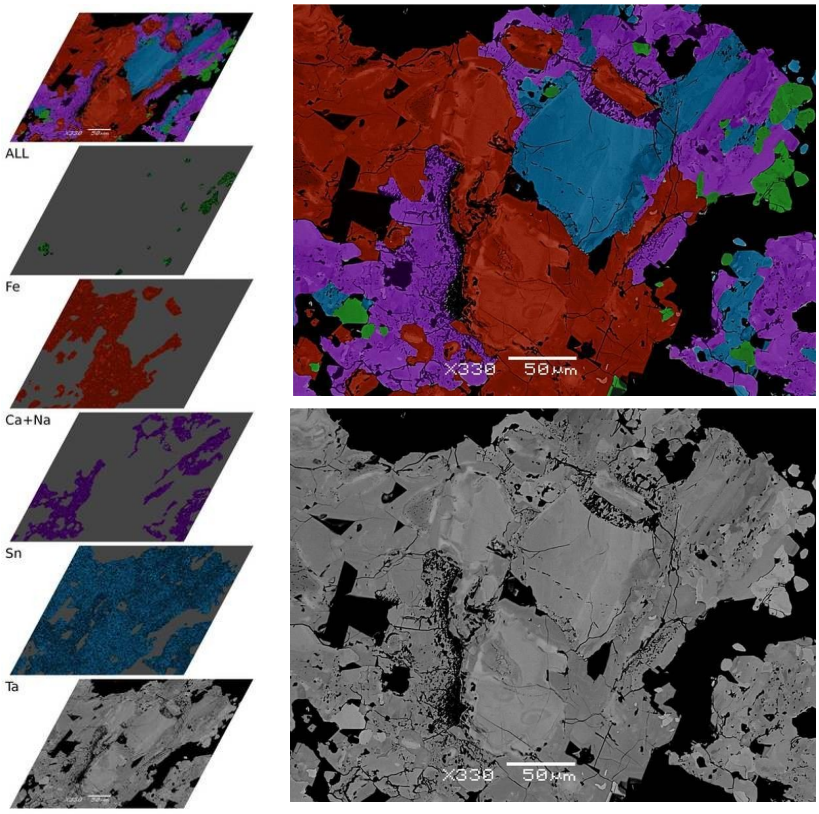


Figure 10: l'image en bas à droite est une image classique rétrodiffusée au MEB; les différentes phases de tantale y sont à peine visibles. Dans la colonne de gauche, on a superposé les cartes de distribution élémentaires des divers éléments significatifs des oxydes de Ta. L'image finale, en haut à droite, reprend l'image rétrodiffusée avec de fausses couleurs pour distinguer chaque phase. L'avantage de cette superposition est que l'on conserve les textures et les différents niveaux de gris à l'intérieur de chaque phase.

Dans une image rétro-diffusée d'un oxyde de tantale, de très petites variations en Ta suffisent à faire varier les niveaux de gris. Il en résulte les zonations spectaculaires observées ci - dessous (*cf.* Planches de Photos). Un problème apparaît toute-fois lorsque diverses phases de Ta sont asso-ciées ensemble dans un même grain. Les divers oxydes de tantale peuvent avoir des teneurs en Ta très similaires, et ces teneurs peuvent varier fortement au sein d'un oxyde. On ne peut donc pas distinguer les diffé-rents oxydes sur la base des différents niveaux de gris. Il devient alors nécessaire de compléter les images rétrodiffusées avec les données de cartes élémentaires aux RX, réalisées en couplant l'EDS au MEB (Fig. 10). On collecte alors des cartes de distribution pour Ta, Nb, Sn, Ca, Na, Mn, Fe, Ti. Les cartes de Nb et Ta sont très homogènes et ne sont pas assez précises pour montrer les petites variations en Nb-Ta d'un oxyde à un autre ou au sein d'une même phase. Elles ne révèlent donc rien de plus que le contour du grain. Par contre, chaque phase peut être identifiée par sa teneur en un élément mineur qui sera alors la signature de cette phase. Par exemple, les MGW sont les seuls à renfermer plus de 3 wt% de SnO_2; les autres oxydes de Ta ayant des teneurs inférieure à 3 wt%, Sn sera donc la signature des MGW. Par contre, quand Sn n'est pas associé à Ta et Mn, on a affaire à de la cassitérite. Il faut donc toujours vérifier la nature d'une phase en regardant tous les éléments qui la composent. La signature du microlite est le binôme Ca+Na. La phase la plus problématique à distinguer est la ferrotapiolite. Si elle est associée à des MGC riches en Fe (ferrocolombite), on ne l'en distingue pas car le contenu en Ta, même s'il est plus élevé dans la ferrotapiolite que dans la ferrocolombite, ne crée pas une différence d'intensité suffisante entre les deux phases. Il ne reste plus qu'à discriminer les deux phases à la microsonde.

l'étain dans la cassitérite ou le titane dans le rutile. C'est ainsi qu'une grande partie du tantale est extrait de l'exploitation de la cassitérite, qui en renferme une grande quantité dans sa structure (jusqu'à 20 wt% Ta_2O_5).

Les divers groupes de minéraux de tantale sont relativement bien connus, une étude majeure étant celle d'Ercit (1986). Ils ont été étudiés essentiellement à partir des pegmatites à éléments rares où ils sont le plus abondants, mais ils sont aussi très communs dans les granites à éléments rares (Černý et al. 1986, Ohnenstetter et Piantone 1992, Johan et Johan 1994, Raimbault et al. 1995, Wang et al. 1997, Belkasmi et Cuney 1998, Belkasmi et al. 2000). Les principaux minéraux de Ta sont énumérés dans le tableau 3. Une classification plus complète est donnée dans Černý et Ercit (1989), et tous les minéraux de tantale sont décrits en détail dans Gaines et al. (1997) et Bidot et al. (1997).

Groupe ou série	***Formule générale***	***Système crystallin***	***Minéraux***	***Formule chimique***
Colombite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	Ortho-rhombique	Ferrotantalite Manganotantalite Manganocolombite Ferrocolombite Magnocolombite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$ $(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6$ $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ $(Mg,Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$
Tapiolite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$	quadratique	Ferrotapiolite Manganotapiolite	$(Fe,Mn)(Ta,Nb)_2O_6$ $(Mn,Fe)(Ta,Nb)_2O_6$
Ixiolite	$(Ta,Nb,Sn,Fe,Mn,Ti)_4O_8$	Ortho-rhombique	(Stannian) ixiolite Titanian ixiolite	$(Ta,Nb,Sn,Fe,Mn,Ti)_4O_8$ $(Ta,Ti,Nb,Mn,Fe,Sn)_4O_8$
Wodginite	(Mn,Sn,Fe3,Ti,Li) Ta_2O_8	monoclinique	Wodginite Ferrowodginite Titanowodginite Lithiowodginite	$MnSnTa_2O_8$ $Fe^{2+}SnTa_2O_8$ $MnTiTa_2O_8$ $LiTa_3O_8$
Stibio-tantalite	$Sb(Ta,Nb)O_4$	Ortho-rhombique	Stibiotantalite Bismutotantalite Stibiocolumbite	$SbTaO_4$ $Bi(Ta,Nb)O_4$ $SbNbO_4$
Foordite-thoreaulite	$Sn(Nb,Ta)_2O_6$	monoclinique	Foordite Thoreaulite	$SnNb_2O_6$ $SnTa_2O_6$
Pyrochlore	$A_2B_2O_6(O,OH,F)$ $.nH_2O$ A=Ca,K,Ba,Y,Ce,Pb,U, Sr,Cs,Na,Sb,Bi,Th B=Ta,Nb,Ti,Sn,Fe,W	cubique	Pyrochlore Bétafite Microlite	$(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F).nH_2O$ $(Ca,Na,U)_2(Ti,Nb)_2O_6(OH)$ $(Na,U,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$
Fergusonite	ABO_4 A=Y,Er,Ce,La,Nd,Dy, U,Zr,Th,Ca,Fe2+ B=Nb,Ta,Ti,Sn,W	Monoclinique quadratique ortho-rhombique	Béta-Fergusonite-(Y) Formanite Yttrotantalite Yttrocolumbite	$YNbO_4$ $YTaO_4$ $(Y,U,Fe^{2+})(Ta,Nb)O_4$ $(Y,U,Fe)(Nb,Ta)O_4$
Euxenite	AB_2O_6 A=Y,Ca,Ce,U,Th B=Nb,Ta,Ti	Ortho rhombique	Euxenite Tanteuxenite Polycrase	$(Y,Ca,Ce)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$ $(Y,Ca,Ce)(Ta.Nb,Ti)_2(O,OH)_6$ $(Y,Ca,Ce,U,Th,)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$
Aeschynite	(Ce,Ca,Fe,Y,REE) $(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	Ortho rhombique	Aeschynite Tantalaeschynite	$(Ce,Ca,Fe)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$ $(Ca,REE)(Ta,Ti,Nb)_2O_6$

Tableau 3: classification générale des oxydes de tantale, tirée de Černý et Ercit (1989)

À Tanco, le tantale se trouve sous la forme de 16 espèces minérales représentées par les membres des groupes de la colombite, de la wodginite, du pyrochlore, de la tapiolite, de l'ixiolite, de la cesstibtantite, de la simpsonite, de la rankamaite-sosedkoite, ainsi que par la cassitérite, le rutile, l'uraninite et l'ilménite (Grice et al. 1972, Černý et al. 1998). Je ne détaille ici que les oxydes que j'ai rencontrés au cours de ma thèse.

1. Les minéraux du groupe de la colombite (MGC)

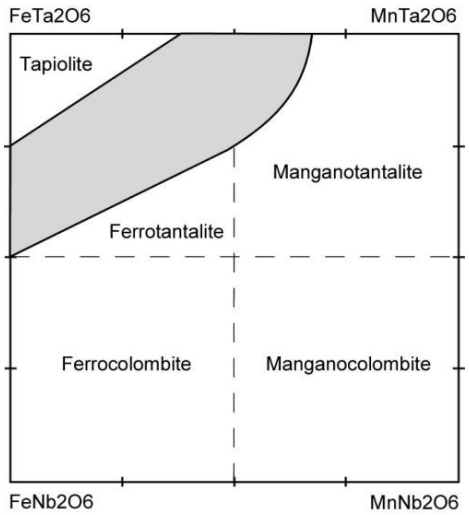


Figure 11: quadrilatère de composition montrant les différents membres du groupe de la colombite et la lacune de composition (en grisé) avec la tapiolite, d'après Ercit (1986).

Les minéraux du groupe de la colombite, aussi connus sous les termes de colombo-tantalite ou niobo-tantalates, forment de loin le minerai de tantale le plus répandu à travers le monde. Les MGC ont pour formule générale AB_2O_6, avec

$$A = Fe^{2+}, Mn, Ca, Mg, Sb$$

$$B = Ta, Nb, Ti, Sn, W, Sc, Zr, U$$

On utilise les termes colombite quand Nb>Ta et tantalite quand Ta>Nb, auxquels on ajoute un préfixe indiquant le cation dominant du site A. La fersmite $CaNb_2O_6$ est la seule exception à cette nomenclature. Les différents membres connus du groupe de la colombite sont la manganocolombite, la manganotantalite, la ferrocolombite, la ferrotantalite, la magnocolombite et la fersmite. Les membres dominants étant ceux à Fe-Mn, on les représente dans le quadrilatère de la colombite qui contient toutes les espèces entre les pôles Fe-Nb, Mn-Nb, Fe-Ta et Mn-Ta (Fig. 11).

La formule structurale des MGC est calculée sur la base de 6 oxygènes (voir analyses dans les publications). Quand la somme des cations est supérieure à 3,03 (3+1%), cela indique la présence de cations trivalents tels que Fe^{3+} (Ercit 1994). Dans mes données, les analyses ayant un total supérieur à 3 ainsi qu'un site A excédentaire sont rares (2 % des analyses), et ces quelques analyses sont dispersées entre plusieurs échantillons. J'ai donc conclu que le fer ferrique était négligeable dans les MGC de Tanco, et ce, quel que soit le style de minéralisation étudié. Certaines analyses ont un total proche de 3, mais le site B est excédentaire alors que le site A est déficitaire, ce qui indiquerait que certains cations du site B peuvent intégrer le site A (*e.g.*, Sc). La présence de Ti et Sc dans la structure est rendue possible par les substitutions couplées suivantes (Wise et al. 1998):

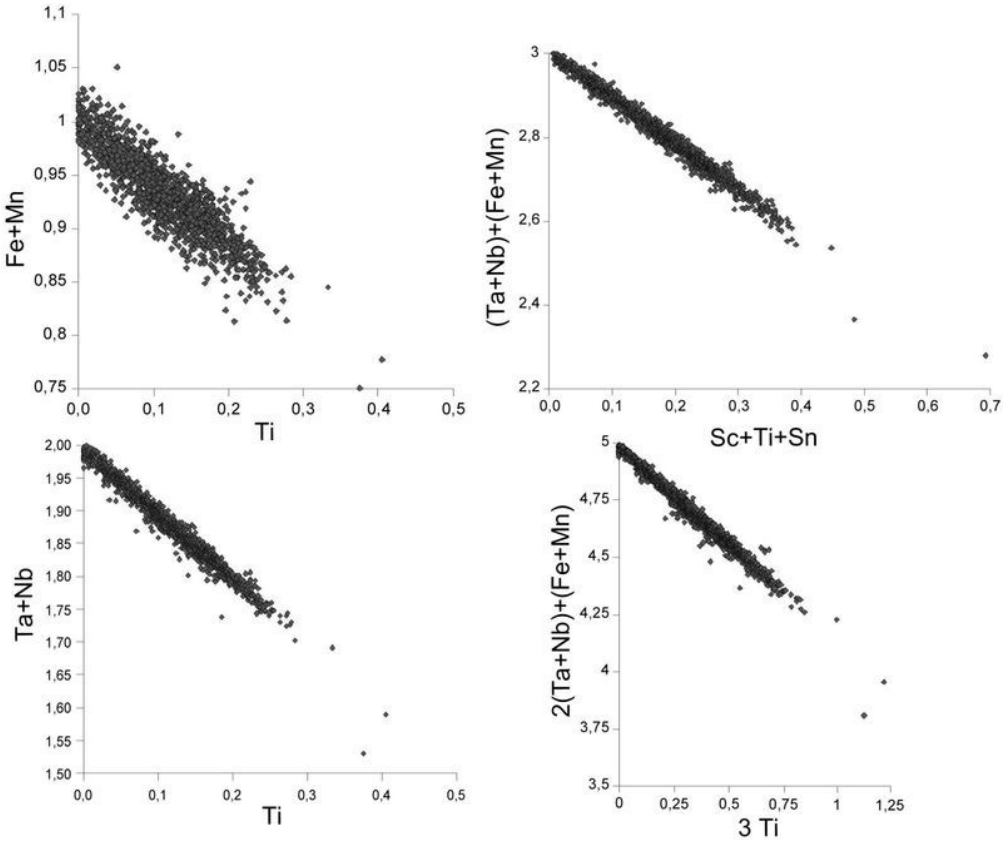


Figure 12: diagrammes cation-cation pour les MGC de la zone 26H montrant les principales substitutions.

$$3Ti^{4+} = 2(Nb,Ta)^{5+} + (Fe,Mn)^{2+}$$

$$Sc^{3+} + (Ti,Sn)^{4+} = (Fe,Mn)^{2+} + (Nb,Ta)^{5+}$$

comme le montrent aussi les diagrammes cation-cation (Fig. 12).

Le domaine de composition de tous les MGC analysés au cours de la thèse est présenté dans la figure 13. Les larges variations observées sont assez typiques des pegmatites LCT à

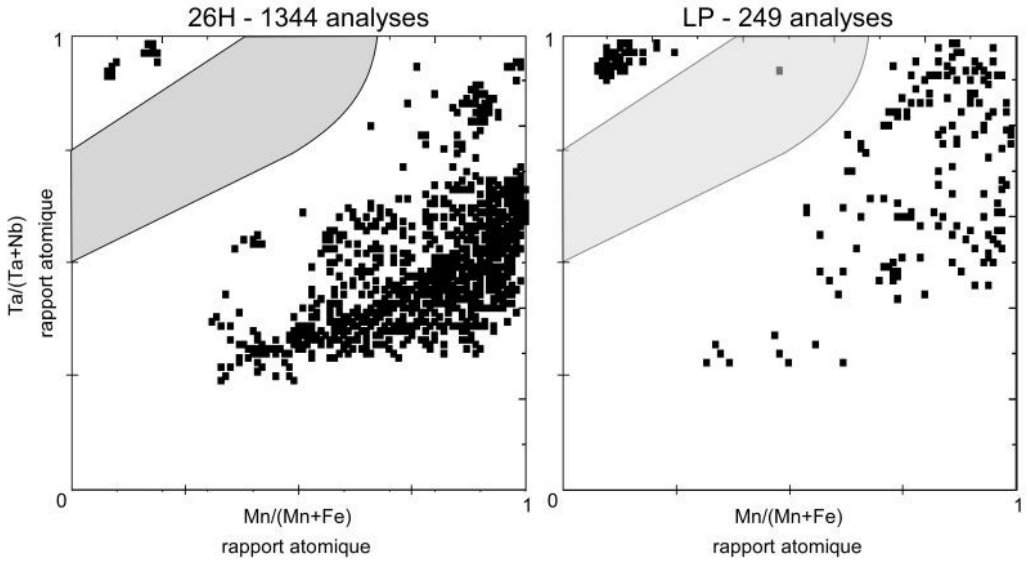


Figure 13: domaine de composition des MGC et de la ferrotapiolite provenant de la zone 26H et de la Pegmatite Inférieure (LP).

lépidolite (*e.g.*, Jilhava: Černý et Nemec 1995; Greer Lake: Černý et al. 2005).

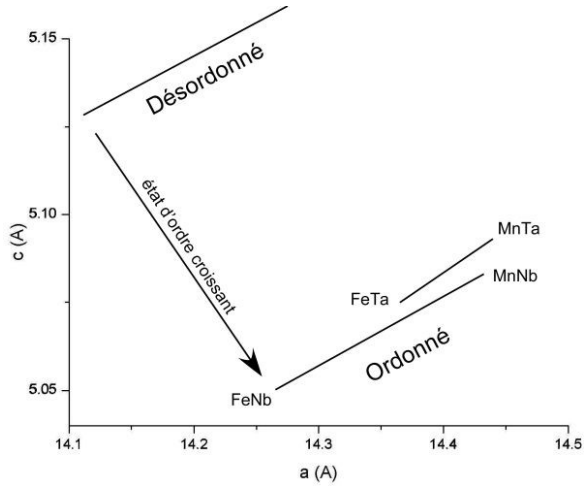


Figure 14: variation de composition et de structure des MGC dans l'espace a-c, montrant la variation des paramètres de maille en passant de l'état ordonné à l'état désordonné, d'après Wise et al. (1985).

La structure des MGC a été étudiée par Grice et al. (1976). Les MGC ont des structures intermédiaires entre l'état complètement ordonné et l'état complètement désordonné. Leurs paramètres de maille sont très sensibles à l'état d'ordre du cristal, indépendamment de sa chimie. Černý et Turnock (1971) proposent un diagramme a versus c pour représenter les variations chimiques et structurales des MGC (Fig. 14). Les derniers travaux expérimentaux sur ce diagramme sont ceux de Wise et al. (1985). Ils montrent que la substitution Nb-Ta n'a qu'un effet mineur sur les paramètres de maille, surtout pour les phases enrichies en Mn. C'est la substitution Fe-Mn qui provoque les plus grandes variations. Ce diagramme permet d'évaluer l'état d'ordre de cristaux en comparant les positions relatives des points pour les paramètres mesurés par rapport aux lignes «complètement ordonné» et «complètement désordonné». Il sera utilisé au cours de cette thèse pour évaluer l'état d'ordre des MGC (Chapitre 3, Partie II).

Les paramètres de maille des MGC sont aussi très sensible aux variations de composition chimique. Ercit et al. (1995) proposent des équations qui systématisent les variations structurales en fonction des variations de composition, pour des échantillons complètement ordonnés. Ainsi il est possible, pour un échantillon donné dont on connaît la composition en éléments majeurs, de calculer les paramètres a_0, b_0 et c_0 de son état ordonné, et d'évaluer son état d'ordre en comparant ces paramètres idéaux avec les paramètres réels mesurés par diffraction des rayons X. Cette méthode est toutefois limitée car les échantillons de MGC sont très souvent hétérogènes, montrant de fortes zonations de composition, ou des inclusions. De plus, le comportement des éléments mineurs (Sc, W, Ti) dans les MGC est inconnu: est-ce que ce sont les substitutions permettant l'entrée de ces cations dans la structure qui entraînent un état désordonné, ou bien est-ce que les colombites riches en impuretés se forment tôt dans la cristallisation de la pegmatite, à un moment où l'état désordonné est le plus stable pour ces oxydes ?

2. La série de la tapiolite

La tapiolite a été découverte par A.E. Nordenskiold en 1863 en Finlande. Elle était alors décrite comme un oxyde de Fe-Ta de stoechiométrie identique à la colombo-tantalite (AX_2O_6). Toutefois, on s'est rendu compte que, si la colombo-tantalite peut montrer de très grandes variations chimiques, la tapiolite, elle, montre des substitutions Fe-Mn et Nb-Ta beaucoup plus restreintes et des compositions toujours riches en Fe-Ta. Quelques exceptions montrent des tapiolites riches en Mn (75 % de Mn), probablement métastables, alors nommées manganotapiolites (Lahti et al. 1983). L'IMA a alors décidé d'utiliser le terme tapiolite pour désigner la solution solide ferrotapiolite-manganotapiolite.

La chimie de la tapiolite est très similaire à celle des MGC, et on la représente aussi dans le diagramme de la colombite (Fig. 11). Toutefois, leurs domaines de composition ne se recouvrent pas, et il existe une lacune de miscibilité entre elles (Fig. 11). La structure des MGC préfère les gros cations électropositifs dans le site A, alors que celle de la tapiolite concentre les petits cations moins électropositifs comme Fe. La tapiolite peut contenir beaucoup de Fe^{3+} (Turnock 1966), que l'on décèle quand la somme des cations est plus grande que 3 (en normalisant à 6 oxygènes). De la même façon que pour les MGC, la ferrotapiolite étudiée dans cette thèse contient des quantités négligeables de fer ferrique.

Pour la tapiolite comme pour les MGC, la formule structurale est calculée en affectant tous les cations M^{2+} dans le site A et tous les cations M^{5+} dans le site B (Ercit 1986). L'intégration de Fe^{3+} ainsi que des quantités mineures de Ti et Sn se fait selon les substitutions (Wise et Černý 1996):

$$Fe^{3+} + (Ti,Sn)^{4+} = Fe^{2+} + (Ta,Nb)^{5+}$$

$$3(Ti,Sn)^{4+} = (Fe,Mn)^{2+} + 2(Nb,Ta)^{5+}$$

Les expériences de Turnock (1966) suggèrent que la tantalite et la tapiolite sont les 2

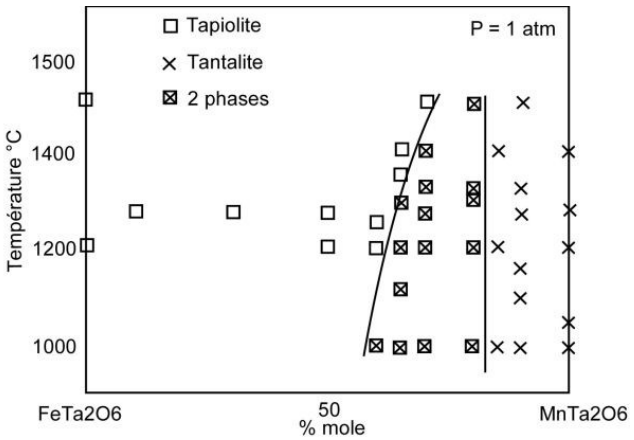


Figure 15: système $MnTa_2O_6$-$FeTa_2O_6$ avec les données synthétiques de Turnock (1966).

pôles d'une solution solide continue à très haute température (> 1600°C) et que la lacune de composition entre elles s'élargit quand la température diminue. A 1200°C la tapiolite peut contenir au maximum 62 % de Mn alors qu'à 1000°C elle ne peut en contenir plus de 58 % (Fig. 15). Si on extrapole ces données, elle ne contiendrait plus que 50 % de Mn autour de 600°C. Turnock (1966) montre que la tantalite pure $(Fe,Mn)Ta_2O_6$ ne peut contenir que 18 % de Fe, limite qui n'est pas modifiée par le changement de température.

A partir d'expériences hydrothermales entre 300 et 350°C, Komkov et Dubik (1974) obtiennent un domaine d'immiscibilité proche de celui fourni par les assemblages naturels (Černý et al. 1992, *cf.* Fig. 16). Toutefois, aucun résultat expérimental n'est encore capable de contraindre précisément les conditions de formation des associations naturelles. La plupart des études expérimentales ont été menées dans des systèmes anhydres et sous des conditions pétrologiquement irréalistes, et notre compréhension actuelle des domaines de stabilité de phases entre tapiolite et MGC à l'équilibre est limité.

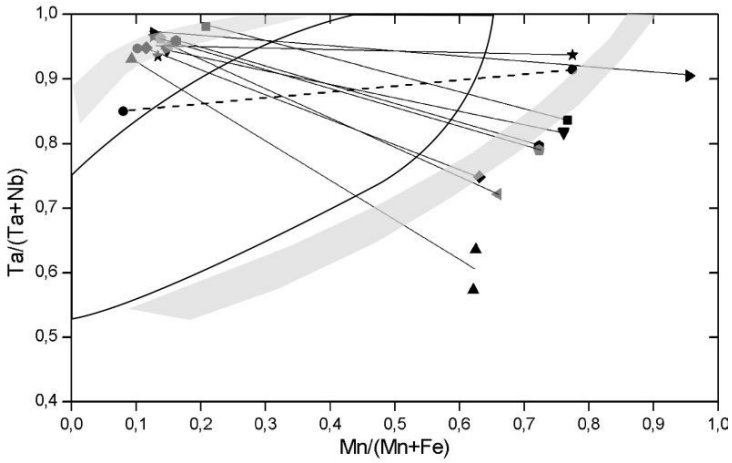


Figure 16: comparaison des compositions de tantalite-tapiolite de Tanco en équilibre, avec les domaines de composition (en grisé) établis pour ces phases par Černý et al. (1992).

La lacune de composition entre tantalite et tapiolite a été mise en évidence de manière empirique pour divers gisements par Černý et al. (1992). Ils montrent que les deux phases en présence occupent des domaines de composition précis (en grisé dans la figure 16). Si je compare ces domaines de composition avec mes données de tantalite-tapiolite coexistantes (diagramme présenté Chapitre 3, Partie III), les résultats sont très proches. D'après Černý et al. (1992), toutes les phases qui se trouvent dans le domaine biphasé seraient métastables dans les conditions de cristallisation (ou présenteraient des exsolutions invisibles au microscope).

3. Les minéraux du groupe de la wodginite (MGW)

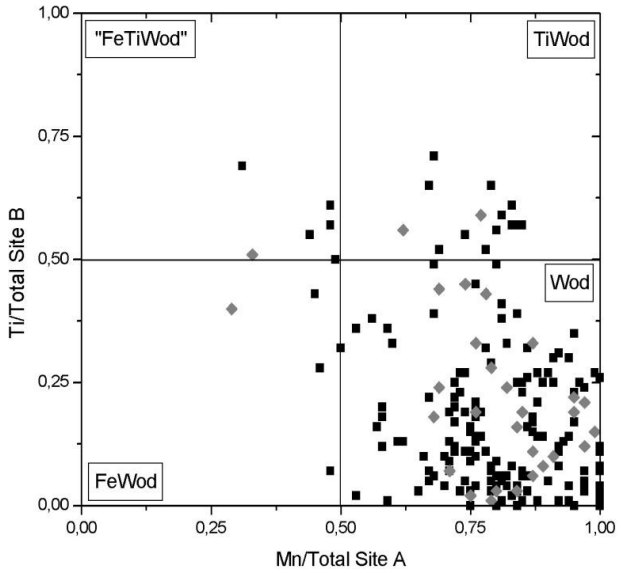


Figure 17: diagramme de classification de MGW avec les données de la Pegmatite Inférieure (173 analyses, en noir) et de 26H (30 analyses, en gris).

La wodginite, découverte en 1909 à Wodgina en Australie, a été pour la première fois caractérisée par Nickel et al. (1963a), et synthétisée par Turnock (1966). Sa chimie a été décrite de façon détaillée par Černý et Turnock (1971) et Grice et al. (1972). Sa structure a été étudiée par Ferguson et al. (1976) et Černý et al. (1985), et une étude complète est fournie par Ercit et al. (1992 a, b et c).

La formule structurale des MGW est ABX_2O_8, avec

$$A = Mn, Fe^{2+}, Li,$$

$$B = Ta, Sn, Ti, Fe^{3+}$$

$$X = Ta, Nb, W$$

la formule idéale étant $MnSnTa_2O_8$ (wodginite sensu stricto). Le site B accueille facilement du Ta^{5+}, mais l'excès de charge s'équilibre difficilement, ce qui entraîne des lacunes courantes, dans le site A préférentiellement. La stabilité de la wodginite dépend beaucoup des nombreuses substitutions cationiques. Ercit (1986) a reconnu, en plus de la wodginite sensu stricto, trois nouvelles espèces du groupe de la wodginite reconnues par l'IMA: la titanowodginite, la tantalowodginite et la ferrowodginite. La lithiowodginite a été reconnue plus tard par Voloshin et al. (1990). La tantalowodginite a ensuite été discréditée, la wodginite riche en Ta correspondant la plupart du temps à la lithiowodginite (voir mécanismes de substitution ci-dessous). Plus tard, Tindle et al. (1998) ont décrit de la «ferrotitanowodginite» et une wodginite à W; ils définissent un quadrilatère de classification de la wodginite (Fig. 17) qui résume les principales substitutions (Fe↔Mn dans le site A et Ti↔Sn dans le site B).

Ce diagramme montre que les MGW étudiés au cours de ma thèse sont principalement des wodginites sensu-stricto, quel que soit le style de minéralisation associé.

Pour calculer les formules structurales, on attribue tout le Nb au site X et on le complète avec du Ta. Le Ta restant est attribué au site B, qui contient aussi Ti et Sn. Turnock (1966) montre que, si du fer ferrique est présent dans la wodginite, il se trouve dans le site B, alors que le fer ferreux préfère le site A, tout comme Mn et Li. Si on considère que

l'échantillon est totalement ordonné, on peut maintenant calculer la formule chimique, à condition de connaître les valeurs en Fe^{3+} (par spectrométrie Mossbauer) et en Li (par absorption atomique). Comme ce n'est pas le cas, on calcule la formule en prenant en compte les mécanismes qui permettent d'équilibrer l'excès de charge introduite par l'incorporation de Ta^{5+} dans le site B:

$$2(Sn^{4+})_B = (Fe^{3+})_B + (Ta^{5+})_B$$

$$(Mn^{2+})_A + (Sn^{4+})_B = (Li^{+})_A + (Ta^{5+})_B$$

Quand ces mécanismes échouent, des lacunes sont intégrées dans le site A:

$$\square_A + 2(Ta^{5+})_B = (Mn^{2+})_A + 2(Sn^{4+})_B$$

La méthode de calcul est donc de proposer que tout le fer est initialement sous forme de Fe^{2+} et se trouve dans le site A, puis que l'excès de charge introduit dans le site B par Ta^{5+} est équilibré par l'introduction de Fe^{3+} dans le site B et de Li^{+} dans le site A. Ta et Li se substituant tous deux à Sn^{4+}, on réalise le calcul par itération jusqu'à remplir les 2 sites. Le programme de calcul est disponible sur internet à l'adresse http://tabitha.open.ac.uk/tindle/AGTHome.html). De façon simplifiée, on remplit l'espace disponible du site B par du Fe^{3+}, et le Fe restant part dans le site A sous forme de Fe^{2+}. L'espace restant dans le site A est rempli avec du Li, mais pas plus que ce qui permet de compenser l'excès de charge introduit par Ta.

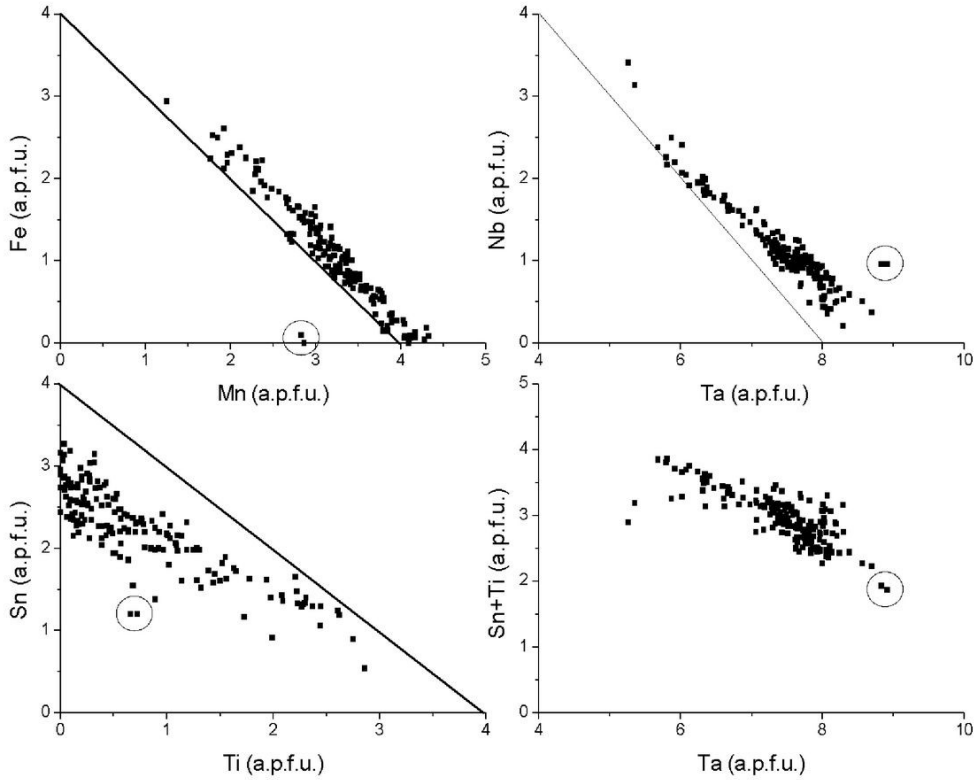


Figure 18: diagrammes cations-cations pour les MGW de la Pegmatite Inférieure.

Les diagrammes de corrélation entre cations (Fig. 18) attestent des mécanismes dominants de substitution (Ercit et al. 1992b). Le diagramme Fe_{total} *versus* Mn montre une corrélation négative avec une pente de -1, ce qui indique que le Mn est incorporé dans la structure par substitution Fe-Mn. Cela indique aussi que la plupart du fer se trouve à l'état ferreux. La présence de certains points (encerclés) au dessous de la droite avec des quantités de Fe quasiment nulles suggère que d'autres mécanismes de substitution impliquant Mn plutôt que Fe ont lieu dans le site A. Comme ces points sont ceux qui ont le plus grand excès de Ta et le plus faible Ti+Sn, ils illustrent la substitution de Mn+Sn par Li+Ta. Une autre corrélation négative existe entre Ti et Sn, mais cette fois la déviation avec la pente de -1 est importante, ce qui suggère que d'autres éléments que Ti et Sn occupent le site B. L'isomorphisme Nb-Ta est sans équivoque; toutefois, il faut noter que le total Ta+Nb excède largement les 8 unités du site X (en normalisant à 32 oxygènes). Les échantillons qui ont le plus grand excès de Ta+Nb correspondent aux points qui dévient le plus de l'isomorphisme Ti-Sn, ce qui indique que du Ta ou du Nb excédentaire dans le site X est incorporé dans le site B déficitaire. Ta ayant une bonne corrélation avec Sn+Ti, contrairement à Nb, c'est l'excès en Ta du site X qui passe dans le site B.

4. L'ixiolite

L'ixiolite a été définie par Nickel et al. (1963b) comme un oxyde de Nb-Ta complexe de composition $(Fe,Mn,Ta,Nb,Sn,Ti)_4O_8$. L'ixiolite est un oxyde proche de la tantalite (toutes deux sont orthorhombiques) et de la wodginite (car également riche en Sn-Ta). Il est toutefois impossible de la distinguer de la tantalite ou de la wodginite optiquement. L'ixiolite a la structure d'une tantalite désordonnée et atteint l'état ordonné avec une structure de wodginite (monoclinique) par chauffage (Grice et al. 1972, 1976, Černý et Ercit 1985). Le terme « pseudo-ixiolite » a longtemps été utilisé pour nommer la colombo-tantalite désordonnée (l'ixiolite sensu-stricto étant en fait une wodginite désordonnée) mais ce nom n'a pas été retenu par l'IMA et il n'est plus utilisé. Le groupe de l'ixiolite comprend les membres ixiolite titanifère, ixiolite scandienne et wolframoixiolite. L'ixiolite titanifère forme typiquement des exsolutions avec le rutile à Nb-Ta.

Parmi les analyses de la zone 26H qui fournissent des compositions proches de la wodginite (*i.e.* riches en Sn et Ti), 2/3 d'entre elles ont des stoechiométries qui ne correspondent pas à de la wodginite. J'ai recalculé les formules structurales sur la base de la formule $(Fe,Mn,Ta,Nb,Sn,Ti)_4O_8$ et la stoechiométrie est alors préservée, ce qui me laisse penser que la majorité de la « wodginite » rencontrée dans la zone 26H est en fait de l'ixiolite.

Afin de confirmer la nature de ces analyses, il aurait fallu en vérifier la structure par rayons X. Toutefois, l'expérience aurait été délicate vu que l'ixiolite est intimement associée à d'autres phases à Ta, en inclusions ou en exsolutions/intercroissances. La distinction entre wodginite et ixiolite n'est toutefois pas fondamentale dans l'interprétation des processus de minéralisation.

5. Le microlite

Le microlite fait partie des minéraux du groupe des pyrochlores. Sa formule $A_2X_2O_6(OH,F)$ est compliquée par un grand nombre de cations possibles dans ses 2 sites:

$$A = Ca, Na, U^{4+}, Pb, Fe^{2+}, Mn, Sr, Sb, Bi$$

$$X = Ta, Nb, Ti, W, Fe^{3+}, Sn^{4+}, Zr$$

Le sous-groupe du microlite est caractérisé par Nb+Ta>2Ti et Ta>Nb, celui du pyrochlore par Nb+Ta>2Ti et Nb>Ta, et celui de la bétafite par 2Ti>Nb+Ta (Hogart 1977). Le sous-groupe du microlite comprend les membres microlite à étain, à baryum, à plomb, le stibiomicrolite, le bismutomicrolite et l'uranomicrolite. Dans mes échantillons, seuls le microlite pur et l'uranomicrolite sont présents, et je n'utiliserai que ces deux termes pour m'y référer.

Le calcul des formules structurales est compliqué par la présence d'eau, de OH et de fluor, ainsi que par la présence des cations radiogéniques qui causent la métamictisation. Les faibles totaux des analyses à la microsonde sont caractéristiques de cette espèce (Wise et Černý 1990). Une méthode de calcul est fournie par Lumpkin et al. (1986), qui calcule OH en assumant que le site (OH,F) égale 1 apfu, sachant que F est mesuré à la microsonde. L'uranium est introduit dans la structure par substitution au Ca, accompagnée d'une perte de F et Na (Ohnenstetter et Piantone 1992).

Les données sur le microlite et sur les minéraux du groupe des pyrochlores en général sont assez rares dans la littérature (Lumpkin et al. 1986, Ohnenstetter et Piantone 1992, Rub et al. 1998, Geisler et al. 2004). Ohnenstetter et Piantone (1992) ont étudié la chimie cristalline des pyrochlores du granite de Beauvoir en France, et montrent que les zonations oscillatoires reflètent l'évolution des conditions physico-chimiques lors de la cristallisation. Dans mes échantillons, de telles zonations chimiques sont présentes dans les cristaux automorphes, sous forme de bandes uniformes (Planche 1). Les textures plus complexes observées dans certains échantillons de uranmicrolite (Planche 2) sont dues à des pertes par métamictisation, et ne correspondent pas à des variations chimiques décelables à la microsonde. Le phénomène de métamictisation vient des dommages produits par la radiation des particules alpha générées par les atomes d'uranium (Erwing 1975). Les zones affectées

apparaissent plus sombres en raison de la perte en U et d'une plus grande proportion de vides intercristallins associés aux dommages de la structure. Ces zones peuvent prendre des formes colloformes (Planche 2).

Les produits de l'altération du microlite se retrouvent en auréole autour du minéral, incluant de l'apatite qui se forme par combinaison du Ca avec le magma pegmatitique riche en P. Cette auréole riche en apatite se retrouve aussi autour d'un phosphate non-identifié de thorium souvent observé dans les zones (20) et (40) du domaine 26H.

6. La cassitérite

La cassitérite, idéalement SnO_2, incorpore des quantités importantes de Ta. La cassitérite pure a la particularité d'être luminescente sous le faisceau d'électrons de la microsonde, mais dés qu'elle contient un peu de Ta, elle perd cette caractéristique. Une étude ancienne (Maximyuk et Lebedeva 1968) concluait que la limite d'incorporation de Nb-Ta dans la structure de la cassitérite était de 0,1 wt% $(Ta,Nb)_2O_5$, et que tout excès était concentré dans des inclusions sub-microscopiques de colombo-tantalite et tapiolite. Néanmoins, cela a été contredit par le fait que les dimensions des paramètres de maille de la cassitérite varient avec la composition; elles sont inversement proportionnelles à la somme de Fe, Nb, Ta et Ti contenus dans la cassitérite (Černý et Ercit 1985). La cassitérite incorpore le Ta par la substitution

$$(Fe,Mn)^{2+} + 2(Nb,Ta)^{5+} = 3Sn^{4+} .$$

La plupart de mes échantillons de cassitérite contiennent autour de 4 wt% de Ta_2O_5 .

Les inclusions dans la cassitérite sont toutefois très courantes (Černý et Turnock 1971, Spilde et Shearer 1992, Masau et al. 2000). Elles sont identifiées comme de la tapiolite, des MGC et des MGW. Ces inclusions sont tantôt interprétées comme des exsolutions (Černý et al. 1985) ou comme des inclusions primaires (Černý et Ercit 1985). Les groupes de petites inclusions irrégulières de MGW (titano-wodginite) observées dans mes échantillons font penser à des exsolutions (Fig. 19a). Les inclusions plus grandes et presque automorphes de MGC (Fig. 19b) en bordure du cristal sont plutôt

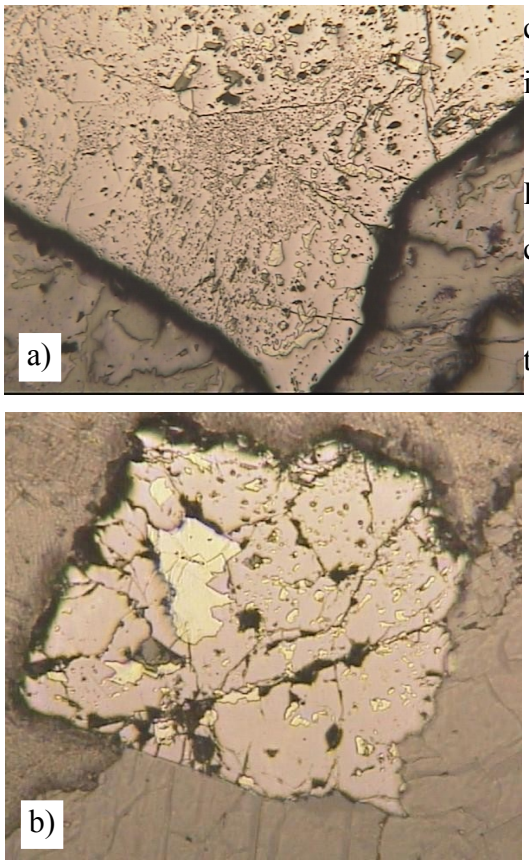


Figure 19: a) inclusions de wodginite riche en Ti (ou ixiolite) dans la cassitérite. b) inclusions de MGC.

le résultat de surcroissances épitaxiques de MGC enveloppées ensuite par la cassitérite.

7. Le rutile

La ferrocolombite peut contenir d'importantes quantités d'inclusions de rutile riche en Nb-Ta aussi appelé ilméno-rutile. De telles inclusions sont décrites par Černý et al. (1989c, 2000a et b) qui les interprétent comme des exsolutions; la ferrocolombite hôte est alors riche en Ti (jusqu'à 4,5 wt% TiO_2). Černý et al. (1989c) s'appuient sur ces exsolutions pour avancer qu'il existe à haute température (>800°C) une solution solide entre le rutile et l'ixiolite (orthorombique à T< 800°C et monoclinique à T> 800°C). La présence de Nb-Ta-Fe-Mn dans la structure du rutile est rendue possible par le même type de substitution que dans la cassitérite:

$$(Fe,Mn)^{2+} + 2(Nb,Ta)^{5+} = 3Ti^{4+}$$

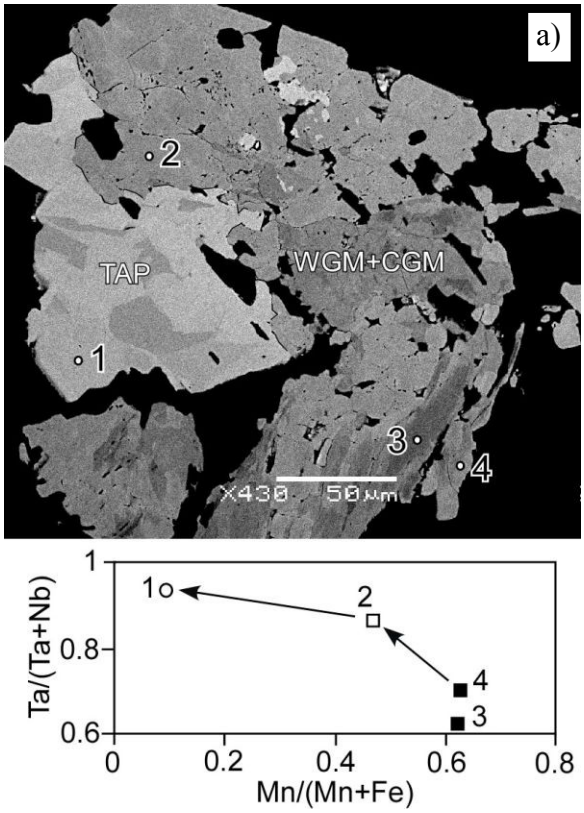
8. La simpsonite

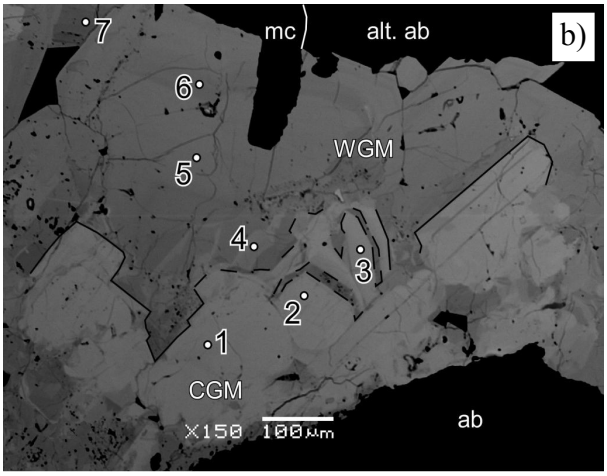
La simpsonite a été découverte en 1939 par Bowley en Australie Occidentale. C'est un oxyde d'aluminium et tantale hydraté ($Al_4Ta_3O_{13}(OH)$), du système hexagonal (Ercit 1986). En raison de sa rareté, elle est peu décrite dans la littérature (Černý et Ercit 1989). Elle n'a été rencontrée qu'une fois au cours de cette thèse, sous forme d'un petit grain (50 µm) inclus dans le microlite (*cf.* Fig. 7f de la publication 2, p. 131).

Partie II. Associations d'oxydes et paragénèses

On trouve rarement une seule espèce d'oxyde de tantale dans un échantillon de pegmatite. Au contraire, on observe très couramment diverses associations d'oxydes, dont certaines sont classiques et ont été abondamment décrites dans la littérature. Au cours de cette thèse, j'ai pu toutefois observer des associations extrêmement complexes qui n'avaient jamais été décrites jusqu'alors. Ces associations sont importantes car elles permettent d'établir les séquences de cristallisation et donc les paragénèses entre oxydes, ce qui est une première étape dans la compréhension des processus qui contrôlent la précipitation des diverses générations d'oxydes de tantale.

1. Séquences de cristallisation





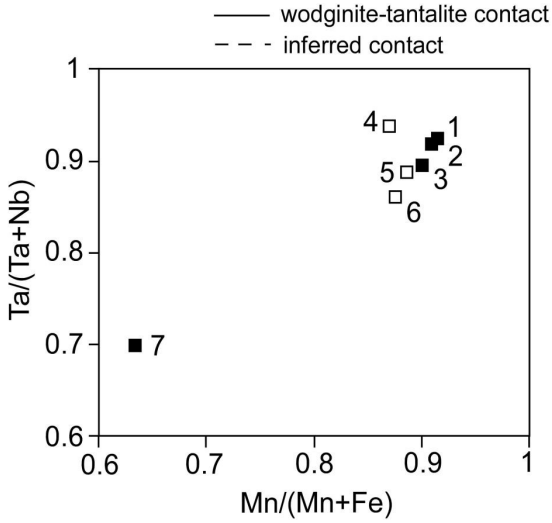


Figure 20: deux types d'association MGW-MGC contraints par la chimie des phases: a) les deux phases sont co-cristallisées, et leurs rapports Ta* sont différents. b) MGW remplace MGC et leurs Ta* sont similaires. Figures discutées au Chapitre 3, Partie III.

Avant de chercher à comprendre l'origine, magmatique ou hydrothermale, des minéralisations en tantale, il est important de contraindre les séquences de cristallisation de ces oxydes. En cela, les textures complexes observées dans la Pegmatite Inférieure (discutées dans la partie III du chapitre 3) sont particulièrement intéressantes et permettent d'établir des paragenèses assez fines. Černý et Ercit (1985) ont été les premiers à caractériser l'évolution paragénétique des minéraux de tantale dans les pegmatites à éléments rares. En particulier, ils décrivent les innombrables possibilités de précipitation, remplacement et altération, qui forment des séries différentes pour chaque type de pegmatite. Certains minéraux de tantale sont reconnus pour être des phases tardives de basse température, en remplacement de leurs précurseurs (*e.g.,* rankamaite-sosedkoite, alumotantite, lithiotantite, calciotantite, Černý et Ercit 1989), mais aucun de ces minéraux n'a été rencontré à Tanco. La séquence de cristallisation suivante: ferrocolombite → manganocolombite → manganotantalite → cassitérite → wodginite → microlite a été proposée par Černý et al. (1985) (on notera toutefois que les auteurs ne présentent pas les critères paragénétiques qui les mènent à cette séquence), et cette séquence

générale est maintenant reconnue comme une tendance de cristallisation primaire universelle (*e.g.,* Spilde et Shearer 1992, Tindle et al. 1998). Cette tendance est globalement vérifiée à Tanco, et les conclusions de ma thèse permettent d'affiner cette séquence paragénétique type (*cf.* Chapitre 3, Synthèse).

La reconnaissance visuelle des phases primaires par rapport aux phases secondaires est un exercice qui pose souvent problèmes. La chimie des phases peut alors aider à contraindre les séquences paragénétiques et parfois même l'origine primaire ou secondaire des phases. Il est évident que pour comprendre les paragenèses, il aurait été plus simple de s'appuyer sur des données expérimentales: 1) coefficients de fractionnement des éléments majeurs (Nb, Ta, Fe, Mn, Sn, Ti) entre les différentes phases, 2) influence des éléments volatils sur ces coefficients de fractionnement, 3) domaines de stabilité de chaque phase, et ce dans le milieu particulier (riche en F et Li) des pegmatites à éléments rares. Or ces données, qui ne peuvent être établies qu'expérimentalement, sont largement manquantes aujourd'hui, et on doit se contenter d'observations texturales et de tendances chimiques pour élaborer des paragenèses.

Černý et al. (1986) établissent des paragénèses entre oxydes sur la base de la distribution des éléments entre les phases coexistantes. J'ai aussi été amenée à déterminer certaines paragenèses non identifiables par les textures grâce à la composition chimique des phases tantalifères impliquées. En effet, on peut partir de l'idée que chaque phase a ses « préférences cristallochimiques » et que sa composition globale correspond à un domaine de stabilité P-T donné. Ainsi, deux phases qui précipitent en même temps à l'équilibre auront des rapports atomiques distincts, puisque les coefficients de fractionnement des éléments sont nécessairement différents pour chacune des deux phases, et ces rapports évolueront régulièrement dans chaque phase avec la cristallisation fractionnée.

Si on prend l'exemple de l'association MGC-MGW, il semble que le rapport des coefficients de partage $K_{d(Ta)}/K_{d(Nb)}$ soit légèrement plus élevé pour les MGW que pour les MGC (Abella et al. 1995). Ainsi, lorsque les deux phases se développent simultanément (co-cristallisation, voir Fig. 20a), elles montrent alors des rapports Ta/Nb différents, plus élevés dans les MGW que dans les MGC. Par contre, lorsque MGW remplace MGC (Fig. 20b), les rapports Ta/Nb des deux phases sont similaires. De façon générale, quand une phase remplace une phase préexistante, on peut penser que la phase remplaçante aura des rapports d'éléments tout à fait différents de la phase préexistante puisqu'elle cristallise à partir d'un nouveau milieu. Mais dans le cas des oxydes de tantale, Nb et Ta étant des éléments peu mobiles, leurs rapports ne changent pas ou peu, et seuls les éléments mineurs Fe, Mn ou Ca montrent des teneurs différentes.

Dans le cas de la surcroissance d'une phase sur une autre (*e.g.*, tapiolite sur MGC+MGW de la figure 20a), les rapports atomiques seront aussi différents, mais pour une raison différente, à savoir la phase tardive cristallise à partir d'un magma plus évolué par rapport à la phase précoce. C'est dans ce cas-là qu'il est difficile de trancher entre de la co-cristallisation ou de la surcroissance. Un diagramme comme celui de la figure 16 permet d'indiquer si la cristallisation a eu lieu à l'équilibre ou pas entre deux phases, grâce aux variations dans les pentes des droites de jonction entre les rapports Ta/(Ta+Nb) de chaque phase (par exemple, pour l'association MGC et ferrotapiolite, la figure 16 montre une cristallisation essentiellement à l'équilibre).

2. L'association MGC/MGW

Dés les stades les plus précoces de minéralisation en tantale, MGC et MGW sont couramment associés en intercroissance (*e.g.*, Fig. 20). De la même façon que Spilde et Shearer (1992) et Tindle et Breaks (1998), on interprète ces intercroissances comme de la co-cristallisation (voir discussion du Chapitre 3, Partie III). Certaines associations MGC-MGW sont toutefois ambiguës et suggèrent plutôt le remplacement de MGC par MGW (*e.g.*, Fig. 20b). Cette alternative n'est pas exclue puisque je montre dans la séquence paragénétique de Tanco que les MGW « relaient » les MGC dans les stades tardifs de la minéralisation, et ces phases tardives peuvent donc cristalliser en surcroissances sur les MGC préexistants.

3. Association tapiolite/MGC

Dans les pegmatites en général, la tapiolite ne se trouve jamais seule dans un gisement; elle est toujours accompagnée d'autres oxydes de Ta comme les MGC, MGW, cassitérite ou microlite. L'association ferrotapiolite-tantalite peut être discutée dans le contexte des travaux expérimentaux présentés précédemment. L'étude systématique des paires de ferrotapiolite + tantalite (Černý et al. 1989a, Wang et al. 1997, Novak et al. 2000) montre que dans la majorité des cas, les deux phases ont cristallisé simultanément. Les expériences de Turnock (1966) montrent qu'il est «logique» de trouver les 2 phases associées quand le système ne permet pas de former de phase intermédiaire (condition sub-solidus). Par exemple, à (relativement) basse température (*e.g.*, < 500°C, ce qui correspond aux derniers stades de cristallisation de la pegmatite de Tanco), lorsque les oxydes de tantale atteignent un niveau extrêmement avancé de fractionnement, les MGC devraient être enrichis en Fe-Ta (puisque les solubilités des pôles Nb et Mn sont inférieures à celles des pôles Ta et Fe, *cf.* paragraphe sur le fractionnement plus bas). Mais la tantalite pure ne pouvant contenir plus d'une certaine

quantité de Fe, ce fer cristallise sous forme de ferrotapiolite. On peut ainsi expliquer l'association très courante tantalite-ferrotapiolite dans les zones évoluées de Tanco (*e.g.*, Fig. 20a).

Černý et al. (1989b) rapportent des spécimens de l'Ouganda dans lesquels les paires ferrotapiolite-ferrotantalite sont le produit de démixtion (exsolutions). Suite à une cristallisation primaire rapide et en déséquilibre, la ferrotantalite, de composition initiale dans le domaine biphasé (*cf.* Fig. 16), s'est ultérieurement rapprochée de l'équilibre (sans toutefois l'atteindre) et d'un état plus ordonné, en exsolvant de petites quantités de ferrotapiolite. La ferrotapiolite exsolvée se concentre préférentiellement en bordure de grains. Dans le granite de Suzhou (Chine), Wang et al. (1997) observent le même phénomène: la phase initiale, métastable, se rééquilibre chimiquement et conduit à des exsolutions de tapiolite-ferrotantalite. Enfin, de la tapiolite secondaire tardive est reportée par Wise et Černý (1996). Ils l'interprètent comme de la recristallisation à partir de reliques d'une génération plus précoce.

Mon observation des associations tapiolite/MGC ne me permet pas de conclure à une origine par exsolution. Par contre, les deux phases se trouvent parfois en intercroissances, ce qui permet de penser qu'elles ont cristallisé simultanément. Dans la figure 16, le fait que les joints (tie-lines) liant les phases coexistantes montrent une consistance dans leurs pentes suggère des conditions de cristallisation à l'équilibre, alors que les joints ayant des pentes très divergentes (*e.g.*, ligne en pointillés) traduisent un déséquilibre (Černý et al. 1986, 1992). La majorité de la tapiolite observée à Tanco a donc très probablement cristallisé à l'équilibre avec la tantalite avec laquelle elle est associée.

De la même façon que pour l'association MGC/MGW, il existe toutefois des cas particuliers où la tapiolite semble cristalliser en surcroissance sur les MGC (*e.g.*, Fig. 20a). Ceci s'explique par le fait que la tapiolite est une phase tardive à Tanco qui a pu persister même après la cristallisation des dernières phases de MGC.

4. Association du microlite avec les MGC, MGW et tapiolite

Bien que le microlite se trouve souvent seul en phase primaire dans un échantillon de pegmatite (*e.g.*, Spilde et Shearer 1992, Tindle et Breaks 1998), le remplacement d'un oxyde de Ta par le microlite reste le phénomène le plus couramment observé en ce qui concerne cet oxyde (Černý et Turnock 1971, Černý et Ercit 1985, Černý et al. 1986, Baldwin 1989, Wise et Černý 1990, Ohnenstetter et Piantone 1992, Tindle et al. 1998, Tindle et Breaks 1998). Le plus souvent, il est interprété comme le résultat d'une activité métasomatique tardive (*e.g.,*

Wise et Černý 1990, Ohnenstetter et Piantone 1992). Tindle et Breaks (1998) proposent les réactions suivantes pour le remplacement de MGW et de MGC par le microlite:

$$\underset{\text{wodginite}}{MnSnTa_2O_8} + \text{fluides riches en Ca,Na,F} \rightarrow \underset{\text{cassitérite}}{SnO_2} + \underset{\text{microlite}}{(Ca,Na)_2Ta_2O_6F}$$

$$\underset{\text{manganocolombite}}{(Mn,Fe)(Nb,Ta)_2O_6} + \text{fluides riches en Ca,Na,F} \rightarrow \underset{\text{microlite}}{(Ca,Na)_2(Ta,Nb)_2O_6(OH,F)} + Fe+Mn$$

Ces deux réactions sont observées à Tanco. En particulier, la première réaction est vérifiée dans mes échantillons par le fait que la cassitérite est souvent tardive, comme le microlite, et a donc pu cristalliser en même temps que lui. Le fluide riche en Ca, Na et F serait également à l'origine de la cristallisation de l'apatite tardive (Ca), de l'albitisation (Na) et de l'altération micacée (F). Ces réactions montrent que les oxydes secondaires ne cristallisent pas directement à partir du fluide, mais le fluide apporte les éléments nécessaires à leur précipitation.

Partie III. Zonations et fractionnements Nb-Ta et Fe-Mn

1. Les zonations

Dès les premières analyses effectuées à la microsonde, on s'est rendu compte de la très grande hétérogénéité dans les oxydes de tantale. Les images rétrodiffusées sont donc très vite devenues indispensables à l'interprétation des textures internes des oxydes. Les zonations des oxydes de tantale et en particulier des MGC sont connues depuis des décennies. Des zonations oscillatoires dans les MGC ont été décrites par von Knorring et Condliffe (1984). Elles étaient alors interprétées comme le produit de la miscibilité incomplète de la série isomorphe colombite-tantalite, résultant dans la distribution rythmique de zones à Nb/Ta très variable. Sahama (1980) a décrit la zonation de couleur de tantalites du Zimbabwe, montrant que la manganotantalite pure est en fait rose à incolore, qu'elle devient transparente brune à rougeâtre avec un peu de Nb, et finalement noire avec la teneur en fer. Un peu plus tard, les zonations du groupe de la colombite ont fait l'objet d'une étude plus détaillée par Lathi (1987). Cette publication est une des études de base sur lesquelles je me suis fondée pour décrire et interpréter les textures de mes échantillons, en transposant les observations faites par Lahti sur les MGC aux autres oxydes de Ta.

Lahti (1987) décrit 3 grands types de zonations, que j'illustre ici par mes propres échantillons: les zonations progressives, oscillatoires et en taches. Dans les 3 types de

zonations, Lahti (1987) observe que les variations de niveaux de gris sont surtout dues à la variation des proportions en Nb-Ta.

Les **zonations progressives** (Planche de photos 4) sont caractérisées par une diminution progressive régulière de Nb/Ta et Fe/Mn du centre vers le bord d'un cristal. Lahti les considèrent comme le résultat de cristallisation fractionnée. Ce type de zonation est rare dans les styles de minéralisations étudiés ici.

Dans les **zonations oscillatoires** (Planches 5 à 17), la composition varie de manière périodique entre le centre et le bord. Les zones sont alors très minces (quelques microns à dizaines de microns). Les zonations oscillatoires peuvent aussi être incurvées, formant des vagues, ou discontinues, avec des troncatures de zones. De manière générale, les zonations oscillatoires conduisent à une diminution du rapport Nb/Ta du centre vers le bord des MGC. Dans les MGW cependant, c'est le rapport Fe/Mn qui varie le plus avec le fractionnement, même s'il est plus probable que ce soit la variation de Nb/Ta qui produise les différences de niveaux de gris. Lahti (1987) considère que les principaux facteurs contrôlant les zonations oscillatoires sont d'une part la dynamique de croissance des cristaux, et d'autre part la concentration et la diffusion des éléments principaux, deux facteurs qui sont en compétition à l'interface entre le cristal et le magma (Allègre et al. 1981). En 1981, Allegre et al. interprétaient les zonations oscillatoires comme le reflet d'un taux de croissance faible, *i.e.*, les changements de composition du magma à l'interface étaient plus rapides que la croissance du cristal. Aujourd'hui, au contraire, il est couramment admis que les taux de croissance sont élevés et plus rapides que le taux de diffusion des éléments dans le magma (*cf.* paragraphe « modèles génétiques »).

Les **zonations en taches** (Planches 16 et 17) sont le résultat d'un remplacement impliquant la résorption partielle de la colombite primaire suivie de la cristallisation d'une génération de colombite plus tardive, souvent enrichie en Ta car plus fractionnée. Toutefois, la différence de composition chimique entre les 2 générations peut être très faible. Le remplacement peut lui-même montrer des zonations oscillatoires (Planche 17). Lahti (1987) interprète le remplacement des MGC par une phase vapeur supercritique corrosive séparée du magma à la fin de sa cristallisation. Dans le dernier paragraphe de la thèse, le débat se portera sur la question de savoir si ce remplacement tardif précipite directement à partir de fluides ou du magma.

Les zonations dans les minéraux peuvent être la matérialisation du fractionnement des éléments. Dans les oxydes de Ta, l'enrichissement en Ta par rapport à Nb et Mn par rapport à Fe avec la progression de la cristallisation est un phénomène très largement reconnu. Cela

suppose que le fractionnement dans ces minéraux conduit à l'intégration préférentielle de Nb et Fe en début de cristallisation, d'où l'enrichissement relatif en Ta et Mn en fin de cristallisation. Si ce type de fractionnement est largement représenté dans les échantillons de MGC de Tanco, dans les MGW cependant, les zonations indiquent une autre tendance: un enrichissement en Fe du centre vers le bord des cristaux, avec un rapport Nb/Ta quasiment constant sur tout le cristal. Le paragraphe suivant apporte donc quelques précisions sur les processus de fractionnement qui interviennent dans les oxydes de Ta.

2. Les processus de fractionnement Nb→Ta et Fe→Mn

Dans ce paragraphe, je ne parlerai que des processus de fractionnement qui permettent la séparation de Nb par rapport à Ta et de Fe par rapport à Mn. Le fractionnement des éléments Nb et Ta par rapport aux autres éléments n'a pas sa place ici, car à ce stade d'évolution du magma pegmatitique, ces deux éléments sont déjà extrêmement fractionnés par rapport aux autres. Les processus d'enrichissement en éléments rares en général ont été traités dans le Chapitre 1, Partie II (p. 25).

a. Fractionnement Nb→Ta

Les processus de fractionnement dans les oxydes de Nb-Ta des granites et pegmatites à éléments rares, essentiellement au niveau des éléments majeurs Nb-Ta et Fe-Mn, sont bien connus à ce jour. De nombreux auteurs se basent sur ces fractionnements pour établir leurs modèles d'évolution des granites et pegmatites (Černý 1982b, 1991d, Černý et Ercit 1989, Tadesse et Zerihun 1996, Mulja et al. 1996, Aurisicchio et al. 2002). En particulier, l'augmentation de Ta par rapport à Nb dans les minéraux de Nb-Ta est un processus universel qui a été bien étudié (Černý et Turnock 1971, Grice et al. 1972, Foord 1976, Voloshin 1983, von Knorring et Condliffe 1984, Černý et Ercit 1985, Černý et al. 1985, 1986, Ercit 1986, Lumpkin et al. 1986, Černý 1989, Spilde et Shearer 1992, Linnen et Keppler 1997, Novak et al. 2003). Les minéralisations en Nb-Ta étant presque toujours associées spatialement et génétiquement à des roches intrusives évoluées riches en Li-F, la corrélation entre la richesse en fluor de la roche hôte et son fort degré de minéralisation en Ta a très vite été soulignée (*e.g.*, Černý et Ercit 1985, Spilde et Shearer 1992). Notamment, Černý et Ercit (1985) ont remarqué, en observant les tendances de fractionnement des minéraux de tantale dans de nombreuses études régionales, que l'enrichissement en F était corrélé avec le fort enrichissement du rapport Ta/Nb, mais aussi du rapport Mn/Fe, avec le fractionnement. De plus, Wang et al. (1982) ayant montré que les complexes fluorés de Nb-Ta sont stables jusqu'à

de basses températures, Černý et al. (1986) ont proposé que ces complexes soient à l'origine du fractionnement Nb→Ta à grande échelle (*i.e.,* dans un système granite-pegmatites). Mais le fait que les fractionnements Nb-Ta soient universels et peuvent avoir lieu aussi bien dans des systèmes riches en F qu'appauvris indiquent que la teneur en F n'est pas le seul paramètre à intervenir dans le fractionnement Nb-Ta, comme on le verra plus loin.

Linnen (1998) a évalué l'évolution de la solubilité des métaux rares (Ta-Nb-Zr-Hf-W) avec la teneur en Li et F dans des magmas granitiques saturés en eau. Ses conclusions sont que les solubilités de $MnNb_2O_6$ et de $MnTa_2O_6$ augmentent d'un facteur 2 à 3 avec l'ajout de 2 wt% Li_2O (par contre les solubilités relatives de Nb et Ta ne changent pas avec la teneur en Li). Il estime qu'à 600°C, la composition d'un magma pegmatitique est saturée en colombite mais pas en tantalite. Par contre, la saturation en tantalite aura lieu si Li et F sont enlevés du magma. Il conclut que la minéralisation en Ta est due au fait que Ta est retenu dans le magma à cause des fortes concentrations en Li et F. La baisse brutale de la solubilité de la colombo-tantalite par perte de Li explique en même temps l'état désordonné de cette phase (*i.e.*, la sursaturation brutale en Nb-Ta entraîne une cristallisation rapide).

Les travaux expérimentaux récents de Keppler (1993), Linnen et Keppler (1997) et Linnen (1998) indiquent que le facteur principal du fractionnement est une plus grande solubilité, dans les magmas peralumineux, de la tantalite par rapport à la colombite, conduisant à la précipitation tardive de phases enrichies en Ta à des températures relativement basses.

> Linnen et Keppler (1997) ont expérimenté la solubilité de $MnNb_2O_6$ et de $MnTa_2O_6$ dans des magmas granitiques, peralcalins à peralumineux, secs à saturés en eau, entre 800 et 1035°C et 800 et 5000 bars. Ils montrent que les solubilités augmentent avec le contenu en alcalins du magma, avec la température et avec le contenu en H_2O. En extrapolant leurs données à 600°C, ils trouvent une solubilité de 70 à 100 ppm pour $MnNb_2O_6$ et de 500 à 1400 ppm pour $MnTa_2O_6$.

Bien qu'il ne soit plus nécessaire d'évoquer les complexes fluorés pour expliquer le fractionnement Nb-Ta, le fluor a quand même un rôle important dans ce fractionnement. En effet, les expériences de Keppler (1993) montrent que le zircon et le rutile, qui sont connus pour être des pièges de HFSE, ont des solubilités qui augmentent avec l'augmentation de F.

> Dans un magma haplo-granitique saturé en eau à 800 °C et 2 kbar, la solubilité de TiO_2 augmente de 0,26 wt% sans F à 0,47 wt% avec 6 wt% de F. La solubilité de ZrO_2 augmente de 100 ppm à 0,25 wt% dans le même domaine de F.

Au cours de la différenciation d'un magma felsique, les HFSE sont fractionnés dans les minéraux réfractaires précoces tels le zircon et le rutile, ce qui enlève une grande partie des HFSE du magma dés les stades précoces de son évolution. L'effet de F sur la solubilité de ces

minéraux permet de retarder leur cristallisation, et de concentrer les HFSE dans le magma jusqu'à des stades tardifs de l'évolution magmatique. En particulier, le rutile peut contenir d'importantes quantités de Nb et Ta. Comme Linnen et Keppler (1997) montrent que Nb est incorporé préférentiellement à Ta dans les phases accessoires (*e.g.* le rutile) des granites peralumineux, cela explique l'enrichissement en Ta par rapport à Nb dans les roches granitiques fortement différenciées, et dans la croûte continentale en général.

b. Fractionnement Fe→Mn

Le fractionnement Fe→Mn est beaucoup moins étudié dans la littérature. Traditionnellement, on invoque une complexation préférentielle de Mn avec F (Bailey 1977) pour expliquer sa séparation de Fe et sa précipitation tardive (*e.g.*, Černý et Ercit 1985, Černý et al. 1986). Cette hypothèse se fonde sur le fait que le fort fractionnement Fe-Mn qui précède le fractionnement Nb-Ta dans les MGC de nombreuses pegmatites (von Knorring et Condliffe 1984, Černý et al. 1986, Spilde et Shearer 1992, Černý et Nemec 1995, Mulja et al. 1996, Tadesse et Zerihun 1996, Novak et Černý 1998, Raimbault 1998, Belkasmi et al. 2000), coïncide avec la forte activité de F (F est alors enrichi dans les micas, les phosphates ou la tourmaline). Ce processus de complexation dans le fractionnement Fe-Mn a depuis été remis en cause (London 1982, Mulja et al. 1996) et finalement, c'est l'augmentation de l'activité des alcalins qui provoquerait le fractionnement Fe-Mn. Des évolutions inverses dans le rapport Fe/Mn des MGC sont rarement observées, et elles sont alors interprétées comme le résultat d'un enrichissement tardif en Fe lié à des processus hydrothermaux (Novak et Černý 1998, Novak et al. 2003).

Cependant, les expériences récentes de Linnen et Cuney (2005) montrent que l'enrichissement en Fe par rapport à Mn est le résultat «normal» du fractionnement des MGC, car la ferrotapiolite est plus soluble que la manganotantalite. Ce résultat, qui est à l'opposé de l'évolution magmatique traditionnellement observée, implique nécessairement que d'autres phases porteuses de Fe-Mn doivent contrôler le contenu en Fe-Mn du magma, une idée qui avait déjà été évoquée par d'autres auteurs (Lahti 1987, Raimbault 1998, Mulja et al. 1996, Zhang et al. 2004). Une phase commune des pegmatites à éléments rares est la tourmaline, qui montre une préférence pour Fe par rapport à Mn (Selway et al. 2000a, London et al. 2001). L'augmentation du rapport Mn/(Mn+Fe) dans les MGC pourrait donc être contrôlée par la cristallisation de la tourmaline. Pourtant, la tourmaline n'est pas toujours présente dans les pegmatites à éléments rares, et les MGC montrent quand-même l'enrichissement en Mn (Tindle et Breaks 2000), donc la cristallisation de la tourmaline ne peut pas expliquer cette

tendance à elle-seule. La cristallisation de la muscovite peut également jouer un rôle dans la mesure où elle atteint des proportions importantes dans les granites et pegmatites à éléments rares. Elle aussi montre une nette préférence pour Fe que pour Mn. Raimbault et Burnol (1998) reportent des coefficients de partage entre la muscovite et un magma rhyolitique 4 fois plus élevés pour Fe que pour Mn. London et al. (2001), eux, reportent des coefficients de partage entre la tourmaline et un magma beaucoup plus élevés (au moins 10 fois?) pour Fe que pour Mn.

Les deux phases, tourmaline et micas, jouent donc un rôle dans l'évolution des rapports Fe/Mn des oxydes de Ta. Lorsque la tourmaline cristallise dans le magma, le magma résiduel s'appauvrit en Fe beaucoup plus rapidement que quand la muscovite est la phase dominante. Cela explique les variations de composition des MGC, et notamment le changement de pente entre les deux droites de tendance de la figure 10 de la première publication.

Après avoir caractérisé la minéralogie du tantale, les paragenèses entre oxydes et leur évolution chimique avec le fractionnement, il s'agit maintenant de contraindre les processus qui gèrent leur précipitation. Contrairement aux concepts que j'ai présenté jusqu'ici et qui sont bien documentés dans la littérature, les processus à l'origine des minéralisations en tantale sont très peu connus, et le but de cette thèse est de contribuer à leur compréhension.

Chapitre 3: Étude des processus minéralisateurs en tantale dans la pegmatite de Tanco

Introduction

La problématique à l'origine de mon travail de thèse est la suivante: comment expliquer les fortes concentrations en tantale dans la pegmatite de Tanco ? Autrement dit: quels sont les processus à l'origine des minéralisations en tantale ? Les minéralisations sont-elles à 100% d'origine magmatique ? Les fluides ont-ils joué un rôle ? Si oui, d'où viennent ces fluides ?

La figure 9 (p. 44) fournit un bref aperçu, sur une demi-section de la pegmatite, de son extrême complexité interne. Il en va de même pour les minéralisations que pour la pétrologie: leur distribution est complexe, et elles forment différents styles en fonction du domaine ou de la zone de la pegmatite qui les renferment. Par contre, on retrouve toujours à peu près les mêmes oxydes de Ta quel que soit le style, même si leurs proportions varient (par exemple, les MGC sont dominants dans le domaine 26H alors que les MGW et le microlite dominent dans la Pegmatite Inférieure, mais les trois oxydes se retrouvent dans les deux domaines).

Avant de chercher à établir un modèle global de minéralisation à l'échelle du gisement entier, on a choisi de détailler les divers styles de minéralisations en Ta non pas à l'échelle de toute la pegmatite, mais dans des domaines restreints, parfois isolés, de la pegmatite. Si l'on arrive à comprendre comment fonctionne chacun de ces domaines en particulier, alors on pourra prétendre comprendre le fonctionnement métallogénique de tout le gisement.

On a choisi deux domaines bien distincts de la pegmatite, qui offrent deux styles de minéralisation en Ta très différents et qui se sont avérés très complémentaires. Ces domaines occupent des zones géographiques bien distinctes: le premier (26H) se situe à l'extrémité de l'aile SE de la pegmatite, alors que le deuxième (la Pegmatite Inférieure) est un corps séparé du corps principal mais faisant partie de la même intrusion. A l'origine, le domaine 26H a été choisi car on y avait observé de fortes concentrations en tantale autour de rafts de métagabbro encaissant, ce qui laissait penser à une possible influence des rafts sur la minéralisation en Ta. Le rôle chimique des rafts est étudié dans la première publication (Partie II). Le domaine de la Pegmatite Inférieure présentait un style de minéralisation très différent: alors que la minéralisation dans le domaine 26H apparaît précoce, probablement magmatique, en relation avec les aplites, celui de la Pegmatite Inférieure serait d'origine secondaire tardive, lié à l'altération micacée des zones centrales. Ce deuxième style est décrit dans la deuxième publication (Partie III).

On a vu à travers le paragraphe sur les modèles de genèse des pegmatites à éléments rares, que l'évolution interne des pegmatites est encore vivement débattue. En particulier dans la pegmatite de Tanco, le débat est encore à savoir si les zones tardives et zones à grains fins

(aplitiques et micacées) sont d'origine magmatique ou métasomatique. Si l'origine de ces zones n'est même pas connue, comment, alors, connaître l'origine des minéralisations qu'elles renferment ? Pourtant, on pourrait aussi prendre le problème à l'envers: si l'on est capable de contraindre l'origine d'un style de minéralisation, alors, peut-être, peut-on en déduire celle de la ou des zones hôtes. Ainsi, dans la Pegmatite Inférieure, l'association des oxydes de Ta avec l'altération micacée (MQM) aide-t-elle à contraindre l'origine de l'altération (*cf.* Partie III). On sera donc amené à discuter le modèle de minéralisation en Ta de Tanco en regard du modèle de formation de la pegmatite.

Le plan de ce chapitre est donc le suivant. Dans une première partie, je fais un point rapide sur les connaissances actuelles que l'on a des processus minéralisateurs en Ta dans la pegmatite. Les parties II et III décrivent, à travers les deux publications, les deux styles de minéralisation étudiés au cours de cette thèse. La partie IV s'intéresse aux phases associées, tourmaline et mica, qui permettent de contraindre, dans une certaine mesure, les processus de minéralisation. La dernière partie permet, en comparant les deux styles de minéralisation qui s'avèrent être très complémentaires, d'avancer un modèle métallogénique pour le Ta dans la pegmatite de Tanco; ce dernier est bien évidemment discuté dans le cadre des modèles génétiques actuellement admis pour la pegmatite.

Partie I. Données de la littérature: des processus peu connus

Ce n'est que récemment, dans les années 1990, que l'on a commencé à s'intéresser aux processus qui contrôlent les minéralisations en Ta (Linnen et Williams-Jones 1993). En général, les minéralogistes du tantale se contentaient d'évaluer l'origine, magmatique ou hydrothermale, de leurs phases tantalifères, mais sans émettre de modèle métallogénique. Raimbault et al. (1995) décrivent pour la première fois en détail le modèle génétique d'un gisement (celui du granite à Ta-Sn-Li de Beauvoir) en terme de genèse métallogénique, et concluent à une origine entièrement magmatique pour ces minéralisations.

Tindle et al. (1998) rapportent une forte corrélation entre l'albitisation des pegmatites de Separation Lake au Canada et la cristallisation des MGW; bien que l'albitisation soit d'origine secondaire, ils l'interprètent comme le résultat de la cristallisation d'un magma pegmatitique progressivement enrichi en F et Na, et rejettent l'hypothèse de la concentration des éléments rares par un phénomène métasomatique lié à des fluides. La présence de MGW indiquerait alors un fractionnement magmatique avancé plutôt qu'une activité post-magmatique; par contre, ils interprètent les MGW particulièrement enrichis en Fe et Ti comme du remplacement des MGW plus précoces, qui aurait précipité par apport de Fe et Ti par des fluides contaminés par l'encaissant.

Il existe deux manières de concentrer les éléments rares dans un granite ou une pegmatite à éléments rares: (1) par simple fractionnement du magma, qui conduit à son enrichissement en métaux (processus magmatiques); (2) par mouvement de fluides qui piègent les métaux et les concentrent localement dans le pluton (processus hydrothermaux). Ces fluides peuvent être soit pegmatitique (orthomagmatique), soit extérieur à la pegmatite, ces derniers pouvant agir soit au cours de la consolidation du magma, soit au cours d'un épisode d'altération post-magmatique.

Dans la littérature, les conclusions des études les plus complètes tendent plutôt vers une origine magmatique des minéralisations en tantale, bien que certains auteurs envisagent également une origine hydrothermale pour une partie de ces minéralisations (*e.g.,* Grice et al. 1972, Marignac et al. 2001). En effet, il est rare de trouver des oxydes de Ta distribués le long de veines, ou encore associés à des inclusions fluides, ce qui serait la preuve irréfutable de leur précipitation à partir de fluides. C'est le cas décrit par Uher et al. (1998a&b) dans des pegmatites de Slovaquie. Ces derniers décrivent des textures complexes illustrant le remplacement de phases tantalifères primaires par des phases tantalifères secondaires tardives,

(remplacement le long de fractures ou en bordure de grain, pseudomorphisme, remplissage de fissures). Pour les auteurs, le remplacement est, sans ambiguïté, dû à des fluides hydrothermaux externes à la pegmatite. A Tanco, de telles évidences sont extrêmement rares, et si des processus minéralisateurs liés à des fluides ont eu lieu, ils doivent être décelés par d'autres moyens. Par exemple, la chimie peut être un outil pour déceler les processus métasomatiques. Dans les pegmatites du Moldanubicum (Novak et Černý 1998), la chimie des phases secondaires diffère considérablement de celle des phases primaires de même nature, et elles montrent une évolution inverse avec un enrichissement en Fe dans les stades tardifs; Novak et Černý (1998) s'appuient sur cette dernière observation pour conclure à une origine hydrothermale.

Le transport des métaux rares dans un fluide aqueux exsolvé du magma a longtemps été évoqué dans les processus de minéralisation (Jahns 1982, Černý et al. 1985), avant que les expériences de London sur les pegmatites à éléments rares ne viennent le remettre en cause (London 1986, voir discussion des modèles génétiques Chapitre 1, Partie II). Bien que Thomas et al. (1988) aient montré que des fluides supercritiques pouvaient coexister en petite quantité avec le magma granitique, les éléments rares lithophiles tendent à se concentrer dans le magma: London et al. (1988) ont déterminé le coefficient de partage du Nb entre un fluide aqueux et le verre de Macusani et ont trouvé une forte partition de cet élément dans le magma; Keppler (1996) a tenté de mesurer les coefficients de partage de Nb et Ta entre un magma andésitique et des fluides, mais les concentrations en Nb-Ta des fluides étaient en-dessous des limites de détection, ce qui signifie que les coefficients de partage sont très en faveur du magma. Plus récemment, Chevychelov et al. (2004) ont mesuré un coefficient de partage fluide/magma pour le Ta de 0,08 au maximum, dans un magma peralcalin. La formation de minéraux de Nb-Ta à partir des fluides semble donc peu probable. L'étude des inclusions fluides de London (1986) a montré que les magmas pegmatitiques sont homogènes au moment de la précipitation des minéraux de Nb-Ta, et que c'est la seule présence des volatils (B, F, Li) et alcalins qui favorisent la concentration en éléments rares. En effet, les expériences de Keppler (1993) et Linnen (1998) ont par la suite démontré que l'enrichissement en Ta (et en HFSE en général) dans un magma granitique est dû à la présence de F et de Li (et probablement aussi de P). Il faut noter enfin que si les métaux rares étaient transportés dans un fluide, ils le seraient probablement par des complexes fluorés (Wood, 2004). Or, London et al. (1988) ont montré que F se partage préférentiellement dans le magma. De plus, Cuney et al. (1992) montrent, à partir d'un sondage à travers la limite granite-encaissant du granite de Beauvoir, que Ta ne diffuse pas dans l'encaissant, même à

l'échelle de quelques centimètres, alors que F y est très largement diffusé. Par contre, d'autres complexants comme les chlorures (les fluides magmatiques étant des saumures très chlorurées) pourraient jouer un rôle déterminant dans la mise en solution et le transport de Nb-Ta.

On se rend compte à présent de l'importance des données expérimentales dans l'évaluation des contributions magmatique et métasomatique à l'origine des minéralisations en éléments rares des granites et pegmatites. Il est nécessaire de connaître pour ces différents éléments: (1) leurs coefficients de partage minéral-magma (pour évaluer les degrés de fusion partielle ou de cristallisation fractionnée nécessaires à la production de forts degrés d'enrichissement en éléments rares); (2) leurs solubilités (pour évaluer le contrôle magmatique sur la précipitation des phases minérales); (3) les coefficients de partage fluide-magma (pour évaluer le rôle des fluides magmatiques et/ou hydrothermaux dans les minéralisations). Les données expérimentales sur le niobium et le tantale sont rares, et à ce jour insuffisantes pour contraindre les processus de minéralisation, bien que certains auteurs se penchent sérieusement sur la question (Linnen et Cuney 2005). Cette lacune tient essentiellement au fait que les valeurs expérimentales (coefficients de partage, solubilités, diffusivités etc) varient très fortement en fonction des conditions d'expérimentation (P, T, composition...), et il est difficile de rapprocher les conditions expérimentales des conditions naturelles, surtout dans le cas des pegmatites qui présentent plus de cas particuliers que de cas généraux.

On a vu également qu'un des mécanismes d'enrichissement en Ta est le fractionnement de Nb par rapport à Ta. Ce fractionnement dépend des coefficients de partage et des solubilités relatives de Nb et Ta, qui dépendent eux-mêmes de la composition du magma. La plupart des coefficients de partage minéral-magma ont été déterminés à partir de systèmes basaltiques, et ne peuvent donc pas être appliqués aux systèmes granitiques. En voici quelques-uns, compilés à partir de Linnen et Cuney (2005):

T P composition du magma minéral référence	1072°C 0,1 MPa dacite clinopyroxène (1)	800-900°C 1 GPa tonalite amphibole (2)	granite rutile (3)	andésite rutile (4)	1000°C 400 MPa andésite ilménite (4)	rhyolite ilménite (5)	950-1000°C 400-750 MPa andésite-trachyte titanite (4)	rhyolite muscovite (6)
D_{Nb} D_{Ta}	0,065 0,261	0,3 0,4	4900 1900	26,5 44	4,6 6,6	51-71 64-85	3,5-7,6 10,6-19,6	3,5 0,42

Tableau 4: Compilation de quelques coefficients de partage minéral-magma établis pour Nb et Ta

(1) Forsythe et al. 1994, (2) Klein et al. 1997, (3) Linnen et Keppler 1997, (4) Green et Pearson 1987, (5) Stimac et Hickmott 1994, (6) Raimbault et Burnol 1998.

On peut noter que le rapport des coefficients de partage de Nb et Ta pour un minéral donné est tantôt supérieur, tantôt inférieur à 1 en fonction de la nature du magma. Par exemple, le rutile préfère Nb à Ta dans un magma granitique, mais il préfère Ta à Nb dans un magma andésitique. On remarquera aussi que le rutile, l'ilménite et la titanite, qui sont des minéraux accessoires communs des roches magmatiques, concentrent très fortement Nb et Ta par rapport au magma, surtout pour des magmas alcalins[5].

Quant aux solubilités, elles ne sont pas encore déterminées, excepté pour les MGC (Keppler 1993, London 1995, Horng et Hess 1995, Linnen et Keppler 1997, Linnen 1998, Linnen 2005). Ces résultats permettent d'expliquer l'évolution naturelle vers une diminution de Nb/Ta dans les MGC, car la solubilité de la manganotantalite est plus élevée que celle de la manganocolombite (voir paragraphe ci-dessus sur les processus de fractionnement).

Enfin, les conditions P et T dans lesquelles se forment les minéralisations en métaux rares sont très mal connues (Linnen et Cuney 2005). Partington et al. (1995) reportent une température de cristallisation de la tantalite de 750°C à 500 MPa, ce qui est la plus forte température connue. A Tanco, London (1986) et Thomas et al. (1988) estiment le domaine de la minéralisation en Ta entre 600 et 400°C autour de 300 MPa, ce qui est le plus bas reporté dans la littérature. Les quelques données expérimentales établies permettent déjà de supposer que le minerai de Ta précipite essentiellement à partir du magma, dans les stades tardifs de son évolution. Il s'agit maintenant d'évaluer cela, et de vérifier si des fluides n'ont pas pu jouer un rôle, même secondaire, dans le développement de fortes concentrations en Ta.

Partie II. Le rôle des rafts métagabbroiques

Le premier style de minéralisation étudié est celui du domaine 26H. Il occupe l'extrémité de l'aile SE de la pegmatite, qui a la particularité d'englober de nombreux xénolithes et «doigts» d'encaissant métagabbroique (*cf.* paragraphe «pétrographie et minéralogie» de Tanco). Le but premier de l'étude du domaine 26H est de contraindre le rôle des rafts métagabbroiques dans la minéralisation. L'hypothèse de départ était celle d'une contamination du magma par des fluides aqueux pegmatitiques, eux-même contaminés par le métagabbro, qui aurait provoqué l'abondante précipitation de minéraux de Ta. Des éléments comme le fer, le manganèse ou le titane sont infiniment plus abondants dans le métagabbro que dans le magma pegmatitique, et

5 Cette observation pourrait fournir une explication alternative à l'anomalie négative en Ta observée dans les roches calco-alcalines. Généralement, on attribue cette anomalie au fait que Ta n'est pas mobilisé par les fluides, et on la considère comme la signature de magmas provenant de zones de subduction, dans lesquelles la plaque plongeante libère des fluides qui permettent la fusion du manteau sus-jacent. Le fait que le Ta soit piégé dans des phases accessoires réfractaires suffirait à expliquer l'anomalie en Ta lors de la fusion d'une source mantellique.

une contamination, même infime, par le métagabbro, est susceptible d'apporter une quantité suffisante de ces éléments[6] pour provoquer la précipitation de certaines phases qui utilisent ces éléments. Par exemple, Tindle et al. (1998) expliquent la cristallisation de titanowodginite dans le groupe de pegmatites de Separation Lake au Canada, par l'interaction du magma pegmatitique avec les roches métavolcaniques mafiques encaissantes. De la même facon, Abella et al. (1995) expliquent la restriction du rutile aux zones de bordure des pegmatites du Cap de Creus en Espagne. Černý et Nemec (1995) interprètent les tendances inverses des MGC vers des compositions enrichies en Fe-Ti comme la conséquence de la contamination par les xénolithes de syénite présents dans les filons de pegmatite.

Parmi les oxydes de Ta, les MGC contiennent du Fe et du Mn comme constituants majeurs, et ont la particularité de montrer une diminution systématique de leur rapport Fe/Mn au cours de la consolidation de la pegmatite. Comme les MGC sont présents dans toutes les zones du domaine 26H, c'est sur eux qu'on s'est concentré pour caractériser l'évolution de composition des oxydes de Ta en fonction de la distance aux rafts métagabbroiques. J'ai ainsi mis en évidence l'évolution précise de composition de ces minéraux dans le quadrilatère de la colombite (évolution des rapports Mn/(Mn+Fe) et Ta/(Ta+Nb)).

Cette étude a aussi été l'occasion de s'interroger sur les processus qui contrôlent 1) la cristallisation des oxydes de Ta, comme leur précipitation dans les «boundary layers», et 2) les changements dans la diffusivité et la solubilité des métaux rares rendant particulièrement complexe leur distribution au sein d'un cristal ou d'une zone. On a ainsi pu mettre en évidence le contrôle des éléments majeurs Fe et Mn du magma par le minéral accessoire tourmaline, alors que Nb-Ta évoluent «normalement» par cristallisation fractionnée, le pôle Ta des MGC étant plus soluble que le pôle Nb (Linnen et Keppler 1997). Enfin, l'étude combinée de la chimie et des textures des oxydes a permis de conclure à une origine magmatique pour ce style de minéralisation.

Les oxydes de Ta montrent une évolution de leur composition entre la zone de bordure et les parties centrales de la pegmatite. On remarque notamment une diminution nette des teneurs en Nb, Fe, W, Ti et Sc dans ces minéraux. Mais dans l'hypothèse d'une contamination par l'encaissant, ce sont essentiellement le Fe, Ti et Sc qui seraient apportés par les fluides, et c'est essentiellement la zone de bordure qui serait affectée par cette contamination. Donc, quand on constate que la zone de bordure renferme les oxydes de Ta les plus riches en ces éléments, on ne sait pas dire si c'est la conséquence de la différenciation ou de la

6 Puisque les phases ne cristallisent pas directement à partir du fluide, on peut s'interroger sur le mécanisme de transfert entre le magma et le fluide à l'origine de la contamination. Ce mécanisme serait une *infiltration* des éléments contaminants après transport par des complexes fluorés, mais il reste toutefois inconnu.

contamination. On s'est alors tourné vers l'étude des éléments en trace et des isotopes dans les MGC, ainsi que dans une phase qui leur est systématiquement et intimement associée: la tourmaline. Cette étude fait l'objet de la troisième publication (partie IV).

L'hypothèse d'une contamination chimique par le métagabbro étant éliminée (car la contamination chimique visible est restée localisée très près (1 m) du métagabbro et n'a pas pu en aucune façon influencer la minéralisation, surtout dans les parties internes de la pegmatite), le rôle des rafts métagabbroiques se limiterait à un rôle de barrière physique, qui aurait permis la création de cellules de magma isolées du reste de la pegmatite (des «mini-pegmatites», en sorte). Celles-ci auraient favorisé la précipitation des métaux rares en perturbant le processus de cristallisation. On a cherché à évaluer cette hypothèse par l'étude de l'évolution de l'état d'ordre-désordre des MGC, en micro-diffraction des rayons X. En effet, des rafts relativement froids au coeur du magma pegmatitique auraient dû jouer le rôle de pièges à chaleur (heat sink), et provoquer 1) la cristallisation rapide des oxydes dans un état désordonné près des rafts; 2) la cristallisation plus lente et dans un état plus ordonné des oxydes dans les parties centrales, plus chaudes, de la cellule pegmatitique.

L'étude par micro-diffraction des rayons X

Nous avons introduit précédemment le diagramme a versus c des MGC qui permet d'évaluer l'état d'ordre d'un cristal en comparant la position relative de ses paramètres a et c par rapport aux lignes «complètement ordonné» et «complètement désordonné» établies expérimentalement. J'ai reporté dans ce diagramme les paramètres de trois grains de MGC que j'ai analysés par micro-diffraction des rayons X avec l'aide de Roberta Flemming à l'Université de Western Ontario. Mais nous avons très vite été confronté à plusieurs problèmes qui nous ont dissuadé de poursuivre l'étude: 1) Les cristaux, d'une centaine de microns de large, étaient trop petits par rapport à la taille du faisceau, et les minéraux environnants (principalement du quartz, de l'albite et de la tourmaline) ont été analysés en même temps. Les pics associés à ces minéraux rendent difficile l'interprétation des spectres. On a tout de même essayé de minimiser leurs effets en faisant les calculs uniquement à partir de quelques pics dont

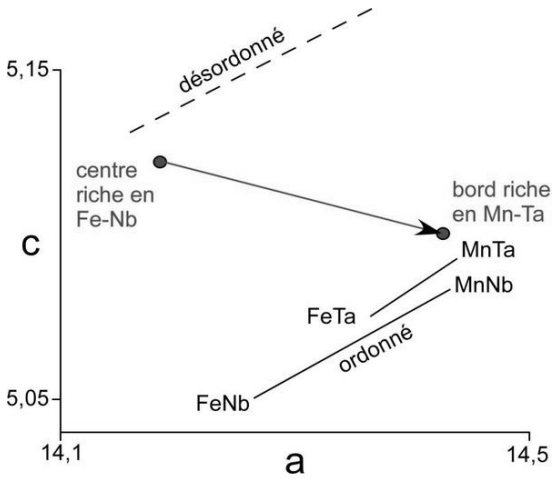


Figure 21: cas idéal d'évolution des paramètres de maille attendu dans un cristal qui évolue par cristallisation fractionnée.

on était sûr qu'ils appartenaient aux MGC, mais les barres d'erreurs obtenues sont importantes. 2) Bien que j'aie essayé de choisir des cristaux de MGC le plus homogène possible, ils n'étaient pas exempts d'hétérogénéités dues aux zonations. Or on a vu que les zonations traduisaient des variations chimiques considérables, et que la substitution Fe-Mn entraîne des variations importantes des paramètres de maille. Les analyses ne fournissent donc qu'une moyenne globale sur un cristal. Ce problème n'est toutefois pas si critique en soi puisqu'il nous suffit de connaître les paramètres de maille globaux à une distance donnée du métagabbro pour évaluer son influence, mais il est vrai qu'il aurait été intéressant de connaître les variations bord-centre du cristal pour évaluer la dépendance de l'état d'ordre du cristal avec sa composition chimique (Fig. 21).

Malgré les difficultés analytiques rencontrées, les résultats obtenus restent intéressants. Bien qu'ils se trouvent légèrement en dehors du diagramme de Wise et al. (1985) (Fig. 22) et que les barres d'erreurs soient importantes, ils permettent de conclure que tous les échantillons ont cristallisé dans un état relativement ordonné. Ils se rapprochent tous du domaine riche en Mn, ce qui est en accord avec les composition chimiques moyennes riches en Mn (un seul grain est à 50-50% de Fe-Mn, et ce grain tend un peu plus vers le pôle Fe que les 2 autres). Les grains 4 et 5 montrent une position relative en accord avec les données

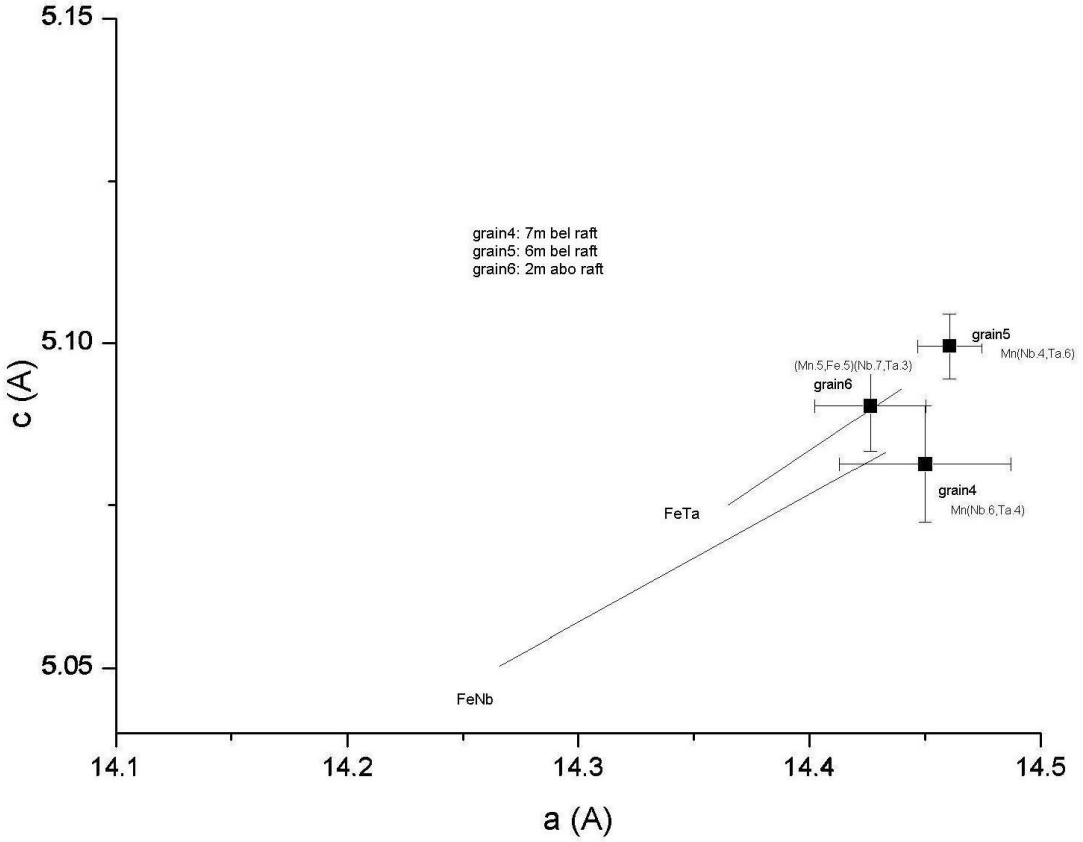


Figure 22: paramètres de maille des 3 grains analysés (dans le texte, bel = below et abo = above the raft) dans le diagramme de Wise et al. (1985).

expérimentales, *i.e.*, le plus riche en Ta ayant les plus fortes valeurs de c, et le plus riche en Nb, les plus faibles. Par contre, il est impossible de voir une évolution des paramètres avec la distance au raft. Le grain 6 (échantillon 40804) est le plus proche du raft (2 m au dessus) et pourtant il ne paraît pas plus désordonné.

Cette étude ne permet pas plus que la chimie de saisir le rôle des rafts dans la minéralisation en Ta. La méthode de micro-diffraction in-situ offre toutefois de bonnes perspectives pour étudier les variations d'état dans des grains assez gros et « joliment » zonés, ainsi que dans les association d'oxydes (*e.g.* elle permettrait de savoir si deux phases associées ont cristallisé ensemble ou séparément dans le temps).

Conclusion

L'étude montre que le raft métagabbroique du domaine 26H n'a pas eu d'influence chimique visible sur la cristallisation des MGC. La composition de ces derniers montre un enrichissement graduel des rapports Ta/(Ta+Nb) et Mn/(Mn+Fe) des bords vers le centre de la cellule pegmatitique, ce qui traduit une cristallisation fractionnée d'un magma homogène. On observe la même évolution dans une partie de la pegmatite où il n'y a pas de raft. La précipitation des MGC est continue de la zone (20) à la zone (40) puis à la zone (30), ce qui supporte une origine magmatique pour ces zones. Les oxydes des zone (50), (70) et (90) semblent avoir précipité plus tardivement.

Bien que l'on conclut à l'absence d'influence chimique du métagabbro sur la cristallisation des oxydes de Ta, les rafts n'en gardent pas moins un rôle sur la minéralisation. Ce rôle aura été celui de barrière physique ayant séparé deux cellules distinctes de part et d'autre qui ont pu évoluer indépendamment par différenciation. Les cellules pegmatitiques du domaine 26H peuvent être considérées comme des versions simplifiées et miniaturisées de la pegmatite dans son ensemble. Elles sont la preuve que la pegmatite de Tanco est constituée de plusieurs cellules, ce qui explique son extrême complexité et hétérogénéité. L'étude de ces cellules individuellement est certainement une excellente stratégie pour comprendre le gisement tout entier, à la fois en termes de minéralisation et de genèse.

Publication au Canadian Mineralogist: The role of metagabbro rafts on tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, Manitoba

The Canadian Mineralogist
Vol. 44, pp. 625-644 (2006)

THE ROLE OF METAGABBRO RAFTS ON TANTALUM MINERALIZATION IN THE TANCO GRANITIC PEGMATITE, MANITOBA

MARIEKE VAN LICHTERVELDE[§]

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563, 14, avenue E. Belin, F–31400 Toulouse, France

ROBERT L. LINNEN

Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario N2L 3G1, Canada

STEFANO SALVI AND DIDIER BEZIAT

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563, 14, avenue E. Belin, F–31400 Toulouse, France

ABSTRACT

Although it is a common observation that tantalum-bearing pegmatites intrude mafic volcanic rocks or gabbros, there have been few studies of the effects of these rocks on Ta mineralization. The Tanco granitic pegmatite, in southeastern Manitoba, not only is emplaced in metagabbros, but it also encloses rafts of the host metagabbro, and mine geologists have observed abnormally high Ta concentrations close to these rafts. We investigate the chemical role of the metagabbro rafts on Ta mineralization in a high-grade Ta part of the mine. The chosen area consists of cells that mimic the Tanco pegmatite, *i.e.*, it is a smaller and simpler version of the whole body. The composition of columbite-group minerals (CGM) show an increase in Mn/(Mn + Fe) (Mn*) and Ta/(Ta + Nb) (Ta*) from the border to the center of each pegmatite cell, which conforms to normal fractionation in LCT pegmatites. Moreover, the increase in Mn* precedes the increase in Ta*. We compared this evolution in different locations with respect to the raft; the Mn* and Ta* evolution seems similar in all areas, even where no rafts are present. Consequently, we conclude that the rafts do not appear to have any chemical influence on the crystallization of CGM. However, the rafts did act as a physical barrier that separated distinct pegmatite cells that evolved independently from the whole body. The wide range of Mn* and Ta* values close to the metagabbro can be explained by boundary-layer effects. Because of the lower diffusivities of Ta and Nb in the melt compared to the rate of crystal growth, the boundary layer reaches a very high Ta* value that is not representative of that of the bulk melt. At the scale of a CGM crystal, the Ta* and Mn* values do not follow typical fractionation-induced trends. We conclude that the evolution of composition at the centimetric scale is controlled not only by fractionation, but also by changes in diffusivity and solubility of trace elements, which may have had important roles.

Keywords: tantalum mineralization, columbite-group minerals, contamination, metagabbro rafts, granitic pegmatite, Tanco, Manitoba.

SOMMAIRE

Bien que les massifs de pegmatite granitique enrichis en tantale se trouvent presque toujours dans des roches volcaniques mafiques ou des gabbros, peu d'études ont porté sur les effets de ces roches sur la minéralisation en Ta. A Tanco, la pegmatite se trouve non seulement dans des métagabbros, mais elle renferme aussi des mégaxénolithes de ce métagabbro. Les géologues à Tanco ont observé des concentrations en Ta anormalement élevées près de ces mégaxénolithes. Notre étude a pour but d'examiner l'influence chimique des mégaxénolithes sur la minéralisation en Ta d'une partie de la mine fortement minéralisée en Ta. Nous avons choisi une partie de la mine formée de cellules pegmatitiques qui reflètent la pegmatite entière, et qui fournit une version miniaturisée et simplifiée de Tanco. La composition des minéraux du groupe de la columbite (CGM) montre une augmentation des rapports Mn/(Mn + Fe) (Mn*) et Ta/(Ta + Nb) (Ta*) de la bordure vers le centre de chaque cellule, ce qui correspond à l'évolution par cristallisation fractionnée des pegmatites du type LCT. De plus, l'enrichissement en Mn* précède l'enrichissement en Ta*. Quand on compare cette tendance en différents endroits par rapport au mégaxénolithe, on remarque que l'évolution de Mn* et Ta* reste la même partout, y compris dans les zones où il n'y a pas de métagabbro. Il semble donc que le mégaxénolithe n'exerce aucune influence chimique sur la cristallisation des CGM. Par contre, il a probablement agi comme barrière physique séparant des cellules pegmatitiques distinctes, qui ont évolué indépendamment du reste de la pegmatite. La grande dispersion des rapports Mn*

§ *E-mail address*: vanlich@lmtg.obs-mip.fr

et Ta* près du métagabbro peut être expliquée par le concept de couche limite. Les diffusivités de Ta et Nb dans le magma étant très basses par rapport au taux de croissance du cristal, la zone en bordure du cristal atteint des valeurs en Ta* très élevées, non représentatives du magma environnant. A l'échelle d'un grain de CGM, les rapports Mn* et Ta* n'obéissent pas aux tendances normales de fractionnement. L'évolution de la composition des CGM à l'échelle centimétrique ne serait pas uniquement régie par la cristallisation fractionnée, mais aussi par des changements dans la diffusivité et la solubilité des éléments en traces.

Mots-clés: minéralisation en tantale, minéraux du groupe de la columbite, contamination, mégaxénolithes de métagabbro, pegmatite granitique, Tanco, Manitoba.

Introduction

Most of the world's tantalum is mined from "rare-element" granitic pegmatites, which characteristically also are enriched in Li, Cs and Rb (and hence labeled LCT pegmatites by Černý 1991). North America's only producing Ta deposit and one of the world's most important sources of Ta is the Tanco (Tantalum Mining Corporation of Canada, Ltd.) pegmatite. It has been the object of many studies (Černý *et al.* 1998 and references therein) because of the restricted amount of low-temperature alteration, limited post-emplacement deformation, and complete freedom from weathering effects because it is not exposed at the surface. In spite of the economic importance of tantalum, there have been relatively few investigations focused on the mineralization at the Tanco deposit (Grice *et al.* 1972, Ercit 1986, Ercit *et al.* 1995). These studies focused on tantalum mineralogy, notably the composition and degree of order of the main tantalum minerals, columbite- and wodginite-group minerals. One of the most important conclusions of these authors is that the compositions of tantalum minerals are controlled by fractional crystallization, an idea developed by Černý *et al.* (1986). However, the details on the processes that control tantalum oxide crystallization remain enigmatic.

Most of the major tantalum deposits around the world are associated with LCT granitic pegmatites emplaced in sequences containing mafic volcanic rocks or gabbros (Matheis & Küster 1989, Linnen 2004). The Tanco pegmatite not only cuts into metagabbro, but it also commonly encloses large rafts of the host metagabbro. Tanco geologists have observed that tantalum concentrations are abnormally high close to these rafts (P.J. Vanstone, pers. commun., 2002). This observation leads to the question: are metagabbro rafts favorable or even critical to the development of elevated concentrations of tantalum? It has long been recognized that metavolcanic or metagabbro hosts around rare-metal pegmatites gain Li, Cs and Rb from the pegmatites (*e.g.*, Trueman & Černý 1982, London 1986, Morgan & London 1987). However, studies that focus on what elements are gained by the pegmatite at the expense of the country rock are rare. London (1990) and Linnen & Williams-Jones (1993), among others, proposed that tourmaline crystallization in pegmatites could be the result of infiltration of divalent cations (*e.g.*, Ca, Mg) from the wallrock into the pegmatite-forming melt *via* aqueous or aqueous–carbonic fluids. In the Tanco pegmatite, a similar process could be envisaged for the crystallization of tantalum oxide minerals. Iron and Mn could have been transferred from the metagabbro to the pegmatite-forming melt *via* aqueous or aqueous–carbonic fluids, which could have controlled Ta mineralization because they are major components of tantalum oxide minerals (mainly columbite- and wodginite-group minerals). Establishing the importance of the rafts in this study may thus have important implications to the exploration and exploitation of tantalum-bearing pegmatites in general.

It is obvious from previous studies (*e.g.*, Grice *et al.* 1972, Ercit 1986, Černý *et al.* 1998) that the distribution of tantalum minerals at Tanco is extremely complex. Therefore, it is beyond the scope of this study to characterize tantalum mineralization in the entire pegmatite. Rather, we limited this study to an evaluation of the role of metagabbroic rafts in tantalum mineralization. More precisely, we investigate the chemical role of the metagabbro rafts on the crystallization of columbite-group minerals. Columbite-group minerals (CGM) have been chosen among numerous tantalum oxides because of their wide distribution in most pegmatite zones and their well-known compositional and structural characteristics (Ercit 1986). In particular, it has long been recognized that columbite-group minerals [$(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$] evolve as a result of fractional crystallization, generally from ferrocolumbite ($FeNb_2O_6$) to manganotantalite ($MnTa_2O_6$) (Černý *et al.* 1986). It can thus be predicted that if the pegmatite-forming melt crystallized in a closed system, the Fe/Mn and Nb/Ta values in CGM will both decrease with progressive crystallization. In contrast, if Fe–Mn-bearing fluids that were derived from, or interacted with, the metagabbro were involved, the trends will be modified with respect to their "normal" evolution. In summary, depending on the shape of the Fe/Mn *versus* Nb/Ta evolution trend for CGM, it may be possible to distinguish a closed-system magmatic evolution from a partially open magmatic, metasomatic system.

We selected for investigation a raft located in the 26H area, a high-grade part of the mine that was being mined at the time of the field study. Several transects of tantalum ore in the pegmatite adjacent to the raft were sampled, and the composition of tantalum oxides

were determined as a function of distance from the metagabbro–pegmatite contacts. We also studied the compositional evolution of columbite-group minerals in a raft-free part of the pegmatite, as well as in the 26H area, in order to determine whether the raft had a possible chemical influence on CGM crystallization.

Geological Setting

The Tanco pegmatite is located 180 km northeast of Winnipeg, Manitoba. It is a highly fractionated pegmatite of the rare-element class, and of the petalite subtype of the LCT family in the Černý (1991) classification. It is one of the world's largest pegmatites, ~1990 m long, 1060 m in width and up to ~100 m thick (Stilling *et al.* 2006). The Tanco pegmatite, a member of the Bernic Lake pegmatite group, occurs in the Bird River Greenstone Belt, which itself flanks the exposed part of the Bird River Subprovince of the Archean Superior Province, in the southwestern part of the Canadian Shield. The Bird River Greenstone Belt comprises six formations that consist of metavolcanic rocks and of metasedimentary rocks derived from them, with synvolcanic to late-tectonic intrusive rocks (Černý *et al.* 1998). During the Kenoran orogeny (2.75–2.55 Ga), the Bird River Greenstone Belt was affected by greenschist-facies regional metamorphism and east–west faulting (Černý *et al.* 1981). Late- to post-tectonic leucogranites intruded along the east-trending faults, and are believed to be the source of a swarm of rare-element pegmatites, of which the Tanco pegmatite is the largest and economically the most important. The Tanco pegmatite was emplaced at the end of the orogeny, and is dated at 2640 ± 7 Ma (U–Pb on tantalite, Baadsgaard & Černý, in press). It occupies a subhorizontal position within a subvertically foliated metagabbro. The contacts of the pegmatite with the metagabbroic wallrock are knife-sharp. The emplacement of the pegmatite was controlled by gently east- and west-dipping joints and fractures (Černý *et al.* 1998). Its form is best described as a bilobate, shallowly north-dipping and doubly (east and west) plunging body that fingers out into swarms of parallel dykes along most of its margins.

Internal Structure

The Tanco pegmatite is a complexly zoned pegmatite consisting of nine main zones (Fig. 1) that are distinguished by their mineral composition, texture and style of mineralization. These zones are: the border zone (10), the wall zone (20), the albite-rich aplitic zone (30), the lower intermediate zone (40), the upper intermediate zone (50), the central intermediate zone (60), the quartz zone (70), the pollucite zone (80), and the lepidolite zone (90). The zone numbers correspond to the terminology used by Tanco geologists. A complete description of each zone is provided by Černý *et al.* (1998). The pegmatite displays a distinct symmetry and concentric organization. The border zone (10, not represented in Fig. 1 because of its negligible thickness) and the wall zone (20) define shell-like envelopes that are commonly much thicker along footwall contacts. The lower and upper intermediate zones, (40) and (50), share a gradational boundary, and can also be considered as a single shell with a gradual upward increase in Li content. In contrast, units 30 and 60 occur as discontinuous layers and lenticular bodies in the central parts of the pegmatite. The quartz (70), pollucite (80), and lepidolite (90) zones form nearly monomineralic lenses, scattered near the core and in the upper parts of the pegmatite. The most significant host lithologies of tantalum mineralization are the albite-rich aplitic zone

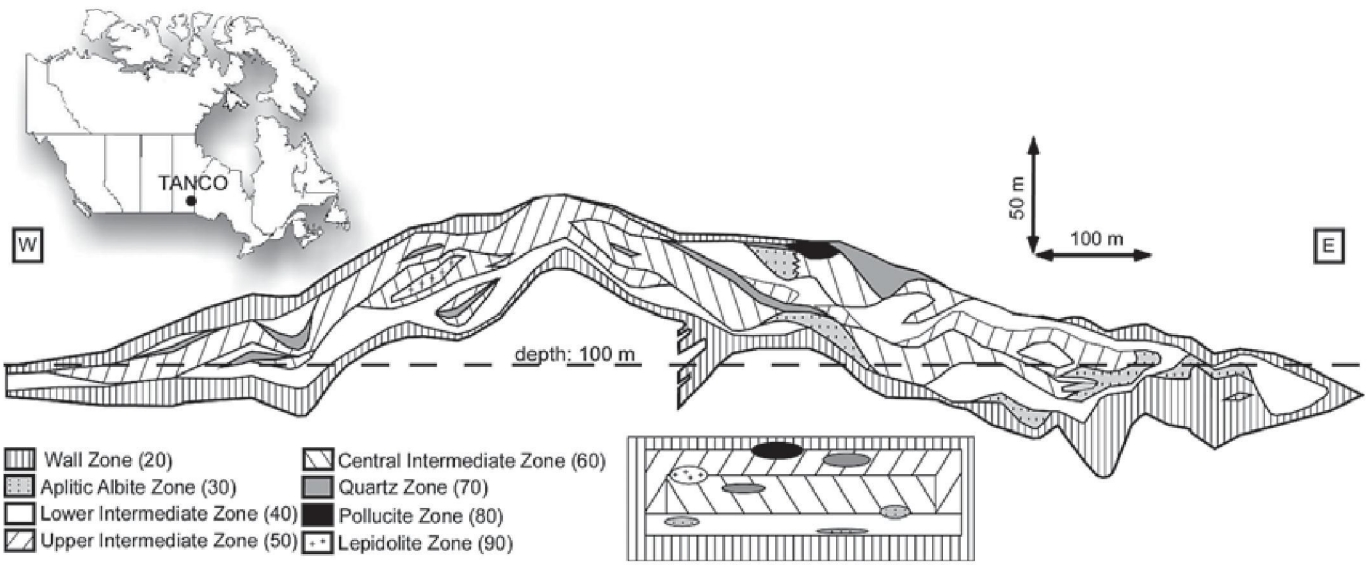


FIG. 1. East–west cross-section through the Tanco pegmatite (from Tanco geologists). A very schematic and simplified view of its zone distribution is shown beside the legend. Note that the vertical scale is doubled to allow a better view of the zoning.

(30), the central intermediate zone (60), the lower intermediate zone (40) in places, and, to a lesser extent, the lepidolite zone (90) (Černý *et al.* 1998). It has long been recognized that the bulk of all the pegmatite zones was produced by primary crystallization from a volatile-rich silicate melt (although small-scale replacements can be seen within each of the zones), and that their concentric organization reflects a crystallization from the borders to the center of the body (Jahns 1982).

Numerous rafts (xenoliths) of the metagabbro country-rock are present throughout the deposit (Fig. 2), in all zones of the pegmatite except zone 80. They range from small centimetric blocks to sheets of several tens of meters in length. In view of the size of the largest rafts, they are not likely to have been brought in with the batch of melt. Moreover, the sheets are subparallel to the general structural features of the surrounding country-rock. The rafts are angular in shape and have knife-sharp contacts corresponding to pre-existing fractures that affected the metagabbro before the emplacement of the pegmatite. In addition, the metagabbro shows no evidence of assimilation. Consequently, we consider the rafts as remnant fingers of country rock that were isolated during the infiltration of the pegmatite-forming melt along the fractures. The rafts may have slightly caved in from the hangingwall before consolidation of the pegmatite, but a detailed study of the raft structures compared to the structure of the *in situ* metagabbro is still required.

Methodology

The "26H area" contains one of the numerous rafts that were exposed in the mine at the time of the study. It was selected for detailed investigation because the raft is large and located in a part of the mine where high-grade Ta ore is extracted, predominantly from the unit 30 aplite, in the southeastern limb of the pegmatite (Fig. 3). The site was mapped in detail from both diamond drill-cores and underground observations. However, only drill-core samples were analyzed in this study, because this provided the most objective way to sample the pegmatite systematically as a function of distance from the raft. Seven vertical drill-cores that cross-cut the raft were sampled at regular intervals. An additional core was chosen far from the raft in order to compare data from a zone that lacks rafts (hole 89–02, Fig. 3). Polished sections were studied under transmitted and reflected light in order to determine the mineral associations and paragenesis. A limited number

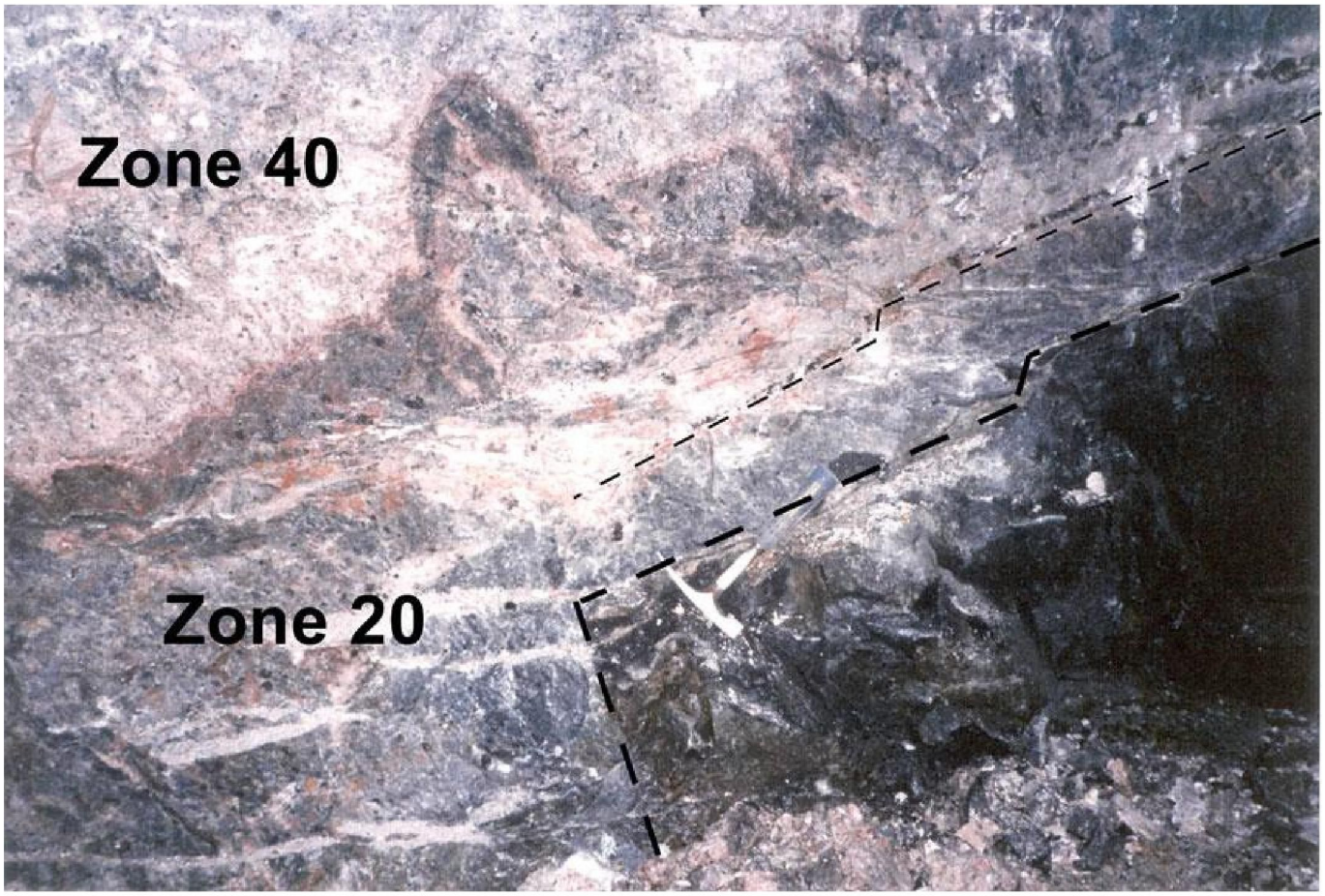


FIG. 2. A metagabbro raft surrounded by wall zone 20 in the lower intermediate zone 40. Note the sharp contact between the metagabbro and the pegmatite. Hammer for scale.

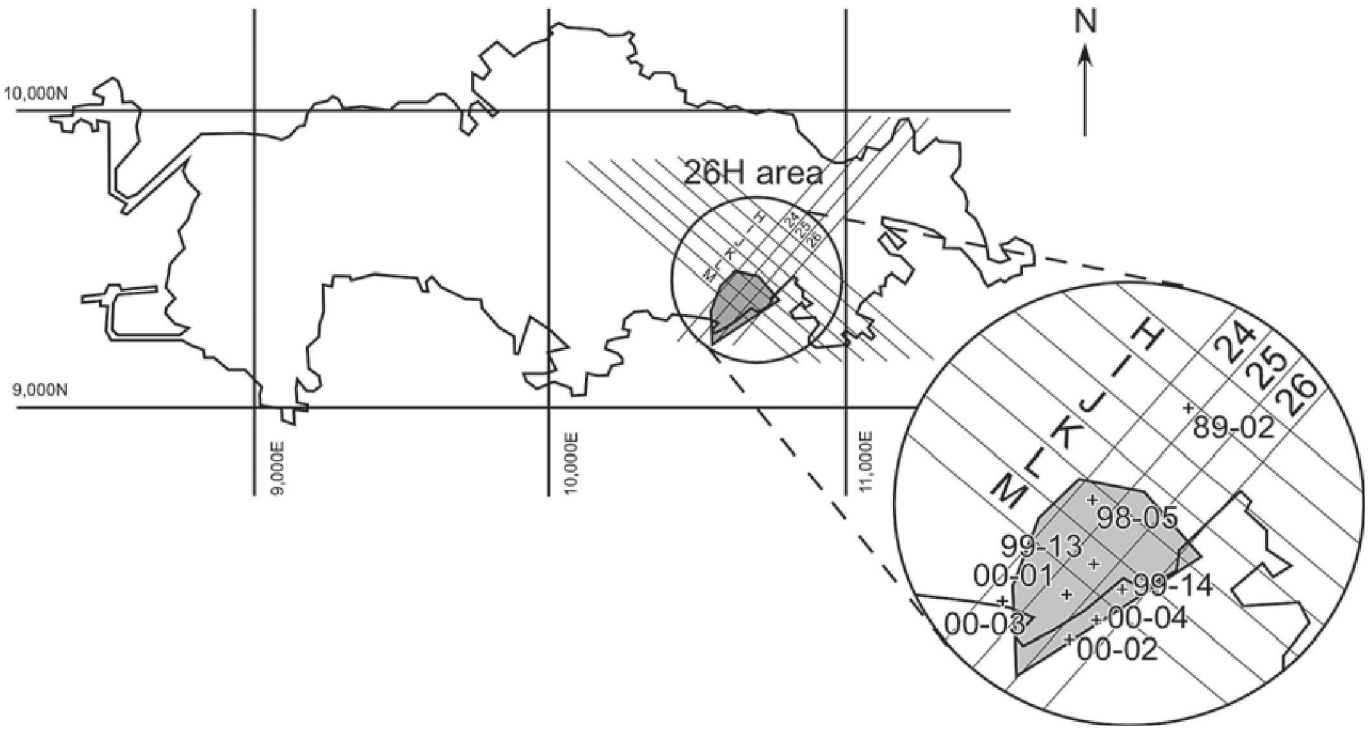


FIG. 3. Surface projection of the mine openings during the summer of 2002, showing the 26H area (circled). The grid corresponds to the Tanco mine stopes. A close up of the area shows the location of the different drill-holes (crosses). The shadowed area represents the raft at level 800Z (depth of 100 m).

of back-scattered-electron images were collected, courtesy of R.C. Wang at the Nanjing University in China. About 1500 electron-microprobe analyses of tantalum oxide minerals were obtained on a Camebax SX 50 instrument at the Université Paul Sabatier, Toulouse, using an operating voltage of 15 kV, a beam current of 20 nA and a 3 μm beam diameter for all elements. For standards, we used: Ta, Nb and W metals (for Ta, Nb and W), cassiterite (for Sn), $MnTiO_3$ (for Mn and Ti), zircon (for Zr), UO_2 (for U), $ScPO_4$ (for Sc), hematite (for Fe), antimony (for Sb), Pb glass (for Pb), ThO_2 (for Th), periclase (for Mg), wollastonite (for Ca), albite (for Na), and topaz (for F).

THE HOST PEGMATITE

Petrography

Figure 4 shows the geology of the 26H area in two perpendicular cross-sections, along the 25 and M stopes of Figure 3. In this area, the pegmatite is 60 m thick. The metagabbro raft is a subhorizontal sheet 100 m long, 50 m wide and 15 m thick that plunges slightly to the north, located in the center of the pegmatite. It separates the pegmatite into two cells, above and below the raft. Each cell comprises a wall zone (20), which envelops the raft and occupies 40% of the cell volume. The mineralized zones mainly consist of a lower intermediate zone (40) that locally grades into an upper intermediate zone (50). Undulating layers and lobes of albite-rich aplite (30), lenses of central intermediate zone (60) and, more rarely, lepidolite (90), are also found scattered in zone 40. The mineralized zones are capped by pods of quartz (70) and, rarely, pollucite (80).

The metagabbroic country-rock hosting the deposit consists of a slightly foliated, fine- to medium-grained assemblage of hornblende, plagioclase and minor ilmenite and apatite (Černý *et al.* 1981). At the contact with the pegmatite, the metagabbro shows a thin alteration-induced border enriched in holmquistite and arsenopyrite (Morgan & London 1987).

The *wall zone* (20) consists of coarse-grained (a few centimeters to 3 m) perthitic microcline in a matrix of medium-grained (up to 10 cm) quartz, albite and muscovite. Tourmaline (mainly schorl) and beryl are minor constituents. A band of radial crystals of schorl is commonly observed within a meter from the pegmatite–metagabbro contact (*e.g.*, Fig. 2). This band lies parallel to the contact and consists of coarse-grained (10 cm) crystals that grew perpendicular to the contact. Tantalum mineralization is rare in the coarse-grained part of zone 20. A dark, fine-grained aplite (termed "footwall aplite") is also present in zone 20, and consists of millimetric sutured quartz + albite grains, tourmaline (10 to 40%) and muscovite (<5%); it may host some tantalum oxides. In rare occurrences, the albite laths in the aplite show a preferred orientation parallel to the banding. Fine- to coarse-grained zircon and various

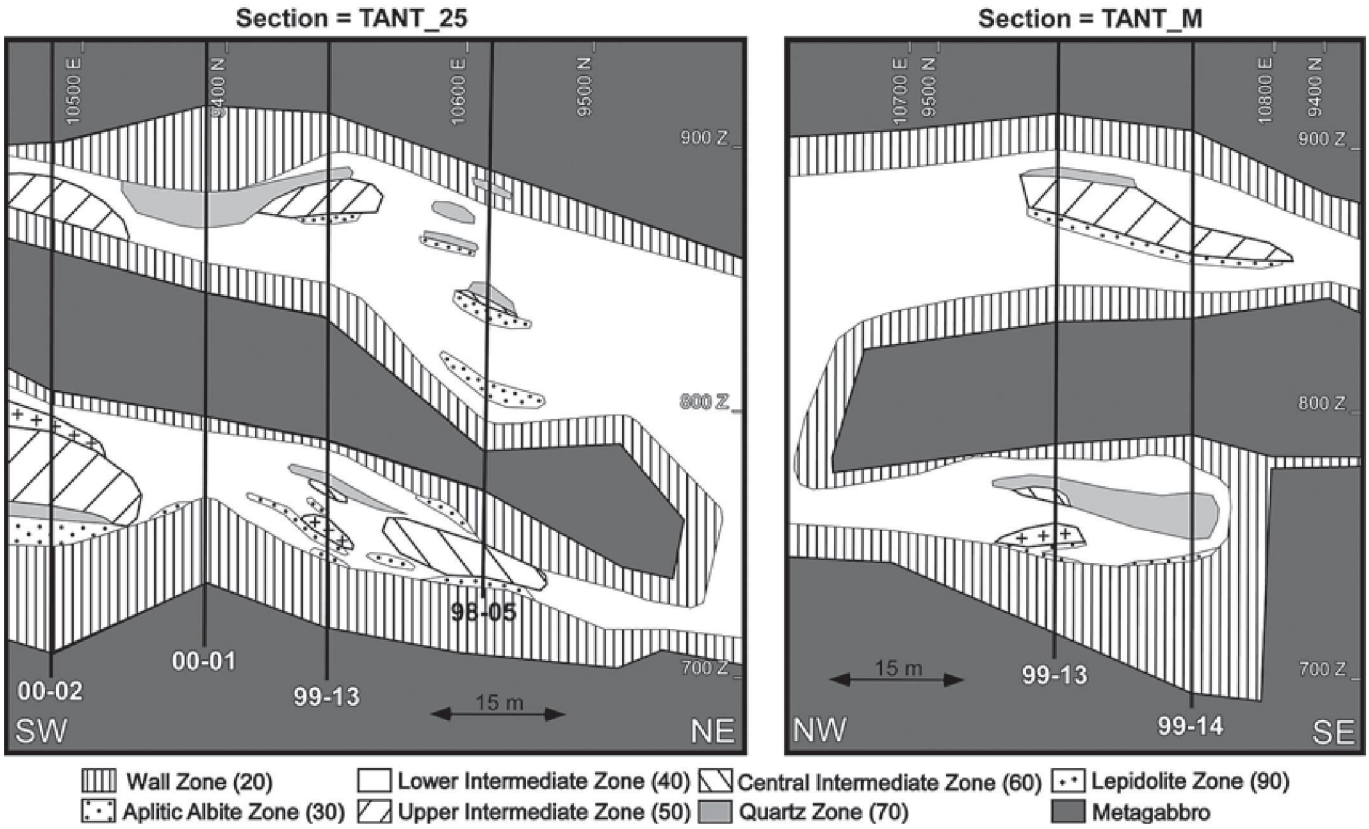


FIG. 4. Two perpendicular cross-sections in the 26H area through the center of the raft. The locations of the drill holes are also shown (thick lines); note that drill hole 99–13 is common to both sections. The vertical and horizontal scales are the same.

phosphates, including apatite, triphylite, alluaudite, and a Th phosphate, are present in minor quantities.

The *albite-rich aplite zone* (30) of saccharoidal aplite consists of fine-grained albite, quartz and muscovite, with subordinate tantalum oxides, accessory phosphates, and rare zircon. Coarse-grained quartz, albite and muscovite may be present, scattered in the fine-grained saccharoidal aplite. Quartz veins or segregations were observed in two samples.

The *lower intermediate zone* (40) is heterogeneous in texture and composition, and is referred as the "mixed zone" at Tanco, as its composition is a mixture of zones 20, 50 and 60. The microcline perthite crystals of zone 20 are accompanied by large Spodumene + QUartz Intergrowths ("SQUI") after petalite crystals (up to 2 m). The medium-grained assemblage of quartz, albite and micas also hosts lithium minerals, such as amblygonite–montebrasite, lithiophilite and lepidolite. An interstitial aplite (fine-grained quartz + albite + tourmaline + minor micas, also termed "line rock") is common and can host significant tantalum mineralization.

The *upper intermediate zone* (50) is composed mainly of giant (up to several meters) crystals of spodumene, amblygonite, perthitic microcline, SQUI, and petalite. Tantalum mineralization is rare in this zone, except where it lies close to a metagabbro raft.

The *central intermediate zone* (60), commonly referred as MQM (Mica + Quartz after Microcline alteration) at Tanco, consists of coarse-grained perthitic microcline and massive quartz that have been more or less replaced by a fine- to medium-grained assemblage of greenish muscovite + quartz that hosts significant tantalum mineralization. Subordinate beryl and accessory zircon are present.

The *quartz zone* (70) consists of almost pure monomineralic quartz. Tantalum mineralization is almost non-existent in this zone.

The *lepidolite zone* (90) mainly consists of fine-grained lithian muscovite and lepidolite with albite, quartz and K-feldspar, and can host significant tantalum mineralization.

Mineralization: the Nb–Ta mineral oxides

A total of ninety-four mineralized samples were collected, largely from zones 20, 30 and 40, and to a lesser extent from zones 50, 60, 70 and 90 (Table 1). Six Ta-bearing oxide minerals were observed: columbite-group minerals (CGM), cassiterite, wodginite-group minerals, microlite-subgroup minerals, ilmenorutile, and ferrotapiolite. Columbite-group minerals are the most common and widespread Nb–Ta phases (they are

present in 72% of the samples) and were observed in all zones except zone 90. They form acicular to tabular crystals (<1 mm in length) that are finely disseminated in the aplites, and tend to be coarser (a few centimeters) and dendritic in the coarse-grained parts of zones 20 and 40. Cassiterite is commonly associated with the CGM, as mm-wide bipyramidal crystals isolated or penetrating the CGM grains (Fig. 5a). It is, therefore, termed "active" cassiterite (Ru-Cheng Wang, pers. commun.), interpreted to have crystallized later than the CGM. Wodginite-group minerals form mm- to cm-long tabular to fibrous crystals, commonly diamond-shaped in cross-section. In many occurrences, tantalite and wodginite are intergrown in anhedral grains (Fig. 5b). Wodginite is also commonly found as inclusions in cassiterite (Fig. 5c). Microlite-subgroup minerals form mm- and rarely cm-size equant, cubic, zoned crystals. Microlite-subgroup minerals are also present in association with CGM and wodginite-group minerals, where they are interpreted to have formed by replacement (Fig. 5d). Ilmenorutile occurs as mm-size irregular grains, or as inclusions in the CGM. Ferrotapiolite was found in only two samples. It is associated with tantalite, microlite or wodginite, and all three in some grains. Ferrotapiolite appears to have replaced the coexisting oxide phases.

Distribution of mineralization

Wall zone (20). The mineralization is concentrated in dark, fine-grained aplite and at the contact between fine- and coarse-grained layers. The fine-grained oxides are rare to abundant (up to 5 vol.%) constituents of the aplite, intergrown with early minerals such as tourmaline and zircon, or included in quartz and tourmaline. Columbite and cassiterite are widespread, whereas tantalite is rare. Wodginite-group minerals are rarely found interfingered with tantalite, or as inclusions in cassiterite grains. Microlite-subgroup minerals occur as rare, euhedral grains. More rarely, coarse-grained (centimetric) tabular columbite is present in the medium-grained quartz + albite matrix of the zone. Rutile is rarely present as inclusions in columbite. Sulfides (mainly arsenopyrite) may be present, typically intergrown with phosphates, and locally surrounding the Ta oxides (CGM and microlite-subgroup minerals). A Th-phosphate (a variety of brabantite, on the basis of electron-microprobe analyses) is commonly present (25 % of our samples) and occurs locally in planar contact with columbite.

TABLE 1. DISTRIBUTION OF Ta OXIDES IN THE VARIOUS ZONES OF THE TANCO GRANITIC PEGMATITE

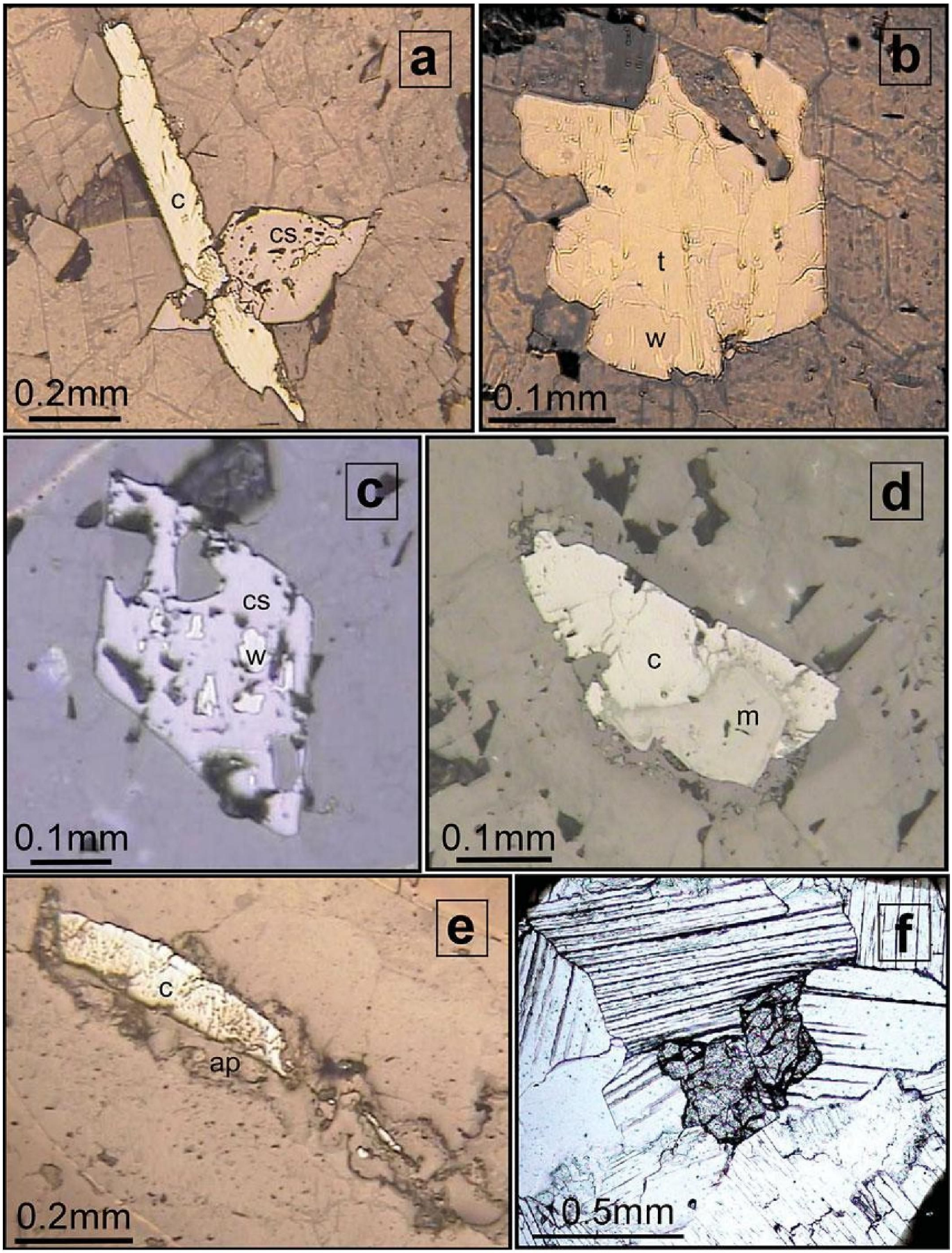
Zone	*n*	Number of samples containing						
		Clb	Tlt	Tap	Wdg	Mic	Cst	Rt
20	24	24	11	0	4	9	19	6
30	15	0	7	1	11	11	8	0
40	48	31	34	1	14	14	36	11
50	1	0	1	0	1	0	0	0
60	4	0	1	0	1	3	0	0
70	1	0	1	0	1	1	0	0
90	1	0	0	0	0	1	0	0
Total	94	55	55	2	32	39	63	17

Mineral symbols: Cst: cassiterite, Clb: columbite, Mic: microlite, Rt: rutile, Tlt: tantalite, Tap: tapiolite; *n*: number of samples. The two columbite-group minerals are distinguished by their atomic ratio: Nb/Ta > 1 for columbite, Nb/Ta < 1 for tantalite.

Lower intermediate zone (40). Tantalum oxide minerals are accessory to major (up to 10 vol.%) constituents of both the coarse-grained and the fine-grained parts of this zone, but the mineralization is preferentially hosted by the interstitial aplite (line rock). Tabular grains of CGM, typically with associated active cassiterite, are intimately intergrown with apatite, zircon and major constituents (quartz, albite and tourmaline). More rarely, they form irregular grains that are interstitial and have filled vugs (late origin) (Fig. 5e). Wodginite and microlite-group minerals are rare, as prismatic grains intergrown with major constituents or interstitial to them. Wodginite is present as inclusions in cassiterite or interfingered with tantalite. Microlite occurs as a replacement of tantalite (two occurrences). Rutile is rare, as isolated rounded grains or as inclusions in columbite. In one sample, coarse-grained ferrotapiolite was found interfingered with tantalite and microlite. The thorium phosphate was observed in 17 samples (out of 48), locally associated with columbite. Arsenopyrite was observed in 12 samples, as isolated euhedral grains, or surrounding Ta-oxides (CGM and microlite-subgroup minerals).

Albite-rich aplite zone (30). The fine-grained albite + quartz + muscovite assemblage carries significant tantalum oxide minerals (up to 10 vol.%). Where quartz segregations are present, the mineralization is concentrated in them. Microlite, wodginite and tantalite are the main Ta-oxides. Tantalite and wodginite are generally interfingered. They form prismatic to tabular grains intergrown with the albite – quartz – muscovite assemblage or irregular grains interstitial to the silicate minerals (quartz – albite – muscovite). In one occurrence, ferrotapiolite is interfingered with wodginite. Microlite-subgroup minerals form euhedral to irregular zoned grains. In four occurrences, they replace tantalite or wodginite. Cassiterite is minor in this zone, as bipyramidal grains penetrating tantalite. Sulfides (arsenopyrite, sphalerite) occur in four samples as rare euhedral grains surrounded by fine-grained replacement muscovite, or as small anhedral grains surrounding microlite-subgroup minerals.

Upper intermediate zone (50). In the single sample that was collected, coarse-grained centimetric zoned zircon accompanies coarse-grained irregularly shaped tantalite, and some wodginite is present.


a
c
cs
0.2mm
b
t
w
0.1mm
c
cs
w
0.1mm
d
c
m
0.1mm
e
c
ap
0.2mm
f
0.5mm

Central intermediate zone (60). Tantalum mineralization is concentrated in the fine-grained muscovite-rich assemblage that corresponds to replacement (MQM). The dominant Ta-oxides are microlite-subgroup minerals, which form subhedral grains intergrown with albite, quartz and micas. Tantalite and wodginite are present in rare quantities, and form both euhedral intergrown grains and irregular interstitial grains.

Quartz zone (70). Our only sample from this zone hosts tantalite and wodginite with microlite replacement.

Lepidolite zone (90). The fine-grained lithian muscovite – lepidolite assemblage of this zone carries significant tantalum mineralization. The single sample we collected contains abundant coarse-grained (centimetric) irregularly shaped microlite-subgroup minerals interstitial to lithium micas (Fig. 5f).

Paragenesis of the oxide minerals

In zone 20, the tantalum-bearing crystals are typically euhedral, either included or intergrown with the major constituents of the silicate matrix (quartz, albite and tourmaline) and with early zircon or phosphates. This indicates an early crystallization and a primary magmatic origin for the oxides. In zone 40, most of the oxides show the same early features. However, in rare occurrences, the grains fill interstices or vugs in the silicate matrix, indicating a late origin. Late replacement (*e.g.* microlite replacement) supports a later paragenesis in those samples. In zone 30, the majority of the samples contain interstitial oxides, with abundant late replacement, supporting a late origin for the Ta mineralization in this zone. In two occurrences in this zone, the oxides are concentrated in dark bands or in quartz segregations. The lack of samples from zone 60 does not permit the definition of mineral paragenesis. In particular, it is still unclear as to whether the muscovite is primary or of replacement origin. However, the presence of euhedral to subhedral oxides (microlite-, wodginite- and columbite-group minerals) intergrown with primary feldspar supports a primary magmatic origin for at least part of the Ta mineralization in zone 60. In all other zones (50, 70 and 90), the oxides are interstitial and are interpreted to be late in origin, although we have too few samples to make generalizations.

FIG. 5. a. Active bipyramidal cassiterite (cs) penetrating a columbite crystal (c). b. Intergrown tantalite (t) and wodginite (w). c. Wodginite inclusions (w) in bipyramidal cassiterite (cs). d. Partial replacement of a columbite (c) grain by microlite (m). e. Columbite (c) filling a vug with "colloidal" apatite (ap). f. Microlite-subgroup minerals interstitial to lithium micas in lepidolite zone. a to e. Plane-polarized reflected light; the silicate matrix invariably consists of albite and quartz. f. Plane-polarized transmitted light.

Composition of the minerals

Average results of electron-microprobe analyses of the Ta oxides are given in Tables 2 and 3. Although all tantalum oxide minerals were analyzed, the current

TABLE 2. AVERAGE COMPOSITON OF Ta OXIDE MINERALS

	Fcl (1)	Mcl (2)	Mtn (3)	Ftp (4)		Mic (5)	U Mic (6)
Ta_2O_5 wt%	33.77	43.70	60.56	80.15	Ta_2O_5 wt%	77.41	67.36
Nb_2O_5	43.56	34.31	21.25	2.82	Nb_2O_5	2.54	2.91
SnO_2	0.83	0.77	0.32	0.64	Sb_2O_5	0.27	1.05
TiO_2	2.84	2.82	0.96	1.26	SnO_2	0.13	0.48
ZrO_2	0.24	0.41	0.11	0.06	TiO_2	0.01	0.38
WO_3	0.65	0.27	0.13	0.02	WO_3	0.07	0.08
UO_2	0.10	0.21	0.10	0.06	PbO_2	0.13	3.15
Sc_2O_3	0.76	0.91	0.40	0.14	ThO_2	0.15	0.07
MnO	7.12	12.40	13.80	1.94	UO_2	0.05	7.89
FeO	9.93	3.61	1.63	12.03	MgO	0.00	0.01
					CaO	10.05	5.77
Total	99.84	99.50	99.32	99.12	MnO	0.04	0.50
					FeO	0.04	1.45
Ta^{5+} *apfu*	0.59	0.81	1.23	1.82	Na_2O	5.38	1.38
Nb^{5+}	1.27	1.05	0.72	0.11	F	4.11	0.60
Ti^{4+}	0.14	0.14	0.05	0.08			
X-site total	2.00	2.00	2.00	2.01	Total	100.38	93.08
Fe^{2+} *apfu*	0.54	0.21	0.10	0.84			
Mn^{2+}	0.39	0.71	0.87	0.14			
Sc^{3+}	0.04	0.05	0.03	0.01			
Sn^{4+}	0.03	0.03	0.00	0.02			
A-site total	1.00	1.00	1.00	1.01			

Minerals symbols: Fcl: ferrocolumbite, Ftp: ferrotapiolite, Mcl: manganocolumbite, Mtn: manganotantalite, Mic: microlite, U Mic: uranoan microlite. Average compositions based on results of (1) 68 analyses, (2) 859 analyses, (3) 310 analyses, (4) 16 analyses, (5) 21 analyses, and (6) 42 analyses.

TABLE 3. AVERAGE COMPOSITION OF SELECTED ACCESSORY MINERALS

	Ta-rich Wdg (1)	Ti-rich Wdg (2)	Cst (3)	Ta-rich Cst (4)	Paired Cst inclusions (5)	Paired Wdg inclusions (6)	Rt Ilmenorutile (7)	Paired Clb inclusions (8)	Paired Rt inclusions (9)
Ta_2O_5 wt%	64.04	58.67	0.87	3.93	2.69	58.80	15.99	44.80	16.65
Nb_2O_5	5.65	9.95	0.04	0.46	0.26	10.23	1.87	34.13	2.32
SnO_2	15.91	9.15	99.14	94.68	96.52	9.69	1.25	0.52	1.46
TiO_2	1.07	8.07	0.19	0.42	0.34	6.79	78.31	2.75	76.33
ZrO_2	0.51	0.98	-	-	0.05	1.22	-	0.44	0.00
WO_3	0.08	0.22	-	-	0.06	0.09	-	0.21	0.07
UO_2	0.01	0.03	-	-	0.00	0.01	-	0.16	0.01
Sc_2O_3	0.22	1.04	-	-	0.00	1.10	-	1.06	0.27
MnO	10.79	6.44	0.05	0.17	0.12	7.06	0.27	13.82	0.27
FeO	0.84	4.99	0.08	0.52	0.34	4.42	2.50	2.01	2.98
Total	99.11	99.53	100.37	100.19	100.41	99.47	100.19	99.93	100.49

Average compositions based on results of (1) 59 analyses, (2) 7 analyses, (3) 20 analyses, (4) 35 analyses, (5) 18 analyses, (6) 21 analyses, (7) 8 analyses, (8) 14 analyses, and (9) on 7 analyses. Mineral symbols: Cst: cassiterite, Clb: columbite, Rt: rutile, Wdg: wodginite.

study focuses on the CGM because these mineral species have been the subject of several detailed studies and their structure and chemical composition are well known (*e.g.*, Grice *et al.* 1972, 1976, Ercit 1986, Ercit *et al.* 1995). In particular, it is well established that normal fractional crystallization of the pegmatite-forming melt produces CGM from ferrocolumbite to manganotantalite through Fe–Mn and Nb–Ta substitutions (Černý *et al.* 1986). Ferrotapiolite, wodginite-group minerals and microlite-subgroup minerals are briefly described below; they are much less abundant than CGM, however, and their chemical variations are limited. Their composition does not show any systematic trend that could be interpreted with respect to the presence of the raft.

The columbite-group minerals (Fe,Mn)(Nb,Ta)$_2$O$_6$

Results of the chemical analyses show a wide range of composition: 27–78 wt% Ta_2O_5, 6–52 wt% Nb_2O_5, 5–16 wt% MnO, 0–13 wt% FeO. In addition, small amounts of TiO_2 (<5.6 wt%), SnO_2 (<3.3 wt%), Sc_2O_3 (<2.5 wt%), WO_3 (<2 wt%), UO_2 (<1.4 wt%) and ZrO_2 (<1.1 wt%) were detected in the structure of the CGM, and some CGM grains contain up to 10 wt% of these elements combined. The CGM crystals show complex chemical zoning. Figure 6 shows two zoned crystals of CGM and their compositional range in the columbite quadrilateral. Note that these results are only preliminary, and that we cannot make generalizations on CGM zoning from these two crystals. Both grains show distinct zones that can be divided into a light and a dark area in BSE imaging. The light zones have high Ta/(Ta + Nb) and Mn/(Mn + Fe) values (atomic), whereas the compositions of the dark zones are spread over a large range of compositions at lower Ta/(Ta + Nb) and Mn/(Mn + Fe) values. The composition of dark zone in grain A follows two distinct trends, with an increase in Ta over Nb from core to rim (points 1–5 and 6–9) at two different Mn/(Mn + Fe) values on each side of the crystal. A third Mn/(Mn + Fe) value, different from the first two, is displayed by points 10 and 11. In grain B, the traverse through the center of the crystal, represented by points 1 to 7, shows a consistent increase in both Ta/(Ta + Nb) and Mn/(Mn + Fe). However, points 8 to 12, located on the rim of the crystal, present elevated Ta/(Ta + Nb) values at relatively low Mn/(Mn + Fe) values (except point 12). These observations suggest that chemical zoning in the CGM is much more complex than simple Nb–Ta and Fe–Mn substitutions. An overall linear decrease of Ti and Sc with the degree of fractionation in the CGM, *i.e.*, Ta/(Ta + Nb + Ti +

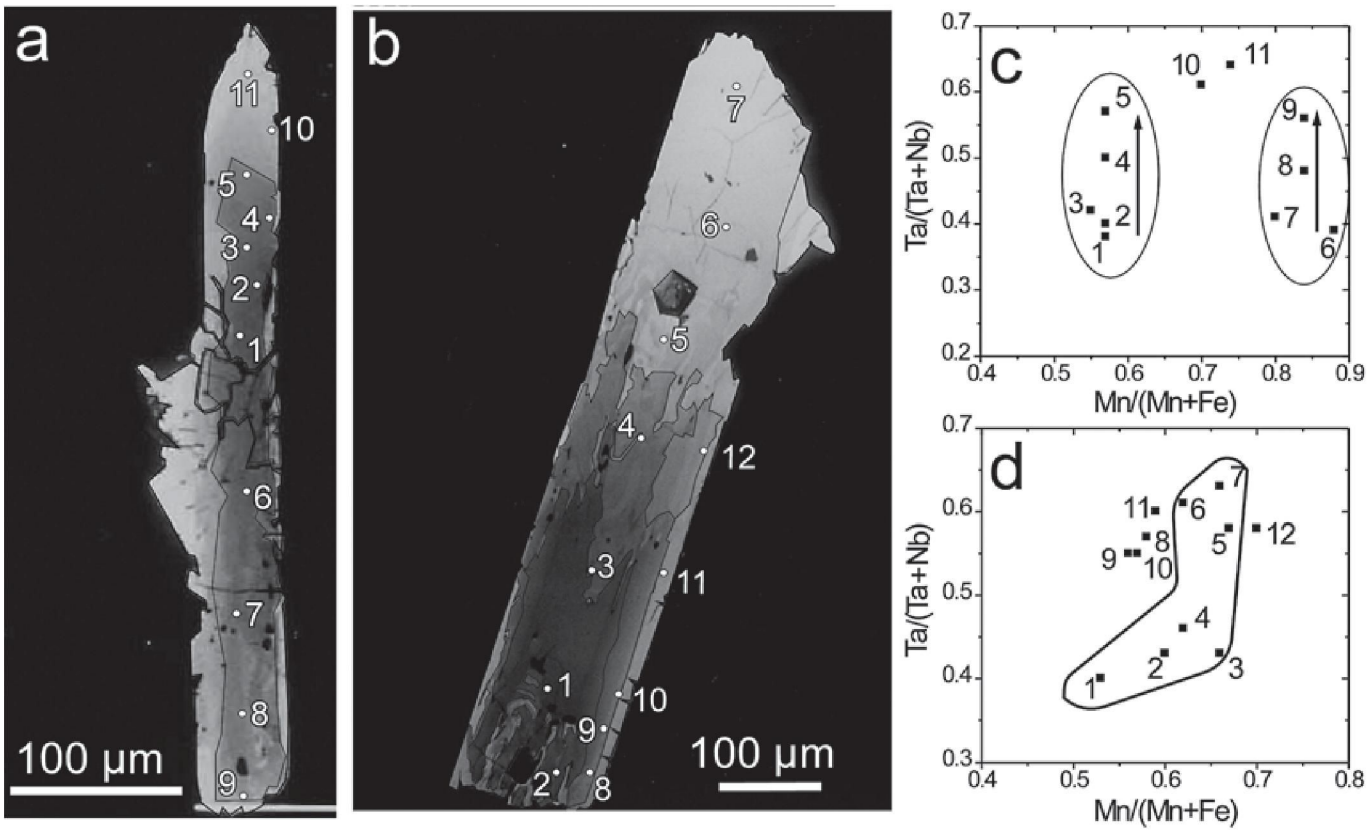


FIG. 6. a, b. Back-scattered SEM images of two zoned columbite-tantalite crystals. The darker zones correspond to greater abundance in lighter elements. c and d: columbite quadrilateral (molar ratios) for grains a and b, respectively, giving the results of the electron-microprobe analyses at the numbered spots located on the SEM images. Grain a is from the wall zone (20), and grain b is from the lower intermediate zone (40).

Sn) (= Ta*), is displayed in zones 40 and 30, but it is more questionable in zone 20 (Fig. 7). In contrast, no systematic variation of W was observed. Figure 8 shows the range of composition of CGM in the columbite quadrilateral for each zone. The average Ta* value and Mn* {Mn/(Mn + Fe), atomic} of the CGM are 0.36 and 0.69, respectively, in the wall zone (20), 0.41 and 0.83, respectively, in the lower intermediate zone (40), and 0.52 and 0.92, respectively, in the albite-rich aplite (30). The single samples of the upper intermediate zone (50) and quartz zone (70) plot at high Ta* (0.92 and 0.78, respectively) and Mn* (0.98 and 0.88, respectively), whereas the two samples of central intermediate zone (60) have an average Ta* value of 0.52 and a Mn* value of 0.95, which is very close to the composition of the albite-rich aplitic zone (30). Where it was possible to analyze the CGM from both the fine-grained aplitic part and the coarse-grained pegmatitic part in the same sample from zones 20 and 40, we observed that the Ta* and Mn* values in the aplite are slightly higher than in the coarse pegmatite.

Ferrotapiolite $FeTa_2O_6$

Ferrotapiolite was analyzed in only two occurrences, and it was invariably found to be an almost pure end-member, with up to 84 wt% Ta_2O_5, 4 wt% Nb_2O_5, and 13 wt% FeO. Ferrotapiolite also contains small amounts of Ti (<3.8 wt% TiO_2) and Mn (<2.6 wt% MnO).

Wodginite-group minerals $(Mn,Fe)(Sn,Ti,Ta)Ta_2O_8$

The wodginite-group minerals, of which wodginite, $MnSnTa_2O_8$, is the most important constituent, have a compositional range of 55–71 wt% Ta_2O_5, 7–18 wt% SnO_2, 2–12 wt% MnO, 1–11 wt% Nb_2O_5, 0–10 wt% TiO_2, and 0–9 wt% FeO. Small amounts of Sc_2O_3 (<1.7 wt%) were detected. Seven samples are particularly rich in TiO_2 and FeO (up to 8 wt% each). Wodginite inclusions in cassiterite are invariably rich in Ti (3–11 wt% TiO_2, Table 3). The composition of the wodginite that is interfingered with the CGM is invariably richer in Ta than the coexisting CGM phase (Fig. 9). The partition coefficient of Ta in wodginite thus is higher than in tantalite, which is due to specific site-preferences for Ta as opposed to Nb in the wodginite structure (Ercit *et al.* 1992).

Microlite-subgroup minerals $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$

Microlite-subgroup minerals have a composition of 54–80 wt% Ta_2O_5, 0–15 wt% UO_2, 0–11 wt% CaO, 0–6.5 wt% Pb, 0–6 wt% Na_2O, 0–4.5 wt% F, 0–4 wt% FeO, 0.4–3.4 wt% Nb_2O_5, 0–3.3 wt% Sb, 0–2 wt% Al_2O_3, 0–2 wt% TiO_2, 0–1.5 wt% MnO, and 0–1.4 wt% SnO_2. Most of the microlite grains, whether as replacement or as primary euhedral crystals, are metamict because of high contents of uranium, which cause low totals. Despite the low totals, it is evident that where microlite coexists with tantalite or wodginite (whether euhedral or replacement), Ta contents are much higher than in the coexisting phase. However, there is little difference between the compositions of primary euhedral grains and replacement microlite.

Other minerals

Cassiterite $(Sn,Ta)O_2$ contains 85–100 wt% SnO_2, 0.5–11 wt% Ta_2O_5 and 0–1.5 wt% Nb_2O_5. *Rutile $(Ti,Ta)O_2$* inclusions in the CGM contain 70–84 wt% TiO_2, 13–20 wt% Ta_2O_5, 1–3.5 wt% Nb_2O_5 and 1–2 wt% SnO_2. The CGM phase that hosts them is invariably rich in Ti (Table 3). The inclusions are interpreted to be the result of exsolution from a Ti-rich ferrocolumbite, as proposed by Černý *et al.* (1989).

Discussion

Evolution of the composition of columbite-group minerals

Before investigating a possible chemical influence of the metagabbro raft on Ta mineralization, it is important to constrain the evolution of composition of columbite-group minerals in the whole pegmatite, at both the large (pegmatite) and the small (crystal) scales.

Evolution at the pegmatite scale

As the distribution of Ta mineralization is very complex at the scale of the whole pegmatite, we focused on a smaller area, which gives a simplified image of the overall body, in this case, the 26H area. Indeed, it is important to understand the mineralization in a small area before trying to understand the mineralizing processes at the scale of the whole pegmatite. The structure and petrography of the various zones within the 26H area (see above) are very similar to the general geology of the Tanco pegmatite described by Černý *et al.* (1998), even though the entire body shows a higher level of complexity and very strong lateral inhomogeneities. Consequently, the 26H area can be treated as a very simplified, "miniaturized" Tanco, although it is not fully representative of the entire body. In particular the MQM style of mineralization (zone 60) is poorly developed, and highly evolved Ta minerals such as simpsonite are absent (*cf.* Ercit 1986). Nonetheless, the 26H pegmatite cell is overall similar to the Tanco pegmatite. All of our data for the various zones of the 26H area are presented in Figure 8. Evolution in the composition of the CGM shows an overall increase in Ta and Mn from zone 20 to zone 40, to zones 30 and 60, to zones 50 and 70. It is also apparent that the increase in Mn over Fe precedes the enrichment in Ta over Nb (*cf.* Fig. 10). The overall enrichment in Ta and Mn basically follows the sequence of crystallization of the successive

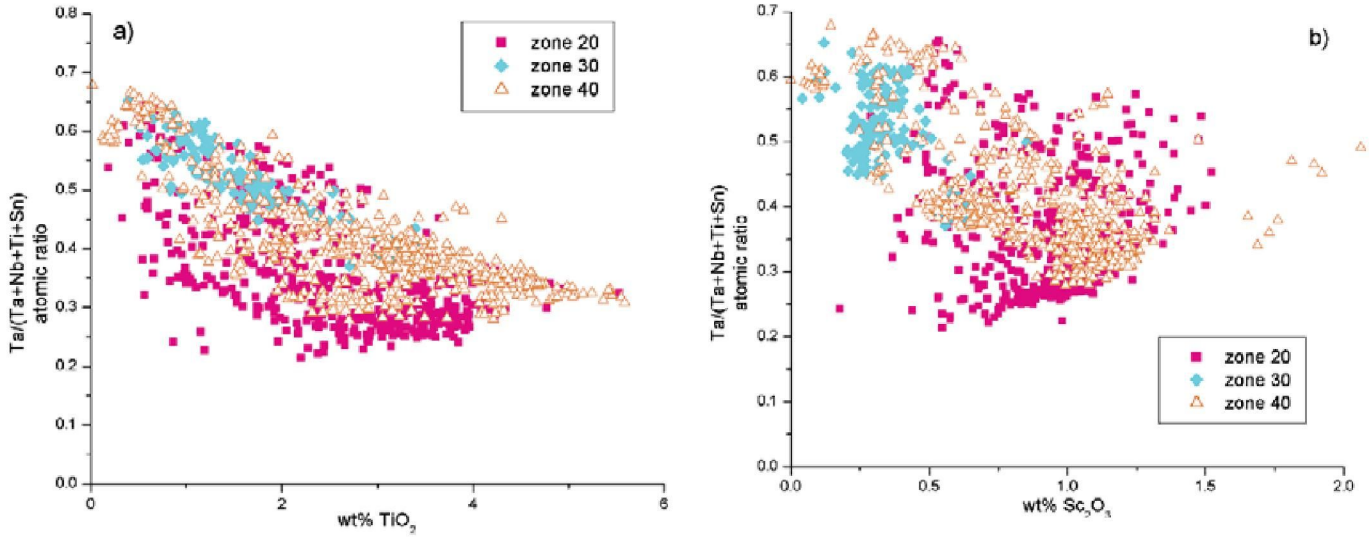


FIG. 7. Evolution of TiO_2 and Sc_2O_3 with fractionation in columbite-group minerals.

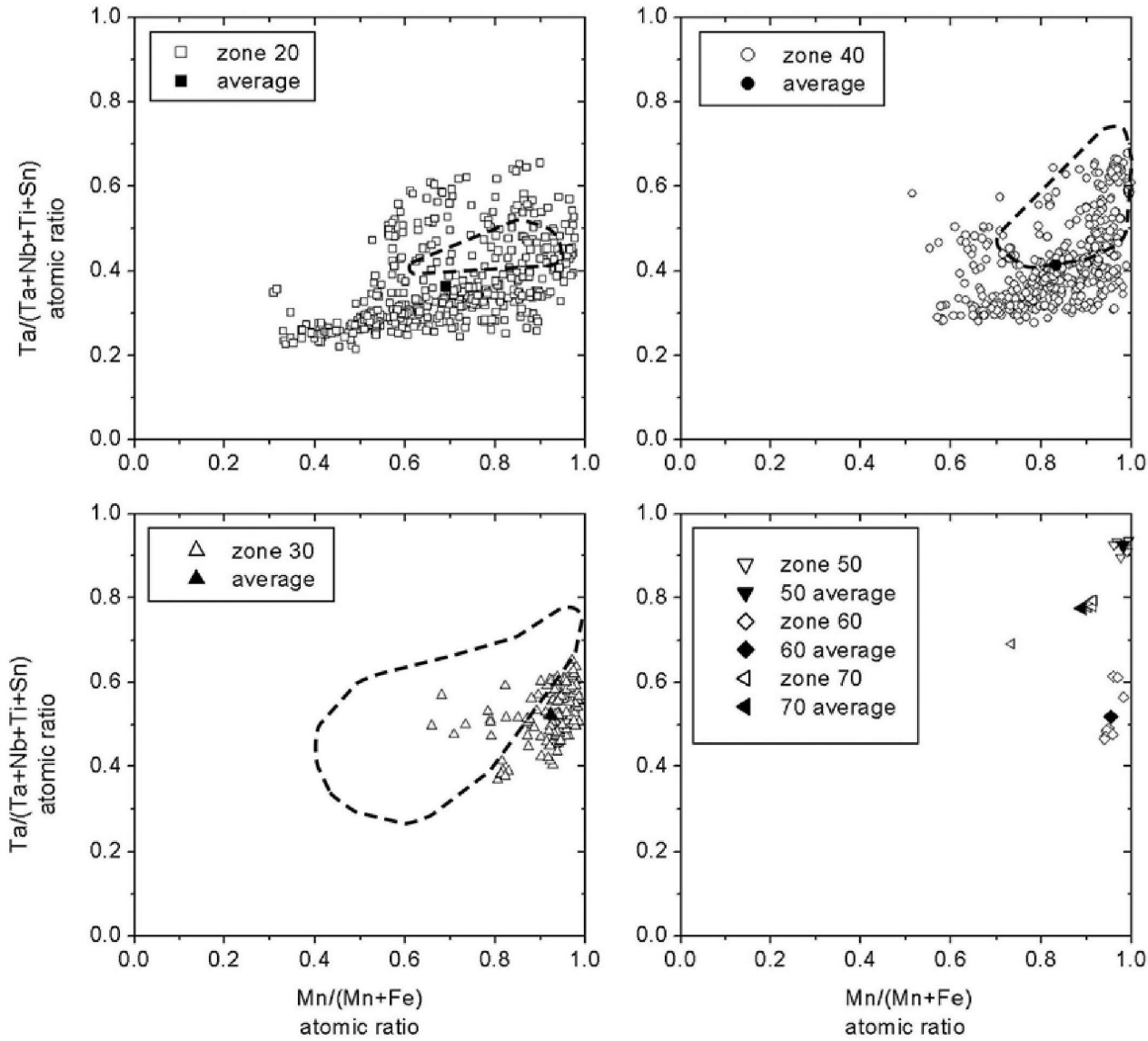


FIG. 8. All data obtained from the 26H area, showing the evolution of composition of columbite-group minerals by zone in the columbite quadrilateral. Dashed areas show data from Ercit (1986, pers. commun.). The fields for zones 50, 60 and 70 are outlined in Černý *et al.* (1998). The position of diagrams follows the crystallization sequence of the pegmatite, *i.e.*, from zone 20 to 40 to 30 to 50, 60 and 70.

zones in the pegmatite. Moreover, the compositions of the CGM overlap from the wall zone (20) to the lower intermediate zone (40) to the albite-rich aplitic zone (30) (*i.e.*, the Mn* and Ta* increase gradationally), which supports the idea that zones 20, 40 and 30 are magmatic in origin and crystallized successively in the early stages of pegmatite formation. The progressive enrichment between the coarse-grained (pegmatitic) part and the fine-grained (aplitic) part ("footwall aplite" or "line rock") of zones 20 and 40 can be explained by a later origin for the aplite in these zones. The Mn* and Ta* values of the CGM from zones 50 and 70 are very high, which implies a later crystallization. Although these zones are poorly represented in the 26H area (*cf.* Table 1), we can argue that they are likely more evolved on the basis of data on these zones from elsewhere in the Tanco pegmatite (Černý *et al.* 1998). The fact that there is a gap in composition between these zones and earlier zones suggests an origin other than continuous fractional crystallization. One possible explanation is that these later CGM are metasomatic; the compositional gap could also be due to the low number of samples in these zones, however. The compositions of the CGM from zone 60 are very close to those of zone 30, which implies that Ta mineralization in this zone also is magmatic in origin, but because of the limited number of analyses, this inference is tentative.

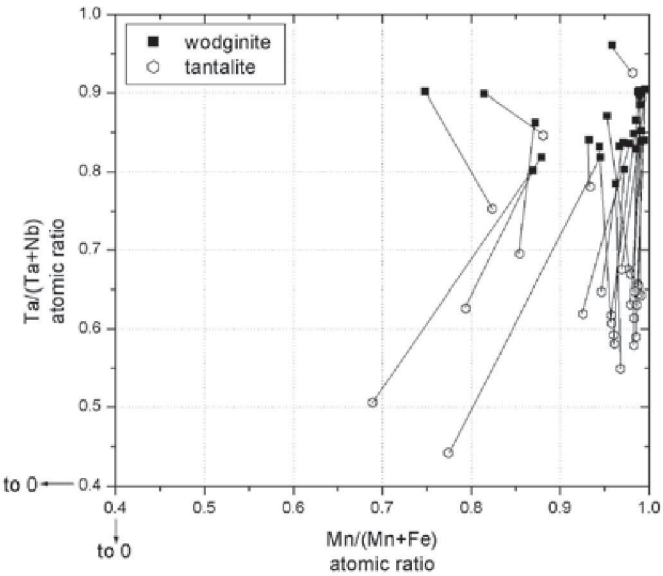


FIG. 9. Compositions of interfingered wodginite and tantalite. Each join corresponds to one grain with both coexisting phases.

Our data can be compared to previous analyses of CGM at Tanco (Ercit 1986, and pers. commun.). The difference between our data and Ercit's (Fig. 8) can partially be explained by the different sampling strategies (T.S. Ercit, pers. commun.). We sampled the different zones of the pegmatite at regular inter-

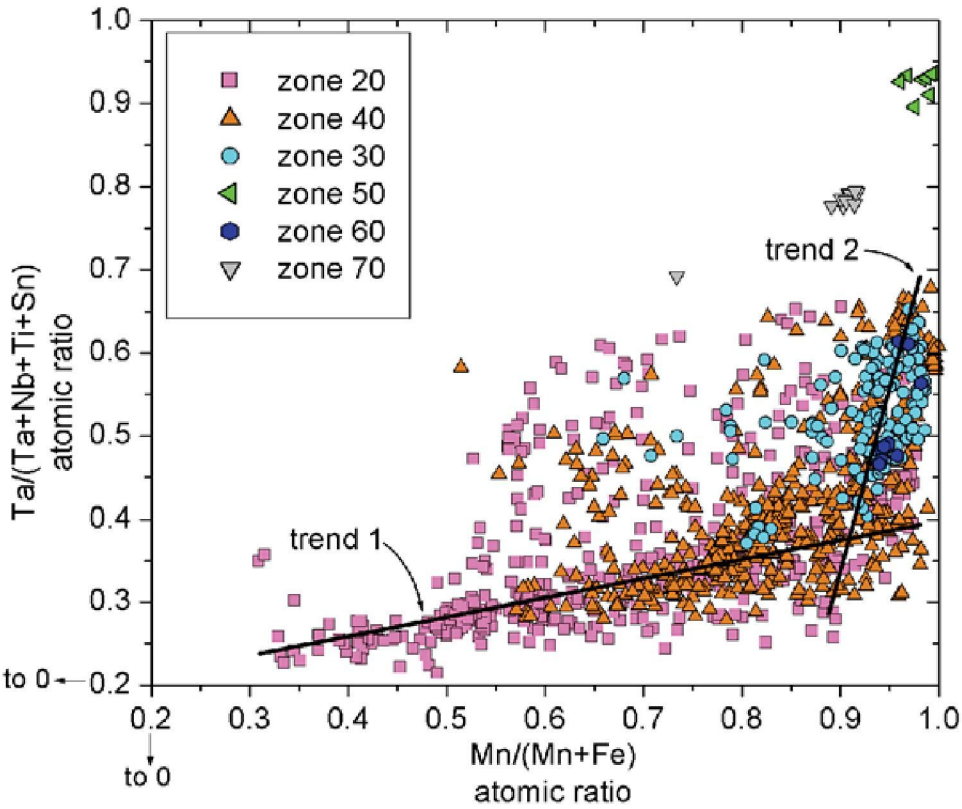


FIG. 10. Evolution of CGM compositions along two trends.

vals along vertical drill-holes in order to establish the distribution of all of the oxide phases, whether or not these minerals constitute ore. In contrast, Ercit sampled the mining faces available to underground sampling at the time of his study (1970–1984), which provided the distribution of ore minerals at Tanco and gave a good representation of bulk Ta mineralization along an east–west geochemical trend, which is not addressed in our study. The difference between the two datasets may also simply imply that the 26H cell is not fully representative of the whole pegmatite.

Although the increase in Mn* and Ta* values is a common trend in highly fractionated, complex pegmatites (Novák *et al.* 2003), few investigators have tried to explain it (Keppler 1993, Linnen & Keppler 1997, Linnen & Cuney 2004). The increase in Ta* is explained by the higher solubility of tantalite relative to columbite in granitic melts (experimental data of Linnen & Keppler 1997). However, these experiments concern the Mn end-members of columbite-group minerals only. Linnen & Cuney (2004) presented preliminary experimental data that show that the solubilities of the Fe end-members are higher than those of the Mn end-members at the same conditions. If concentrations of Fe and Mn in columbite-group minerals are controlled by their fractional crystallization, an Fe-enrichment trend should be observed, which is the opposite of the observed "normal" magmatic trend. This indicates that the Mn* increase in CGM is not due to fractional crystallization, and that another phase is controlling Fe and Mn in the melt.

In our Tanco samples, a common Mn–Fe phase is tourmaline of the schorl–elbaite type, which shows Mn-enrichment with fractionation (Selway *et al.* 2000). We investigated the compositional evolution of the CGM with respect to the abundance of tourmaline associated with them. In the columbite quadrilateral, the composition of the CGM shows two evolutionary trends (Fig. 10), although some datapoints do not lie on these trends (no explanation was found to this behavior). Note, however, that the scatter represented by these outlier points is minimal with respect to the much larger number of points that follow the trend). Trend 1 is linear with an important build-up in Mn over Fe (Mn* increases from 0.3 to 0.95), whereas Ta* increases from 0.2 to 0.4 only. Trend 2 shows an important build-up in Ta over Nb (Ta* = 0.35 to 0.7) at high Mn* values which increase from 0.85 to 1 only. Zone-20 samples essentially plot along trend 1, whereas zone-40 samples occupy trend 2 and the transition between trends 1 and 2, and zone-30 samples plot along trend 2. The trend-1 CGM are associated with a fine-grained aplite that mainly consists of quartz + albite, 2–10 vol.% tourmaline and 1–5 vol.% apatite, for both zones 20 and 40. The trend-2 CGM are associated with either zone-30 sodic aplite, which is a fine-grained aplite that mainly consists of quartz + albite and 5–20 vol.% muscovite, or zone-40 coarse-grained albite with 5–50 vol.% fine- to coarse-grained muscovite. To summarize, the CGM are associated with two types of aplite: a tourmaline-rich aplite (mainly zone 20, "footwall aplite") for trend-1 CGM, and a muscovite-rich aplite (mainly zone 30, "saccharoidal aplite", and zone 40, "line rock") for trend-2 CGM. The CGM that make the transition between trends 1 and 2 are generally from aplite samples that contain both tourmaline and muscovite (Fig. 11). It thus appears that the Fe–Mn composition of the melt is controlled by the crystallization of tourmaline during the formation of trend-1 CGM.

The partition coefficient of Fe and Mn between silicate melts and tourmaline is expected to be a complex function of temperature, oxygen fugacity, melt composition (*e.g.*, aluminum saturation index, F content) and tourmaline composition (*e.g.*, Al, F contents); it is difficult to use partition data and apply them directly to Tanco tourmalines. However, there are a few pertinent studies. Benard *et al.* (1985) conducted phase-equilibrium experiments on tourmaline-bearing leucogranite from the Manaslu pluton, in the Himalayas. Using the compositions of glass and tourmaline overgrowths from their experiments, the following values can be obtained: $D_{Fe}^{tur/melt}$ of 15.8 to 30.3, $D_{Mn}^{tur/melt}$ of 0.7 to 11.0, and $D_{Fe/Mn}^{tur/melt}$ of 2.0 to 34.6. Pichavant *et al.* (1988a, b) investigated the compositions of the Macusani volcanic rocks, in Peru, which crystallized from highly evolved melts that may be similar in compositions to the liquids from which rare-element pegmatites crystallize. Using their whole-rock and tourmaline compositions, partition-coefficient values can be estimated: $D_{Fe}^{tur/melt}$ of 9.7 to 11.1, $D_{Mn}^{tur/melt}$ of 0.0 to 0.1, and $D_{Fe/Mn}^{tur/melt}$ of 2.0 to 5.6. Finally, London *et al.* (2001) proposed that Mn is incompatible in typical magmatic tourmaline ($D_{Mn}^{tur/melt} \approx 0.3$), whereas Fe is very compatible. We conclude, therefore, that the crystallization of tourmaline will cause a rapid increase of the Mn/Fe in the melt, and the composition of the CGM that crystallize out of this melt reflect this rapid increase. When the crystallization of tourmaline in the 26H area stopped, it was followed by muscovite crystallization, and the Fe–Mn composition of the melt apparently remained nearly constant, which is shown by almost constant Mn/Fe values in the CGM.

We analyzed the composition of tourmaline in terms of Fe–Mn associated with the CGM. The data (Fig. 12) show that the Fe/Mn evolution in tourmaline mimics that of the CGM, although the Fe/Mn values in tourmaline are very different from those in the CGM. This is in agreement with a tourmaline-controlled evolution of Fe–Mn in the melt. Moreover, this result confirms that the CGM associated with tourmaline are magmatic in origin.

Evolution at the crystal scale

The overall increase of Ta* and Mn* observed in the CGM at the scale of a pegmatite cell (*i.e.*, several

meters) can be explained by fractionation, predominantly by the CGM for Ta* and the tourmaline for Mn*, during the crystallization of the successive zones. At a small scale (*i.e.*, crystal scale), this overall enrichment is not reproduced in every case, and the composition inside a single crystal of CGM can vary significantly (*cf.* Fig. 6). The increase in Ta* from core to rim is consistent with normal fractionation, but the evolution of Mn* is less systematic. In grain A of Figure 6, a possible cause for different Mn* values on both sides of the crystal is that the Mn* value was buffered by the presence of Fe- or Mn-bearing minerals in the vicinity of the crystal. However, the mineralogy around those particular oxides consists of albite and quartz (although the polished thin section is only a 2-D plane through the crystal). Another explanation is that the diffusivities of Fe and Mn were lower than the rate of crystal growth. The processes that control crystal-growth rate can be determined by looking at the crystal shapes (*e.g.*, Dowty 1980). An interface-controlled growth (*i.e.*, low-supercooling regime) results in facetted and equant crystals, whereas a diffusion-controlled growth (*i.e.*, high-supercooling regime) results in skeletal and dendritic crystals. Lesser degrees of supercooling will result in elongate (but not skeletal) crystals, which is what we interpret our crystals to represent (*cf.* Fig. 6), at least in the early magmatic zones of the pegmatite (zones 20 and 40). The growth of the CGM in Figure 6 could have been diffusion-controlled, *i.e.*, if the diffusivities of Mn and Fe are low and limit crystal growth, heterogeneities in the melt will occur, which would explain the different Mn* values on both sides of grain A (Fig. 6). In contrast, the increase in Ta* could be related to fractional crystallization around a restricted volume surrounding the crystal (we argue for a restricted volume because the diffusivity of Nb and Ta is likely slower than the rate of crystal growth).

The heterogeneities within a single crystal can also be explained by changes in diffusivity of Nb, Ta, Fe and Mn. Diffusivity can be influenced by several parameters, particularly the flux content of the melt. Fluorine and H_2O have been shown to strongly decrease the viscosity of granitic melts (Dingwell 1987, Baker & Vaillancourt 1995). Moreover, diffusivities of trace elements in a melt are known to increase sharply when the melt viscosity decreases. For example, Mungall *et al.* (1999) showed that log D (diffusion coefficient) varies from –11.78 and –11.80 for Ta and Nb, respectively, to –6.61 and –6.74 with the addition to a melt of 3.7 wt% H_2O at 1600°C. Consequently, a local increase in fluxing elements could enhance the diffusion of Ta and Nb locally. Thus, variations in Ta* and Mn* could be due to a changes in the diffusivities of these elements in the melt. Fluxes also change the solubilities of the CGM; Linnen (1998) observed that the solubilities of manganocolumbite and manganotantalite increase with the Li and F content of a granitic melt. In summary, because changes in the nature of the fluxes and in H_2O contents in a crystallizing pegmatite-forming melt can affect diffusivities and solubilities of Ta, Nb, Fe and Mn, which in turn could lead to a very complex pattern of zoning of crystals.

The role of the raft at the pegmatite scale

In the preceding paragraph, we constrained the compositional evolution of CGM in a small area that we considered to be a miniature, simplified version of the Tanco body as a whole. This area has the particularity that it hosts a metagabbro raft, but if the structure and petrography of the different zones within the 26H area (see above) are compared to the description of the general geology of the Tanco pegmatite (see Černý *et al.* 1998), it is apparent that the two are very similar. Therefore, we conclude that the presence of the raft did not influence the development of pegmatite zonation in this area. However, an important question remains: did the presence of the metagabbro raft play a chemical role in connection with the crystallization of Ta minerals in this area?

Chemical influences of the country rock on pegmatites have been reported by many authors. For example, Tindle *et al.* (1998) explained the presence of Ti- and Fe–Ti-bearing wodginite in the wall zone of the Separation Rapids granitic pegmatites as the result of the contamination by the mafic wallrock. Release of mafic elements (*e.g.*, Ti, Fe, Mg) to the pegmatite-forming melt is also reported in Černý *et al.* (1992), Corbella & Melgarejo (1995), and others. In the pegmatites of northwestern Ontario, Tindle *et al.* (2002) used the Li + Mn and Mg + Ti + Ca contents of tourmaline to discriminate between a dominantly magmatic signature and a signature influenced by pegmatite – host-rock interaction. The presence of schorl-type tourmaline in wall zones of pegmatites has been interpreted by London (1990) and Linnen & Williams-Jones (1993) to be the result of the infiltration of divalent cations (*e.g.*, Ca, Mg) from the wallrock to the pegmatite-forming melt *via* hydrothermal fluids. At the Tanco pegmatite, Selway *et al.* (2000) observed that the tourmaline close to the contact with the host metagabbro or a xenolith is anomalously high in Mg and Ti, which they interpreted as reflecting an influx of Mg and Ti from the metagabbro into the pegmatite-forming melt. However, a common conclusion of all these studies is that the wallrock influence is limited in space, and affects only the outmost zones of the pegmatite body.

As far as the distribution of Ti in the samples from this study is concerned, there is no relationship between the presence of rutile and distance from the metagabbro contact. In addition, the seven samples containing Ti-bearing wodginite are not the closest to the raft. On the other hand, the Ti content in the CGM evolves with the degree of fractionation (*cf.* Fig. 7), whether in the wall zone (20) or in zones 40 and 30, which are farther away from the metagabbro. We conclude that the Ti content

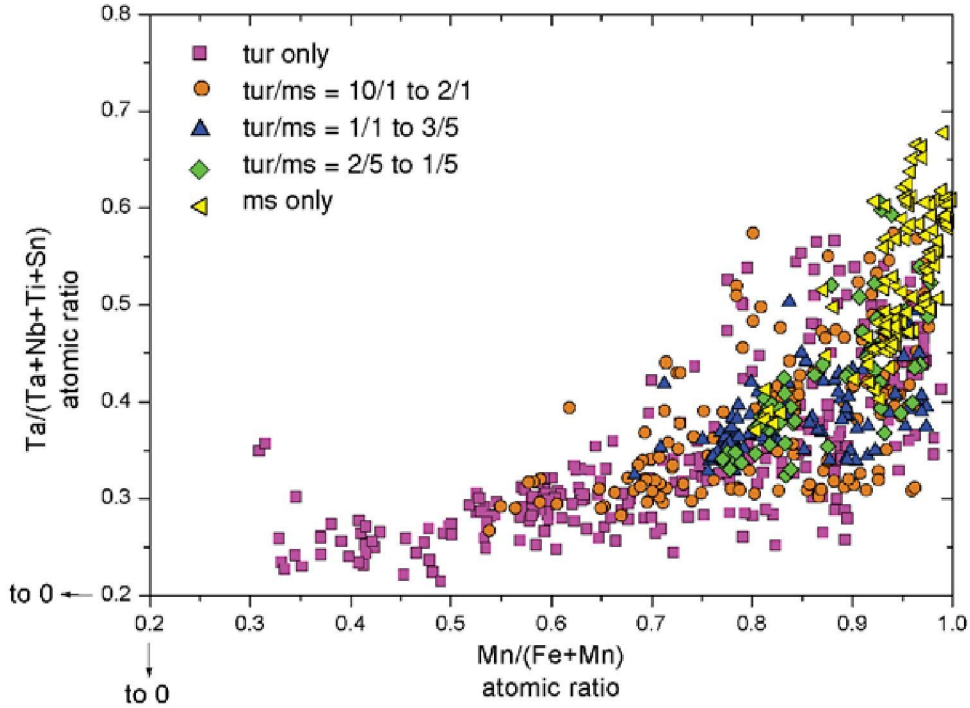


FIG. 11. Columbite quadrilateral showing 37 samples (out of 51) that lie exactly along trends 1 and 2, classified by proportions of tourmaline (tur) and muscovite (ms).

in Ta oxides is not influenced by contamination from the metagabbro raft or wallrock.

We have shown above that the evolution of the major components of the CGM, Nb, Ta, Fe and Mn, corresponds to the classical evolution observed in LCT-type pegmatites in the columbite quadrilateral (*i.e.*, increase in Ta* and Mn*). The overall Ta* enrichment is explained by Nb–Ta fractionation, whereas the increase in Mn* is controlled by the presence of Fe–Mn minerals such as tourmaline. However, it still remains a possibility that Mn or Fe (or both) were added to the pegmatite-forming melt from the metagabbro *via* fluid transport (Fe and Mn are easily transported by Cl-bearing fluids, expected in granitic systems). If Fe and Mn from the metagabbro were involved in the crystallization of the CGM, the evolution of the CGM should be modified from the classical path. Furthermore, the heat gradients above and below the raft were likely to have been different. Thus, if fluids were involved, the amount of Fe and Mn transferred to the pegmatite-forming melt above and below the raft should have been different and, hence, the evolution of the CGM above and below the raft should be different. Figure 13 shows our data in the columbite quadrilateral for different locations with respect to the raft (above, below, and without a raft). The similarity of the three datasets suggests that the raft did not have a significant chemical effect on CGM crystallization. However, the nearly identical CGM trends indicate that the cells surrounding the raft acted as individual pegmatite cells that evolved independently from the rest of the pegmatite, with similar petrography and evolution of oxide composition in each cell.

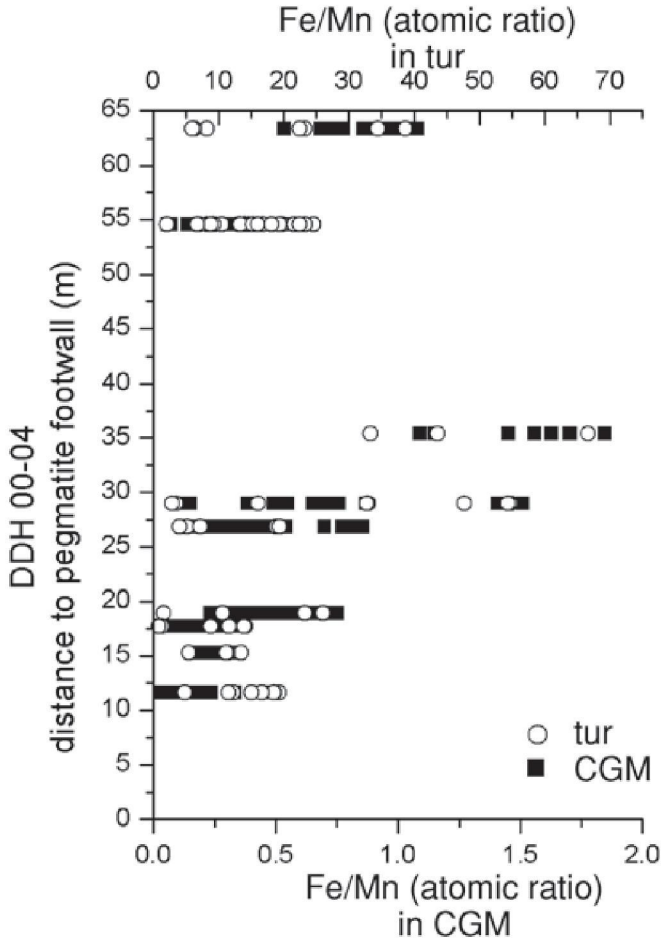


FIG. 12. Evolution of Fe/Mn (atomic ratios) in columbite-group (CGM) minerals and tourmaline (tur) as a function of distance from the metagabbro–pegmatite lower contact, in drill hole 00–04.

Another observation is that the oxides that are the most enriched in Ta (microlite- and wodginite-group minerals) are concentrated in the central parts of the pegmatite cell, *i.e.*, the farthest away from the metagabbro, whereas columbite, the phase most enriched in Nb, is more abundant close to the raft. The same observation was made for the columbite-group minerals. Figure 14 illustrates the best examples of drill holes showing the evolution of CGM composition with respect to distance from the metagabbro. It shows that Nb/Ta and Fe/Mn values decrease from the border to the core of each pegmatite cell (although it is more evident above than below the raft). Those trends are particularly clear in holes 00–01, 99–13, and 99–14. Hole 00–03 does not actually cut the raft, but it intersects the pegmatite very close to the raft and cross-cuts its wall zone. The Nb/Ta and Fe/Mn values increase dramatically in this zone, showing that the raft still had an influence as a barrier between the two cells. However, hole 89–02, which intersects a raft-free area of the pegmatite (*cf.* Fig. 3), only shows a decrease

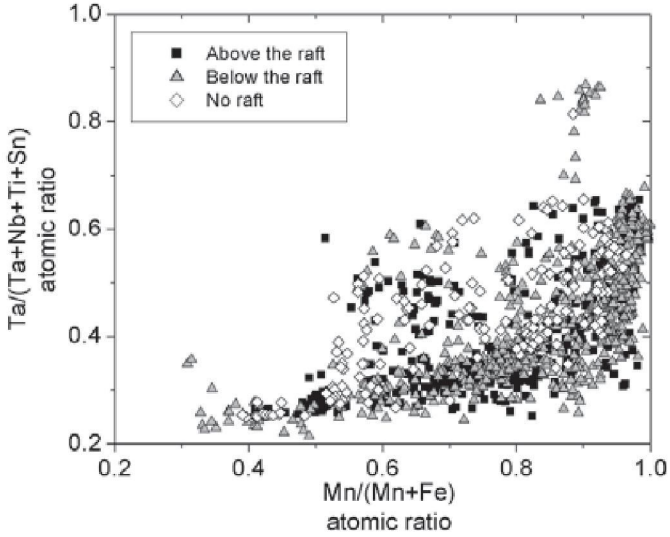


FIG. 13. Same data as in Figure 8, showing the evolution of composition of columbite-group minerals for different locations with respect to the raft.

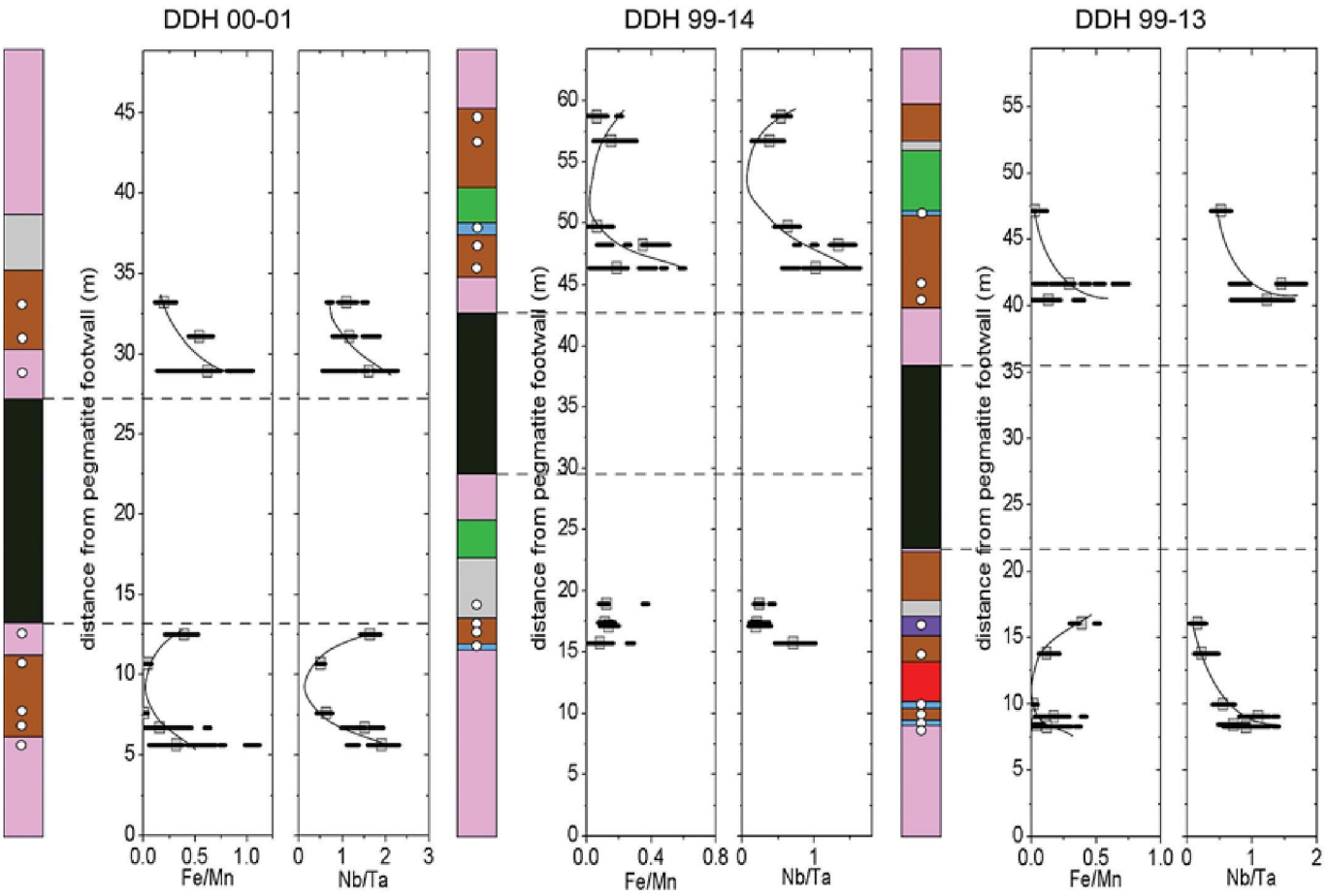


FIG. 14. Vertical drill-holes showing the geology of the 26H area between the pegmatite footwall and hanging wall. The raft, in the middle of holes 00–01, 99–13 and 99–14, separates two small pegmatite cells. Samples are represented by the circles on drill holes, and the Fe/Mn and a Nb/Ta values (atom proportions) are plotted in the adjacent graphs. The bars give the range of compositions, and the squares give their average. Most trends are highlighted by solid lines. In hole 00–03, the central wall-zone 20 is very close to the raft. Hole 89–02 is far from the raft.

in the values away from the pegmatite footwall, and mineralization is absent in the rest of the hole. In this hole, it seems that Nb and Ta crystallization proceeded from bottom up, whereas in other holes, the raft created small confined cells where Nb and Ta were concentrated in systems only 10 to 20 meters thick, thus permitting the formation of Ta oxides in elevated concentrations. We conclude that the raft acted as a physical barrier that permitted the concentration of high-Ta ore grades in small pockets independent from the whole body. The Mn and Ta enrichment with distance away from the raft is not due to a chemical transfer from the metagabbro, but it is the result of normal fractional crystallization from the border to the core of each pegmatite cell. Such fractionation was possible in small, homogeneous, isolated cells, which is not the case in the much more heterogeneous Tanco body.

The role of the raft at the crystal scale

It is interesting to note that the samples closest to the raft show the widest range of values (Nb/Ta of 0.5 to 2). A wide range of composition is also observable within a single crystal close to the raft (*e.g.*, Fig. 6). In contrast, samples farthest from the metagabbro have low Nb/Ta values and a narrow spectrum of composition (Nb/Ta of 0.2 to 0.4, Fig. 14). The slow decrease in Nb/Ta away from the metagabbro can be explained by the fractional depletion of Nb from the melt with progressive crystallization of the CGM. However, the large variations inside single crystals require an alternative explanation. We propose that they are due to the lower diffusivities of Nb and Ta in the melt compared to the rate of crystal growth. As a CGM crystal starts to grow, it preferentially extracts Nb over Ta out of the melt, because of the lower solubility of columbite relative to tantalite. The melt that is directly in contact with the crystal, *i.e.*, at the boundary layer between the crystal and the bulk melt, may become enriched in Ta over Nb because Nb does not have time to diffuse from the bulk melt in order to equilibrate the melt composition at the boundary layer. This could result in growth zones in crystals having a very low Nb/Ta value that is not representative of the Nb/Ta value of the bulk melt. This process could explain the large range of composition inside a single crystal or polished section, with the higher Nb/Ta value representing the bulk composition of the melt as the crystal started to form. The decrease in Nb/Ta and Fe/Mn values away from the metagabbro implies that the crystallization of the CGM started close to the pegmatite–metagabbro contact and progressed away from it. The first crystal to form would have the highest Nb/Ta value, the next one would have a slightly lower value (if we consider that trace elements had time to diffuse in order to homogenize the bulk melt), and the last crystal would have had little available Nb and consequently a Ta-rich composition. The crystallization of the CGM from the metagabbro–pegmatite contact to the center of the pegmatite cell suggests that the metagabbro could have had a cooling effect on the pegmatite. It is possible that the raft, as well as the surrounding country-rock, acted as a heat "sink" that triggered the crystallization of the oxides close to it.

Conclusions

Our results show that the 26H metagabbro raft had no discernible chemical influence on the crystallization of columbite-group minerals. The compositions of the CGM show a gradual increase in Ta/(Ta + Nb) and Mn/(Mn + Fe) from the border to the core of each pegmatite cell, which can be explained by normal fractional crystallization in a relatively homogeneous melt. The same evolution is observed in a raft-free part of the mine. The crystallization of columbite-group minerals is gradual from the wall zone (20) to the lower intermediate zone (40) to the albite-rich aplitic zone (30), and supports a magmatic origin for these zones. Tantalum oxides in the upper intermediate zone (50), quartz zone (70) and lepidolite zone (90) seem to have crystallized later. The increase in Ta* is explained by the higher solubility of tantalite relative to columbite in granitic melts (Linnen & Keppler 1997), whereas the increase in Mn* is controlled by the crystallization of tourmaline. At the crystal scale, the complex evolution of Mn* can be explained by the low diffusivity of Fe and Mn with respect to the crystal growth. An alternative explanation related to the changes in diffusivity due to the effects of fluxing elements. The wide range of Nb/Ta and Fe/Mn values in the CGM close to the metagabbro is explained by growth from a boundary layer. The lower diffusivities of Ta and Nb in the melt compared to the rate of crystal growth leads to high Ta* values in the boundary layer around crystals.

Although no chemical influence from the metagabbro was observed, we believe that the raft may have had a mechanical role. The raft created a physical barrier that separated two distinct cells in the pegmatite which evolved independently by fractionation. The raft permitted a well-defined differentiation in small cells in the pegmatite. The pegmatite cells in the 26H area can be considered as simplified and idealized versions of the entire Tanco body. They provide evidence that the Tanco pegmatite may comprise several cells, which helps to explain its extreme complexity and heterogeneity. Studying the cells separately promises to contribute greatly to understanding the Tanco body as a whole, both in terms of mineralization and genesis.

Acknowledgements

We thank Philippe de Parseval for his assistance in acquiring the microprobe data, and Ru Cheng Wang for taking care of the SEM back-scattered images. We benefitted from numerous discussions with the participants of the 2004 joint annual meeting of the Geological

Association of Canada – Mineralogical Association of Canada, in particular Dave London and Scott Ercit. François Fontan is thanked for his expert assistance with Nb–Ta minerals. Special thanks go to the Tanco geologists Cliff Duke, Carey Galleschuk, Pat Green, Shane Moran and Peter Vanstone and to Bill Ferguson, Tanco General Manager, for their assistance during the field work. This work was supported by PREA and NSERC grants to R. Linnen as well as a grant from the Tantalum Mining Corporation of Canada Limited.

REFERENCES

BAADSGAARD, H. & ČERNÝ, P. (in press): Radiogenic isotope systematics in the Winnipeg River pegmatite district, Manitoba. II. The Tanco and Silverleaf pegmatites. *Can. Mineral.*

BAKER, D.R. & VAILLANCOURT, J. (1995): The low viscosity of F + H_2O-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport. *Earth Planet. Sci. Lett.* **132**, 199-211.

BENARD, F., MOUTOU, P. & PICHAVANT, M. (1985): Phase relations of tourmaline leucogranites and the significance of tourmaline in silicic magmas. *J. Geol.* **93**, 721-291.

ČERNÝ, P. (1991): Rare-element granitic pegmatites. I. Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. *Geosci. Can.* **18**, 49-67.

ČERNÝ, P., CHAPMAN, R., GOD, R., NIEDERMAYR, G. & WISE, M.A. (1989): Exsolution intergrowths of titanian ferrocolumbite and niobian rutile from the Weinebene spodumene pegmatites, Carinthia, Austria. *Mineral. Petrol.* **40**, 197-206.

ČERNÝ, P., ERCIT, T.S. & VANSTONE, P.J. (1998): Mineralogy and petrology of the Tanco rare-element pegmatite deposit, southeastern Manitoba. *Int. Mineral. Assoc., Field Trip Guidebook.*

ČERNÝ, P., GOAD, B.E., HAWTHORNE, F.C. & CHAPMAN, R. (1986): Fractionation trends of the Nb- and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. *Am. Mineral.* **71**, 501-517.

ČERNÝ, P., NOVAK, M. & CHAPMAN, R. (1992): Effects of sillimanite-grade metamorphism and shearing on Nb–Ta oxide minerals in granitic pegmatites: Maršíkov, northern Moravia, Czechoslovakia. *Can. Mineral.* **30**, 699-718.

ČERNÝ, P., TRUEMAN, D.L., ZIEHLKE, D.V., GOAD, B.E. & PAUL, B.J. (1981): The Cat Lake –Winnipeg River and the Wekusko Lake pegmatite fields, Manitoba. *Manitoba Dep. of Energy and Mines, Mineral Resources Division, Econ. Geol. Rep.* **ER80-1**.

CORBELLA, M. & MELGAREJO, J.C. (1995): Rare-element pegmatites of the Cap de Creus peninsula, northeast Spain: a new field of the beryl–phosphate subtype. *Proc. Eighth Quadrennial IAGOD Symp.*

DINGWELL, D.B. (1987): Melt viscosities in the system NaAl Si_3O_8–H_2O–F_2O. *In* Magmatic Processes: Physicochemical Principles (B.O. Mysen, ed.). *Geochem. Soc., Spec. Publ.* **1**, 423-431.

DOWTY, E. (1980): Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization. *In* Physics of Magmatic Processes (R.B. Hargraves, ed.). Princeton University Press, Princeton, New Jersey (419-485).

ERCIT, T.S. (1986): *The Simpsonite Paragenesis. The Crystal Chemistry and Geochemistry of Extreme Ta Fractionation.* Ph.D. thesis, Univ. Manitoba, Winnipeg, Manitoba.

ERCIT, T.S., ČERNÝ, P., HAWTHORNE, F.C. & MCCAMMON, C.A. (1992): The wodginite group. II. Crystal chemistry. *Can. Mineral.* **30**, 613-631.

ERCIT, T.S., WISE, M.A. & ČERNÝ, P. (1995): Compositional and structural systematics of the columbite group. *Am. Mineral.* **80**, 613-619.

GRICE, J.D., ČERNÝ, P. & FERGUSON, R.B. (1972): The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite, tantalite, pseudo-ixiolite and related minerals. *Can. Mineral.* **11**, 609-642.

GRICE, J.D., FERGUSON, R.B. & HAWTHORNE, F.C. (1976): The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. I. Tantalite and ixiolite. *Can. Mineral.* **14**, 540-549.

JAHNS, R.H. (1982): Internal evolution of pegmatite bodies. *In* Granitic Pegmatites in Science and Industry (P. Černý, ed.). *Mineral. Assoc. Can., Short-Course Notes* **8**, 293-327.

KEPPLER, H. (1993): Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. *Contrib. Mineral. Petrol.* **114**, 479-488.

LINNEN, R.L. (1998): The solubility of Nb–Ta–Zr–Hf–W in granitic melts with Li and Li + F: constraints for mineralization in rare-metal granites and pegmatites. *Econ. Geol.* **93**, 1013-1025.

LINNEN, R.L. (2004): The importance of mafic wallrocks to the generation of large pegmatite-hosted tantalum deposits. *Geol. Assoc. Can. – Mineral. Assoc. Can., Abstr. Vol.* **29** (CD-ROM).

LINNEN, R.L. & CUNEY M. (2004): Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta–Nb–W–Sn–Zr–Hf mineralization. *In* Rare-Element and Geochemistry of Mineral Deposits (R.L. Linnen & I.M. Samson, eds.). *Geol. Assoc. Can., Short Course Notes* **17**, 45-68.

LINNEN, R.L. & KEPPLER, H. (1997): Columbite solubility in granitic melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. *Contrib. Mineral. Petrol.* **128**, 213-227.

LINNEN, R.L. & WILLIAMS-JONES, A.E. (1993): Mineralogical constraints on magmatic and hydrothermal Sn–W–Ta–Nb

mineralisation at the Nong Sua aplite–pegmatite, Thailand. *Eur. J. Mineral.* **5**, 721-736.

LONDON, D. (1986): Holmquistite as a guide to pegmatite rare metal deposits. *Econ. Geol.* **81**, 704-712.

LONDON, D. (1990): Internal differentiation of rare-element pegmatites: a synthesis of recent research. *In* Ore-Bearing Granite Systems; Petrogenesis and Mineralizing Processes (H.J. Stein & J.L. Hannah, eds.). *Geol. Soc. Am., Spec. Pap.* **246**, 35-50.

LONDON, D., EVENSEN, J.M., FRITZ, E., ICENHOWER, J.P., MORGAN, G.B., VI & WOLF, M.B. (2001): Enrichment and accomodation of manganese in granite-pegmatite systems. *11th Annual Goldschmidt Conference Abstract* (CD-ROM).

MATHEIS, G. & KÜSTER, D. (1989): Geochemical exploration guides for rare-metal pegmatites – examples from Nigeria and Sudan. *In* Lanthanides, Tantalum and Niobium (P. Möller, P. Černý & F. Saupé, eds.). Springer-Verlag, Berlin, Germany (321-328).

MORGAN, G.B.,VI & LONDON, D. (1987): Alteration of amphibolitic wallrocks around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. *Am. Mineral.* **27**, 1097-1121.

MUNGALL, J.E., DINGWELL, D.B. & CHAUSSIDON, M. (1999): Chemical diffusivities of 18 trace elements in granitoid melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2599-2610.

NOVÁK, M., ČERNÝ, P. & UHER, P. (2003): Extreme variation and apparent reversal of Nb–Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl–columbite granitic pegmatite, Maršíkov, Czech Republic. *Eur. J. Mineral.* **15**, 565-574.

PICHAVANT, M., KONTAK, D.J., BRIQUEU, L., HERRERA, J.V. & CLARK, A.H. (1988b): The Miocene–Pliocene Macusani volcanics, SE Peru. II. Geochemistry and origin of a felsic peraluminous magma. *Contrib. Mineral. Petrol.* **100**, 325-338.

PICHAVANT, M., KONTAK, D.J., HERRERA, J.V. & 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.

SELWAY, J.B., ČERNÝ, P. & HAWTHORNE, F.C. (2000): The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIV. Internal tourmaline. *Can. Mineral.* **38**, 877-891.

STILLING, A., ČERNÝ, P. & VANSTONE, P.J. (2006): The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. Zonal and bulk compositions and their petrogenetic significance. *Can. Mineral.* **44**, 599-623.

TINDLE, A.G., BREAKS, F.W. & SELWAY, J.B. (2002): Tourmaline in petalite subtype granitic pegmatites: evidence of fractionation and contamination from the Pakeagama Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. *Can. Mineral.* **40**, 753-788.

TINDLE, A.G., BREAKS, F.W. & WEBB, P.C. (1998): Wodginite group minerals from the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, NW Ontario. *Can. Mineral.* **36**, 637-658.

TRUEMAN, D. L. & ČERNÝ, P. (1982): Exploration for rare-element granitic pegmatites. *In* Granitic Pegmatites in Science and Industry (P. Černý, ed.). *Mineral. Assoc. Can., Short Course Notes* **8**, 463-493.

Received December 14, 2004, revised manuscript accepted May 5, 2006.

Partie III. Le rôle des fluides pegmatitiques tardifs

Le deuxième style de minéralisation étudié est celui de la Pegmatite Inférieure. C'est un filon séparé du corps principal de Tanco, mais il est considéré comme faisant partie de la même intrusion. De la même façon que pour le domaine 26H, on peut interpréter la Pegmatite Inférieure comme une «mini-pegmatite» fournissant une vision simplifiée de la pegmatite de Tanco. La particularité de cette pegmatite, toutefois, est de présenter un ensemble de zones beaucoup plus évolué que dans le domaine 26H. Elle contient surtout les zones (40, 50, 60, 70 et 90), alors que les zones (20) et (30) y sont sous-représentées. La minéralisation en Ta se trouve surtout renfermée dans la zone (60), qui représente les zones centrales affectées par l'altération micacée (MQM). Les oxydes de Ta sont surtout des MGW et du microlite. Ils sont intimement associés à l'altération micacée, et leurs caractéristiques texturales et chimiques, décrites dans la publication, nous ont amené à nous interroger sur une origine métasomatique pour ce style de minéralisation.

Dans la Pegmatite Inférieure de Tanco, la minéralisation en Ta se présente sous trois facies différents. Le faciès 1 correspond à la zone de bordure (20) et renferme des oxydes de Ta d'origine magmatique qui montrent des textures simples (zonations progressives et oscillatoires). Le faciès 2 correspond aux zones intermédiaires (40) et (50) et la minéralisation est surtout associée à un faciès particulier appelé «amblygonite dendritique». Il est lui aussi d'origine magmatique précoce. Le faciès 3 correspond à la zone intermédiaire centrale (60) affectée par l'altération micacée. Dans ce faciès, les oxydes montrent des textures particulièrement complexes que l'on a mis en évidence grâce à la méthode de cartographie en fausses couleurs expliquée précédemment (voir encadré p. 54).

En combinant les informations obtenues à partir des observations texturales et des analyses chimiques, j'ai pu mettre en évidence les diverses paragenèses au sein de chaque assemblage minéralogique d'oxydes. Par exemple, dans les associations complexes, on observe des reliques d'oxydes de Ta primaires, partiellement remplacées ou surimprimées par des oxydes de Ta secondaires. J'ai ainsi pu évaluer les contributions respectives des processus magmatiques et métasomatiques dans le processus minéralisateur. En conséquence, je propose la séquence paragénétique suivante: MGC + microlite (phases magmatiques primaires précoces) → MGC + MGW + microlite (phases magmatiques primaires tardives) → MGW + microlite + tapiolite (phases métasomatiques secondaires de remplacement) → ferrotapiolite (phase métasomatique secondaire de précipitation).

De plus, j'ai pu contraindre, de la même façon que pour le domaine 26H, les variations

chimiques des minéraux des groupe de la colombite et de la wodginite, à la fois à l'échelle du cristal et de la pegmatite. Les MGC montrent l'évolution classique avec enrichissement des rapports Ta/(Ta+Nb) et Mn/(Mn+Fe) des zones les plus précoces aux plus tardives. A l'échelle du cristal, l'enrichissement en Ta/(Ta+Nb) avec le fractionnement est expliqué par la plus forte solubilité du pôle Ta par rapport au pôle Nb. Ce qui est nouveau, c'est l'enrichissement en Fe par rapport à Mn que l'on observe dans les MGW, c'est-à-dire que l'on retrouve les résultats expérimentaux de Linnen et Cuney (2005) qui montraient que le pôle Fe était plus soluble que le pôle Mn dans les MGC. Cette observation conforte l'idée que l'enrichissement en Mn/(Mn+Fe) traditionnellement observé dans les MGC n'est pas dû au fractionnement, mais bien à un contrôle du Fe et du Mn par les minéraux associés dans le magma, notamment la tourmaline, ce que l'on avait déjà mis en évidence (*cf.* Partie II).

En prenant en compte les données expérimentales existantes (décrites dans la Partie I), et après avoir étudié l'association intime des oxydes avec l'apatite et le zircon, qui sont deux phases dont on connaît assez bien les paragenèses, je conclus que la minéralisation en Ta est essentiellement magmatique, et que des fluides pegmatitiques (orthomagmatiques) tardifs ont joué un rôle indirect dans la précipitation des phases secondaires. L'idée principale est que le Ta, remobilisé durant l'épisode d'altération (MQM), recristallise sous forme d'oxydes de compositions évoluées et riches en éléments (*e.g.*, Ca, Fe) vraisemblablement apportés par les fluides pegmatitiques à l'origine de l'altération.

Publication soumise à Economic Geology (acceptée): Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic versus metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada

Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic *versus* metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower Pegmatite, Manitoba, Canada

MARIEKE VAN LICHTERVELDE,

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563 CNRS UPS, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

vanlich@lmtg.obs-mip.fr

STEFANO SALVI,

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563 CNRS UPS, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

DIDIER BEZIAT,

Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie, UMR 5563 CNRS UPS, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

ROBERT LINNEN

Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, ON, N2L 3G1, Canada

Abstract

Tantalum is a key element in the electronics industry, thus there is a strong need to understand tantalum mineralization, particularly in rare-element granitic pegmatites, which host the most important deposits. Rare-element granitic pegmatites have been the object of many studies investigating their internal structure, mineralogy and petrogenesis. Nonetheless, the processes that control tantalum mineralization remain poorly understood, in particular the role of fluids in the crystallization of tantalum ore. One of the major problem arises from the difficulty in distinguishing primary magmatic from secondary, hydrothermal textures in such complex rocks.

In the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada, tantalum mineralization shows a complexity that reflects the complex petrogenesis of its host pegmatite. Tantalum oxides are many (eight families of oxides) and they occur in various associations and compositions. The Tanco Lower pegmatite is an isolated cell beneath the main pegmatite body, that contains abundant tantalum associated with mica alteration. Discovered in the early 1980's, no research has never been carried out on it. Tantalum mineralization in the Tanco Lower pegmatite occurs as three different styles. Facies 1 corresponds to the wall zone (20) and hosts primary magmatic Ta oxides with simple textures (progressive and oscillatory zoning). Facies 2 corresponds to the intermediate zones (40) and (50) and most mineralization occurs with dendritic amblygonite. Facies 3 corresponds to the central zone (60) affected by mica alteration. In this latter facies, the oxides show particularly complex textures, evident after X-Ray mapping and false colour imaging, a technique that has not previously been applied to tantalum mineralogy. By combining information obtained from textural observations and chemical analyzes, we were able to determine the paragenesis for each Ta oxide-bearing mineral assemblage, and hence to evaluate the relative contributions of magmatic *versus* metasomatic processes. In complex associations, we observe relics of primary Ta phases that are replaced or overgrown by secondary Ta phases. We propose the paragenetic sequence: Columbite Group Minerals (CGM) + microlite (early primary magmatic) → CGM+Wodginite Group Minerals (WGM) + microlite (late primary magmatic) → WGM + microlite (secondary magmatic) → ferrotapiolite (secondary magmatic or hydrothermal?). In addition, chemical variations in the columbite quadrilateral were constrained for columbite- and wodginite-group minerals, both at the crystal scale and at the pegmatite scale. Columbite- and wodginite-group minerals show the traditional Ta* and Mn* increase from earlier to later zones. At the crystal scale, the Ta*-Mn* increase with fractionation in CGM is explained by

the higher solubility of the Ta end-member relative to the Nb end-member, and the association with other minerals that control the melt composition toward Mn* enrichment. The fractionation trend in WGM shows Fe enrichment which is concordant with experimental results that show an higher solubility of the Fe end-member relative to the Mn end-member in CGM.

Considering the available experimental data, as well as the intimate association of Ta oxides with apatite and zircon, we conclude that tantalum mineralization is essentially magmatic in origin. Fluids are attributed an indirect role only, as they could have brought in the melt the minor elements (Fe, Mn or Ca) necessary to the precipitation of secondary Ta phases. Textural evidence show that the late secondary phases were formed at the same time as mica alteration, but this does not mean that Ta was brought in by metasomatism. We suggest that the Ta content of the rock remained constant and that Ta was only re-organized under new oxide species during the alteration event.

Introduction

Tantalum is a key element in the current electronics industry and its demand has steadily increased with the advent of laptop computers and cellular phones (Fetherston 2002, Cunningham 2003). For this reason, there is a strong will to understand tantalum mineralization, particularly in their most common host rocks, *i.e.*, rare-element granitic pegmatites. Rare-element granitic pegmatites have been the object of many studies investigating their internal structure (*e.g.*, Černý 1991a), mineralogy (in particular Nb-Ta mineralogy: Černý & Ercit 1985, Ercit 1986) and petrogenesis (Jahns & Burnham 1969, London 1990, Černý 1991d). Nonetheless, the processes that control tantalum mineralization remain poorly understood. In particular, the role of fluids in tantalum ore precipitation is largely unknown (rare contributions were brought by *e.g.*, Thomas et al. 1988, Linnen & Williams-Jones 1993, Beurlen et al. 2001) and, to our knowledge, very few studies have provided insights on the relative contributions of magmatic *versus* metasomatic processes to tantalum mineralization (*e.g.*, Novak & Černý 1998; Lumpkin 1998; Marignac et al. 2001; Kontak, in press). One of the major problem arises from the difficulty in distinguishing primary magmatic from secondary, hydrothermal textures in such complex rocks.

In many rare-element pegmatites at least a portion of the tantalum ore is associated with mica alteration (*e.g.*, at Greenbushes, Australia: Partington et al. 1995; at Wodgina, Australia: Sweetapple and Collins 2002; in the McAllister pegmatite, USA: Foord and Cook 1989). At the Tanco deposit, tantalum is particularly abundant in central zones of the pegmat-

ite, which consist of mica-quartz alteration after microcline (referred to as *MQM* alteration by Tanco geologists). In these zones, Ta occurs in the form of at least eight distinct oxide families in various associations and compositions. Such mineralogical complexity reflects the complex petrogenesis of the Tanco pegmatite and provides a unique opportunity to investigate Ta mineralization in both primary magmatic zones and late replacement zones. In a previous study (Van Lichtervelde et al. 2006), we constrained the chemical evolution of columbite-group minerals associated with an aplite-hosted style of mineralization, which was interpreted as being essentially magmatic in origin. For the present study, we concentrated our efforts on the Tanco Lower pegmatite, a separate body occurring underneath the main Tanco deposit, which contains particularly abundant "*MQM*-style" Ta mineralization. The Tanco Lower pegmatite was discovered in the early 1980's and has not been previously studied. It should be noted that this is a different body from the Lower pegmatite that was the focus of a M.Sc. study by Ferreira (1984), from which some of the data are used in Černý & Ercit (1985). The latter is a completely different body located west and south of theTanco Lower pegmatite and at a lower elevation. In the present study the complex textures of the tantalum mineralization in the Tanco Lower Pegmatite are examined in detail. These textures are then considered in conjunction with the available experimental data to evaluate whether the mineralization is a result of primary magmatic or late hydrothermal processes.

Geological Setting

The Tanco pegmatite is located 180 km NE of Winnipeg (Manitoba). It is a highly fractionated pegmatite of the rare-element class, petalite subtype, LCT-family in the Černý (1991) classification. It is one of the world's largest pegmatites, measuring some 1990 m in length, 1060 m in width and up to 100 m thick (Černý 2005). It is a member of the Bernic Lake pegmatite group and occurs in the Bird River Greenstone Belt that flanks the exposed part of the Bird River Subprovince of the Archean Superior Province, in the SW part of the Canadian Shield. During the Kenoran orogeny (2.75-2.55 Ga), the Bird River Greenstone Belt was affected by greenschist-facies regional metamorphism and east-west faulting (Černý et al. 1981). Late to post-tectonic leucogranites were intruded along the east-trending faults, and are believed to be the source of a swarm of rare-element pegmatites, of which the Tanco pegmatite is the largest and economically the most important. It was emplaced at the end of the orogeny, and its age is 2640±7 Ma (U-Pb on tantalite, Baadsgaard & Černý 1993). It occupies a subhorizontal position within a subvertically foliated metagabbro. The contacts of the pegmatite with the metagabbroic wallrock are knife-sharp and do not show any

assimilation of the host-rock. The emplacement of the pegmatite was influenced by gently E- and W-dipping joints and fractures (Černý et al. 1998). Its form is best described as a bi-lobate, shallowly north-dipping and doubly (E and W) plunging body which fingers out into swarms of parallel dikes along most of its margins.

The Tanco Lower pegmatite is a smaller, separate body located beneath the South Western limb of the main body (Fig. 1). It is parallel with, and closely underlying the main Tanco deposit. It is separated from it by ~50 m of metagabbro. Drilling is limited at this depth and there is no evidence of the Tanco Lower pegmatite being connected to the main Tanco body. Although it is probably part of the same intrusion, we will consider the Tanco Lower pegmatite as an independent pegmatite body.

Methodology

The site was mapped in detail using both diamond drill hole (DDH) cores and underground observations. A 3D model involving more than 30 DDH crosscutting the pegmatite was completed in order to understand the complex geology of the Tanco Lower pegmatite. Figure 2 shows the location of the four DDH studied and the general petrography of the area. Fifty mineralized samples were studied in detail (46 samples from 4 DDH cores and 4 samples from mine opening walls). Polished sections were studied under transmitted and reflected light in order to determine mineral associations and parageneses. Backscattered electron images were collected with SEM-EDS at the Laboratoire des Mécanismes de

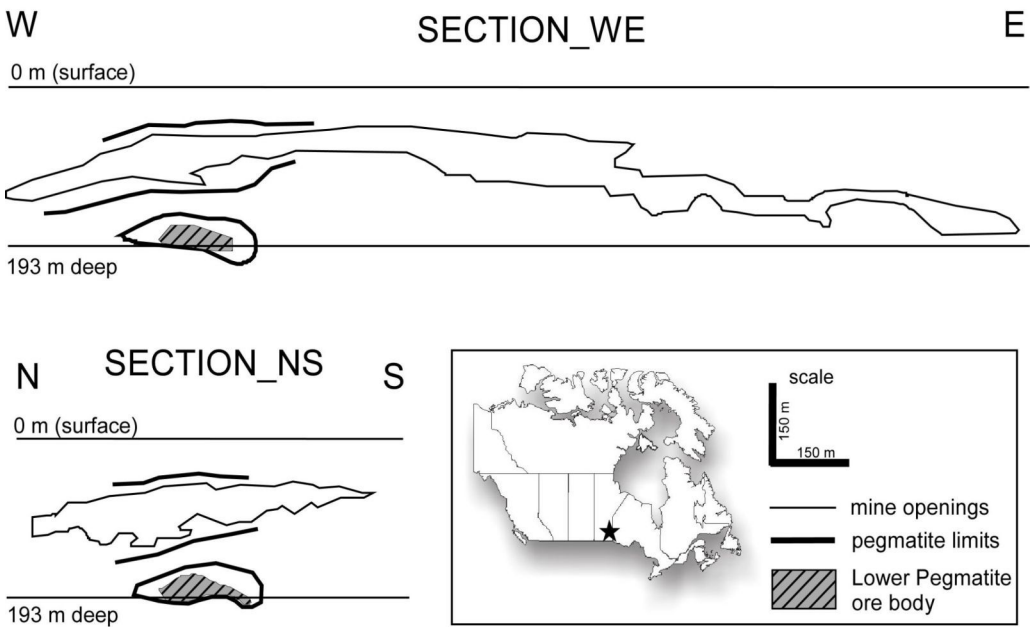


Figure 1: E-W and S-N cross-sections through the Tanco pegmatite, showing the mine openings during summer 2004, with location of the Lower pegmatite. The limits of the Tanco pegmatite are extrapolated from drill hole information. Modified after unpublished Tanco geological maps.

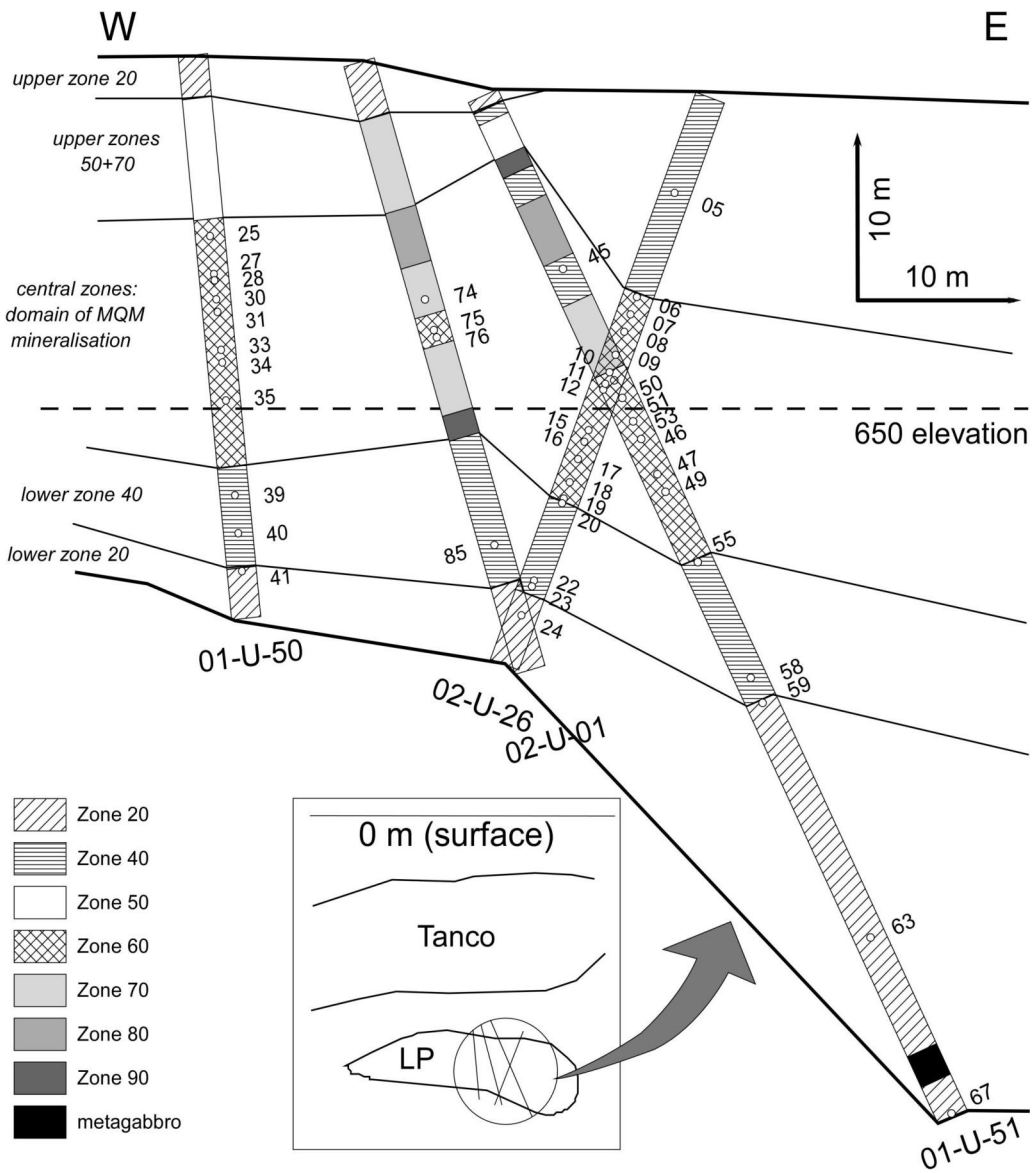


Figure 2: E-W section showing the general geology of the Tanco Lower pegmatite and the locations of the four studied drill holes and of the core samples (small circles, with the corresponding sample numbers adjacent to the drill holes). Note that the locations of the drill holes are projected on to the section, and the holes do not pitch exactly in the E-W direction. Hand samples were collected at level 650 (depth of ~160 m).

Transfert en Géologie of Toulouse, and were completed with X-ray element distribution maps of the most complex grains. Using these images for guidance, mineral compositions were determined on a Camebax SX 50 electron microprobe at the University Paul Sabatier of Toulouse, using an operating voltage of 15 kV, a beam current of 20 nA and a 3 µm beam diameter for all elements. Standards were: Ta, Nb and W metals (for Ta, Nb and W), cassiterite (for Sn), $MnTiO_3$ (for Mn and Ti), zircon (for Zr), UO_2 (for U), $ScPO_4$ (for Sc), hematite (for Fe), antimony (for Sb), Pb glass (for Pb), ThO_2 (for Th), periclase (for Mg), wollastonite (for Ca), albite (for Na) and topaz (for F). Structural formulae were calculated on

the basis of 6 oxygens for ferrotapiolite and columbite-group minerals, and 32 oxygens for wodginite-group minerals. We used the calculation programs of Tindle et al. (2002) (Microsoft Excel™ workseet available on http://tabitha.open.ac.uk/tindle/AGTHome.html). Some zircon and apatite crystals associated with Ta mineralization were analysed as well, using the same operating conditions.

The Tanco Lower Pegmatite

Internal structure

The Tanco Lower pegmatite ore body extends over 80 m in length, 50 m in width and 30 m in thickness. Its internal structure is similar to that of the main Tanco body (see Černý et al. 1998). It consists of nine roughly concentric, though commonly discontinuous, zones (Fig. 2): the border zone (10), the wall zone (20), the aplitic albite zone (30), the lower intermediate zone (40), the upper intermediate zone (50), the central intermediate zone (60), the quartz zone (70), the pollucite zone (80) and the lepidolite zone (90). The zone numbers correspond to the terminology used by Tanco geologists. The border zone (10) is almost non existent in the Tanco Lower pegmatite. The wall zone (20) forms an envelop around the interior mineralized zones. Figure 2 shows that zone 20 is heterogeneous in thickness, especially in the upper parts where it disappears in places. The lower and upper intermediate zones (40) and (50) share a gradational boundary, and can also be considered as a single shell with a gradual upward increase in lithium content. Like zone 20, zone 40 is quite continuous in the lower parts but it is discontinuous in the upper parts. Zones 30 and 60 form lobed pockets within zone 40. As opposed to the main Tanco body, where it forms a major constituent, zone 30 aplitic albite is almost non-existent in the Tanco Lower pegmatite, whereas zone 60 occupies 75 volume percent of the ore body. The contact between zones 40 and 60 is not sharp and the two zones are commonly inter-fingered. Zone 90 (lepidolite) is also present throughout zone 40, as pockets and bands. Zone 80 (pollucite) forms large decametric pockets in the upper parts of the ore body. The most significant host lithologies of tantalum mineralization are the central intermediate zone (60), the lower intermediate zone (40) and the lepidolite zone (90). Units 20 and 50 are only weakly mineralized. The ore body is capped by zone 70 (massive quartz) and zone 50, or a mixture of the two. Zones 70 and 80 are monomineralic and do not host any appreciable Ta mineralization.

It is well established that the bulk composition of the Tanco pegmatite is granitic, and that the pegmatite was produced by primarily by crystallization of a volatile-rich silicate melt (Stilling et al. in press). It is also commonly accepted that the concentric organization of

pegmatites in general reflects a magmatic crystallization from the borders to the centre of the body (Jahns 1982; London 2005). The Tanco Lower pegmatite internal structure is similar to that of the Tanco main body so it undoubtedly crystallized by the same processes.

Petrography

The petrography of the Lower pegmatite units is very similar to that of the main Tanco body (see Černý et al., 1998 and Van Lichtervelde et al., 2006, for detailed descriptions). **Zone 20** (wall zone) consists of coarse-grained (a few centimeters) quartz + K-feldspar (leopard rock) with minor tourmaline (mainly schorl-type) + mica + beryl, and rare phosphates. A fine-grained interstitial aplite (millimetric quartz + albite + minor tourmaline + rare apatite or mica) can host rare Ta oxides, disseminated or in aggregates. **Zone 40** (lower intermediate zones) consists of coarse-grained K-feldspar + minor *S*podumene+*QU*artz *I*ntergrowths (*SQUI*) + quartz. Coarse-grained phosphates (mainly amblygonite-montebrasite) and yellow curvi-lamellar mica are present, as well as minor fine-grained beryl. A light-colored aplite with fine-grained colored tourmaline (blue-green to pink) and blue apatite are rarely observed. A characteristic feature, in the Tanco Lower pegmatite zone 40, is the presence of coarse-grained dendritic amblygonite (Fig. 3a) with interstitial mica + Ta oxides (< 1 cm) in a matrix of quartz and feldspar (Fig. 3b). Minor apatite and zircon are present. **Zone 50** (upper intermediate zone) petrography is similar to that of zone 40, except that large metric (up to 10 m) crystals of Li-bearing minerals (spodumene, amblygonite) are dominant. **Zone 60** (central intermediate zone) is commonly referred to as *MQM* (*M*ica-*Q*uartz after *M*icrocline alteration) at Tanco. It corresponds to zones 40+50 widely replaced by mica. It consists of coarse-grained microcline-perthite + SQUI and massive quartz that have been more or less (5 to 95% replacement) replaced by an assemblage of fine- to medium- grained greenish muscovite + quartz that hosts significant amounts of Ta ore (Fig. 3d). Darker MQM is rich in fine-grained purple lepidolite and smoky quartz. Subordinate beryl and accessory zircon are present. **Zones 70** (quartz) and **80** (pollucite) are monomineralic. **Zone 90** consists of fine-grained lithian muscovite and lepidolite with massive quartz. It is commonly mixed with the MQM part of zone 60 and hosts significant amounts of Ta ore.

Styles of mineralization

Figure 2 shows the location of the samples on an E-W section. Most samples were taken from zones 40 and 60 (Table 1) because these zones are the most strongly mineralized. Based on the style of Ta mineralization, three facies are recognized (Table 1).

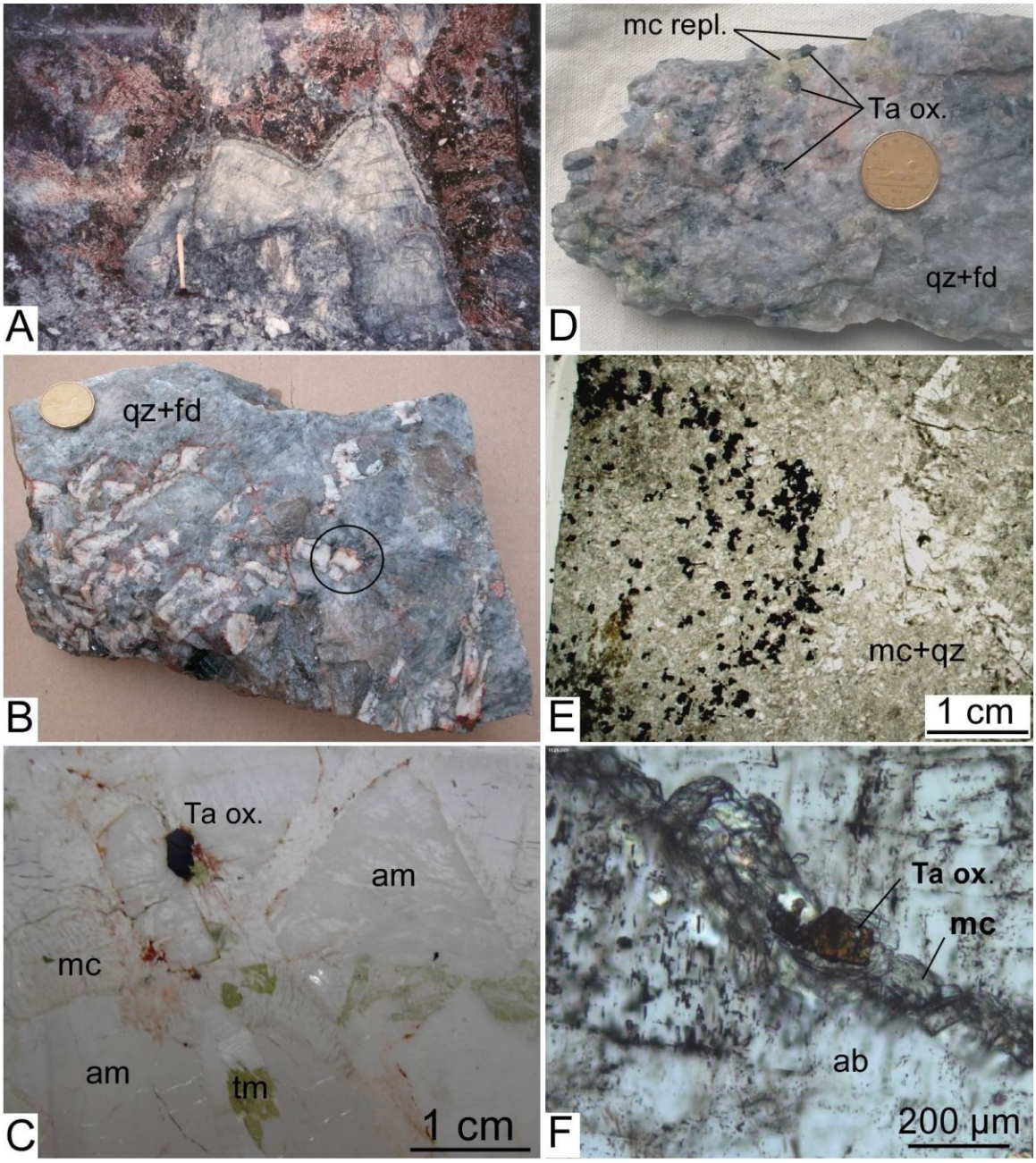


Figure 3: Photographs of some characteristic rock facies of the Tanco Lower pegmatite. ***a.*** *Dendritic amblygonite around K-feldspar from Zone 40. Hammer for scale.* ***b.*** *Dendritic amblygonite from photograph (a) area. The amblygonite occurs in a matrix of quartz + feldspar (qz+fd). The circle surrounds tantalum oxides intergrown with amblygonite.* ***c.*** *Photomicrograph in plane polarized light showing Ta oxides (Ta ox.) included and intergrown with coarse-grained amblygonite (am). Tourmaline (tm) and muscovite (mc) are also present in the thin section.* ***d.*** *Coarse-grained tantalum oxides (Ta ox.) associated with a fine-grained replacement assemblage of green mica + quartz (mc repl.). This is typical zone 60 (MQM) mineralization, in this case the MQM has replaced about 10% of the rock.* ***e.*** *Photomicrograph in plane polarized light showing aggregates of opaque Ta oxides hosted by a fine-grained assemblage of mica + quartz (mc+qz).* ***f.*** *Photomicrograph in plane polarized light showing a tantalum oxide (Ta ox.) associated with a fissure filled with mica (mc) and crosscutting coarse-grained albite (ab).*

Zone	number of samples	number of samples containing:					
		WGM	CGM	tap	mic	zrn	ap
facies 1	5	3	4	0	1	0	0
facies 2	8	6	8	0	4	2	1
facies 3	37	32	31	19	19	11	5
Total	50	41	43	19	24	13	6

Tableau 1: Distribution of Ta mineral oxides between the different rock facies of the Tanco Lower pegmatite. WGM stands for wodginite-group minerals, CGM for columbite-group minerals, tap for ferrotapiolite, mic for microlite, zrn for zircon and ap for apatite.

Facies 1 consists of samples from the wall zone (20). As zone 20 is an early magmatic, poorly mineralized zone, only 5 mineralized samples were collected from it. They all come from the lower part of zone 20 (*cf.* Fig. 2). The samples contain 1 to 5 volume percent Ta oxides that are disseminated principally in the aplitic parts of the samples (estimates based on visual estimations; Note that the various Ta-Nb-Sn-Ti oxides typically cannot be distinguished in hand samples, and for simplicity are referred to here as tantalum oxides). The tantalum oxides are usually fine-grained (< 2 mm), euhedral, in planar contact with silicate minerals (most commonly quartz, albite and tourmaline).

Facies 2 consists of samples from the lower intermediate zone (40) and more rarely from the upper intermediate zone (50). Compared to zone 20, these two zones are situated farther from the margins of the pegmatite and thus are interpreted to be slightly later in origin. Zones (40) and (50) also host slightly more Ta mineralization (1 to 10 volume percent of the rock). Facies 2 is further subdivided into facies 2a, which is hosted by “normal” zones 40/50, and facies 2b, which is hosted by the dendritic amblygonite unit. In facies 2a, Ta oxides are disseminated and intergrown in coarse-grained feldspar+SQUI+micas as well as in the aplitic parts. In facies 2b, Ta oxides are interstitial and included in coarse-grained dendritic amblygonite (Fig. 3b). In general, tantalum oxides are under a millimeter in size, but they can reach a centimeter across as inclusions in amblygonite crystals of facies 2b (Fig. 3c).

Facies 3 consists of samples from the central intermediate zone (60), which is a late zone at Tanco because it occurs as replacement. As this zone occupies most of the Lower pegmatite ore body, 75 percent of the samples come from it. The fine- to medium- grained assemblage of greenish muscovite + quartz (MQM) hosts significant tantalum mineralization (up to 20 vol.%, Fig. 3d). Tantalum oxides commonly occur in small aggregates a few centimeters in size (Fig. 3e) as anhedral more or less skeletal (or corroded?) crystals. The crystals are generally under a millimeter in size but can reach a few millimeters in the aggregates. In one sample of facies 3, Ta mineralization is associated with fissures (Fig. 3f).

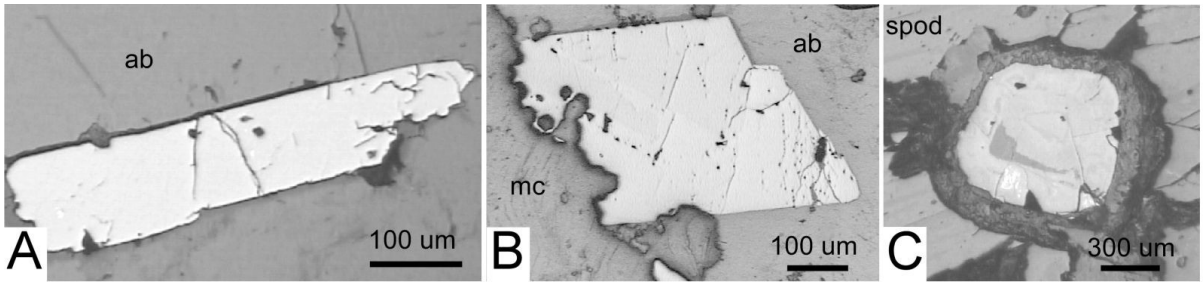


Figure 4: Reflected light photomicrographs showing textures of some Ta oxides. a. Tabular columbite included in albite (ab). Sample 24, facies 1. b. Prismatic ferrotapiolite partially replaced by mica (mc). Sample 06, facies 3. c. Cubic microlite in spodumene (spod) with a metamict aureole. Sample 35, facies 3.

Only one mineralized sample of zone 90 was observed and it is considered to be facies 3 because the Ta mineralization in this sample is associated with a MQM assemblage.

Nb- and Ta-Bearing Minerals

The mineralogy of the Ta oxides in the Lower Pegmatite does not differ from that of the main Tanco pegmatite. However, there is considerable variation in terms of textures and associations.

Nb-Ta oxides

Seven Nb-Ta-bearing oxides were observed: columbite-group minerals (CGM), wodginite-group minerals (WGM), microlite (the term *microlite-subgroup mineral* should be used, however, pure compositions of the microlite end-member allow us to use the term *microlite*), ferrotapiolite, cassiterite, ilmenorutile and simpsonite. The first four oxides are the most widespread whereas simpsonite was encountered only once. The three Ta oxides CGM, WGM and microlite are found in all facies, whereas ferrotapiolite is only present in facies 3. Euhedral crystals (tabular for CGM, Fig. 4a; prismatic for WGM and ferrotapiolite, Fig. 4b; cubic for microlite, Fig. 4c) mostly occur in facies 1 and 2, whereas complex associations of the four phases all together in anhedral or skeletal grains are particularly common in facies 3. Cassiterite and ilmenorutile occur as subordinate phases generally associated with columbite- and wodginite-group minerals, mostly in facies 1 and 2.

Backscattered electron images and microprobe traverses across individual crystals were used to illustrate the zoning patterns of Ta oxides. Ferrotapiolite, columbite- and wodginite-group minerals exhibit strong and locally complex chemical zoning mainly due to Nb-Ta and Fe-Mn substitutions. We distinguish a “simple” type of zoning where only one or two Ta mineral phases are involved, and “complex” textures that involve two and more phases. The term “simple zoning” was chosen in reference to the types of zoning typically

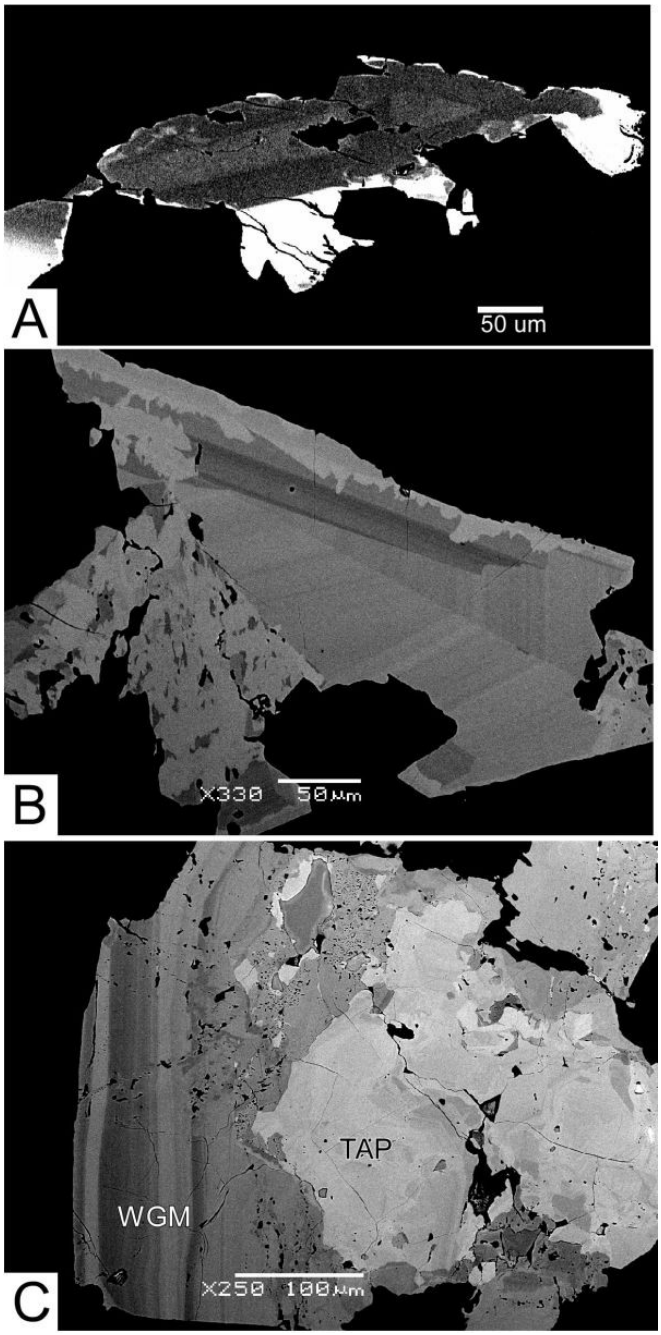


Figure 5: Backscattered SEM images of the different types of simple zoning. a. Progressive zoning in CGM. Sample 41, facies 1. b. Oscillatory zoning in ferrotapiolite, overprinted by some patchy replacement ferrotapiolite. Sample 12, facies 3. c. Patchy ferrotapiolite TAP (light grey) replacement of oscillatory-zoned WGM (dark grey). Sample 12, facies 3.

encountered in Ta oxides and described by Lahti (1987), whereas the term "complex textures" refers to less commonly encountered and more enigmatic textures.

"Simple" zoning within crystals with one or two Ta mineral phases

The three types of simple zoning previously described by Lahti (1987) are progressive zoning, oscillatory zoning and patchy zoning. Progressive zoning, rare in the Lower pegmatite samples, is observed only in CGM of early generation (facies 1). It consists of a core of ferro- or mangano-columbite surrounded by a narrow rim of mangano-tantalite, commonly resembling an overgrowth rather than having resulted from progressive crystallization (Fig. 5a). Oscillatory zoning is a typical, widespread feature in WGM (Fig. 10) and ferrotapiolite (Fig. 5b), but it is exceptional in CGM (Fig. 8). It consists of periodical variations between core and rim. The zones are usually narrow, commonly irregular and more rarely curvy or wavy; truncated zones are common (*cf.* Fig. 10). Patchy replacement consists of an irregularly zoned phase replacing earlier regular zones. The replacing phase can be the same as the replaced phase (Fig. 5b, 8 and 10b) or a different phase (Fig. 5c). In figure 5b, the replacing phase is marked by porosity, consistent with the common development of secondary porosity

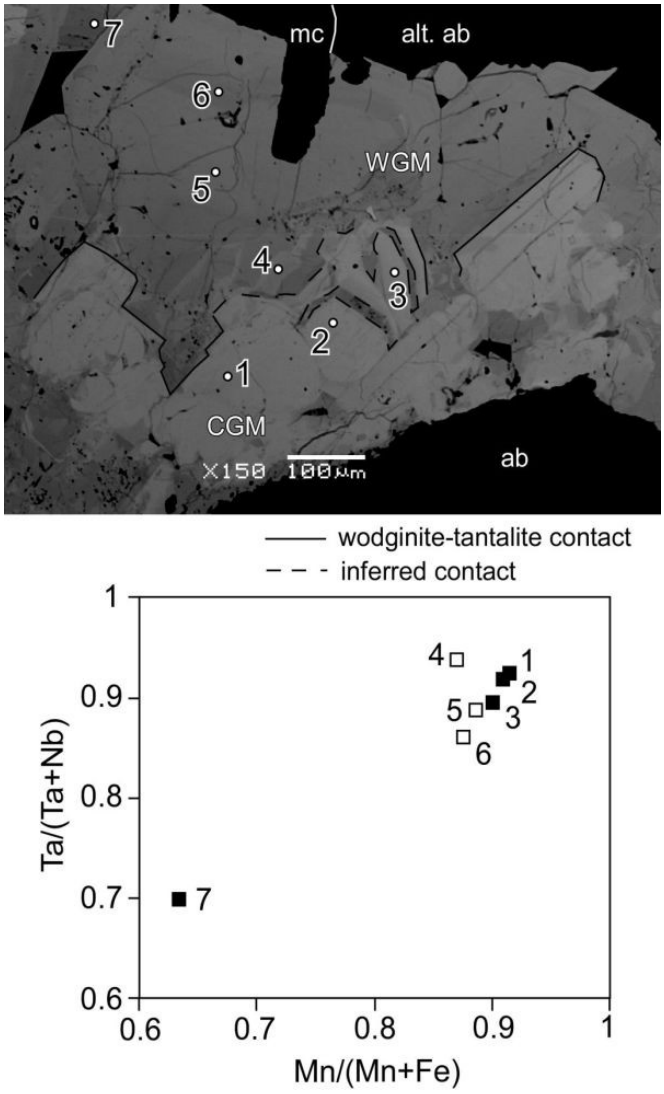


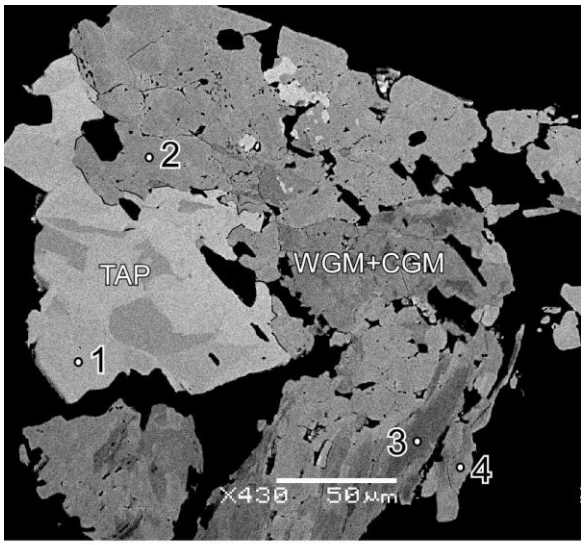
Figure 6a

during replacement (Putnis 2002). Late microlite replacement of early CGM or WGM is very common. Simple zoning is observed in all facies, but it is more characteristic of facies 1 and 2 (four of five samples of facies 1 and seven of eight samples of facies 2 exclusively contain simple zoning and no complex textures at all), whereas in facies 3, only 8 of 37 samples contain simple zoning but it is accompanied by complex textures.

"Complex" textures within crystals with two and more Ta mineral phases

Crystal mapping, coupled with backscattered electron images and microprobe analyzes, revealed very complex textures that involve two and more Ta phases. These complex textures are observed almost exclusively in facies 3. The complexity of these associations partly arises from the difficulty in distinguishing whether the phases are intergrown (co-crystallized), whether one is overgrown on the other, or whether one replaces the other (see discussion below). The "simplest complex" texture consists of two intergrown phases. For example, CGM and WGM association (Fig. 6a) is widespread in all facies. It is observed in 25 samples (two samples from facies 1, three samples from facies 2 and twenty samples from facies 3). In some cases, ferrotapiolite is associated with CGM + WGM (Fig. 6b). In rare occurrences, the CGM + WGM association hosts small microlite inclusions (they are commonly revealed by areas of dense porosity due to metamictization, Fig. 6c).

In the most complex associations, up to five Ta phases can be found together. Usually, the Ta oxydes can be distinguished from their distinct grey levels in backscatter images (e.g. tindle ref), but in our images, compositional variations in each phase are so large that a certain



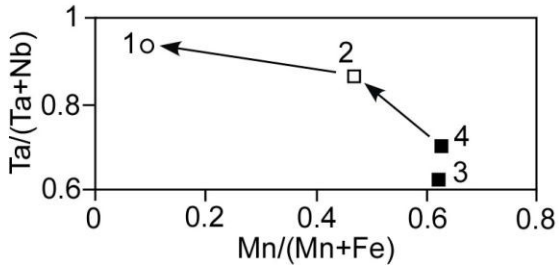
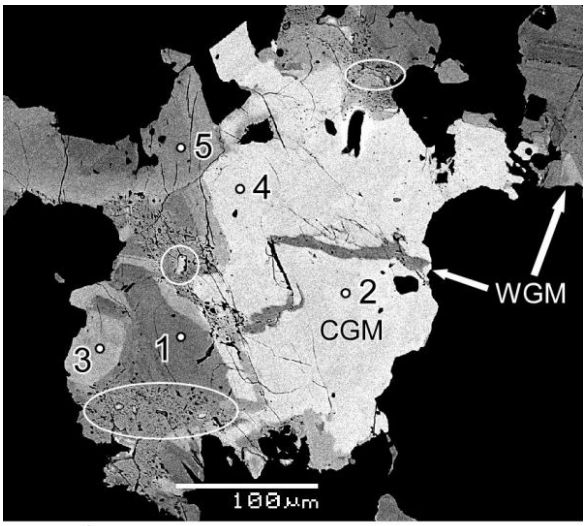


Figure 6b

Figure 6: Backscattered images of some complex textures with electron microprobe compositons (filled squares for CGM and open squares for WGM). a. Interfingered CGM (points 1, 2, 3 and 7, light grey) and WGM (points 4, 5 and 6, dark grey). Note the planar contacts between WGM and the silicates around (albite – ab, altered albite – alt. ab, muscovite – mc). Sample 07, facies 3. b. Association of CGM (points 3 and 4), WGM (point 2) and ferrotapiolite TAP (point 1, white). Sample 15, facies 3. c. Interfingered CGM (light grey) + WGM (dark grey) hosting microlite inclusions (circled). Note the dense porosity around microlite inclusions due to metamictization. Sample 76, facies 3.



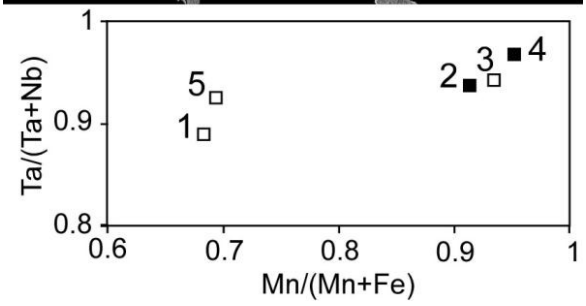


Figure 6c

grey level can be attributed any phase. We developed a method using X-Ray mapping to create false colour image maps that are necessary to distinguish the different phases and to aid with the interpretation of the textures. Such complex associations are illustrated by the false color pictures of figures 7a to f (in blue: CGM, purple: WGM, red: microlite and green: ferrotapiolite). These color-coded pictures were built by superposing single element maps on a backscattered image. The element maps represent either an individual element (Sn for WGM (also for cassiterite in Fig. 7c), Fe for ferrotapiolite) or a pair of elements (Ca+Na for microlite) that are the signatures of the different Ta phases (CGM has no particular signature). The pictures show different types of associations. In Figures 7a and b, CGM is associated with WGM and microlite. Wodginite seems to be of the same generation as CGM (or potentially slightly later as overgrowths), whereas microlite replaces both phases. In Figure 7c, ferrotapiolite is associated with CGM, and is interfingered with it,

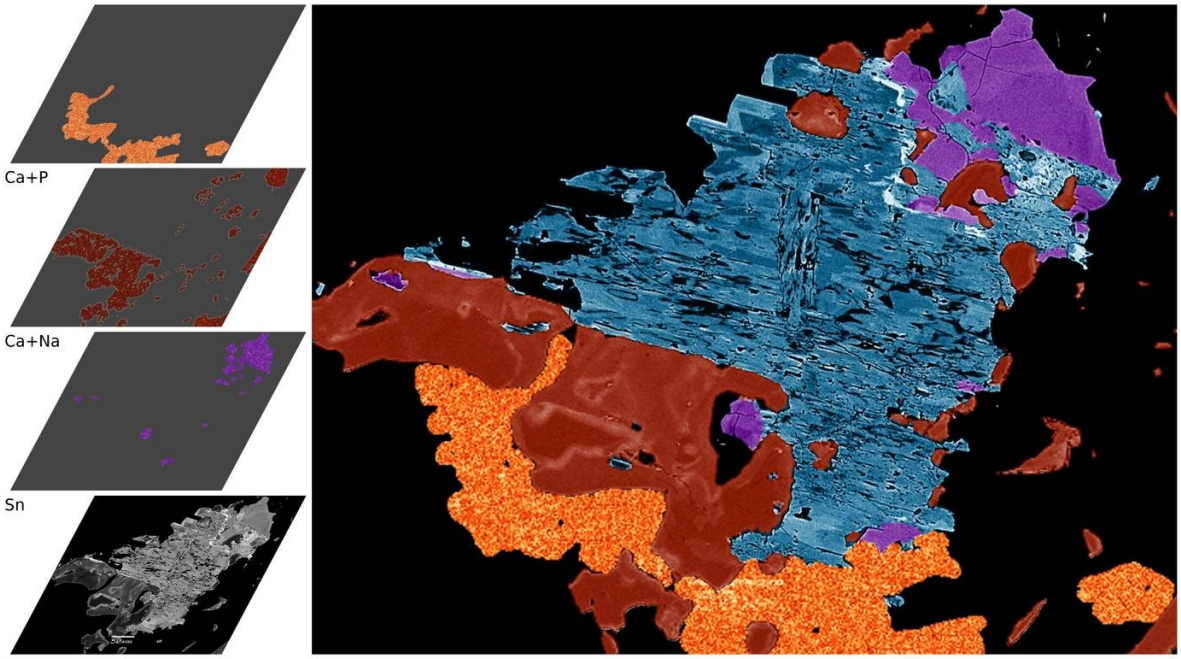


Figure 7a

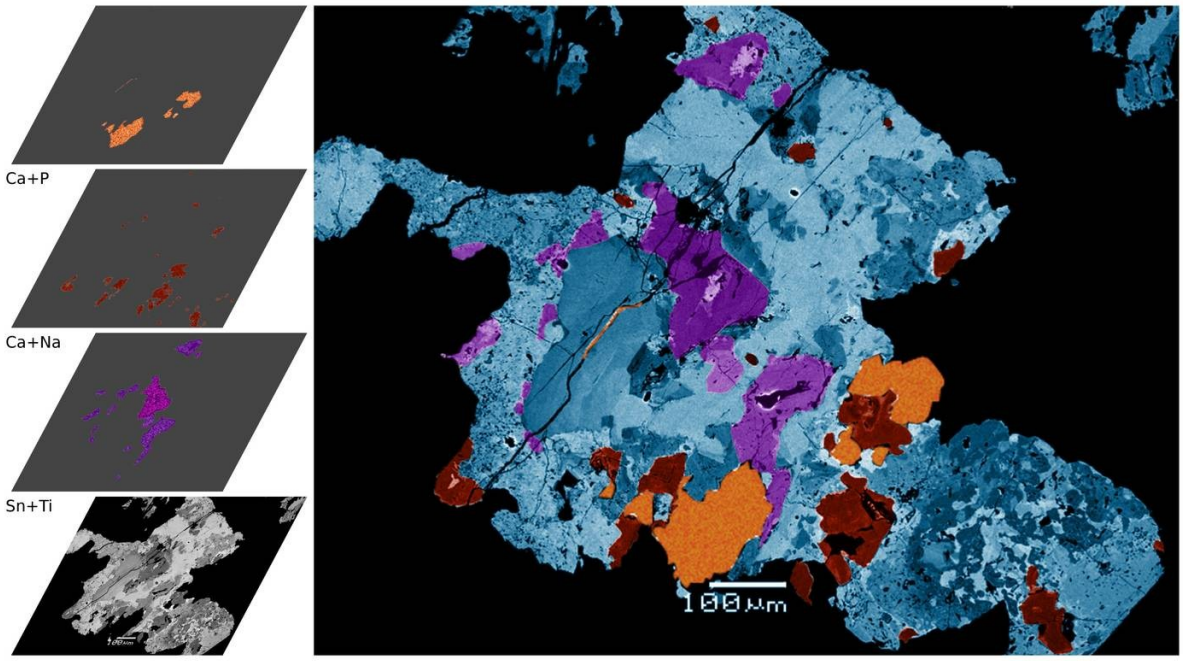


Figure 7b

whereas microlite occurs as replacement. This figure also shows a crystal of cassiterite that grew against CGM and replaced by ferrotapiolite. In Figures 7d and e, ferrotapiolite is associated with interfingered CGM + WGM and microlite, as small rounded grains on the edges of the crystal, suggesting a late origin. Microlite forms large areas that replace WGM and CGM. In Figure 7f, microlite is possibly primary, associated with interfingered CGM + WGM, all being overprinted (either as replacement or overgrowth) by small grains of

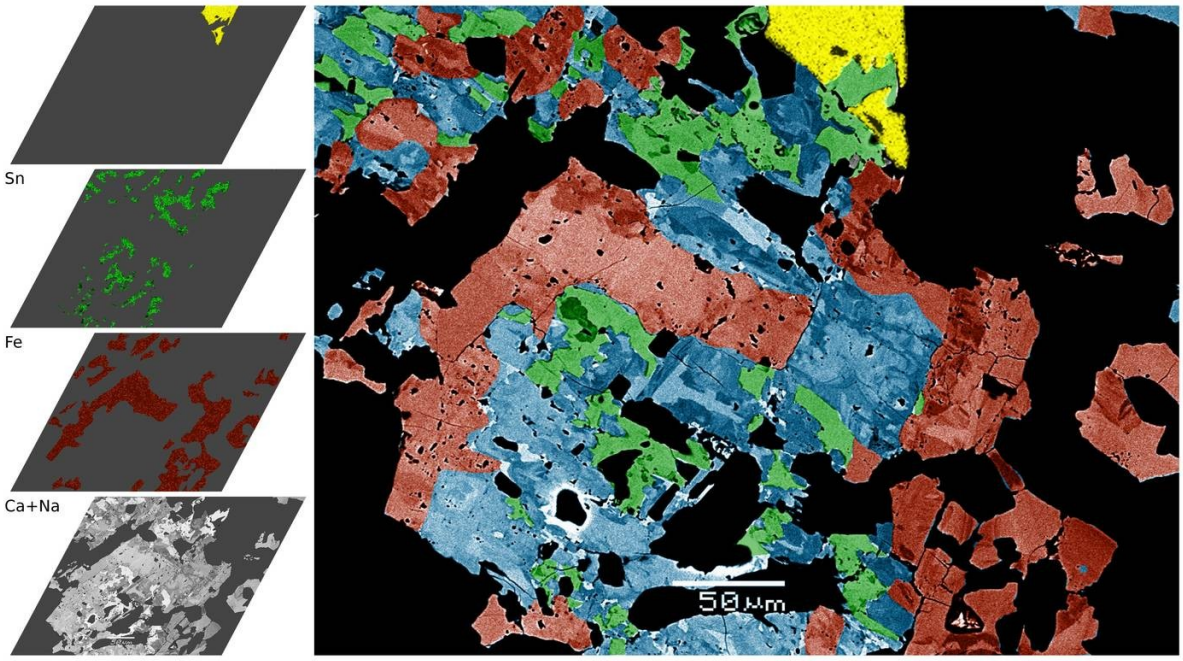


Figure 7c

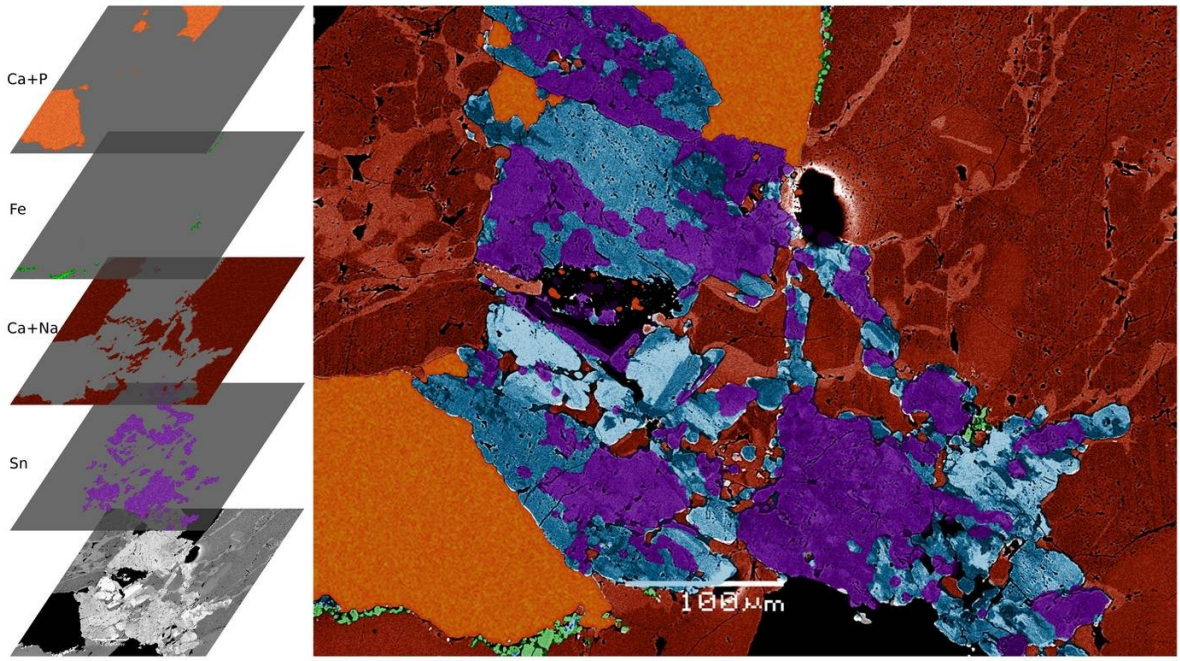


Figure 7d

ferrotapiolite. In addition, a small rounded grain of simpsonite is included within microlite. This is the only occurrence of simpsonite in our samples.

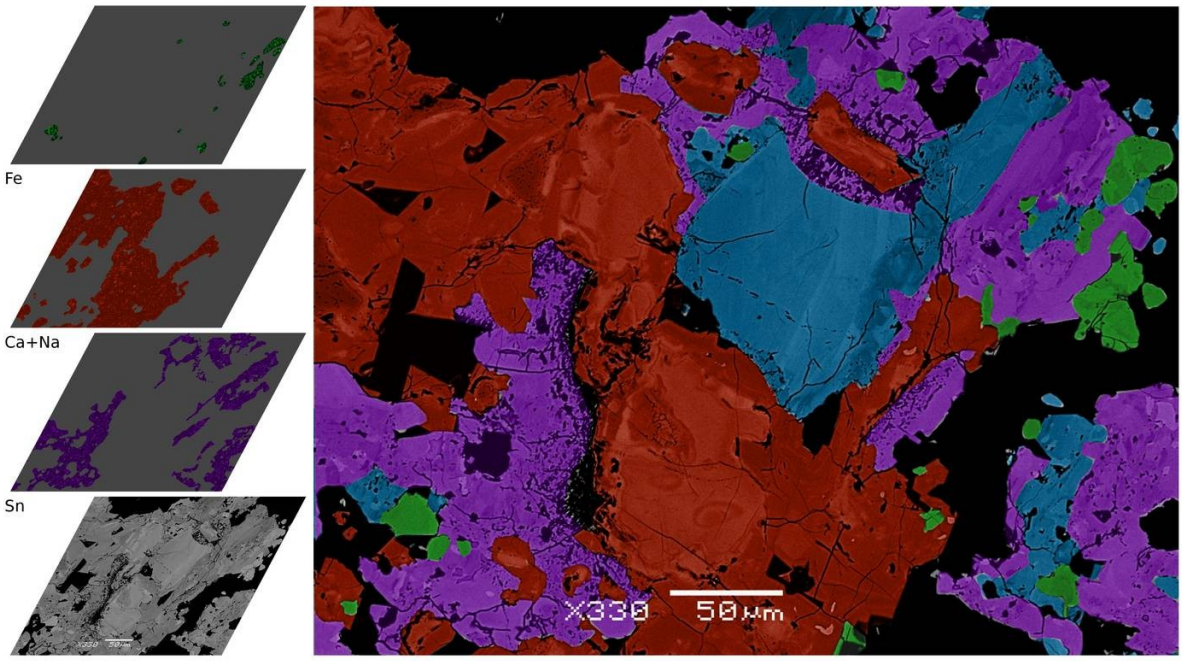


Figure 7e

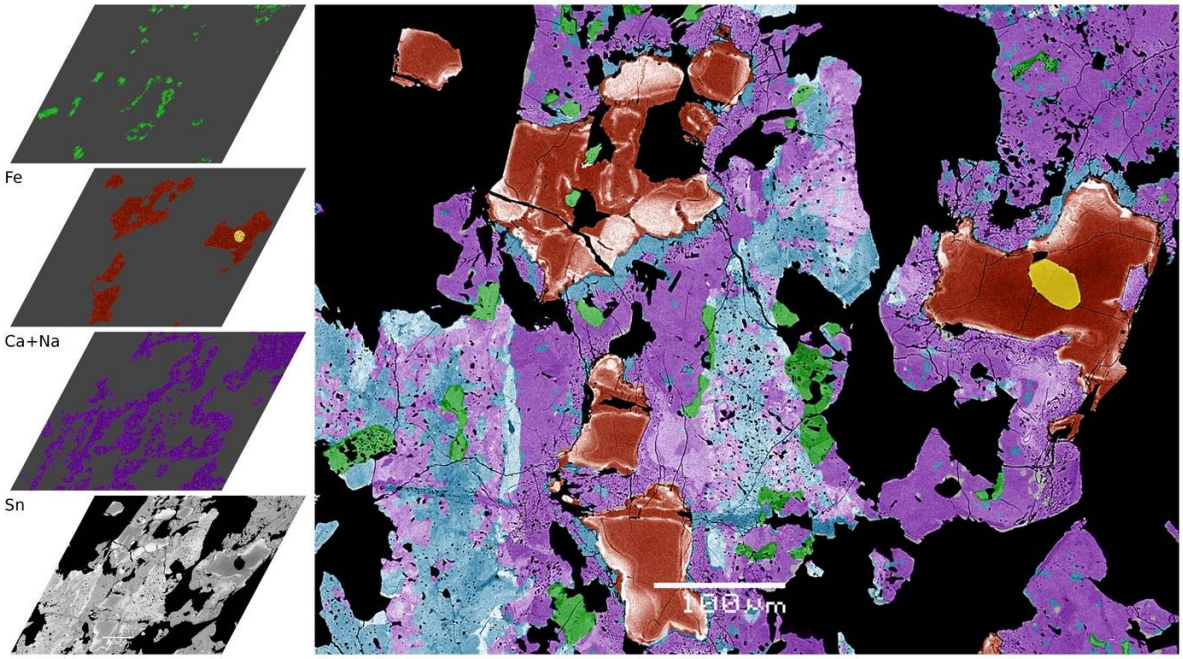


Figure 7f

Figure 7: Backscatter false colour images of complex mineral associations, all from facies 3. a and b: Sample 45. c and d: Sample 15. e: Sample 19. f: Sample 75. The pictures on the left represent element maps superposed on the original backscattered image. Each element is the signature of a mineral species: Sn (purple) for WGM, Ca and Na (red) for microlite, Fe (green) for ferrotapiolite, Ca and P (orange) for apatite, Sn (yellow in ***c****) for cassiterite. The yellow patch included in microlite of (f) is simpsonite. See text for detailed description. The open-source software Gimp (GNU image manipulation program) was used to contour element maps. The contours were slightly reworked in order to fit the backscattered image. In the main image are gathered all mineral areas, with colors corresponding to that of element maps. The blue color corresponds to CGM which does not have a signature element.*

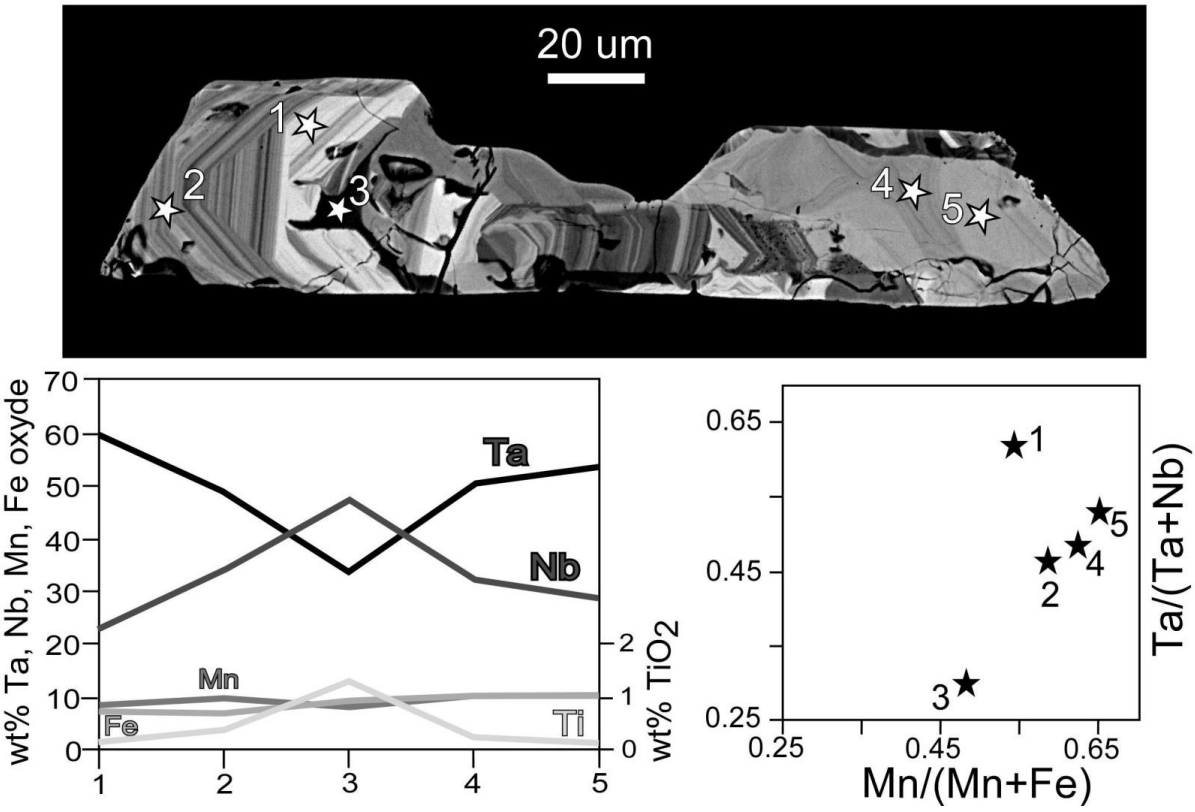


Figure 8: Chemical evolution in an oscillatory-zoned CGM crystal (points 1 to 3) overprinted by patchy replacement (points 4 and 5). Point 2 shows a Ta anomaly. Except this anomaly, the chemical evolution goes smoothly toward high Ta and Mn*.*

Microprobe analyzes

Average electron microprobe analyzes of the Ta oxides are given in Tables 2, 3 and 4. The original data is available as a digital supplement to this paper at www.segweb.org/____. The chemical evolution of each Ta phase was studied at three scales: crystal scale, facies scale and pegmatite scale.

We collected 170 probe analyzes of CGM ($(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$), which represents more than 80 crystals. Major elements show a wide range of composition: 30 to 83.5 wt.% Ta_2O_5, 1 to 47.5 wt.% Nb_2O_5, 5.5 to 15.5 wt.% MnO, 0.2 to 12 wt.% FeO. In addition, up to 4.7 wt.% TiO_2 , 3.6 wt.% SnO_2 , 2 wt.% Sc_2O_3 , 1.4 wt.% WO_3 , 1 wt.% ZrO_2 and 0.5 wt.% UO_2 were detected in the structure of CGM, and some grains contain up to 10 wt.% of these elements combined. The overall stoichiometry is good, with a maximum variation of 1% (i.e. total cation is less that 3.03), precluding the possibility of relevant amounts of Fe^{3+} in the structure. It is well established that CGM evolve by fractional crystallization, and that the typical trend with evolving crystallisation is from ferrocolumbite $FeNb_2O_6$ to manganotantalite $MnTa_2O_6$ through Fe-Mn and Nb-Ta substitutions (Černý et al. 1986). These trends are usually shown in a four-pole quadrilateral where Ta* {Ta/(Ta+Nb*(+Ti+Sn)*)} is

plotted against Mn* {Mn/(Mn+Fe)}. Tin and titanium are integrated into Ta* because these minor elements can reach high concentrations in CGM (Ercit 1986).

Label	columbite (1)	tantalite (2)	ferrotapiolite (3)
FeO	5.52	2.28	12.29
MnO	10.77	12.48	1.66
TiO_2	2.30	0.65	0.51
Nb_2O_5	36.10	13.52	2.92
Ta_2O_5	42.59	69.07	80.37
SnO_2	0.76	0.43	0.73
WO_3	0.32	0.09	0.05
PbO	0.07	0.07	0.06
ThO_2	0.01	0.00	0.04
UO_2	0.13	0.07	0.05
Sc_2O_3	0.58	0.29	0.14
Total	99.15	98.96	98.82
Fe	0.31	0.15	0.87
Mn	0.62	0.83	0.12
A site	0.93	0.98	0.99
Ti	0.12	0.04	0.03
Nb	1.10	0.48	0.11
Ta	0.78	1.47	1.84
Sn	0.02	0.01	0.02
Sc	0.03	0.02	0.01
B site	2.07	2.03	2.02
Total	3.00	3.01	3.01
Mn/(Mn+Fe)	0.66	0.85	0.12
Ta/(Ta+Nb)	0.42	0.75	0.94

(1) average of 33 analyzes
(2) average of 137 analyzes
(3) average of 77 analyzes

Tableau 2: microprobe analyzes of CGM and ferrotapiolite

Progressive and oscillatory zonings are rare in our CGM samples, and we could not get a good example of the typical increasing Ta* and Mn* trends. By contrast, Figure 8, which represents one of our rare CGM samples with oscillatory zoning, shows an anomalous trend. Points 1 and 2 show typical oscillatory zoning whereas points 4 and 5 represent patchy replacement. Point 3 is more ambiguous. The black zone that hosts it crosscuts the oscillatory zoning of point 1 area, but we can not establish its timing relationship with points 4-5. We propose a crystallizing history from point 1 to 5. Thus the fractionation trend goes toward low Ta* through oscillatory zoning, which is contrary to “normal” fractionation, then followed by Ta* increase through patchy replacement. Note the peak in Ti for point 3, probably due to

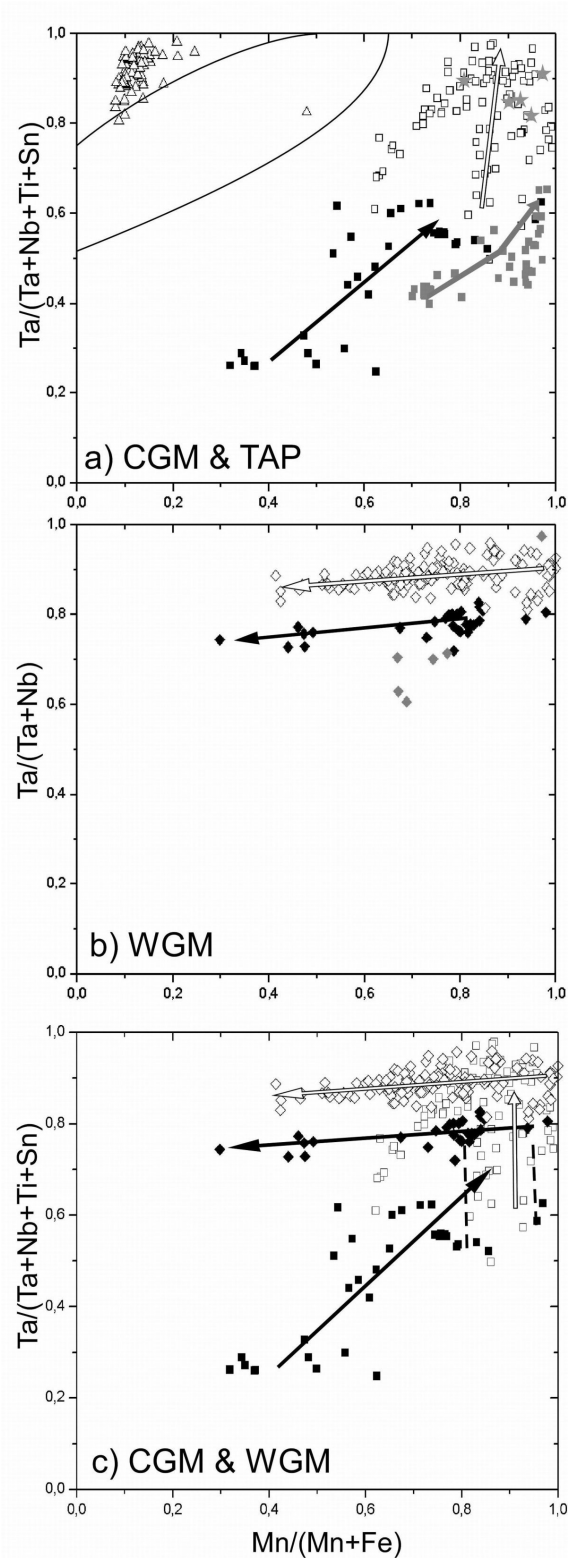


Figure 9: Tantalum oxide compositions in the columbite quadrilateral and their fractionation trends (black: facies 1, grey: facies 2, open: facies 3). a. CGM and ferrotapiolite TAP. Two-phase field from Cerny et al. 1992. b. WGM. c. CGM and WGM. The dashed lines roughly connect interfingered CGM + WGM compositions.

contamination (this crystal is from the lower part of the wall zone 20 close to the metagabbroic hostrock).

The fractionation trends at the facies and pegmatite scale show general increases of Ta* and Mn* (Fig. 9a). This trend becomes almost vertical where the Mn* ratio in facies 3 is nearly unity, although this type of behaviour has been observed elsewhere, e.g., Tindle and Breaks (2000). Most analyzes from facies 3 plot above Ta* = 0.6 and Mn* = 0.6 whereas facies 1 compositions plot below Ta* = 0.6 and Mn* = 0.8. Most facies 2 compositions plot at the same Ta* ratio as facies 1 but at higher Mn* (> 0.7). Five facies 2 points (stars) also plot in the field of facies 3, but these are from sample 45 (facies 2a), which belongs to the upper part of zone 40 (*cf.* Fig. 2). This sample is an exception because it is slightly affected by MQM replacement, which explains that its chemistry is similar to that of facies 3.

We analysed 170 points in WGM ($MnSnTa_2O_8$), from more than 60 crystals. Major element compositions range from 50 to 74 wt.% Ta_2O_5, 1 to 20 wt.% Nb_2O_5, 3.5 to 18.5 wt.% SnO_2 and 4 to12 wt.% MnO. Small amounts of ZrO_2 (up to 0.9 wt.%), WO_3 (up to 0.8 wt.%) and Sc_2O_3 (up to 0.5 wt.%) are present, but they are rarely in excess 1 wt.% collectively. Ferro-wodginite contains up to 9.2 wt.% FeO and titano-wodginite contains up to 9.6 wt.% TiO_2 .

The classification diagram of WGM (Mn_A/total A site *versus* Ti/total B site, Tindle & Breaks 1998) reveals that WGM is essentially wodginite *sensu stricto*, and that ferro- and titano-wodginites are rare. The presence of Fe^{3+} in WGM was evaluated with the method of Ercit et al. (1992): Fe^{3+} is calculated in order to complete the B site, and all remaining Fe goes into the A site as Fe^{2+}. Ferric iron may attain 0.7 atoms per unit formula (2.2 wt.% Fe_2O_3).

Label	wodginite-group
Li_2O	0.07
FeO	2.05
Fe_2O_3	1.12
MnO	8.89
TiO_2	2.5
Nb_2O_5	6.18
Ta_2O_5	64.6
SnO_2	13.1
WO_3	0.06
PbO	0.06
Sc_2O_3	0.15
Total	98.8
Li [(1)]	0.11
Fe^{2+}	0.72
Mn	3.18
A site	4.01
Fe^{3+} [(1)]	0.36
Sc	0.05
Ti	0.77
Sn	2.22
Ta (B)	0.59
B site	3.99
Nb	1.16
Ta (C)	6.84
C site	8.00
Mn/(Mn+Fe)	0.75
Ta/(Ta+Nb)	0.86

[(1)] Li and Fe^{3+} calculated by the method of Ercit et al. (1992)

Tableau 3: microprobe analyzes of WGM (average of 164 analyzes)

WGM compositions can be plotted in the columbite quadrilateral, similar to CGM. However in WGM, we did not integrate Ti and Sn into Ta* because these elements are not in the same site as Ta and Nb. In contrast to CGM, the Ta* ratio in WGM is nearly constant both within a single crystal and a facies. Figure 10 shows the chemical evolution in two oscillatory-zoned crystals. Transects through the crystals show a general Mn* decrease from core to rim, whereas Ta* remains nearly constant. Points 4 and 5 of Figure 10b represent

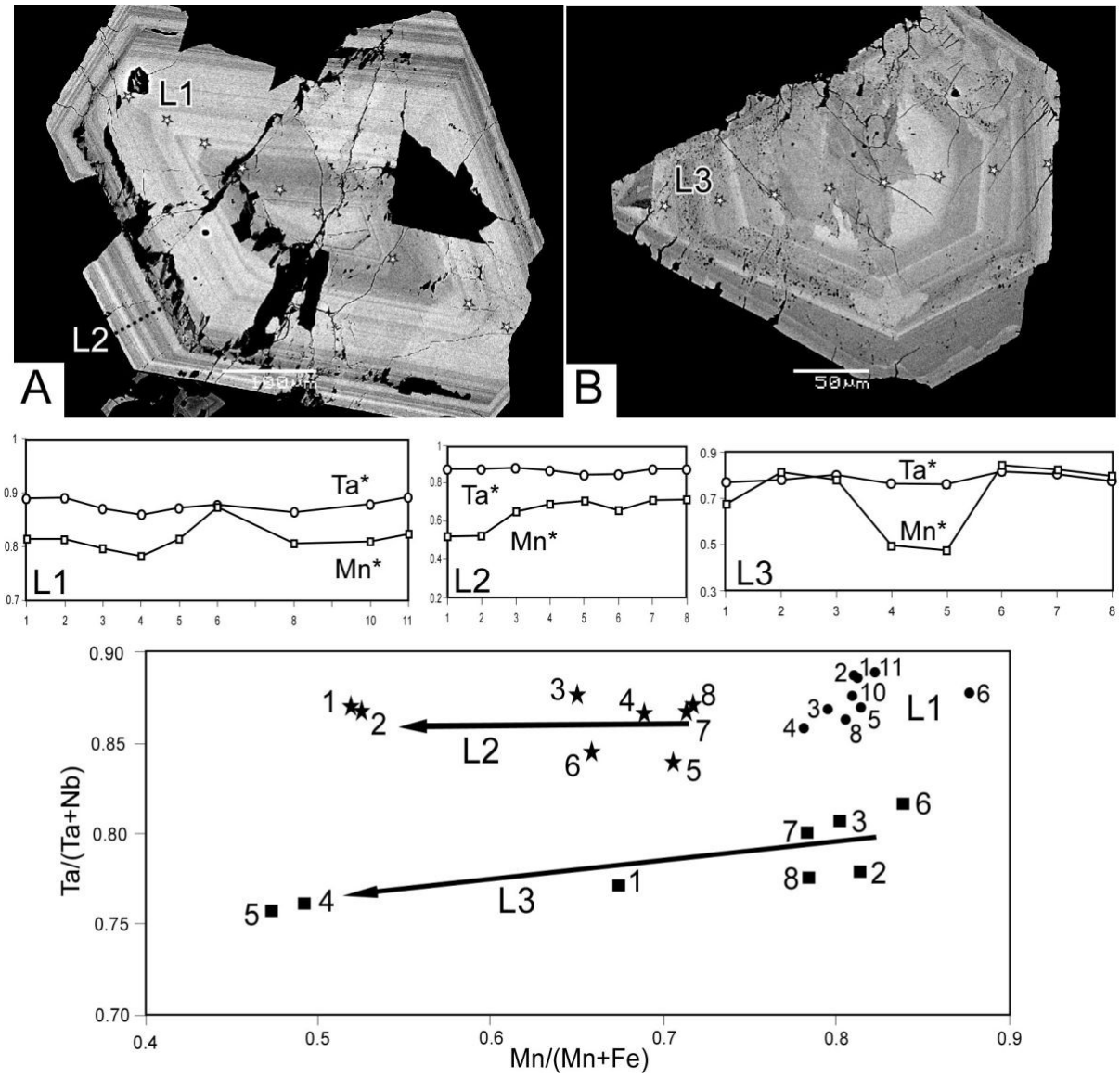


Figure 10: Chemical evolution in two oscillatory-zoned WGM crystals, showing the typical decrease of Mn toward the rim of a crystal. Note the truncated zones, and the sharp Mn* decrease in patchy replacement of b.*

patchy replacement that overprints the earlier oscillatory-zoned phase represented by points 1, 2, 3, 6, 7 and 8. These two points have much lower Mn* ratios whereas their Ta* ratios are close to that of the rim. At the pegmatite scale (Fig. 9b), Ta* decreases slightly from facies 1 to facies 2 and then increases to facies 3.

We analysed 78 points in ferrotapiolite ($FeTa_2O_6$) from 30 crystals. The presence of ferrotapiolite is limited to facies 3. Ferrotapiolite composition is quite homogeneous: 76 to 84 wt.% Ta_2O_5, 7 to 13 wt.% FeO, 1 to 5 wt.% Nb_2O_5 and 1 to 3.5 wt.% MnO. In addition, it may host some TiO_2 (up to 3 wt.%) and SnO_2 (up to 2.5 wt.%). If present, ferric iron occurs in negligible quantities. Wise and Cerny (1996) showed that ferrotapiolite containing ferric iron has an A-site value greater than the ideal value of 1, and the ferrotapiolite in this study never

exceed this value. In the columbite quadrilateral, ferrotapiolite plots within a narrow range of Ta* (0.8 to 0.98) and Mn* (0.08 to 0.24) values (Fig. 9a), which corresponds to the range typically observed in ferrotapiolite (Černý et al. 1992, Wise & Černý 1996). In a single oscillatory-zoned crystal, chemical variations are limited. Ferrotapiolite chemistry is constant whether it occurs as separate simple-zoned grains or in complex associations.

Label	microlite (1)	Uran microlite(2)
Na_2O	4.93	1.99
CaO	9.55	8.23
FeO	0.12	0.51
MnO	0.08	0.66
TiO_2	0.33	0.14
Nb_2O_5	2.06	2.80
Ta_2O_5	76.85	66.78
SnO_2	0.25	0.99
WO_3	0.07	0.07
PbO	0.19	1.81
ThO_2	0.09	0.04
UO_2	0.13	7.83
Sb_2O_3	0.24	0.85
F	3.30	1.47
O=F	1.39	0.62
Total	96.84	93.59

(1) average of 56 analyzes
(2) average of 16 analyzes

Tableau 4: microprobe analyzes of microlite and Uran-microlite

We analysed 55 points in microlite $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$ from 30 crystals, either in separated grains or associated (as replacement or not) with other Ta phases. Microlite has a narrow range of composition: 66 to 80 wt.% Ta_2O_5, 7 to 14 wt.% CaO, 2 to 5.6 wt.% Na_2O and 1 to 4 wt.% F. Uran-microlite, characterised by low totals due to metamictisation, contains 3 to 11 wt.% UO_2 and 1 to 3 wt.% PbO_2. Microlite may contain small amounts of Nb_2O_5 (up to 6.5 wt.%), TiO_2 (up to 3.3 wt.%) and SnO_2 (up to 2 wt.%). Backscattered images reveal extremely complex textures inside a uran-microlite crystal, that are not due to chemical variations, but rather correspond to metamictisation. Moreover, the chemistry of microlite is quite constant whether it occurs as replacement or isolated grains. Uran-microlite, in particular, can be found in both modes of occurrence.

Because Ta oxides are most commonly found in association with each other, we investigated the chemistry of the different associations. It is noteworthy that the range of composition of each Ta phase, CGM, WGM, ferrotapiolite and microlite, is the same whether the Ta phase occurs as isolated grains or is intergrown with other Ta phases. Figure 6a shows

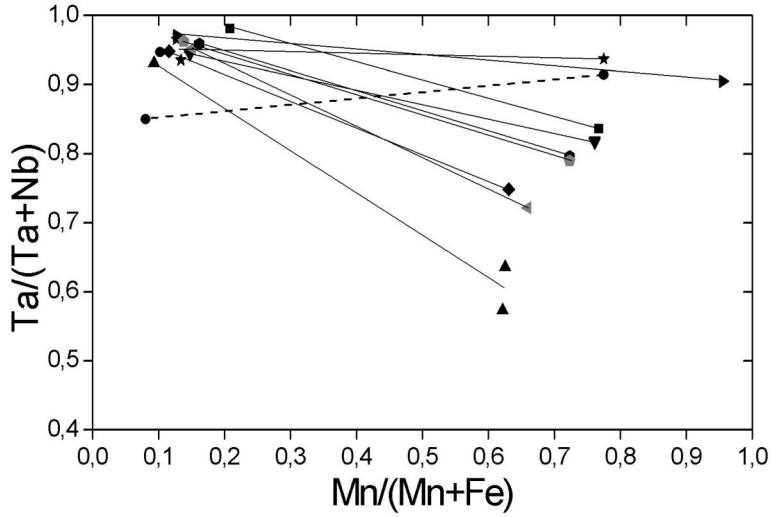


Figure 11: Compositions of associated CGM and ferrotapiolite in the columbite quadrilateral. Tielines connect pairs of coexisting mineral, in direct contact within a single crystal.

interfingered CGM (points 1, 2, 3 and 7) and WGM (points 4, 5 and 6) with their chemical compositions. In this case, the Ta* and Mn* values in both phases are similar. The only major elements that distinguish WGM from CGM are titanium and tin. However in most cases (20 of the 25 samples that contain the WGM + CGM association), the Ta* ratio is higher in WGM than in CGM (Fig. 6b). The 5 exceptions are facies 3 samples; three of them have constant Ta* between WGM and CGM (Fig. 6a), and two of them show Ta partitioning into CGM rather than WGM (Fig. 6c). If the data for interfingered WGM + CGM are plotted in the ternary diagram (Ta,Nb)(Fe,Mn)(Ti,Sn) of Černý et al. (1985), WGM and CGM compositions plot very close to the ideal substitution trend $(Fe,Mn)^{2+} + 2(Nb,Ta)^{5+} = 3(Sn,Ti)^{4+}$.

The association CGM-WGM-ferrotapiolite is shown in Figure 6b. In this case, WGM has a Ta*-Mn* composition intermediate between CGM and ferrotapiolite. This trend is commonly observed in this type of association. The association CGM-ferrotapiolite is illustrated by the columbite quadrilateral of Figure 11. The lines that join CGM-ferrotapiolite pairs roughly display the same trend (except one sample in dashed line), with Ta partitioning into ferrotapiolite relative to CGM.

In the most complex associations that involve CGM, WGM, ferrotapiolite and microlite all together, chemical evolutions help to constrain parageneses among Ta phases. For example in Figure 7b, we can delimit a core that encloses less evolved Ti-rich WGM and Fe-rich columbite, surrounded by later, more evolved WGM + CGM. The late WGM + CGM is clearly porous, which indicates that it may be replacement of the earlier phases (Putnis

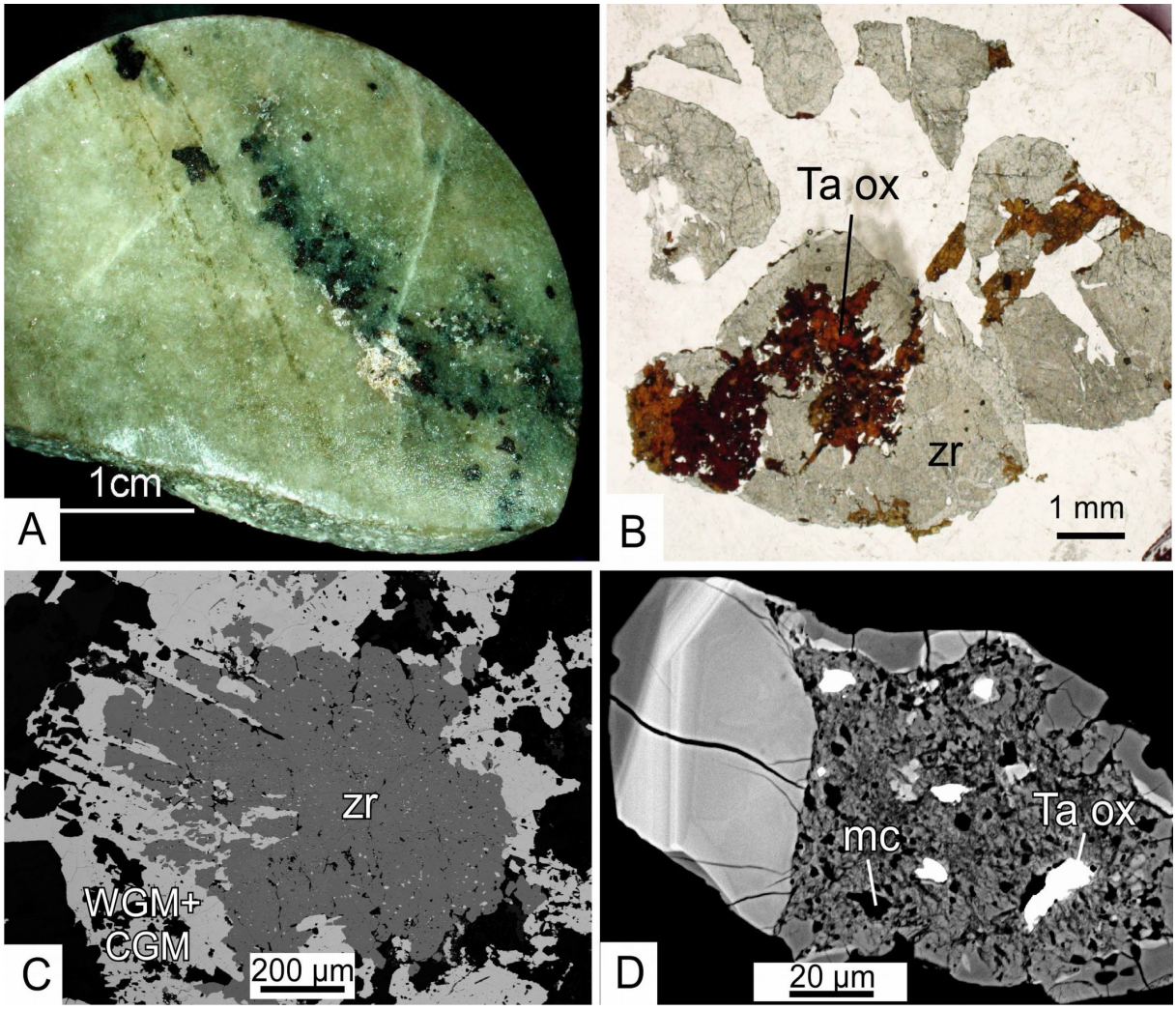


Figure 12: Occurrences of zircon associated with Ta oxides. a. Core sample showing Ta oxides (black minerals) and zircon (white) in an aggregate. b. Plane polarized light photomicrograph of thick section showing zircon (zr) replaced by Ta oxides (Ta ox). c. Backscattered image showing zircon (zr) corroded by interfingered WGM + CGM. d. Backscattered image of zircon. The right side is early metamict zircon with Ta oxide (Ta ox) and mica (mc) inclusions. The left side and the clean rim around the metamict core represent a later Hf-rich regularly-zoned zircon.

2002). This proves that at least two stages of Ta mineralization occurred in this single crystal. However, the chemical compositions of microlite and ferrotapiolite are nearly constant, and their paragenesis can be determined only by their textures.

Finally, the CGM and WGM compositions can be represented in the columbite quadrilateral (Fig. 9c) to show the general trends within facies 1 and 3 (we do not have enough WGM data from facies 2 to draw a trend). The fractionation trends evolve first toward high Ta* and Mn* values through CGM crystallisation, followed by a sharp Mn* decrease at relatively high and constant Ta* ratios through WGM crystallisation. The least evolved CGM compositions generally occur in isolated CGM crystals, or more rarely in CGM crystals

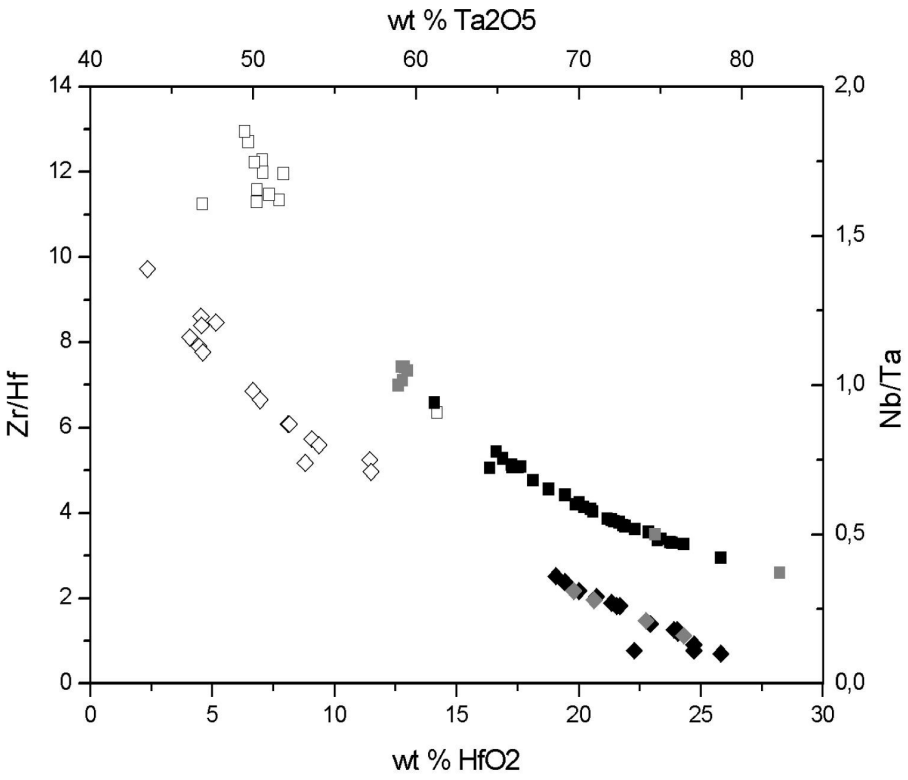


Figure 13: Zr/Hf versus Hf in zircon (squares) and Nb/Ta versus Ta in CGM (diamonds). Open symbols = facies 1 and 2, filled symbols = facies 3, grey = sample HS04.

associated with WGM of less evolved (i.e. high Mn*) composition. However, the most evolved CGM compositions do not occur with the most evolved WGM compositions, on the contrary, they occur with the least evolved WGM, suggeting that CGM was followed ("relayed") by WGM. The most evolved WGM compositions occur in isolated WGM grains not associated with CGM.

Associated Phases

Intimate relationships exist between Ta oxide minerals and other accessory phases, in particular zircon and apatite. Because of the common occurrence of this association in the Tanco Lower pegmatite, we investigated the textures and chemical compositions of these minerals.

Zircon

Zircon occurs in 13 mineralized samples as medium-grained (<1 cm) prismatic crystals. It is a common accessory component of facies 3 (Table 1) and it is also found in facies 2b. In facies 3, zircon is intimately intergrown with Ta oxides in aggregates (Fig. 12a). Textural paragenesis indicate that zircon is mostly contemporaneous with Ta mineralization,

because it hosts Ta oxide inclusions (Fig. 12c) and it is replaced/corroded by Ta oxides (Fig. 12b).

Zircon has a composition of 43 to 57 wt.% ZrO_2, 24 to 31 wt.% SiO_2 and 6.3 to 28.3 wt.% HfO_2. Some earlier samples from facies 2b (samples 40 and 85) contain some P_2O_5 (0.4 to 2.1 wt.%), CaO (up to 2.6 wt.%), FeO (up to 7.3 wt.%), MnO (up to 1.1 wt.%) and UO_2 (up to 2 wt.%).

The Zr/Hf *versus* Hf plot (Fig. 13) is a good indicator of fractionation in zircon (Wang et al. 1996, Linnen & Keppler 1997). The Zr/Hf *versus* Hf trend shows a gap of composition between low (<8 wt.%) and higher (>12 wt.%) HfO_2 (no significance is given to the fact that, overall, there is a gap in the data, and intermediate compositions are expected to be observed if additional crystals are analysed). Zircon from facies 2b plot in the low-Hf domain, whereas facies 3 samples have the highest Hf compositions. Sample HS04 (facies 3, in grey in Figure 13) is interesting because it shows two generations of zircon (Fig. 12d). Early, low-Hf zircon occurs in the most altered parts of the crystal, whereas late, Hf-rich zircon occurs in the regularly zoned light-colored areas. The fact that early zircon is so altered can be explained by the presence of U in its structure, which is consistent with the common presence of uranium-bearing minerals in early facies. It is interesting to note the presence of mica and Ta oxide inclusions in the altered zircon.

Apatite

Apatite was found associated with Ta oxides in 6 samples, essentially facies 3 samples. Figures 7a, b and d illustrate this association, with apatite (in orange) filling interstices of corroded Ta oxides. In all these figures, apatite crystallized after Ta oxides, and potentially has also replaced oxides. In Figure 7b, apatite occurs along a fracture that crosscuts the entire crystal.

Apatite composition in the Tanco Lower pegmatite is 53.7 to 55.5 wt.% CaO, 41.5 to 43.5 wt.% P, 2.6 to 3.3 wt.% F, up to 2.6 wt.% MnO and up to 2.3 wt.% Sr, which is similar to primary manganoan fluorapatite in the main Tanco body (Černý et al. 1998). This is in contrast to secondary carbonate-hydroxylapatite, which is observed as a replacement mineral or in leached cavities (Černý et al. 1998).

Magmatic *Versus* Metasomatic Processes in Tantalum mineralization

The following discussion aims to evaluate the respective contributions of magmatic and metasomatic processes to tantalum mineralization in each facies of the Tanco Lower pegmatite. In this discussion, the term *primary* will be used for early (and late) magmatic

phases, whereas the term *secondary* will apply to late overprinting or replacing phases, whether magmatic or hydrothermal in origin. The tantalum mineralization in facies 1 and 2 is hosted by early zones of the pegmatite and show dominantly primary features. By contrast, the tantalum mineralization in facies 3 is closely related to mica alteration and displays mostly secondary characteristics. Consequently the two styles of mineralization will be discussed separately below.

Facies 1 and 2: a dominantly-magmatic style of mineralization

Textural evidence: The textures of facies 1 and 2 mineralization show that the Ta oxides crystallized as primary phases in the early zones 20, 40 and 50, which are considered as primary magmatic zones in the Tanco pegmatite crystallization sequence (Černý et al. 1998). These zones consist of "simple" pegmatite that is clearly a product of magmatic crystallization. Mica replacement is absent in facies 1 and is rare in facies 2, which is the evidence that late secondary processes did not take place, or only locally, in the intermediate zones 40 and 50. In facies 1 and 2, tantalum oxide textures are consistent with a magmatic crystallization. Tantalum oxides are usually euhedral, in planar contact with primary silicate minerals such as feldspar, tourmaline and quartz, and regularly zoned (progressive and oscillatory zoning). The origin of crystals showing patchy replacement is more ambiguous. In the cases where patchy replacement overprints earlier regular zones, the contact shows embayments ("caries" texture in Figure 10b), similar to the texture observed where mica replaces feldspar and other primary minerals (Fig. 4b). This clearly indicates that patchy replacement is secondary; however, the question remains as to whether this replacement is due to a late melt or an aqueous fluid.

Simple zoning (in particular progressive and oscillatory zoning) in Ta oxides is quite well documented in the literature (Abella et al. 1995, Belkasmi & Cuney 1998, Belkasmi et al. 2000, Novak et al. 2003, Zhang et al. 2004). Lahti (1987) was among the first to give a complete description of these zoning types in CGM and an explanation of their formation. He interprets the smooth compositional variations of progressive zoning as the result of a non-equilibrium, fractional crystallization of CGM from its parent medium. The periodical variations of oscillatory zoning are interpreted to be the result of low diffusion of Ta and Nb in the melt relative to the rate of crystal growth. Putnis et al. (1992) demonstrated experimentally that solubilities of two end-members of a solid solution, if significantly different, determine the threshold supersaturation for nucleation from supersaturated solutions, and facilitate oscillatory zoning, even in the absence of oscillations in the intensive

parameters. The above discussion indicates that a complex solid solution crystallizing in a magma has a good chance to form rhythmic zoning. We therefore interpret that the progressive and oscillatory zonation of tantalum oxides in this study are essentially primary magmatic in origin, and because these textures are dominant in facies 1 and 2, we conclude that Ta oxides in these zones crystallized from primary magmatic processes.

Chemical evidence: Apart from the anomalous case of Figure 8, progressive and oscillatory zonings in CGM show a general Ta*-Mn* increase. Lahti (1987) shows that the periodical variations of oscillatory zoning are mainly due to periodical oscillations in the Nb/Ta ratio rather than in the Fe/Mn ratio in the melt. The Ta* increase is universal and was also observed with progressive alteration of Nb-Ta minerals (Voloshin 1983). Anomalies shown by oscillatory zoning (e.g. Fig. 8) could reflect physico-chemical changes in the melt. For instance, a sudden decrease in tantalite solubility can result from the crystallization of an other mineral, *e.g.* a Li-mineral that depleted Li from the melt, hence provoking the crystallization of a zone of high Ta content (Linnen 1998).

The chemistry of patchy replacement also suggests a crystallization from a melt. Where the replacing phase is the same as the replaced phase (Fig. 8 and 10b), the chemical composition of patchy replacement is close to that of the primary replaced phases. In particular, there is no gap in Ta* composition between the primary oscillatory-zoned phase and the secondary patchy replacement, which suggests that they both formed from magmatic crystallization. This is supported by the experimental data of Linnen and Cuney (2005) that show that, whereas temperature and the concentration in Li and F all affect CGM solubility in granitic melts, however, the relative solubilities of columbite and tantalite do not change within the precision of the experiments, i.e., these parameters do not affect Ta*. By contrast, if an aqueous fluid was involved in patchy replacement, then the Ta* ratio would change because the fluid-melt partition coefficients of Nb and Ta are different (Chevychelov et al. 2004). It could be argued that Nb and Ta are immobile in aqueous fluids, thus hydrothermal fluids will only cause changes in Mn*. However, if this is true, the implication is that the mineralization as a whole is magmatic, and hydrothermal fluids only caused a minor readjustment of Mn*.

The Mn* ratio in patchy replacement can decrease sharply (e.g., Figure 10b, WGM), implying that the replacing WGM formed from a more Fe-rich silicate melt or aqueous fluid. Such Fe enrichment is commonly observed in late patchy replacement, either in CGM or WGM. The “reverse trend” of Mn* decrease was described by Novak & Černý (1998), who interpreted late Fe-enrichment to be due to secondary replacement. However, the

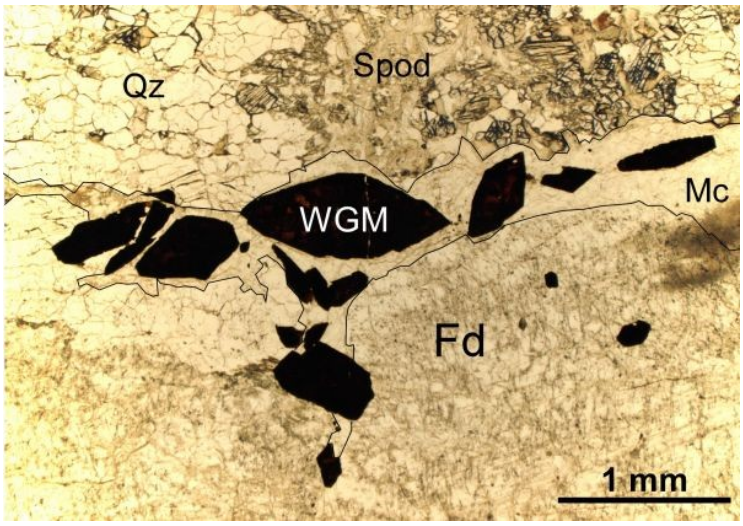


Figure 14: Photomicrograph of an example of Ta oxides (WGM) in a boundary layer. Plane polarized light. The abbreviations are: Ta ox – tantalum oxides, Fd – feldspar, Mc – mica, Qz – quartz, and Spod – spodumene.

compositions of oscillatory-zoned and patchy zoned CGM in this study (e.g., Figure 8) are very similar. It is difficult to envisage dissolution of a CGM crystal into a reactive melt (or fluid) and a replacement CGM phase with the same composition as the original crystal. Alternatively, such similar compositions could be explained by a very slow element diffusivity in the melt giving rise to a recrystallizing phase reflecting the parent composition (at least in Ta* and Mn*), i.e., negligible transport during the dissolution and reprecipitation of replacement.

One of the factors that control the development of zoning in CGM crystals is the availability of major elements Ta, Nb, Mn and Fe, whose evolution depends on the simultaneous growth of other mineral species (Abella et al. 1995). The precipitation of Ta occurs in boundary layers where the diffusion of elements such as Ta is lower than the rate of crystal growth (London 1992, 2005; Webber et al. 1997, 1999). With fractionation, the abundances of Ta and other incompatible elements could reach very high concentrations in the boundary layer. In such a scenario it can be predicted that Ta oxide crystallization will be associated with other high field strength element minerals. It can also be predicted that when crystallization stops, fast diffusing elements such as alkali will diffuse back into the melt (London 1992). In Figure 14 diamond-shaped WGM crystallized together with fine-grained mica in what we interpret was a boundary layer that developed during the crystallization of a coarse-grained feldspar crystal. The crystallization of spodumene further from the feldspar crystal resulted from the back diffusion of lithium out of the boundary layer. At the large

scale, another boundary layer is illustrated by Figure 3a. A fine-grained aplite enriched in Ta oxides and F-rich mica is developed between a giant K-feldspar crystal and facies 2b dendritic amblygonite. In this case the dendritic amblygonite is evidence of high Li + P concentrations in boundary layer and sequential crystallization of tantalum oxides and phosphate. The dendritic texture growing away from and perpendicularly to the contact indicates rapid crystal growth.

Facies 3: a dominantly-secondary style of mineralization

Textural evidence: In facies 3, Ta mineralization is spatially associated with mica alteration (*cf.* Fig. 3d), which could indicate that a least a part of Ta ore formed at the same time as mica alteration. However, the intensity of mica alteration is not correlated with the density of Ta oxides (*i.e.,* the most altered samples do not host the largest quantity of Ta oxides), which suggests that tantalum was not brought in by the metasomatic processes that caused mica alteration. Therefore, we propose that tantalum was present in the rock before the mica alteration, as primary phases such as those encountered in facies 1 and 2, and that the complex textures observed in facies 3 represent Ta remobilization during mica alteration.

In the literature, complex textures are generally interpreted to be associated with hydrothermal processes. For example, Abella et al. (1995) propose that the more complicated zoning structures are largely restricted to pegmatites with well developed zones of hydrothermal replacement. Complex associations of Ta minerals have been observed at locations other than Tanco by Černý et al. (1985, 1992), Tindle & Breaks (1998), Tindle et al. (1998), Uher et al. (1998), Novak et al. (2000). Černý & Ercit (1985), who describe the various Ta mineral assemblages in rare-element granitic pegmatites, give a long list of the numerous possibilities of precipitation, replacement and alteration of late Nb-Ta minerals. Such complexity is explained because each parent phase containing minor elements in addition to Nb-Ta (*e.g.* Sn, Ti, Ca...) can generate on its breakdown a new multicomponent system with the potential to generate a large array of secondary phases. Also, each element concentrated in late fluids may promote precipitation of a different replacement phase from a single precursor. Mutual interplay of these two factors inevitably leads to a great diversity of mineral phases. Occurrence of intergrown wodginite and manganotantalite coexisting with penetrating “metasomatic patches” of microlite has been reported by Černý et al. (1986). Ferrotapiolite + CGM association has also been widely documented (Černý & Ercit 1985, 1989; Černý et al. 1992; Wang et al. 1997; Wise & Černý 1996). However, the factors that control ferrotapiolite + CGM pairs remain poorly understood.

In facies 3, most crystals with complex textures are anhedral. The only exceptions are some WGM + CGM crystals that locally show planar contacts with the silicate matrix (*e.g.*, Fig. 6a), suggesting relics of primary euhedral features. The anhedral features between WGM + CGM and other Ta phases or silicates, shown in Figures 6b&c and 7, are typical of facies 3, and are interpreted as corrosion during mica alteration, rather than skeletal textures due to rapid growth. We conclude that CGM + WGM crystals have a primary magmatic origin, most probably like the simple-zoned crystals of facies 1 and 2, whereas late secondary Ta phases correspond to a re-organization of tantalum phases during mica alteration (*i.e.* the amount of Ta remained the same, only the mineralogy has changed). Associated CGM and WGM are interpreted to have co-crystallized, because the contacts between these two phases are most commonly blurred and it is not possible to conclude whether one phase replaces the other (see Fig. 6b, 7d and 7e). Some exceptions stand for example in Figures 6a and 6c, where WGM can be interpreted as replacement of CGM. Some micro-porosity in WGM of Figure 6a may be an indicator of replacement, as stated by Putnis (2002).

In the sequence of Ta oxide crystallization, the latest crystallizing Ta oxide is ferrotapiolite. It is present as small rounded grains that overprint all Ta phases including microlite (Fig. 7d and e). A typical example is illustrated on Figure 6b showing ferrotapiolite overgrowing on corroded WGM + CGM, thus making it contemporaneous of mica replacement. Figure 7c could present an apparently ambiguous situation because ferrotapiolite is locally included within CGM. However, ferrotapiolite clearly replaces the cassiterite crystal, which itself overgrows CGM, demonstrating that ferrotapiolite is later than all other Ta phases.

Microlite can be found as primary subhedral crystals in rare-element pegmatites in general (Černý et al. 2004), however, it most commonly occurs as a late secondary (sometimes metasomatic) mineral. Its Ca content is interpreted as the signature of late Ca-Na-F-rich fluids (Tindle & Breaks 1998). In facies 1 and 2, the presence of euhedral, more or less U-rich, microlite crystals, as well as the presence of microlite inclusions in interfingered WGM + CGM (Fig. 6c), is evidence of primary magmatic microlite. However, in facies 3 samples (e.g., Fig. 7e), microlite clearly replaces WGM + CGM. Also, in Figures 7a and c, microlite fills corrosion holes caused by mica alteration in WGM + CGM, making it contemporaneous with mica alteration, similarly to ferrotapiolite.

Chemical evidence: Chemical compositions provide additional constraints on the paragenesis of Ta oxides in complex associations. In the CGM + WGM association, textural evidence indicates that these two phases are co-crystallized and that they represent relics of

primary phases. In Figures 6a and 6c, however, both textural and chemical features are consistent with WGM replacement after CGM. The similar Ta* ratios in CGM and WGM can be explained by the fact that, when a Ta phase replaces another Ta phase, niobium and tantalum are immobile and remain constant in the mineral structure. However, the hypothesis of WGM replacement after CGM can only be advanced for the small number of samples that have constant Ta* in both phases. Twenty of the 25 samples that contain CGM + WGM show that Ta partitioned preferentially into WGM, which is consistent with the observations of many authors (*e.g.,* Abella et al. 1995). A potential explanation for the cases where the Ta* ratio in CGM is similar to that of WGM with which it is intergrown is the observation that there is a temporal overlap between the most highly fractionated CGM and the least fractionated WGM. An intergrowth of this type will result in CGM and WGM having nearly coincident Ta* ratios (*cf.* Fig. 9).

Wodginite-group minerals, particularly abundant in facies 3 (Fig. 9b), show an evolution completely different from that of CGM. At the pegmatite scale their compositions evolve toward higher Ta* and Mn* ratios from facies 1 and facies 3, similar to CGM. However, in single crystals, we observe a significant Mn* decrease at almost constant, but slightly decreasing Ta* values (Fig. 10). It has been shown that the normal evolution of CGM from granitic melts in general follows a two-fold trend: 1) an increase in Ta* because tantalite solubility in a melt is higher than that of columbite (Linnen & Keppler 1997), and 2) a decrease in Mn* because ferrotapiolite solubility is higher than manganotantalite solubility (Linnen 2004, Linnen & Cuney 2005). The Mn* increase commonly observed in CGM of highly fractionated pegmatites is not due to fractionation of CGM but it is due to the fact that Fe-Mn in the melt is controlled by another Fe-Mn-bearing mineral. Van Lichtervelde et al. (2006) have shown that tourmaline can control the Fe-Mn evolution of the melt toward high Mn* ratios in CGM, in the early stages of pegmatite crystallization. Tourmaline is commonly intergrown with CGM in facies 1 and 2 in the Tanco Lower pegmatite, which explains the Mn* enrichment through the crystallization of these CGM. In facies 3 however, tourmaline is absent but complexly-zoned Ta oxides are associated with mica alteration. Preliminary analyzes show that this replacement mica has low Fe and Mn contents (< 1 wt.%), which can not control the Fe-Mn content of the melt. Phosphates, which are also present in non-negligible amount with Ta mineralization, can not control the Mn* increase either, because they show Fe enrichment over Mn with fractionation (Černý et al. 1998). In conclusion, if no Fe-Mn-bearing mineral other than tourmaline or mica is present in the melt, the Fe-Mn

evolution is controlled by the crystallization of CGM, which, after the above experimental results, leads to Fe enrichment in the melt.

Although there is currently a good experimental database with which CGM evolution can be interpreted, solubility experiments with WGM are completely lacking, and the relative solubilities of the different WGM end-members can only be inferred from the natural data. We interpret the observed Fe enrichment in WGM to reflect "normal" evolution by fractionation in WGM, provided that WGM behaves like CGM. If another Ta-rich phase such as ferrotapiolite or microlite (more likely microlite, as textures indicate that ferrotapiolite is later than all other Ta phases) crystallizes together with WGM, then the Nb-Ta evolution in the melt is controlled by the association WGM- microlite (± ferrotapiolite). In this study we observe that tantalum is partitioned into microlite and/or ferrotapiolite, which explains the slight decrease in Ta* observed in WGM with fractionation. In summary, when we plot all data for CGM and WGM in one single columbite quadrilateral (Fig. 9c), CGM show the classical Ta* and Mn* enrichment trends, whereas WGM show a reverse trend toward low Mn* which we attribute to having resulted from the crystallization of multiple Ta phases. The fact that the most evolved CGM compositions occur with the least evolved WGM, and that the most evolved WGM occurs alone in isolated grains, suggest that CGM was relayed by WGM and that WGM crystallized alone, until it was joined by microlite in the late stages of mineralization. Such hypothesis would then explain the presence, in some samples, of WGM replacing CGM (see the second above paragraph).

Where associated with CGM or WGM, ferrotapiolite is generally enriched in Ta relative to its associated phase. Ferrotapiolite is thought to indicate an increase in Fe activity, reflected by its high Fe content, at the end stage of differentiation of the residual magma (Wang et al. 1997), i.e., ferrotapiolite is a late magmatic phase. Textures in this study also suggest a late magmatic origin, but the homogeneous composition of ferrotapiolite does not permit interpretations of its fractionation based on its internal (i.e. crystal scale) chemical evolution.

Microlite also has a very constant composition, whatever the phase it replaces, thus its chemical features can not be used as an indication of fractionation. Mineral-melt partition coefficients for microlite are unknown, thus the fact that microlite is always enriched in Ta relative to Nb when compared with coexisting Ta phases does not necessarily imply that it is late in origin. Complex textures have shown that ferrotapiolite is later than microlite replacement, and if ferrotapiolite is considered magmatic in origin, it follows that microlite is also magmatic in origin.

The fact that the compositional range of each Ta phase is the same, whether the Ta phase occurs as isolated grains or in complex associations, suggests that isolated mono-phase crystals formed from the same parent medium (*i.e.* a melt or a fluid) as complex multi-phase crystals. The isolated crystals commonly occur as inclusions or in planar contact with magmatic silicate phases such as alkali feldspars and tourmaline, which implies a magmatic origin. Given the compositional similarity between isolated and complex crystals, a magmatic origin is also implied for the latter. In addition, if the complex Ta phase associations were hydrothermal, then they would not have the same composition as their primary, isolated phases, because the fluid-melt partition coefficients of Nb and Ta are not equal (Chevychelov et al. 2004). Moreover, if the late CGM was hydrothermal in origin, then the slope of the Nb/Ta trend in the Nb/Ta *vs.* Ta plot, would change between magmatic and hydrothermal phases (Fig. 13).

Mica alteration: In the preceding paragraphs we have concluded that ferrotapiolite and microlite are magmatic in origin. However, they clearly precipitated during mica replacement, as for instance shown by their occurrence as fillers in corrosion holes. The question therefore arises as to whether mica alteration is truly metasomatic in origin. Veksler and Thomas (2002) have conducted experiments with a highly evolved pegmatite melt composition. It is important that muscovite is the potassic magmatic phase for this composition. Thus, if a highly evolved melt was injected into a zone that had previously crystallized, the melt would react with the K-feldspars of the older pegmatite unit, resulting in muscovite replacement. This suggests that the association of mica alteration with secondary, yet magmatic Ta minerals at Tanco, is not necessarily in contradiction. Note that Veksler and Thomas (2002) also observed an F-rich hydrosaline brine that exsolved from the melt in their experiments. Such a fluid could transport Ta (and other HFSE such as Zr, Wood 2004), however, we have to discard a major role of such a fluid during Ta mineralization in our rocks because the fluid-melt partition coefficients for Ta and other HFSE are likely to be much less than unity, even in F-rich systems (*cf.* London et al. 1988; Chevychelov et al. 2004), thus the addition of Ta during metasomatism would necessitate very high fluid/rock ratios, which are extremely unlikely given that the zones of replacement are internal and restricted.

Association of Ta oxides with zircon and apatite: The association of zircon and apatite with Ta oxides provides additional constraints on the origin of facies 3 Ta mineralization. Textural evidence shows that zircon is contemporaneous with Ta mineralization, although slightly earlier than Ta oxides (see above). Figure 13 shows that the evolution of Zr/Hf *versus* Hf in zircon is parallel to that of Ta/Nb *versus* Ta in associated CGM (in direct contact or in

separated grains). The smooth decreasing evolution of zircon along the Zr/Hf *versus* Hf trend is a typical magmatic trend (Cerny et al. 1985; Linnen and Keppler 2002). Therefore, we can consider the zircon-CGM association in this study to be magmatic as well. In sample HS04 (facies 3, *cf.* Fig. 13), there are two generations of zircon. The first generation, at medium HfO_2 values, is associated with early euhedral, oscillatory-zoned CGM in planar contact with albite and quartz. This CGM generation is replaced by patchy CGM + WGM that are apparently associated with mica replacement. The second generation of zircon, at high HfO_2 values, is associated with these secondary Ta phases. If the two zircon stages are magmatic, as suggested by the smooth Zr/Hf *versus* Hf trend of Figure 13, then both primary and secondary Ta phases are magmatic.

Textural evidence indicates that apatite precipitated after all Ta oxides. Examples of apatite overgrowths on Ta oxides are shown on Figures 7a, b and d. Apatite also occurs in fractures that crosscut all Ta phases and locally, apatite penetrates microlite, suggesting that apatite not only postdates microlite, but actually replaces it. This replacement is probably due to the fact that microlite contains calcium. The similar composition between facies 3 apatite and primary magmatic apatite encountered in early pegmatite zones supports a magmatic origin for this late apatite (Anderson et al. 1998). However, this similar composition is only based on major elements, and we still need other evidence, from trace elements for instance, to prove that all the fluorapatite in the Tanco Lower pegmatite is magmatic in origin. If this is the case, then intergrowths between apatite and the Ta oxides imply that the Ta oxides are also magmatic.

In summary, two generations of facies 3 Ta mineralization are observed. Relics of primary crystals, usually CGM and WGM, are replaced or overgrown by CGM, WGM, microlite and finally, ferrotapiolite. Late secondary replacement is thought to be caused by a melt rather than a fluid. The presence of several Ta phases in equilibrium may be similar to the concept of H_2S-sufficient versus metal-sufficient fluids (Ohmoto and Goldhaber, 1997). The idea is that hydothermal fluids that contain an excess of metals result in monomineralic ores, whereas if there is an excess of sulphur, polymetallic ores will result because different sulphide minerals can reach saturation sequentially. By analogy, in order to crystallize several Ta phases at the same time, or sequentially in the same episode of Ta mineralization, such as observed in facies 3, the melt must contain tantalum in excess of the cations (e.g., Mn, Fe, Ca, Sn) that are required to form the different tantalum phases. Thus, it is not tantalum availability that controls the crystallization of Ta oxides, but that of minor elements such as Sn, Ca or Fe. This is the inverse of facies 1 and 2 where there is an excess of bivalent cations (analogous to

excess metals of Ohmoto and Goldhaber 1997), and this results in monomineralic Ta phase crystallization. If this concept is correct, then an important question is: what controls minor elements (Fe, Mn or Ca) in the melt? At the early stages of pegmatite development this is almost certainly the crystallization of other minerals, notably silicates and phosphates. However, at the final stages of pegmatite development it is possible that fluids bring mobile elements into the melt. In this case, a fluid could have had a role in the formation of Ta oxides by providing metals and alkaline earths, but Ta oxides crystallized directly from the coexisting melt. In the hypothesis of a fluid control, the fluid is probably a pegmatite-derived fluid, that could have been contaminated by the host rock (the metagabbro), which would explain the arrival of Fe, Mn or Ca in the melt. However at Tanco, the contamination by the host rock is limited to the most external wall zones (see Van Lichtervelde et al. 2006).

Conclusions

One of the problems in evaluating the relative contributions of magmatic and hydrothermal processes in pegmatite systems is the difficulty in distinguishing magmatic from hydrothermal phases. By combining information obtained from textural observations and chemical analyzes, it is possible to determine the paragenesis for each Ta oxide-bearing mineral assemblage, and hence to evaluate the relative contributions of magmatic and hydrothermal processes. A commonly recognized primary crystallization sequence in many Li-rich pegmatites is ferrocolumbite – manganocolumbite – manganotantalite - microlite+WGM+ferrotapiolite (Černý & Ercit 1985, Spilde & Shearer 1992). In this study careful petrography coupled with detailed mineral chemistry have allowed us to propose a paragenetic sequence for the Tanco Lower pegmatite: CGM + microlite (early primary magmatic) → CGM+WGM + microlite (late primary magmatic) → WGM + microlite (secondary magmatic) → ferrotapiolite (secondary magmatic or hydrothermal?). Although cassiterite is too rare in our samples to determine its precise paragenesis, preliminary textural evidence suggests that it precipitated with WGM + microlite as a secondary magmatic phase.

In the Tanco Lower pegmatite, tantalum mineralization mainly occurs in association with mica alteration, and tantalum oxides are found in complex associations. Textural evidence indicate that the interfingered WGM + CGM represent relics of primary phases, replaced or overgrown by secondary microlite and ferrotapiolite (+ minor WGM). The secondary phases precipitated with the mica alteration event, but this does not mean that Ta was brought in by metasomatism. We suggest that the Ta content of the rock remained constant and that Ta was only re-organized under new oxide species during the alteration

event, and the alteration itself may have been caused by a reactive silicate melt, an aqueous fluid, or a combination of both.

Chemical compositions of microlite and ferrotapiolite are quite constant whatever their facies and oxide associations, and CGM and WGM show the traditional Ta* and Mn* increase from earlier to later zones. At the crystal scale, the Ta*-Mn* increase with fractionation in CGM is explained by the higher solubility of the Ta end-member relative to the Nb end-member, and the association with other minerals that control the melt composition toward Mn* enrichment. The fractionation trend in WGM shows Fe enrichment which is concordant with experimental results that show an higher solubility of the Fe end-member relative to the Mn end-member in CGM (in absence of experimental results on WGM, we consider that it behaves similar to CGM).

For melts that are depleted in Ta, the crystallization of Ta occurs in boundary layers because the diffusion of elements such as Ta is lower than the rate of crystal growth, hence leading to saturation in a Ta phase. By contrast, in a melt with excess Ta, several Ta phases can precipitate sequentially in the same episode of Ta mineralization, and their precipitation is controlled only by the availability of minor elements (Mn, Fe or Ca) in the melt. Moreover, preliminary results on fluid-melt partition coefficients of Nb and Ta indicate that, if late oxides were hydrothermal in origin, then we would observe an inflection in the Nb/Ta trend, which is not the case. Additional experimental data is still needed, particularly fluid-melt partition data in F-rich systems, in order to more definitively assess the possibility of Ta ore formation from fluids. However, the bulk of the textural and chemical evidence indicates that the Ta mineralization in the Tanco Lower pegmatite is in a magmatic origin. Fluids are contributed only in an indirect role, as they could have brought in the melt the minor elements (Fe, Mn or Ca) necessary to the crystallization of secondary Ta phases. The association of Ta oxides with zircon and apatite, that are interpreted to be magmatic phases, which additionally implies a magmatic origin of Ta mineralization.

Acknowledgements

We thank Philippe de Parseval for his assistance in acquiring the microprobe analyzes, and Thierry Aigouy for the SEM backscattered images. Special thanks go to the Tanco geological and engineering staff (Cliff Duke, Carey Galeschuk, Pat Green, Shane Moran, Peter Vanstone) and to Bill Ferguson, Tanco General Manager, for their assistance during the field work. This work was supported by PREA and NSERC grants to R. Linnen.

Bibliography: p. 211

Partie IV. Informations apportées par les minéraux associés tourmaline et micas

En étudiant la minéralisation en Ta du domaine 26H, je me suis rendue compte que les MGC des zones précoces (20 et 40) étaient presque toujours associés à la tourmaline, alors que les MGC de la zone (30), plus tardive (bien que toujours magmatique), étaient associés à des micas (muscovite à lépidolite). Cette observation a permis de proposer une explication à l'évolution en deux temps des rapports Ta/(Ta+Nb) et Mn/(Mn+Fe) des MGC (*cf.* Fig. 10 de la publication 2). Dans les stades précoces, la tourmaline cristallise avec les oxydes et consomme en priorité Fe par rapport à Mn. Comme c'est la phase majeure porteuse de Fe et Mn dans le magma, c'est elle qui contrôle le contenu du magma en Fe-Mn, induisant le fort enrichissement en Mn par rapport à Fe dans les oxydes de Ta. A l'inverse, dans les stades plus tardifs, la tourmaline est relayée par les micas qui consomment moins de Fe par rapport à Mn, induisant le faible enrichissement en Mn par rapport à Fe des oxydes de Ta.

L'intime association de la tourmaline et des MGC dans les zones (20) et (40) du domaine 26H (représentant les stades précoces) m'a suggéré l'idée d'étudier plus en détail ces tourmalines, dans le but de contraindre la contamination par le métagabbro. Puisque cette contamination n'était pas décelable au travers des éléments majeurs, peut-être les éléments en traces et terres rares nous aideraient-ils à la détecter ?

L'idée initiale était d'étudier le rapport isotopique du Sr, qui nous eut permis de discriminer les tourmalines à signature entièrement magmatique de celles contaminées par la métagabbro, car Sr est un élément très mobile dont le rapport isotopique est un excellent traceur de source. Ce rapport étant nécessairement (bien que l'on ne connaisse pas les valeurs) différent entre le métagabbro et le magma pegmatitique, toute contamination aurait produit un gradient chimique élevé entre le coeur et la bordure de la pegmatite. Le rapport isotopique de la pegmatite étant initialement homogène, des variations de ce rapport entre les tourmalines des zones de contact avec le métagabbro et celles des zones centrales auraient indiqué une contamination. La tourmaline est une phase idéale pour cette étude car c'est le seul minéral dans la pegmatite à résister à l'altération. Ses rapports isotopiques enregistrés au moment de sa formation sont donc conservés. Enfin, son association intime avec les MGC nous garantit qu'elle a enregistré les mêmes processus, magmatiques ou hydrothermaux, ce qui nous permet de «transposer» les conclusions obtenues pour la tourmaline aux MGC. Malheureusement, l'étude (par chimie en solution) des rapports isotopiques du Sr a échoué, essentiellement à cause de la très grande pollution par des inclusions difficiles à séparer de la phase analysée.

Étant donné le grand âge de la pegmatite, la contribution du Sr radiogénique est très élevée, et les barres d'erreur sur les rapports isotopiques nous auraient empêché de distinguer les variations dues au raft.

A l'inverse, l'ICP-MS à ablation laser fournit des analyses in-situ de grande qualité, probablement très proches de la composition réelle de la phase analysée, car cette technique permet de contrôler la présence d'inclusions non-détectables optiquement. Malgré les très faibles concentrations en éléments en trace et terres rares de la tourmaline, les profils de REE obtenus permettent d'infirmer pour de bon le rôle chimique des rafts métagabbroiques dans la minéralisation en Ta.

Les divers types de micas, primaires et secondaires, avec lesquels est associée la minéralisation en Ta de type MQM, ont aussi été étudiés pour leurs éléments en traces à l'ICP-MS à ablation laser, dans le but de comprendre la transition entre processus magmatiques et métasomatiques à Tanco. La conclusion principale de cette étude est que les micas d'altération (de la muscovite pure) contiennent des quantités non négligeables de Ta (environ 50 ppm). De telles concentrations suggèrent une origine magmatique pour ces micas secondaires. En effet, s'ils avaient cristallisé à partir d'un fluide, ce fluide aurait dû transporter des quantités énormes de tantale, étant donné les volumes importants de micas d'altération, et ceci est en désaccord avec des coefficients de partage fluide-magma pour Nb-Ta en faveur du magma (Chevychelov et al. 2004).

L'origine magmatique de l'altération MQM et de la minéralisation associée, déjà suggérée dans la publication 2, semble donc être une hypothèse valable, bien qu'en désaccord avec les hypothèses communément admises selon lesquelles l'altération MQM est due à un fluide magmatique tardif immiscible. Elle irait dans le sens des travaux expérimentaux de Veksler et Thomas (2002) sur la stabilité de la muscovite, qui suggèrent que la muscovite secondaire pourrait représenter du remplacement magmatique.

Publication soumise à Contributions to Mineralogy and Petrology : Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of tourmaline and micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada

Trace element geochemistry by laser ablation ICP-MS of tourmaline and micas associated with Ta mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba, Canada

Marieke Van Lichtervelde

Michel Grégoire

Didier Béziat

Robert Linnen

Stefano Salvi

Abstract

In the Tanco pegmatite, one of the world's major Ta deposit, tantalum mineralization shows a complexity that reflects the complex petrogenesis of its host pegmatite. In previous studies, Van Lichtervelde et al. (2006, in review) investigated two different aspects of Ta mineralization in the Tanco pegmatite: 1) its association with metagabbro rafts embedded in the pegmatite; 2) its association with late mica alteration of central zones. The fundamental questions behind those studies are: is Ta mineralization influenced by external factors ? What is the role of aqueous fluids (either external or internal to the pegmatite) on Ta mineralization ? This study aims at constraining the processes controlling Ta mineralization by investigating the trace element and REE geochemistry of tourmaline and micas, that are intimately associated with tantalum oxides, using laser-ablation ICP-MS. Our conclusions are: 1) the contamination by the metagabbro remained limited to the most external parts of the pegmatite, without influencing Ta mineralization. 2) the mica alteration is magmatic in origin, contrarily to the commonly admitted hypothesis of alteration by a late immiscible magmatic fluid.

Introduction

Despite the recent increase in tantalum world production, the processes that control Ta mineralization remain poorly known. Few studies investigated the role of magmatic *versus* hydrothermal processes in Ta ore formation of rare-element granites (Pollard 1989, Raimbault

et al. 1995) and pegmatites (Linnen and Williams-Jones 1993, Tindle et al. 1998, Van Lichtervelde et al. in review). The debate on magmatic *versus* metasomatic origin of rare-metal enrichment has been initiated in the Russian literature (Solodov 1962, Beus and Zhalashkova 1964, Kovalenko et al. 1970). Nowadays, this debate is far from settled. Kontak (2006) showed that the Nb-Ta mineralization of the Brazil Lake pegmatite, Nova Scotia, was associated with the late albitization of K-feldspar. On the other hand, Van Lichtervelde et al. (2006) explain the Nb-Ta mineralization of an isolated cell of the Tanco pegmatite only by magmatic processes. Further evidence in favor of the magmatic origin comes from the experimental work of Cuney et al. (1992) and Chevychelov et al. (2004) who have shown that Ta can not be transported by fluids.

Although high degrees of crystal fractionation appear to be the most important mechanism for rare-element enrichment of a melt (Černý 1991, Raimbault et al. 1995), very complicated secondary replacement textures observed in Ta oxides suggest hydrothermal precipitation of these minerals. Such textures "could be the result of direct deposition from hydrothermal fluids, but also could result from local remobilization of Nb and Ta from primary magmatic oxides" (Linnen and Cuney 2005). A recent addition to this discussion is the work of Van Lichtervelde et al. (2006, in review) who evaluate the potential of magmatic and hydrothermal processes for Ta mineralization at the Tanco pegmatite. They investigated two styles of mineralization, one associated with rafts of the metagabbro wallrock, and the other associated with late mica alteration of central zones.

The work of Van Lichtervelde et al. (2006) focused on a high-grade Ta part of the Tanco mine, the 26H area, where Ta mineralization is spatially associated with a metagabbro raft. In this area, Fe and Mn are major components of Ta oxides. Therefore, they tested the possibility that Fe and Mn were transferred from the metagabbro to the pegmatite melt via fluid transport, i.e., the hypothesis that Ta mineralization was controlled by fluids. The conclusion of their study is that the rafts had no chemical role, at least not detectable in major element compositions (in particular Fe/Mn) of columbite-group minerals (the most common Ta-oxide mineral in the area). However, they confronted the problem of distinguishing normal fractionation (that leads to Fe/Mn decrease from the border to the core of the pegmatite) from contamination (that could lead to high Fe contents close to the metagabbro).

In a second study, Van Lichtervelde et al. (in review) investigated the "*MQM-style*" Ta mineralization of the Lower Pegmatite, a separate body that lies below the main Tanco body. This secondary style of mineralization is particularly abundant in the central zones that are affected by mica alteration (termed MQM = Mica-Quartz alteration after Microcline, at

Tanco), and shows particularly complex textures that suggest the role of metasomatic processes.

The present study is designed to better constrain the processes that control Ta mineralization through the investigation of tourmaline and mica geochemistry. Tourmaline and micas are useful petrogenetic indicators of pegmatite evolution, and their geochemistry has long been used to track the consolidation history of pegmatite bodies (Joliff et al. 1986, 1987a&b; London and Manning 1995; Selway et al. 1999). Their crystal structures allow extended substitutions of cations and can provide a record of the geochemical variations of a crystallizing melt. Moreover, tourmaline is not affected by late chemical processes. In the Tanco pegmatite, tourmaline and micas are common accessory minerals and are intimately associated with Ta oxides. Trace element and REE patterns of tourmaline are used to constrain the respective contributions of fractionation and contamination in the 26H area, and the trace element composition of micas (both primary and replacement mica) from the Lower Pegmatite is investigated to constrain the magmatic-hydrothermal transition in the pegmatite. We also present some preliminary results of trace elements in Ta oxides.

Although independent studies of Ta oxides and tourmaline in the Tanco deposit have already been presented by Ercit (1986) and Selway et al. (2000), this is the first study that attempts to integrate the behavior of all of the important Fe-Mn bearing oxides and silicates in relation to Ta mineralization (locally, Fe-Mn-bearing phosphates may also be important in controlling Fe-Mn but those phosphates were not volumetrically important in our samples).

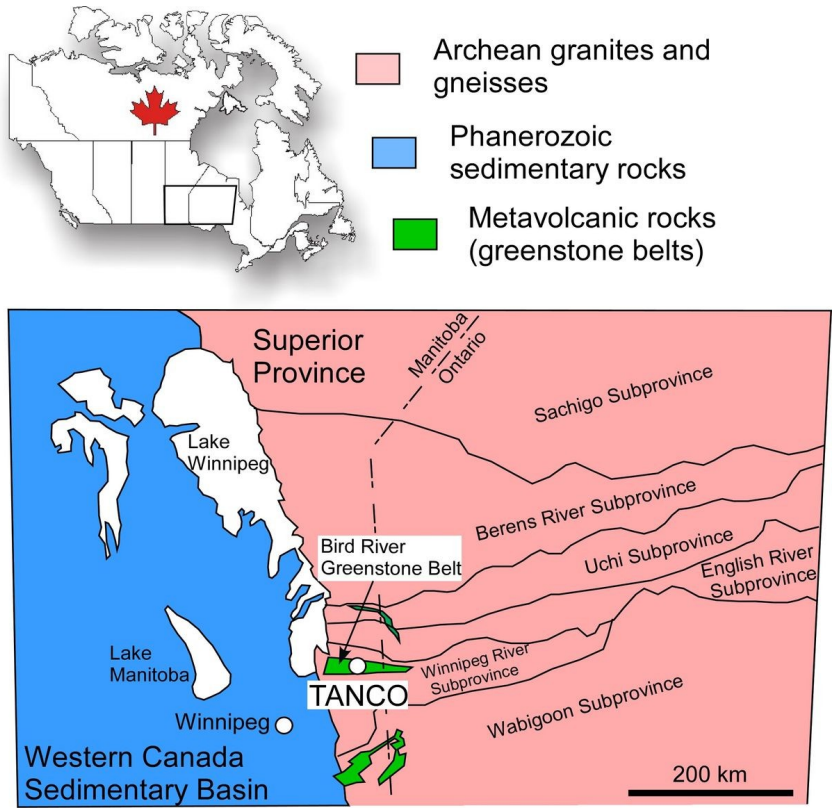


Figure 1: Location of the Tanco pegmatite

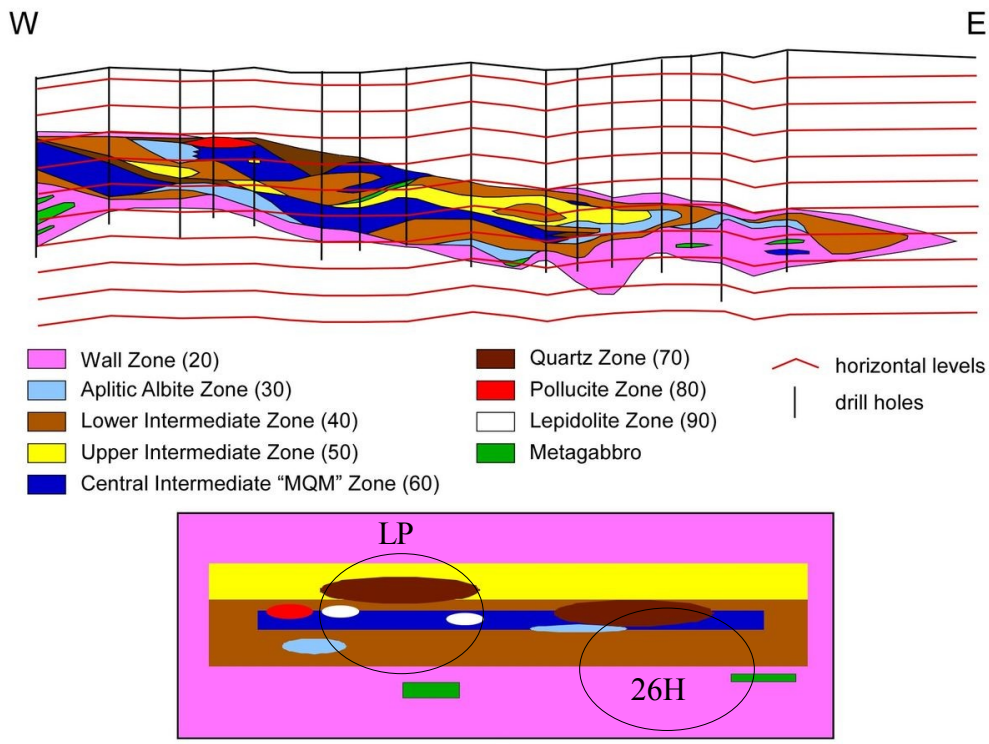


Figure 2: a) E-W cross-section through the Tanco eastern limb, after Stilling et al. 2006. b) simplified schema of the pegmatite internal structure showing the zonal composition of the 2 studied areas.

General Gelology

The highly-fractionated lepidolite to petalite-subtype Tanco pegmatite is located 180 km NE of Winnipeg, Manitoba (Fig. 1). It belongs to the Bernic Lake pegmatite group that occurs in the Bird River Greenstone Belt of the Superior Province. It is the largest (1990 * 1060 * 100 m in size, Černý 2005) of a pegmatite swarm emplaced 2.64 Ga ago in a metagabbro (Černý et al. 1981). Its form is best described as a bi-lobate, shallowly north-dipping and doubly (E and W) plunging body (Fig. 2). Its local geology and internal structure are summarized by Černý (2005). It consists of nine zones: the border zone (10), the wall zone (20), the aplitic albite zone (30), the lower intermediate zone (40), the upper intermediate zone (50), the central intermediate zone (60), the quartz zone (70), the pollucite zone (80) and the lepidolite zone (90). The zone numbers correspond to the terminology used by Tanco geologists. The border zone (10) and wall zone (20) compose an envelop around the internal zones. The lower and upper intermediate zones (40) and (50) share a gradational boundary and can also be considered as a single shell with a gradual upward increase in lithium content. The aplitic albite (30), central intermediate (60) and lepidolite (90) zones form lobed pockets and bands in the central parts of the pegmatite. The quartz (70) and pollucite (80) zones form large massive pockets in the upper parts of the ore body.

Most pegmatite zones are recognized to be the product of primary crystallization from a volatile-rich silicate melt. Textural evidence indicates that the pegmatite consolidated inward from the border zone (10) and wall zone (20) to the lower and upper intermediate zones (40) and (50) (Černý et al. 1998). The central intermediate zone (60) is apparently less fractionated because of its lack of Li-bearing minerals compared to the lower and upper intermediate zones (40) and (50), but it is also the zone that is most affected by micaceous alteration (termed MQM : mica-quartz after microcline alteration). According to the petrogenetic models of pegmatite formation of London (1986, 1990), the absence of lithium could be explained by the exsolution of an acid B-rich aqueous fluid during the formation of the late aplitic albite (zone 30) that at a late stage transformed feldspar into mica and liberated Li from zone (60).

The wall zone (20) consists dominantly of giant (up to 3 m) columnar microcline perthite embedded in a matrix of quartz, medium-grained albite, tourmaline (mainly schorl-type) and tabular muscovite (up to 10 cm). The lower intermediate zone (40) consists of large crystals of microcline perthite and spodumene embedded in medium-grained quartz, albite, tourmaline (schorl-type) and mica. Quartz pods with Li-phosphates (amblygonite-montebrasite) and spodumene are also found in this zone. In the wall zone (20) and the lower

intermediate zone (40), tourmaline is especially abundant (10 to 40 vol%) in a dark fine-grained aplite that also consists of quartz, albite, minor muscovite, zircon and tantalum oxides. The aplitic albite zone (30) mainly consists of fine-grained undulating layers of saccharoidal albite and quartz with major muscovite and subordinate tantalum oxides. The upper intermediate zone (50) is characterized by giant crystals (e.g., amblygonite to 2 m, microcline perthite to 10 m, petalite to 13 m). The central intermediate zone (60) mainly consists of coarse-grained microcline perthite and quartz more or less replaced by a fine-grained assemblage of greenish muscovite+quartz that hosts significant amounts of tantalum minerals, beryl and zircon. The quartz zone (70) is essentially made up of monominerallic quartz. The lepidolite zone (90) mainly consists of fine-grained lithian muscovite and lepidolite with albite, quartz and significant tantalum mineralization. The most significant host lithologies of tantalum mineralization are the aplitic albite zone (30), the central intermediate zone (60), the lepidolite zone (90) and, to a lesser extent, the lower intermediate zone (40) (Černý 2005).

The 26H area is a Ta-hosting area located in the southeastern limb of the pegmatite. The area encloses mainly wall zone (20), aplitic albite zone (30), lower intermediate zone (40) and upper intermediate zone (50) (Fig. 2). All these zones have been shown to be magmatic in origin (London 1990). Tantalum is mainly associated with the aplitic albite zone (30). The particularity of the 26H area is that it encloses a large metagabbro raft (100 m long, 50 m wide, 15 m thick) that separates the pegmatite into two individual cells, each of them showing the general geological characteristics of the whole Tanco body (cf. Van Lichtervelde et al. 2006). Tantalum oxides, which are generally rare in the wall zone (20), are commonly observed in the 26H area in the vicinity of the raft, as large crystals of columbite-group minerals.

The Tanco Lower pegmatite is a smaller, separate body located beneath the southwestern limb of the main body. It is parallel with, and closely underlying the main Tanco deposit. It is separated from it by ~50 m of metagabbro. Drilling is limited at this depth and there are no evidence of the Tanco Lower pegmatite being connected to the main Tanco body, but both are probably part of the same intrusion. The Tanco Lower pegmatite mainly consists of lower intermediate zone (40), upper intermediate zone (50), central intermediate zone (60), quartz zone (70) and lepidolite zone (90) (Fig. 2). Tantalum mineralization is mainly associated with mica replacement in the central zones (60), that is referred as MQM (Mica-Quartz alteration after Microcline) at Tanco (P. Vanstone, pers. comm.).

Sampling and analytical methods

In the 26H area, samples were collected from vertical drill cores, which permitted an objective evaluation of the contamination by the raft with distance away from it. At the time of sampling, samples were principally selected for their Ta mineral content. Consequently, the studied tourmaline and micas are systematically associated with Ta oxides (mainly columbite-group minerals), and they mostly come from zones (20) and (40). This does not mean that zones (20) and (40) are the only host lithologies for tourmaline and micas in the Tanco pegmatite. Nonetheless, columbite-group minerals are rarely found without tourmaline, which is a first evidence of their intimate co-crystallization.

In the Tanco Lower pegmatite, tourmaline is rarely associated with Ta oxides, whereas micas (pure muscovite to Li-micas) are systematically associated with Ta mineralization. We collected mica samples from both primary magmatic zones and secondary zones, i.e., showing MQM alteration.

Thin sections were studied under transmitted light in order to determine the mineral associations and paragenesis. Back-scattered electron images were collected in order to detect inclusions that could pollute the analyzes. Major element analyzes were performed by electron microprobe (EMPA) on a Camebax SX 50 instrument at the Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie of Toulouse, using an operating voltage of 15 kV, a beam current of 10 or 20 nA depending on mineral resistance, and a 3 µm beam diameter for all elements. Standards are: topaz (F), albite (Na), periclase (Mg), corundum (Al), wollastonite (Si, Ca), sanidine (K), pyrophanite (Ti), $MnTiO_3$ (Mn), heamatite (Fe), Ni metal (Ni), sphalerite (Zn), and Si-aluminate glass with 2 wt% Rb and 2 wt% Cs. Fluorine was analyzed by EMPA (WDS) with a multilayer crystal (2D = 61 Å). The error on measurement is no more than ±2000 ppm on the highest F values.

Concentrations of trace elements and REE (Ba, Th, U, Pb, Nb, Hf, Ta, Sr, Zr, Ti, Sc, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb) were determined by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometer (LA-ICP-MS), at the Laboratoire des Mécanismes de Transfert en Géologie (Toulouse, France). This technique allowed to perform in situ analysis of tourmaline, micas and oxides on >120 µm thick polished sections. For the analysis of tourmaline and micas, the Perkin Elmer 6000 ICP-MS instrument was coupled to a Cetac LSX-200 laser ablation module that uses a 266 Nm frequency-quadrupled Nd-YAG laser. The NIST 610 glass standard was used to calibrate relative element sensitivities. Each analysis was normalized using Al_2O_3 values first determined by electron microprobe. The cores and rims of the freshest grains were ablated, in order to obtain homogeneous results unaffected by

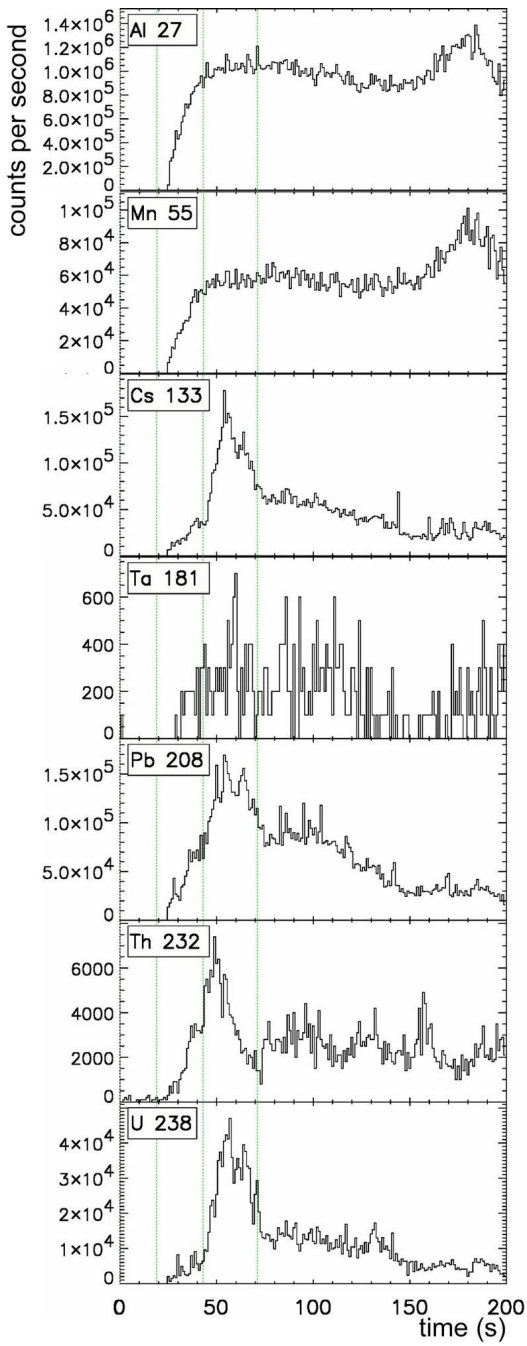


Figure 3: integration profiles evidencing heavy metal anomalies, probably due to inclusions, in tourmaline

alteration or exsolution processes. A beam diameter of 50-100 µm and a scanning rate of 20 µm/s were used. Typical theoretical detection limits ranged from 10 ppb for REE, U and Th to 2 ppm for Ti. The relative precision and accuracy for a laser analysis ranges from 1 to 10%. For the analysis of oxides, the Perkin Elmer 6000 ICP-MS instrument was coupled to a commercial femtosecond Ti : Sa laser system (Amplitude Technologies Pulsar 10) based on the Chirped-pulse amplification (CPA) technique. Pulses are amplified in this set-up by a regenerative and a multipass amplifier up to 12 mJ. This system provides laser pulses at 800 nm with a variable pulse energy and a pulse duration as short as 50 fs. Its contrast on 10 ps is of the order of 10^{-7}. Its repetition rate can be varied between 1 Hz and 10 Hz. The shot-to-shot stability (RMS) is 2 %. The linearly polarized laser beam is injected in a BX51 microscope (Olympus). The beam is reflected by a 45° dielectric mirror and focused down to the sample placed in an ablation cell mounted on a XY stage, using a 0.9 Cassegrain objective. As no oxide standards were available to analyze Ta-oxides, we used the NIST 610 glass standard and consequently, the results shown here are only preliminary. Each analysis of oxide was normalized using MnO values first determined by electron microprobe.

LA-ICP-MS offers the opportunity to analyze crystals in-situ, and therefore, to detect trace element variations from core to rim in relatively small (> 100*100 µm) grains. However, even by choosing as pure a grain as possible, we never fully control the occurrence of micro-inclusions, which may pollute the analysis. In particular, trace amounts of metal oxides can completely change the trace elements patterns of tourmaline or micas, by bringing high concentrations of heavy elements such as Pb and U into the system. Therefore, we checked

the purity of each analysis using the integration procedure. Figure 3 shows an example of heavy metal inclusion generating sudden peaks during the analysis of a tourmaline. By integrating only the part of the profile that is not affected by the inclusion, we end up with a representative analysis of that tourmaline. The very low concentration of heavy metals in the final results is the guaranty of pure analyzes.

Tourmaline

Textures

As mentioned, tourmaline samples of the 26H area essentially come from the wall zone (20) and the lower intermediate zone (40) because of the sampling bias that conducted to collect

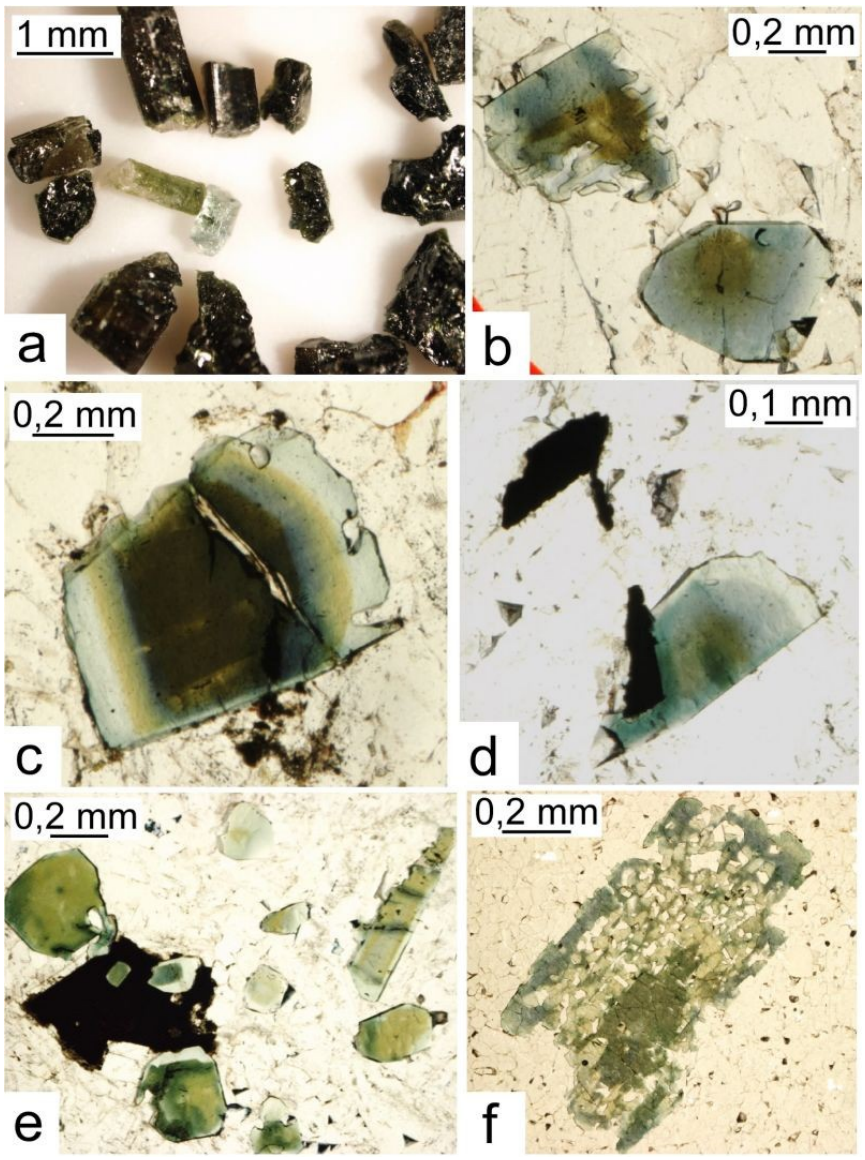


Figure 4: tourmaline. a- zone (40) aplite (sample 24810) showing the diversity in size and color of tourmaline. b to f- zone (20) aplite (samples 24804, 24821, 24809, 24823, 24832). The silicate matrix consists of quartz+albite.

samples in priority for their Ta content. As a consequence, in our samples, tourmaline is always accompanied by Ta oxides. Moreover, the sampling principally concerns the fine-grained units of zones (20) and (40) because these host most of the Ta mineralization. Because zones (20) and (40) can be divided into fine-grained and coarse-grained units, we will distinguish the samples in terms of facies rather than zone. Hence, we will refer to a pegmatitic facies and an aplitic facies.

The aplitic facies is a fine-grained assemblage of quartz and albite with triple-jonction textures, plus minor tourmaline, mica, apatite, zircon and Ta oxides. In zone (40), minor spodumene (essentially as SQUI: Spodumene + Quartz Intergrowths) may be present as fine needles. This aplitic facies is different from the aplitic albite zone (30), that consists of a saccharoidal albite with abundant mica and no (or very rare) tourmaline.

Tourmaline in zone (20) and (40) aplites occurs as fine (< 1 cm) brown-black to colored (green, blue, pink) needles (Fig. 4a). The crystals are euhedral and commonly zoned with a dark core and a light rim. Under the microscope, tourmaline invariably shows a chromatic zonation, i.e., strong deep brown to olive green pleochroism in the core, and bluish green to light green in the rims (Fig. 4b to f). One aplitic sample (24816) has been selected for its uncommon brown tourmaline color in transmitted light, which suggests a more primitive composition. This sample belongs to zone (20) and is located very close to the metagabbro raft, making it a good candidate for testing contamination. In some occurrences, the grains are skeletal, englobing numerous quartz and albite inclusions, suggesting a rapid crystallization of the aplite (Fig. 4f).

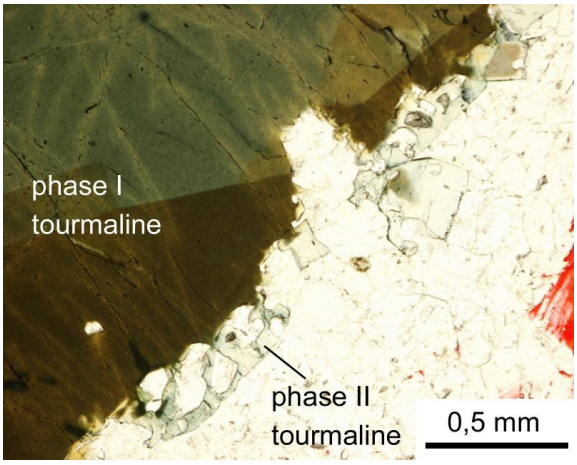


Figure 5: coarse-grained zone (20) tourmaline showing two stages of crystallization.

The pegmatitic facies consists of coarse-grained quartz and feldspar (albite or perthite) that is termed “leopard rock” in the wall zone (20). Black coarse-grained (<10 cm) tourmaline occurs as a minor phase in this facies, along with mica and rare beryl and zircon. Spodumene (SQUI) and Li-phosphates (e.g., lithiophilite, montebrasite) are locally present in the pegmatitic unit of zone (40). Tourmaline crystals in the pegmatitic facies of zones (20) and (40) have the same characteristics as in the aplitic facies, except that they may reach larger size (a few cm). One zone (20) pegmatitic sample (269,5 located at the contact with the metagabbro) has been selected for its dark

tourmaline, which suggests a potential contamination. In that sample, a late skeletal light-colored tourmaline phase is overgrown on an earlier, regularly zoned, tourmaline crystal, which suggests two stages of tourmaline crystallization in that sample (Fig. 5). This is the only occurrence of two-phase tourmaline. In the other samples, the light-colored tourmaline rims seem to be part of a continuous crystallization.

In both aplitic and pegmatitic facies, tourmaline is intimately associated with Ta oxides, and in particular with columbite-group minerals that are best represented in the 26H area (cf. Van Lichtervelde et al. 2006). The textural relationships, such as the fact that they enclose each other (Fig. 4d-e), indicate coeval precipitation of these minerals. This relationship may complicate the analytical procedure, as tourmaline is rarely inclusion free. These inclusions, generally invisible under optical microscope, are moreover difficult to separate. Oxides are not the only minerals found as inclusions in tourmaline. Backscattered images and in situ LA-ICP-MS profiles (*cf.* Fig. 3) permitted to detect other mineral inclusions, such as albite, apatite, metal oxides, sulfures etc...

Major element composition

Representative major element compositions of tourmaline are given in Table 1. Cations per formula unit were calculated on the basis of the structural formula $XY_3Z_6(BO_3)_3T_6O_{18}(O,OH,F)$ (Total 31 anions), for which X= Na, Ca, K, vacancy ; Y = Mg, Mn, Fe^{2+}, Li^+, Al, Ti ; Z = Al ; T = Si, Al. Stoichiometric amounts were assumed for H_2O as $(OH)^-$ (*i.e.,* OH + F = 4 apfu), B_2O_3 (as (BO_3) with B = 3 apfu) and Li_2O (as Li^+) (cf. Morgan and London 1987; Burns et al. 1994). The amount of Li assigned to Y site is the ideal sum of the Y-site cations (3 apfu) minus the sum of the other cations occupying the site. All Fe was assumed to be divalent, as crystal-structure studies have shown that this is the most common valence state of Fe in tourmaline (Burns et al. 1994).

Most analyzed tourmalines belong to the schorl-elbaite series (Table 1, Fig. 6a), which is compatible with tourmaline compositions commonly found in Li-rich pegmatites (Selway et al. 1999). They are more sodic that calcic, and their F content, in average of 1.4 wt%, may attain 2.4 wt%. The compositional variations inside crystals is essentially due to the substitution Li+Al → Fe+Mn in Y site. Sample 24816 exhibits high Mg content (Table 1), and is consequently considered to be contaminated by the metagabbro. In the classification diagram of Selway et al. (1999) (Fig. 6a), the sequence of crystallization foitite – schorl – elbaite is very close to that found by Selway et al. (2000) at Tanco. The contaminated sample 24816 plots on the left side of the diagram, according to Tindle et al. (2002). Tindle et al.

(2002) also use a Li + Mn *versus* Mg + Ti + Ca plot to discriminate tourmaline with a dominantly magmatic signature from tourmaline with a signature influenced by pegmatite-host rock interaction. In this plot (Fig. 6b), none of our samples exhibits contamination (Mg+Ti+Ca < 0,15 *apfu*), except sample 24816 that plots in the domain of interaction with mafic host rock.

Label	Elbaite 24966t2	Elbaite-schorl 24822t3	Schorl-elbaite 24966t1	Schorl 24822t2	Sample 24816
SiO_2	37,39	37,91	36,20	35,70	35,48
TiO_2	0,10	0,08	0,43	0,57	0,90
Al_2O_3	38,78	37,95	36,73	33,67	31,94
B_2O_3 (c)	10,72	10,68	10,56	10,31	10,34
FeO	3,58	4,17	9,06	13,32	15,18
MnO	1,94	1,46	0,57	0,24	0,25
MgO	0,00	0,00	0,00	0,01	1,24
CaO	0,30	0,35	0,08	0,04	0,05
ZnO	0,16	0,00	0,64	0,28	0,14
Na_2O	2,56	2,55	2,35	1,98	2,06
K_2O	0,00	0,01	0,02	0,02	0,08
Li_2O (c)	1,13	1,19	0,70	0,39	0,14
H_2O(c)	2,85	2,80	2,93	3,38	3,41
F	1,79	1,87	1,51	0,37	0,34
O=F	0,75	0,79	0,64	0,15	0,14
Total	99,41	99,03	100,45	99,74	101,26
Formulae normalised to 31 anions					
T - Si	6,07	6,17	5,96	6,02	5,96
Al	0,00	0,00	0,04	0,00	0,04
B	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Z - Al	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Y - Al	1,41	1,28	1,08	0,69	0,29
Ti	0,01	0,01	0,05	0,07	0,11
Mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31
Mn	0,27	0,20	0,08	0,03	0,04
Fe^{2+}	0,49	0,57	1,25	1,88	2,13
Zn	0,02	0,00	0,08	0,04	0,02
Li (c)	0,80	0,95	0,46	0,29	0,10
Sum Y	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
X - Ca	0,05	0,06	0,02	0,01	0,01
Na	0,81	0,81	0,75	0,65	0,67
Sum X	0,86	0,87	0,77	0,66	0,70
F	0,92	0,96	0,79	0,20	0,18
OH	3,08	3,04	3,21	3,81	3,82

Table 1: Representative microprobe analyzes of tourmaline. Sample 24966: zone (40) aplite; Samples 24822 and 24816: zone (20) aplite.

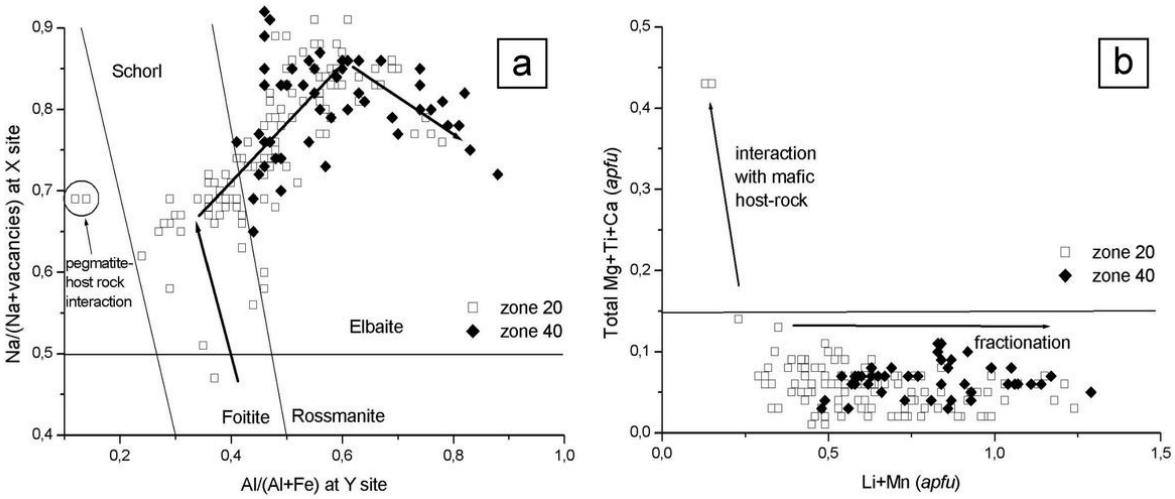


Figure 6: tourmaline evolution of composition in the classification diagrams of Selway et al. (1999) (a) and Tindle et al. (2002) (b).

Major element fractionation

Figure 6a shows that pure schorl-type tourmaline is exclusively confined to zone (20), whereas elbaite occurs in equal amounts in zones (20) and (40). Concerning the variation from aplitic to pegmatitic facies, tourmaline displays the same composition in both facies, although Van Lichtervelde et al. (2006) noted that CGM were slightly more fractionated in the aplitic facies than in the pegmatitic facies.

Zoning in tourmaline crystals is related to large chemical variations from an iron end-member in the core to a manganese end-member in the rim (Fig. 7). We also observe an increase in Li, F and Na contents from core to rim. The Fe-Mn substitution in minerals (e.g., almandine-spessartine, columbite-group minerals) is commonly used to assess the fractionation degree of a pegmatite melt. Hence, we use the Fe/Mn ratio of tourmaline as an

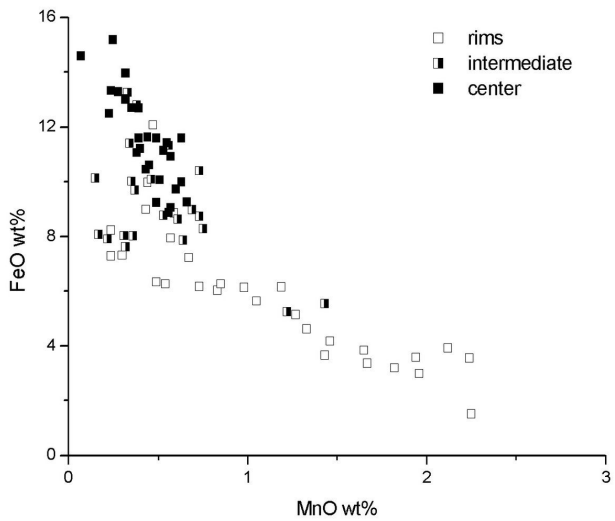


Figure 7: Fe versus Mn trend from core to rim of tourmaline

indicator of fractionation, in the same way as we used the Nb/Ta ratio for Ta oxides. The Fe/Mn versus MnO plot in Figure 8 shows a negative correlation between the two elements, which is consistent with the well-known Fe-Mn substitution in tourmaline (London et al. 2001). However, the decreasing Fe trend with increasing Mn (Fig. 7) is not continuous, and there is a clear change in slope between core and rim analyzes.

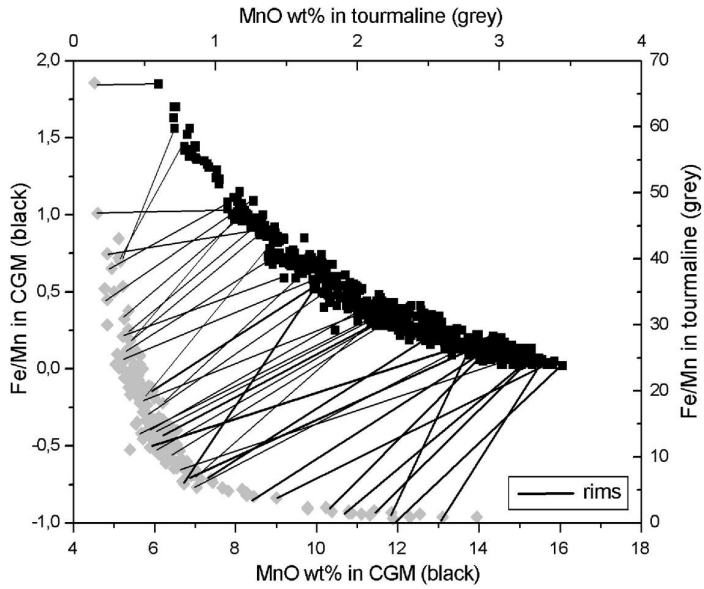


Figure 8: Fe-Mn fractionation trends in tourmaline (grey) and CGM (black) with tie-lines connecting associated minerals (a core of CGM connected with the core of its associated tourmaline etc...).

Relationship with Ta oxides

The comparison of the Fe-Mn evolution between tourmaline and associated (as intergrowths) columbite-group minerals (CGM) has been investigated for all samples. In Figure 8, we connected analyzes of associated tourmaline and CGM (a core of tourmaline is connected with a core of CGM etc...), and we notice that most tielines (whether rims or cores connecting), with very few exceptions, follow a consistent direction that suggest equilibrium partitioning.

In individual crystals, the Fe-Mn fractionation generally covers the whole range evidenced by the above trend. In some samples, however, the Fe-Mn fractionation clearly separates early *versus* late origins of tourmaline and associated CGM. For instance, sample 24821 is located very close to the metagabbro raft (1 m below) and both tourmaline and CGM display very little evolved chemical features; they plot at the beginning of their fractionation trends. The Mg content of tourmaline in that sample (2000 ppm) is higher than in all other

samples, which supports a possible contamination process. On the contrary, sample 24826, located in the central parts (zone 20) of the lower cell, contains tourmaline and CGM both displaying high degrees of evolution. In that sample, Mg and Sr contents of tourmaline are very low (around 100 and 3 ppm respectively). In both samples, the parallel evolution of tourmaline and CGM indicate co-crystallization.

Van Lichtervelde et al. (2006) showed that the metagabbro raft acted as a barrier that separates two individual pegmatite bodies that evolved independently from the main Tanco pegmatite. In each of these cells, the Fe/Mn and Nb/Ta ratios of CGM decrease from the boarder to the core. Figure 9 shows that the Fe/Mn evolution of tourmaline closely parallels that of CGM, again evidencing co-precipitation of the two minerals.

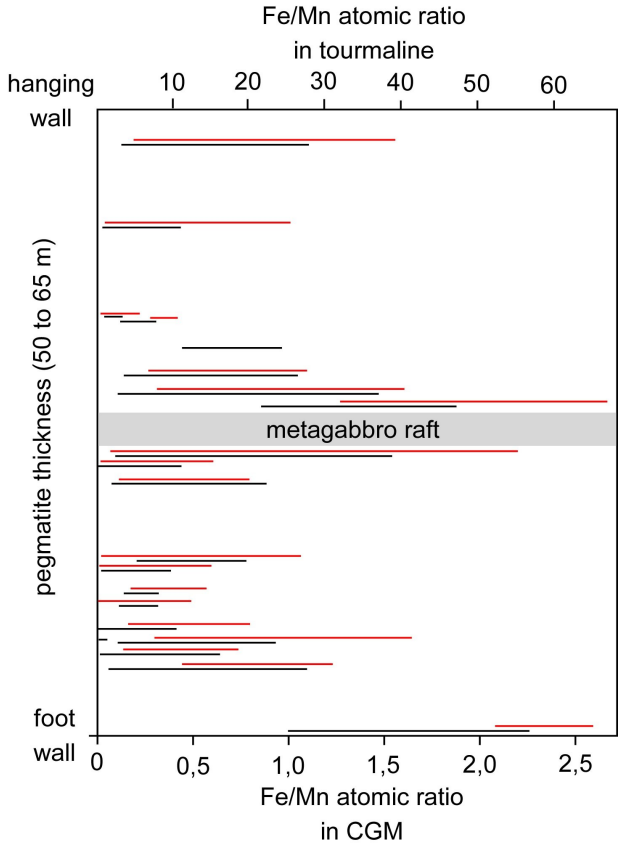


Figure 9: Fe/Mn ranges of composition for CGM (black) and tourmaline (red). The data from 3 drill holes were compiled by fitting the hangingwall and the footwall together.

Trace elements and REE

REE and selected trace elements data of tourmaline, obtained from *in-situ* LA-ICP-MS, are listed in Table (*à la fin*), and extended trace element patterns and chondrite-normalized REE profiles are shown in Figure 10. Core *versus* rim analyzes were attempted, but no systematic

variation was detected. Therefore, all trace and rare-earth element analyzes were averaged for each sample.

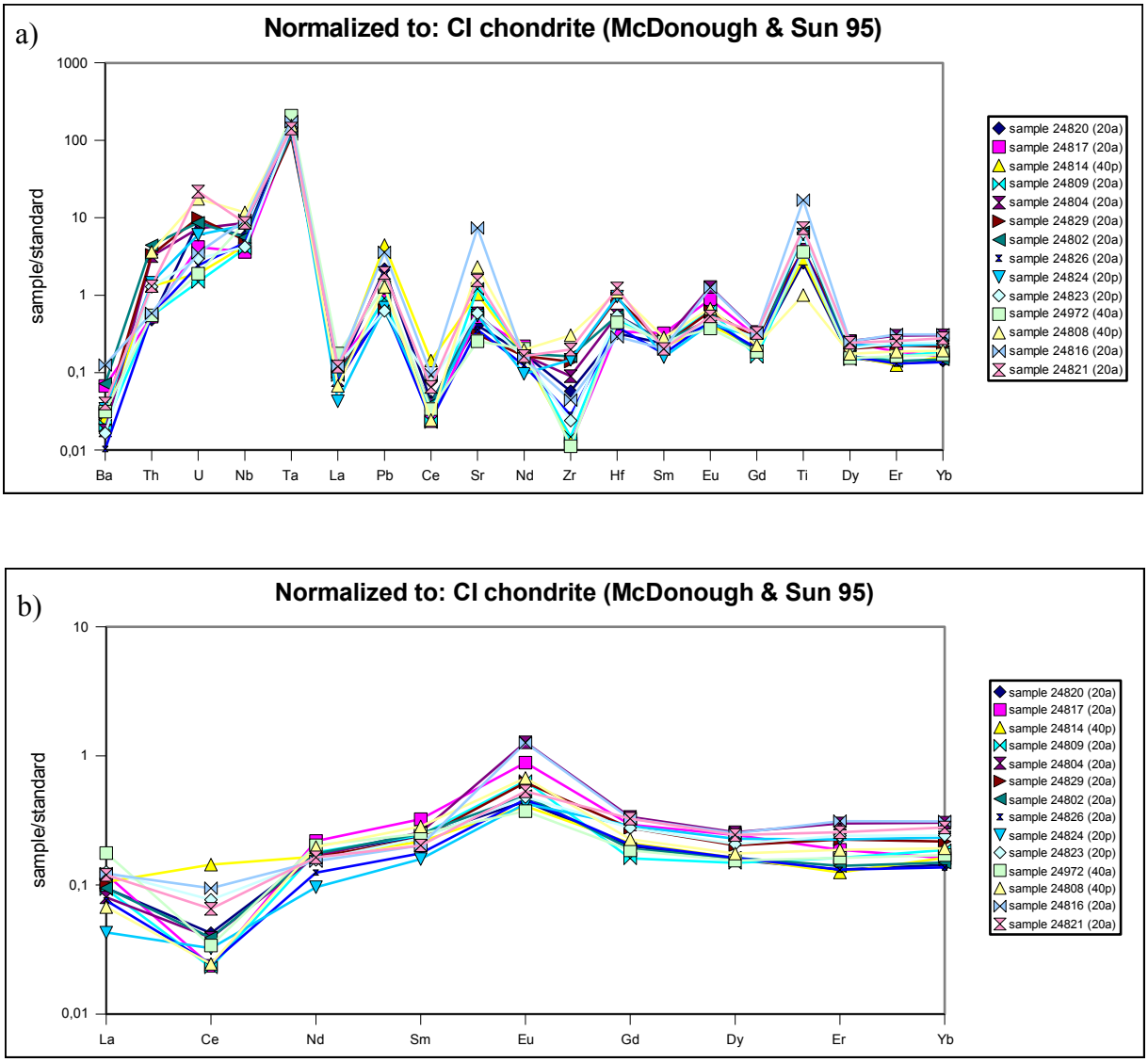


Figure 10: trace element (a) and REE (b) patterns of tourmaline. In sample label, a and p stand for aplitic and pegmatitic facies respectively.

The strongest variations amongst trace elements are for Ba, Th, U, Pb and Zr (Fig. 10a). Some of those elements are classically found as mineral or metal inclusions in tourmaline, however, the concentrations of those elements and of the high field strength elements in general (Zr, Hf, Nb, Ta, U, Th, and Y) are extremely low, which means that profile cleaning through the integration procedure was efficient enough to remove all contamination, and we are confident that our analyzes represent true compositions of tourmaline.

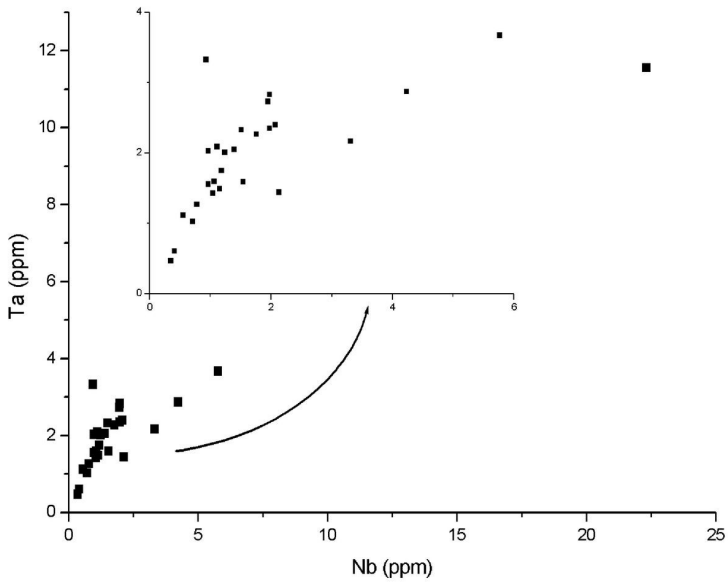


Figure 11: Nb-Ta correlation in tourmaline

The trace element content does not vary from coarse-grained to aplitic facies. However, Mg, Sc, Ti and Sr decrease, and Ba and Pb increase with progressive fractionation (*i.e.* decreasing Fe/Mn). With distance away from the metagabbro, the Mg, Ti and Sr content of tourmaline also decrease, and we observe particularly high Sr and Mg contents very close to the contact. Correlation diagrams between Ta and Nb reveal positive correlations (Fig. 11). A positive correlation is also detectable between Zr and Hf but their very low concentrations ask for caution.

The REE content of tourmaline is extremely low, with ΣREE < 0,6 ppm, thus REE profiles have to be taken cautiously. When normalized to chondrite, all REE analyzes plot below 1, except for Eu (Fig. 10b). All samples roughly show the same trend : a slight increase from LREE to MREE, with Sm_{CN}/La_{CN} = 1-6, and a flat profile from MREE to HREE, with Gd_{CN}/Yb_{CN} around 1. Moreover, REE patterns commonly display a Ce negative anomaly (except one sample of zone 40: 24814) and an Eu positive anomaly (Fig. 10b). We do not observe any REE decrease that could reflect fractionation, neither with distance away from the metagabbro nor between pegmatitic and aplitic facies. However, the REE concentrations are so low that they prevent any extensive interpretation.

Micas

In the 26H area, we collected less mica samples than tourmaline samples. The reason is that mica samples essentially occur in the pegmatitic facies, and because Ta mineralization is mostly hosted by the aplitic facies, few mica samples were collected in association with Ta oxides. Consequently, it was not possible to get interpretable trends for micas with distance away from the metagabbro, like we did for tourmaline. However, in the Lower Pegmatite, micas are particularly well represented as they are major components of the central intermediate zone (60), also termed MQM zone, which is the dominant zone in this body.

Textures

Primary micas from the Lower Pegmatite zones (20) and (40) are similar to those of the 26H area. In the pegmatitic facies of zones (20) and (40), micas form euhedral to anhedral crystals intergrown with albite and tourmaline. They mostly measure a few centimeters, are yellow gray, light pink to purple, more or less curvilamellar (Fig. 12a). They do not show a regular concentric zoning like tourmaline, however, it is common to observe homogeneously colored crystal being overgrown by a thin fringe of mica with different color and composition (Fig. 12b). SEM observations were used to confirm the lack of compositional zoning, as well as the absence of micro-inclusions that could not be avoided with the ICP-MS laser.

In the aplitic albite zone (30), micas occur as finer-grained (millimetric) elongated crystals intergrown with albite and quartz (Fig. 12c). In the MQM zone (60), micas occur either as primary phase similar to micas in the earlier zones (20) and (40), or as secondary replacement (MQM replacement) of feldspars. Figures 12d to f illustrate different degrees of replacement in zone (60) samples. In figure 12d, micas may reach a millimeter, whereas in figure 12f, mica crystals are so thin that it is rarely possible to distinguish grains (sericite texture).

The textural relationships between primary micas and Ta oxides in zones (20) and (40) permit to conclude that micas crystallized later than Ta oxides, as the latter always occur within, or are wrapped by mica grains (Fig. 12b). In addition, in MQM samples, we observe corroded relics of primary oxides, and corrosion holes are filled with secondary micas. In general, mica crystals are free of inclusions, and pollution by inclusions in the LA-ICP-MS analyzes was less problematic than in tourmaline.

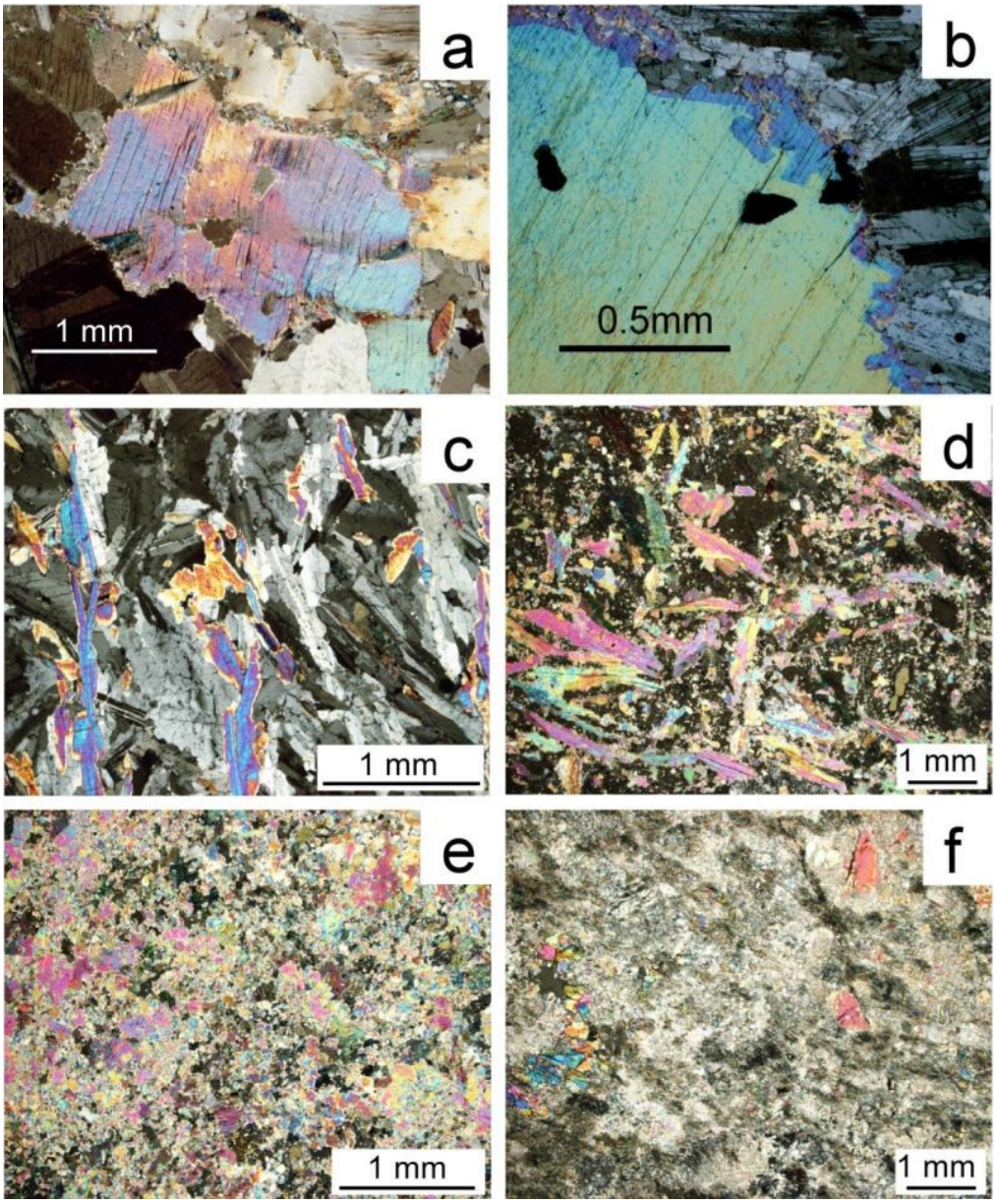


Figure 12: micas. a. curved mica from coarse-grained zone (20). b. Coronitic zoning. c. aplitic albite zone (30). d to f. MQM samples. d. 70% replacement of K-feldspar (black). e. 90% replacement. f. total replacement.

Major element composition

Mica structural formulas were calculated based on 44 negative charges and (F+Cl+OH) = 4. In Li-rich micas, the F content may attain 9 wt%, which is among the highest F values reported in micas (classical values are around 8 wt% in lepidolite, e.g., Joliff et al. 1987b, Tindle and Webb 1990, Pesquera et al. 1999). Li_2O was first calculated after Monier and Robert (1986), from the Li-F correlation relationship $Li_2O = 0.31134*F - 0.075895$. Comparison between Li values measured by LA-ICP-MS and Li values calculated from microprobe-measured F values (the analyzes were performed at the same location in the

crystal) indicates that the microprobe values are much less than LA-ICP values, by a deviation of 250 % maximum (Fig. 13). There could be three reasons to this deviation. 1) The F compositions measured by microprobe are under-estimated. This is improbable as the F contents of our samples are already very high compared to literature. Moreover, the analytical procedure for F yields errors of 3% maximum. 2) The Li compositions measured by LA-ICPMS are over-estimated. Indeed, for a Li_2O content of 3 wt%, the analytical error is of 5% only, but this error may increase exponentially with Li contents, giving errors of up to 15 % for 6 wt% Li_2O. However, this error is not sufficient to explain the deviation observed. 3) The relationship of Monier and Robert (1986) is not valid for our samples. Indeed, they worked on Li-micas with <1 apfu Li, and our samples contain up to 1.5 apfu Li. We can then calculate our own relationship (Fig. 13): $Li_2O = 0.485*F + 0.265$. For comparison, Tindle and Webb (1990) found $Li_2O = 0.632*F + 0.202$, and Roda Robles et al. (2006) found $Li_2O = 0.434*F – 0.041$ (those authors dealt with lepidolite-type micas). Structural formulas were then calculated with our Li-F relationship (Tables 2 and 3).

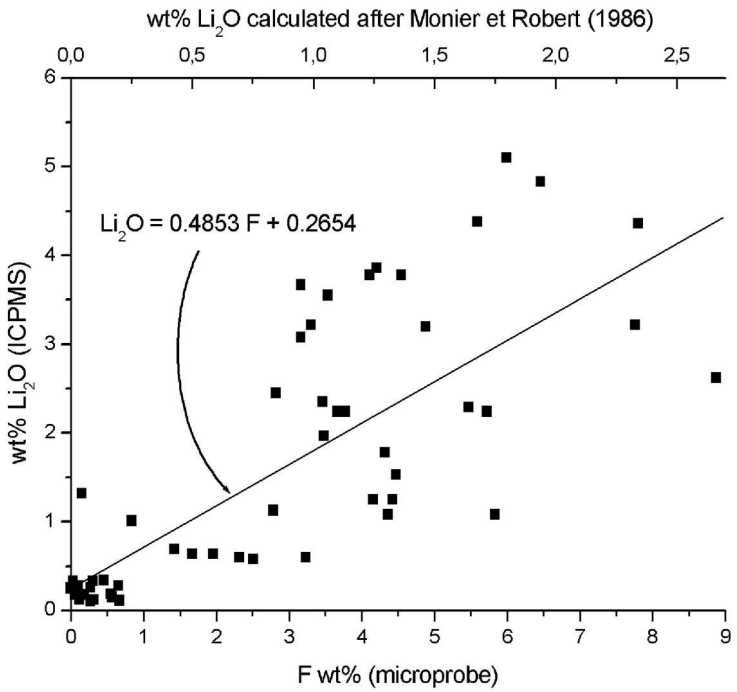


Figure 13: correlation between microprobe-determined F and LA-ICPMS-determined Li contents of mica (microprobe and LA-ICPMS analyzes performed at the same location on the crystal). Upper axis: comparison of Li_2O values calculated after Monier et Robert (1986) with Li_2O measured by LA-ICPMS.

Label	Muscovite (1)	Intermediate mica (2)	Li-rich mica (3)
SiO2	44,28	45,26	48,29
TiO2	0,21	0,08	0,12
Al2O3	36,46	29,28	22,86
FeO	0,40	0,32	1,13
MnO	0,09	0,44	0,74
MgO	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,38	0,23	0,15
K2O	9,71	8,86	8,49
Rb2O	0,00	1,96	1,67
Cs2O	0,17	0,73	1,35
ZnO	0,03	0,04	0,05
F	0,27	4,34	7,73
NiO	0,02	0,01	0,06
Li2O*	0,40	2,37	4,02
H2O*	4,27	2,15	0,51
Subtotal	96,68	96,08	97,11
O=F	0,12	1,83	3,26
Total	96,56	94,25	93,86
Atoms per 24 (O,OH,F)			
Si	6,04	6,44	6,93
Al iv	1,96	1,56	1,07
Sum Tet.	8,00	8,00	8,00
Al vi	3,90	3,36	2,80
Ti	0,02	0,01	0,01
Fe	0,05	0,04	0,14
Mn	0,01	0,05	0,09
Mg	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00
Ni	0,00	0,00	0,00
Li*	0,22	1,36	2,32
Sum Oct.	4,20	4,82	5,36
Na	0,21	0,06	0,04
K	1,61	1,61	1,55
Rb	0,00	0,18	0,15
Cs	0,01	0,04	0,08
Sum A	1,83	1,90	1,83
OH*	3,88	2,04	0,49
F	0,12	1,95	3,51

Average of 21 analyses
Average of 18 analyses
Average of 11 analyses

Table 2: Average mica composition in the 26H area

Label	Muscovite (1)	Intermediate mica (2)	Li-rich mica (3)	Zinwaldite (4)
SiO2	43,84	44,45	46,89	47,00
TiO2	0,06	0,18	0,07	0,08
Al2O3	36,33	30,88	23,89	21,54
FeO	0,57	0,80	0,91	5,57
MnO	0,07	0,36	0,82	0,38
MgO	0,00	0,00	0,00	0,45
Na2O	0,21	0,37	0,18	0,10
K2O	10,20	9,07	8,74	8,56
Rb2O	1,90	3,74	4,82	3,39
Cs2O	0,30	0,54	1,15	1,40
ZnO	0,04	0,11	0,15	0,14
F	0,30	3,66	7,68	6,44
NiO	0,04	0,02	0,05	0,04
Li2O*	0,41	2,04	3,99	3,39
H2O*	4,25	2,53	0,54	1,08
Subtotal	98,51	98,74	99,89	99,57
O=F	0,12	1,54	3,23	2,71
Total	98,39	97,20	96,65	96,86
Atoms per 24 (O,OH,F)				
Si	5,99	6,25	6,73	6,81
Al iv	2,01	1,75	1,27	1,19
Sum Tet.	8,00	8,00	8,00	8,00
Al vi	3,85	3,36	2,77	2,49
Ti	0,01	0,02	0,01	0,01
Fe	0,06	0,09	0,11	0,68
Mn	0,01	0,04	0,1	0,05
Mg	0,00	0,00	0	0,10
Zn	0,00	0,01	0,02	0,01
Ni	0,00	0,00	0,01	0,00
Li*	0,23	1,15	2,3	1,98
Sum Oct.	4,16	4,69	5,31	5,32
Na	0,13	0,17	0,05	0,03
K	1,74	1,60	1,6	1,58
Rb	0,16	0,34	0,45	0,32
Cs	0,02	0,03	0,07	0,09
Sum A	2,05	2,14	2,16	2,02
OH*	3,87	2,37	0,51	1,05
F	0,13	1,63	3,49	2,95

(1) Average of 35 analyses
(2) Average of 34 analyses
(3) Average of 5 analyses
(4) Average of 7 analyses

Table 3: average mica composition in the Lower Pegmatite

Mica compositions range from nearly stoichiometric muscovite, ideally $KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH,F)_2$, to Li-rich mica close to lepidolite composition, $(K,Rb)(Al,Li)_2(SiAl)_4O_{10}(F,OH)_2$. In the classification diagram Fe+Mn+Ti-Al^{VI} *vs.* Mg-Li of Tischendorf et al. (1997, 2004) (Fig. 14), we distinguish three domains of composition: pure muscovite, Li-muscovite, and a Li-rich mica whose composition is close to that of lepidolite. The single zone (20) sample of the Lower Pegmatite has a particular composition (fourth column of Table 3): it is Li-rich like lepidolite, but its Fe and Mg contents are very high. In Figure 14, it plots in the domain of zinwaldite, a rare type of mica which has been already reported at Tanco. This type of mica belongs to the Fe-rich micas (whereas the muscovite-lepidolite

series belongs to the Al-rich micas) and usually occurs in the most evolved zones of a pegmatite (e.g., Roda et al. 2006).

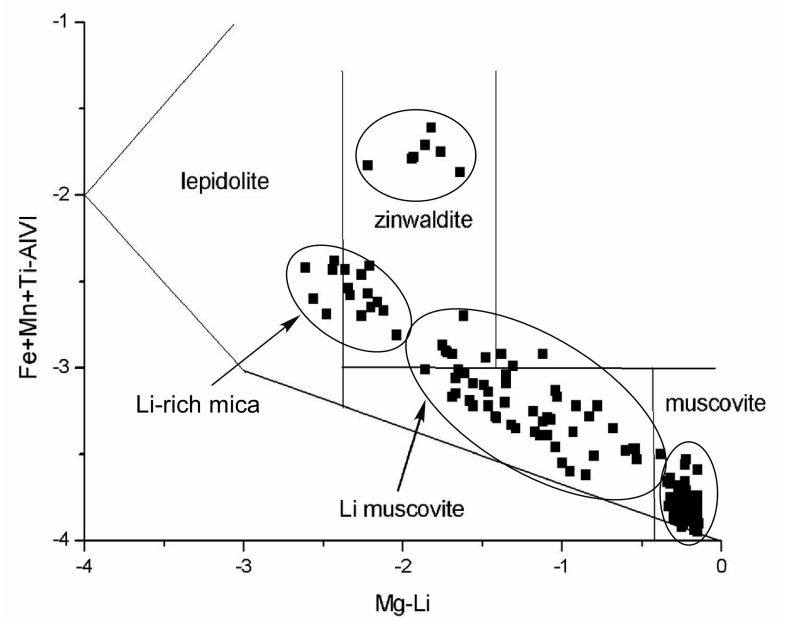


Figure 14: Tanco micas in the classification of Ticshendorf et al. (1997, 2004).

In the Lower Pegmatite, the primary crystals show the same compositional variations as in the 26H area, and the secondary mica alteration is exclusively pure muscovite (which does not exclude pure muscovite as a primary phase). In one crystal of primary mica, the data variation may sweep the whole compositional range from pure muscovite to lepidolite (Fig. 15b). Consequently, the different zones can not be distinguished based on the nature of mica (e.g., between zones 20, 30 and 40, Fig. 15a). Crystal scale variations in coarse-grained

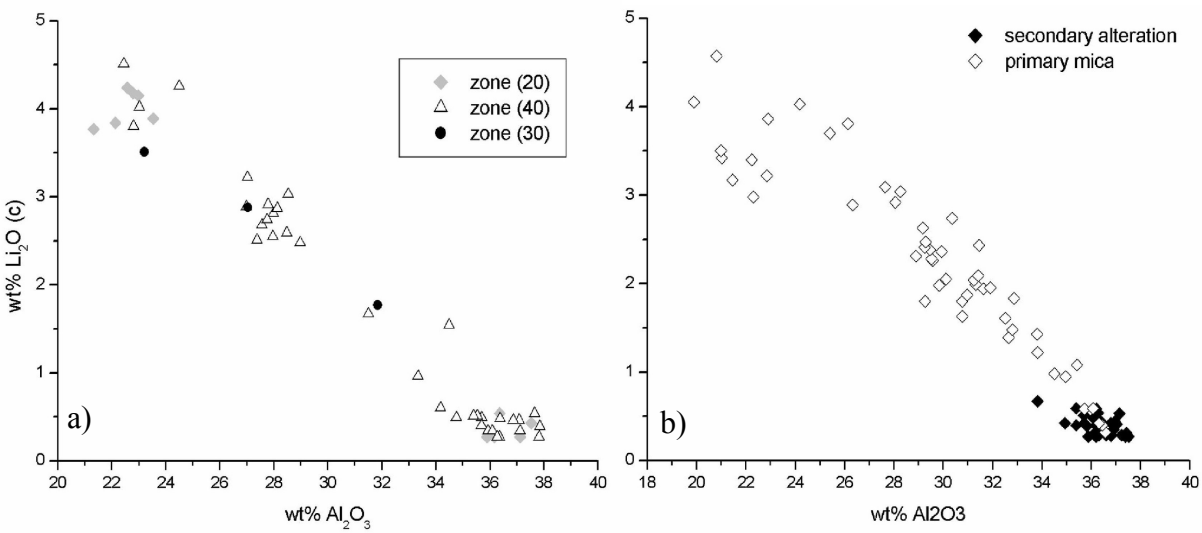


Figure 15: mica composition as a fonction of zones and origin. a) 26H area micas, distinguishing the different primary zones (20, 30 and 40); b) Lower Pegmatite micas, distinguishing primary phases (zones 20 and 40) from alteration (zone 60)

primary crystals show muscovite in cores and lepidolite in rims, commonly in the thin overgrowths of Figure 12b. This could suggest that the Li content is a good indicator of crystal fractionation. In that case, the zinwaldite-type micas occurring in homogeneous crystals of the Lower Pegmatite zone (20) sample are anomalous.

Li-muscovite and Li-rich micas contain high concentrations of Rb_2O (up to 5 wt%) and Cs_2O (up to 1.8 wt%). The K/Rb ratio in micas is commonly used as an indicator of fractionation (e.g., Foord et al. 1995, Roda et al. 1995, Pesquera et al. 1999). Figure 16 shows that primary micas display continuous fractionation, with K/Rb decreasing with increasing Li and Cs. Moreover, alteration micas of the Lower Pegmatite display the highest values of K/Rb with low Li and Cs contents. Their high K/Rb ratios may be attributed to the fact that they altered less fractionated K-feldspars. If the primary micas of the Lower Pegmatite display a smooth trend, however, in the 26H area, the points are more scattered along the trend. Such behavior may be attributed to the remobilization of alkaline elements in micas, which would suggest a possible influence of a fluid.

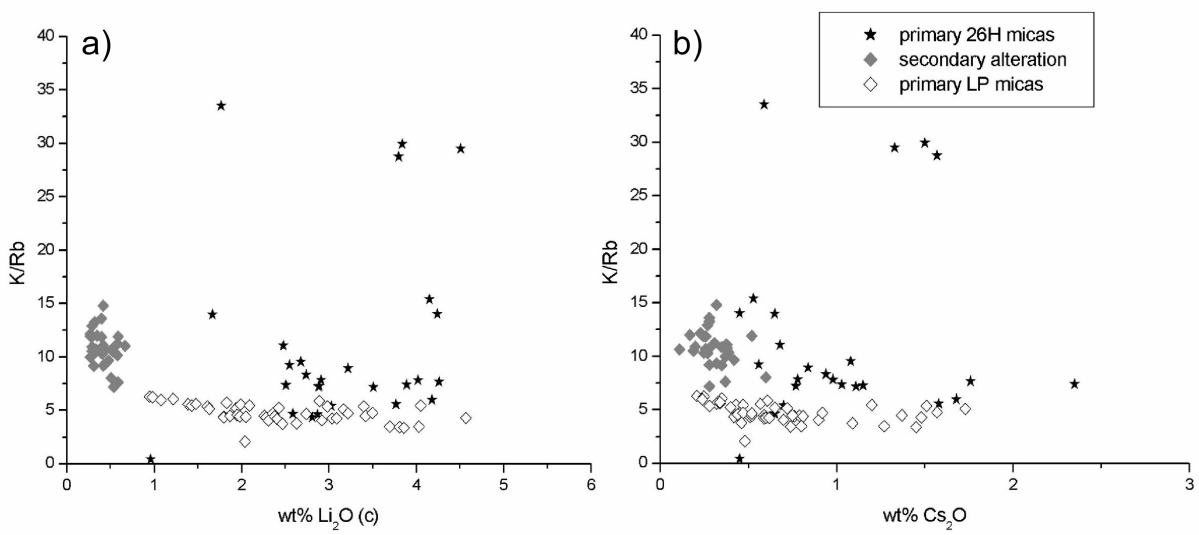


Figure 16: K/Rb fractionation in micas

Trace elements

For trace element analyzes, we focused on the Lower Pegmatite samples where Ta mineralization is intimately associated with micas, both as primary and secondary phases. Samples from the three zones (20), (40) and (60) were selected for LA-ICP-MS study, allowing the study of all mica generations. In the 26H area, we only selected two mica-bearing samples from the coarse-grained zone (40). In these samples, micas are associated with tourmaline and Ta oxides, although their genetic relation is not obvious.

Trace elements data of micas are listed in Table (*à la fin)*. Cores *versus* rims analyzes indicate the same features as major elements, *i.e.*, an increase in Li, Rb and Ta in the rims. The data shows positive correlations of Li with Ta (Fig. 17a) and Ta with Nb (Fig. 17b). Lithium is also positively correlated with F and Rb. Alteration micas (pure muscovite) have the lowest Li, F and Nb-Ta contents. Micas always contain trace amounts of B (around 200 ppm) and Be (around 25 ppm).

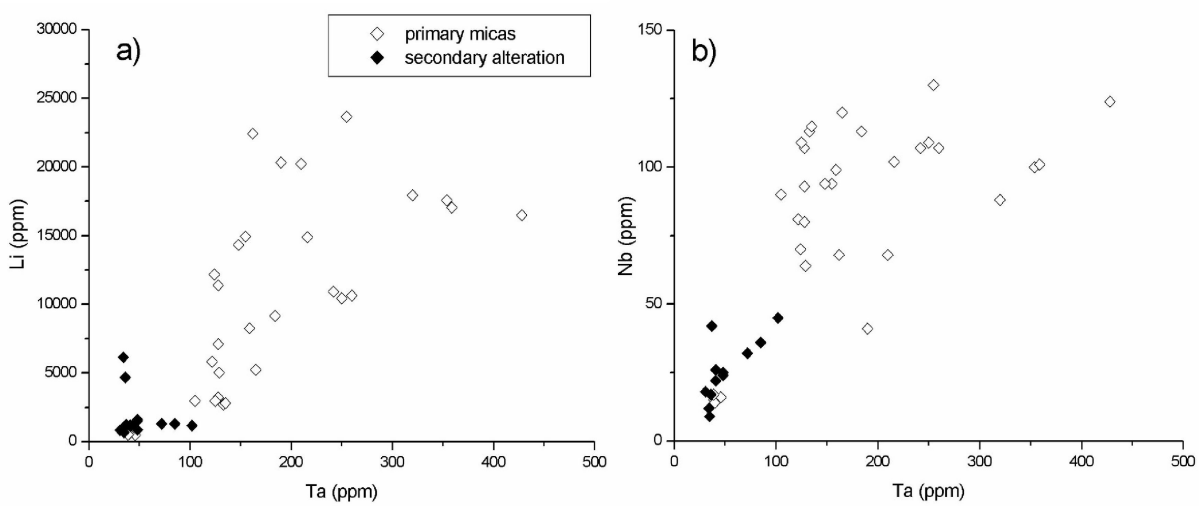


Figure 17: correlation diagrams for trace elements. a) Li vs. Ta. b) Nb vs. Ta.

Oxides

Two samples from the 26H area were analyzed by Laser Ablation ICP-MS for trace element composition in Ta oxides. One sample is located close to the metagabbro contact (sample 24821) and the other occurs in the central parts of the pegmatite (sample 24808). The analyzes have to be taken cautiously though, because 1) in absence of oxide standard, we used silicate glasses (NIST 610); 2) although we chose the most homogeneous grains that we could find, these are still liable to contain mixed phases (e.g., cassiterite, microlite, wodginite) as microscopic intergrowth, which would change the analyzes.

Four analyzes were finally retained (Table *à la fin)*, 3 of CGM and 1 of wodginite-group minerals (WGM). Several trace elements that are present in considerable amounts in Ta oxides, and hence detectable with the microprobe, were used to verify the LA-ICP-MS analyzes (Sc, Ti, Zr, Sn), and the correspondence is quite good. Van Lichtervelde et al. (in review) have shown that single oxide crystals may be extremely heterogeneous at the micron scale, which explains that the repetition of in-situ analyzes rarely display exactly the same composition.

The Li content of CGM is not negligible (40-80 ppm). Although the Li content of WGM is well documented because lithio-wodginite is part of the WGM, to our knowledge, Li in CGM has never been investigated. It is difficult to draw any conclusion about chemical variations with only 4 analyzes, but it seems that Li increases and Mg decreases from the boarder to the core of the pegmatite, which is consistent with progressive fractionation. The Sr content is also much higher at the contact with the metagabbro, similarly to what we observed for tourmaline (see above). The higher LREE contents in sample 24821 relative to sample 24808 would also be evidence of contamination from the metagabbro at the contact.

Discussion

Constraints on the contamination by the metagabbro

We have evidenced, through textures and chemistry, the intimate association of tourmaline and Ta oxides which suggests co-crystallization of these phases. Tourmaline is considered to have registered the physico-chemical changes of the melt during its crystallization, and hence during associated Ta mineralization. Its primary zoning, which has been preserved after crystallization, is considered to reflect melt evolution due to normal fractionation.

Fractionation in tourmaline is accompanied by a decrease in compatible major and trace elements (Fe, Mg, Ti, Sc, Sr). However, such trends could also reflect contamination by the mafic host-rock. Therefore, the problem is now to distinguish the respective contributions of normal fractionation and contamination in those trends. The sharp increase in Mg, Ti, Sr and Fe in samples very close to the contact suggests that the concentration of those elements is not due solely to the primitive nature of the tourmaline. The metagabbro may have brought its contribution to their concentration. Three samples (24816, 24821 and 269,5) located within one meter from the metagabbro show that contribution.

The REE content of tourmaline is considered to reflect the REE content of the medium from which it crystallized, as tourmaline does not exhibit any strong preference for specific REE (Joliff et al. 1987). In the pegmatite melt, the REE content is controlled by the crystallization of zircon and apatite, which are both present in subordinate amounts in zones (20) and (40). If the metagabbro had brought a significant contribution to the REE chemistry of tourmaline, then we would have observed significant changes in the REE patterns of contaminated tourmaline compared to purely magmatic tourmaline, especially at the extremely low REE concentrations observed. On the contrary, the REE patterns are very similar for all samples. For example, the potentially contaminated sample 24816 shows no particular REE profile, except large positive Eu anomaly. Such Eu anomaly is also displayed

by sample 24804, also located very close to the metagabbro, but which did not display any evidence of contamination texturally nor chemically.

Another contaminated sample, 24821, has no particularly high Eu anomaly, and its average REE composition does not differ from the other samples. However, we noted, before averaging compositions, that its core has higher LREE. Such anomaly may reflect contamination, which would then suggest that contamination occurred in the early stages of tourmaline crystallization.

Literature on Eu anomaly in magmatic tourmaline is limited. Liu and Zhang (2005) show that the magmatic-stage tourmaline of the Altay No. 3 pegmatite (China) has a pronounced negative Eu anomaly, but they argue that such feature would be ascribed to processes taking place before the magma intrusion. Joliff et al. (1987a) show that the Eu anomalies of magmatic tourmaline from the Bob Ingersoll pegmatite are directly related to Ca contents; samples with positive anomalies exhibit relatively high Ca contents. The decoupling of Eu from the other REE that creates the Eu anomalies is due to a change in Eu valence (Eu^{2+}/Eu^{3+}), controlled not only by redox conditions, but also by melt structure/composition. Möller and Muecke (1984) show that Eu^{2+} is stabilized by an aluminosilicate complex in highly polymerized melts. Because the structure of this aluminosilicate complex resembles that of plagioclase, Eu^{2+} is also preferentially partitioned into plagioclase. In less polymerized melts (such as volatile-rich melts), aluminosilicate complexes are less concentrated, and Eu^{2+} is completely unstable in the melt. It may then be stabilized by any aluminosilicate mineral phase, not only plagioclase, but also tourmaline. Moreover, because feldspar fractionation should lead to less strong Eu anomalies (following Ca content), the strongest anomalies observed in samples 24816 and 24804 would only be due to limited fractionation in those primitive samples, and not to contamination.

Finally, if zoning in tourmaline is generally continuous, one sample located at the contact with the metagabbro shows a thin fringe of a colorless, skeletal, Li-rich phase, overgrown on a primitive tourmaline (Fig. 5). This late phase could be the product of rapid crystallization from a late, highly-evolved fluid or melt. Morgan and London (1987) evidenced that a similar fluid was responsible for the crystallization of holmquistite (Li-bearing amphibole) and tourmaline in the metasomatic aureole that surrounds the Tanco pegmatite. This pegmatitic fluid, once contaminated by the metagabbro, could have returned into the pegmatite and triggered the crystallization of the Li-Fe-bearing micas of the zinwaldite type observed in the sample of Lower Pegmatite zone (20). This type of

contamination would then be of late generation, at a time when the early zones (20) and (40) were nearly consolidated.

In conclusion, our data do not evidence extensive contamination by the metagabbro, either as raft or wallrock. Like other authors (London 1990, Selway et al. 2000, Tindle et al. 2002), we conclude that contamination remained limited to the most external parts of the pegmatite, within one meter from the contact, and occurred in the early stages of pegmatite formation. In the most external parts, tourmaline and CGM exhibit particularly high contents in compatible elements, a little proportion of which is considered as the contribution of the metagabbro. Hence, the decreasing trend in incompatible elements with distance away from the contact is mostly due to normal fractionation. A later-stage contamination may have been caused by the release of late Li-bearing fluids that are also responsible for the wallrock metasomatic alteration.

Constraints on pegmatite evolution

Early evolution of the magma

Van Lichtervelde et al. (2006) showed that, in the early stages of pegmatite formation, the Fe-Mn content of the melt was controlled by tourmaline, the dominant Fe-Mn-bearing phase. Because normal fractionation leads to Fe-rich cores and Mn-rich rims in tourmaline (London et al. 2001), the same features are observed in Ta oxides (particularly columbite-group minerals), although this type of minerals normally show Fe enrichment relative to Mn with fractionation (Linnen and Cuney 2005). The change in slope in the Mn vs. Fe trend of tourmaline can be related to a change in the associated mineral phases that crystallize with tourmaline (e.g., micas that also prefers Fe to Mn, but to a lesser degree than tourmaline). Van Lichtervelde et al. (2006) showed that, in the early stages of pegmatite crystallization, tourmaline was the dominant Fe-Mn-bearing minerals that controlled the Fe-Mn content of the melt and hence the Fe/Mn ratio in the associated CGM. Where micas appeared as the dominant Fe-Mn-bearing phases, they observed a change in slope in the CGM Fe/Mn trend, which was attributed to the fact that $\frac{D_{Fe}^{tm-melt}}{D_{Mn}^{tm-melt}} \gg \frac{D_{Fe}^{mc-melt}}{D_{Mn}^{mc-melt}}$, with $D^{tm-melt}$ and $D^{mc-melt}$ being the partition coefficients between tourmaline or muscovite and melt, respectively.

Correlation diagrams between Nb and Ta (Fig. 11 and 17) indicate that tourmaline does not fractionate Nb and Ta (i.e., it equally incorporates both elements). Unfortunately in micas, the Nb-Ta correlation shows too much scatter, although it seems that micas slightly

partition Ta in favor to Nb, which is in disagreement with the partition coefficients of Raimbault and Burnol (1998) between muscovite and a rhyolitic melt. The slight decrease in the Nb/Ta ratio with increasing Ta suggests that the Nb-Ta content of the melt at the time of mica crystallization was controlled by Ta oxides, and particularly by CGM that is the most common Ta phase. A similar correlation is observed between Zr and Hf (in the limit of the analytical error), which suggests that the crystallization of zircon controls the Zr-Hf content of the melt toward a decrease in Zr with increasing Hf.

Although the very low REE concentrations of tourmaline prevent extended interpretations, the positive Eu and negative Ce anomalies repeatedly observed in zone (20) and (40) tourmaline may bring a constrain on pegmatite evolution. Are they entirely magmatic in origin, or do they reflect the exsolution of a fluid during pegmatite evolution? Unfortunately, experimental results on pegmatite systems are missing here. The same way as Jiang et al. (2004) showed that, during metamorphic fluid-rock interaction at high temperatures (> 250°C), Eu occurs as Eu^{2+} and is preferentially released into the fluid compared to the other REE, it would be interesting to know whether an exsolved pegmatitic melt partitions Eu or not. If so, a tourmaline that crystallizes from a melt that has exsolved a fluid would display negative anomalies since Eu^{2+} would have been released in the fluid. Hence the Eu positive anomaly would be the evidence that no fluid had exsolved from the pegmatitic melt at the time of tourmaline deposition. In order to get Ce anomalies, Ce must occur as Ce^{4+}, since Ce^{3+} behaves similarly to other REEs. The behavior of this element during magmatic processes is unknown, and we can only infer about the oxido-reduction state of the melt. Hence, the presence of Ce^{4+} could reflect high fO_2 conditions in the melt.

Late stages of pegmatite evolution

The origin of the late zones in rare-element pegmatites has been widely debated. For instance, the late aplites (aplitic albite zone 30) have long been considered as metasomatic units (Solodov 1962, Stewart 1978, Černý 1982, Foord and Cook 1989), before London et al. (1989) experimentally evidenced that the late aplites are formed by melt quenching. However, the MQM-rich zone (60) is generally considered as metasomatic. In the petrogenetic model of London (1986, 1990), an acid B-rich aqueous fluid exsolved during the formation of late aplites, and this fluid was responsible for the alteration of feldspar to mica. More recently, Černý et al. (2005) proposed that a melt rich in fluxing element may evolve to high Na/K ratios entirely through fractional crystallization, without melt immiscibility. It is possible that such melt could be supercritical, i.e., completely miscible with H_2O (although this has never

been evidenced experimentally) and could therefore be at the origin of the MQM alteration. This is consistent with the experimental results of Veksler and Thomas (2002) on muscovite stability which suggest that secondary muscovite could represent magmatic replacement.

Trace element content of micas indicate high Ta values (up to 400 ppm) correlated with the Li content. Such values correspond to those normally found in white micas of "economically important" Ta deposits (Morteani and Gaupp 1989). Roda et al. (2006) also report Ta values of 32 to 454 ppm in lepidolite of the Pinilla de Fermoselle pegmatite (Spain). The Ta content of Tanco micas has not been revised since Morteani and Gaupp (1989), who reported values between 70 and 800 ppm. The Ta content of secondary muscovite is the same as in primary muscovite, *i.e.*, around 40 ppm. This suggests that secondary micas crystallized from a melt rather than a fluid. If they had crystallized from a late pegmatitic fluid, then this fluid would have transported lots of Ta, which is not consistent with the low fluid-melt partition coefficients for Ta generally reported (e.g., Chevychelov et al. 2004).

Conclusions

Laser ablation ICP-MS analyzes display high-quality in situ compositions in spite of the large number of inclusions that may occur in tourmaline and micas. Consequently, we have good confidence that our trace and rare-earth element results are representative of these phases and of the melt from which they crystallized. Tourmaline and micas display very low concentrations of trace and rare-earth elements that make them difficult to interpret. However, some characteristic features such as Eu and Ce anomalies in tourmaline or the Ta content of micas help constraining the evolution of the pegmatite melt and subsequent Ta mineralization processes. Tourmaline geochemistry permits to conclude that the contamination by the metagabbro remained limited to the most external parts of the pegmatite, without influencing Ta mineralization. The Ta content of micas suggests that the MQM alteration is actually magmatic in origin, contrarily to the commonly admitted hypothesis of alteration by a late immiscible magmatic fluid.

References

Beus, A.A. and Zhalashkova, N.Y., 1964. Postmagmatic high temperature metasomatic processes in granitic rocks. International Geology Review, 6: 668-681.

Burns, P.C., MacDonald, D.J. and Hawthorne, F. C., 1994. The crystal chemistry of manganese-bearing elbaite. Canadian Mineralogist, 32: 31-41.

Černý, P., 1982. Petrogenesis of granitic pegmatites. Mineralogical Association of Canada Short Course, 8: 405-461.

Černý, P., 1991. Processes controlling evolution of rare-element granitic pegmatites. In: Source, Transport and Deposition of Metals: 737-740.

Černý, P., 2005. The Tanco rare-element pegmatite deposit, Manitoba: regional context, internal anatomy, and global comparisons. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes, 17: 127-158.

Černý, P., Trueman, D.L., Ziehlke, D.V., Goad, B.E. and Paul, B.J., 1981. The Cat Lake-Winnipeg River and the Wekusko Lake pegmatite fields, Manitoba. Manitoba Department of Energy and Mines Report, ER80-1.

Černý, P., Ercit, T.S. and Vanstone, P.J., 1998. Mineralogy and petrology of the Tanco rare-element deposit, Southeastern Manitoba. International Mineralogical Association Field Trip Guidebook, B6(17th General Meeting).

Černý, P., Blevin, P.L., Cuney, M. and London, D., 2005. Granite-related ore deposits. In: J. W. Hedenquist, J. F. H. Thompson, R. J. Goldfarb and J. P. Richards eds. , Economic Geology One Hundredth Anniversary Volume: 337-370.

Chevychelov, V., Zaraisky, C., Borisovsky, S. and Borkov, D., 2004. Partitioning of Ta and Nb between magmatic melt and aqueous (K,Na,H)F-containing fluid: Effects of temperature and chemical composition of the melt. EMPG-X Symposium Abstracts, Lithos supplement to v. 73, Nos.1-2 S17.

Cuney, M., Marignac, C. and Weisbrod, A., 1992. The Beauvoir topaz-lepidolite albitic granite (Massif Central France). A highly specialized granite with disseminated Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization of magmatic origin. Economic Geology, 87: 1766-1794.

Ercit, T.S., 1986. The simpsonite paragenesis; the crystal chemistry and geochemistry of extreme Ta fractionation. Ph.D. thesis. University of Manitoba.

Foord, E.E. and Cook, R.B., 1989. Mineralogy and paragenesis of the McAllister Sn-Ta bearing pegmatite, Coosa County, Alabama. Canadian Mineralogist, 27: 93-105.

Foord, E.E., Cerný, P., Jackson, L.L., Sherman, D.M. and Eby, R.K., 1995. Mineralogical and geochemical evolutions of micas from miarolitic pegmatites of the anorogenic pikes-Peak Batholith, Colorado. Mineralogy and Petrology, 55: 1-26.

Jiang, S.Y., Yu, J-M. and Lu, J.J., 2004. Trace and rare-earth geochemistry in tourmaline and cassiterite from the Yunlong tin deposit, Yunnan, China: implications for migmatitic-hydrothermal fluid evolution and ore genesis. Chemical Geology, 209: 193-213.

Joliff, B.L., Papike, J.J. and Shearer, C. K., 1986. Tourmaline as a recorder of pegmatite evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota. American Mineralogist, 71: 472-500.

Joliff, B.L., Papike, J.J. and Laul, J.C., 1987a. Mineral recorders of pegmatite evolution: REE contents of tourmaline from the Bob Ingersoll pegmatite, Black Hills, South Dakota, USA. Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 2225-2232.

Joliff, B.L., Papike, J.J. and Shearer, C. K., 1987b. Fractionation trends in mica and tourmaline as indicators of pegmatite internal evolution: Bob Ingersoll pegmatite, Blacks Hills, South Dakota, USA. Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 519-534.

Kontak, D.J., 2006. Nature and origin of an LCT-Suite Pegmatite with Late-Stage Sodium Enrichment, Brazil Lake, Yarmouth County, Nova Scotia. I. Geological Setting and Petrology. Canadian Mineralogist, 44: 563-598.

Kovalenko, V.I., Kuz'min, M.I. and Letnikov, F.A., 1970. Magmatic origin of lithium and fluorine bearing rare metal granites. Doklady Akademii Nauk SSSR, Earth Sciences Section, 190: 189-192 (in Russian).

Linnen, R.L. and Cuney, M., 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes, 17(In Linnen, R.L., and Samson, I.M., eds., Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits): 45-68.

Linnen, R.L. and Williams-Jones, A.E., 1993. Mineralogical constraints on magmatic and hydrothermal Sn-W-Ta-Nb mineralization at the Nong Sua aplite-pegmatite, Thailand. European Journal of Mineralogy, 5: 721-736.

Liu, C.Q. and Zhang, H., 2005. The lanthanide tetrad effect in apatite from the Altay No. 3 pegmatite, Xingjiang, China: an intrinsic feature of the pegmatite magma. Chemical Geology, 214: 61-77.

London, D., 1986. Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments. American Mineralogist, 71.

London, D., 1990. Internal differentiation of rare-element pegmatites: A synthesis of recent research. Geological Society of America Special Paper, 246: 35-50.

London, D. and Manning, D.A., 1995. Chemical variation and significance of tourmaline from southwest England. Economic Geology, 90: 495-519.

London, D., Morgan, G.B. and Hervig, R.L., 1989. Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H2O at 200 Mpa, and the internal differentiation of granitic pegmatites. Contribution to Mineralogy and Petrology, 102.

London, D. et al., 2001. Enrichment and accomodation of manganese in granite-pegmatite systems. 11th annual Goldshmidt Conference Abstracts, 3369(Lunar Planetary Institute Contribution 1088, Lunar Planetary Institute, Houston): CD-ROM.

Möller, P. and Muecke, G.K., 1984. Significance of europium anomalies in silicate melts and crystal-melt equilibria: e re-evaluation. Contribution to Mineralogy and Petrology, 87: 242-250.

Morgan, G.B. and London, D., 1987. Alteration of amphibolitic wallrock around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. American Mineralogist, 72.

Monier, G. and Robert, J.L., 1986. Muscovite solid solutions in the system K2O-MgO-FeO-Al2O3-SiO2-H2O: an experimental study at 2 kbar PH2O and comparison with natural Li-free white micas. Mineralogical Magazine, 50: 257-266.

Morteani, G. and Gaupp, R., 1989. Geochemical evaluation of the tantalum potential of pegmatites. In: Lanthanides, Tantalum and Niobium, Society for Geology Applied to Mineral Deposits Special Publication: 303-310.

Pesquera Perez, A., Torres-Ruiz, J., Gil, P.P. and Velilla, N., 1999. Chemistry and genetic implications of tourmaline and Li-F-Cs micas from the Valdeflores area (Caceres, Spain). American Mineralogist, 84: 55-69.

Pollard, P.J., 1989. Geological characteristics and genetic problems associated with the development of granite-hosted deposits of tantalum and niobium. In: Moller, P., Černý, P. and Saupé, F. (eds), Lanthanides, Tantalum and Niobium: 240-256.

Raimbault, L. and Burnol, L., 1998. The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France: a subvolcanic equivalent of rare-metal granites. Canadian Mineralogist, 36.

Raimbault, L., Cuney, M., Azencotte, C., Duthou, J.L. and Joron, J.L., 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. Economic Geology, 90: 548-576.

Roda Robles, E., Pesquera Perez, A. and Velasco, F., 1995. Micas of the muscovite-lepidolite series from the Fregeneda pegmatites (Salamanca, Spain). Mineralogy and Petrology, 55: 145-157.

Roda Robles, E., Pesquera Perez, A., Gil, P.P., Torres-Ruiz, J. and de Parseval, P., 2006. Mineralogy and geochemistry of micas from the Pinilla de Fermoselle pegmatite (Zamora, Spain). European Journal of Mineralogy, 18: 369-377.

Selway, J.B., Novak, M., Černý, P. and Hawthorne, F.C., 1999. Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites. European Journal of Mineralogy, 11: 569-584.

Selway, J.B., Černý, P. and Hawthorne, 2000. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIV. Internal tourmaline. Canadian Mineralogist, 38: 877-891.

Solodov, N.A., 1962. Internal structure and geochemistry of rare-element granitic pegmatites. Acad. Sci. USSR, Moscow, in Russian.

Stewart, D.B., 1978. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. American Mineralogist, 63: 970-980.

Stilling, A., Černý, P. and Vanstone, P.J., 2006. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. zonal and bulk composition and their petrogenetic significance. Canadian Mineralogist, 44(3): 599-623.

Tindle, A.G., Breaks, F.W. and Webb, P.C., 1998. Wodginite group minerals from the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, NW Ontario. Canadian Mineralogist, 36: 637-658.

Tindle, A.G. and Webb, P.C., 1990. Estimation of lithium content in trioctahedral micas using microprobe data: application to micas from granitic rocks. European Journal of Mineralogy, 5: 595-610.

Tindle, A.G., Breaks, F. W. and Selway, J. B., 2002. Tourmaline in petalite subtype granitic pegmatites: evidence of fractionation and contamination from the Pakeagam Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. Canadian Mineralogist, 40: 753-788.

Tischendorf, G., Gottesmann, B., Forster, H-J. and Trumbull, R.B., 1997. On Li-bearing micas: estimating Li from electron microprobe analysis and an improved diagram for graphical representation. Mineralogical Magazine, 61: 809-834.

Tischendorf, G., Rieder, M., Forster, H.J., Gottesmann, B. and Guidotti, C.V., 2004. A new graphical presentation and subdivision of potassium micas. Mineralogical Magazine, 68: 649-667.

Van Lichtervelde, M., Linnen, R.L., Salvi, S. and Beziat, D., 2006. The role of metagabbro rafts on tantalum mineralization in the Tanco pegmatite, Manitoba. Canadian Mineralogist, 44(3): 625-644.

Van Lichtervelde, M., Salvi, S., Beziat, D. and Linnen, R.L., in review. Textures and chemical evolutions in tantalum oxides: a discussion of magmatic versus metasomatic origins for Ta mineralization in the Tanco Lower pegmatite, Manitoba, Canada. Economic Geology.

Veksler, I.V., and Thomas, R., 2002. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 Gpa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 143: 673-683.

Terres Rares et éléments en trace dans la tourmaline															
Element	Sample2 4820	Sample2 4817	Sample2 4814	Sample2 4809	Sample 24808	Sample2 4804	Sample2 4803	Sample2 4829	Sample2 4802	Sample2 4826	Sample2 4824	Sample2 4823	Sample2 4821	Sample2 4972	Sample2 4966
Mg	223,1	639,2	61,1	396,5	19,0	584,5	483,9	231,0	608,4	131,1	400,9	689,2	1903,2	252,5	225,0
Sc	14,07	21,53	30,93	25,69	Bdl	33,28	19,80	23,31	25,49	18,86	24,70	22,89	24,23	26,27	26,88
Ti	1149,3	1427,5	3608,7	1849,5	442,8	1677,3	1446,4	1747,0	2856,8	1719,3	2673,2	2808,6	3224,7	1602,9	2539,8
Sr	6,78	4,21	7,44	8,68	16,79	4,13	5,16	2,27	4,09	2,60	3,96	4,27	10,08	2,18	3,84
Zr	0,22	0,12	0,05	0,18	1,16	0,42	0,26	0,53	1,37	0,11	0,56	0,22	0,78	0,36	0,66
Nb	1,38	1,14	1,04	7,51	2,82	2,05	0,89	1,24	1,60	1,15	1,93	1,26	2,07	1,49	2,44
Ba	0,96	0,28	0,06	0,10	1,60	0,10	0,03	0,07	0,22	0,02	0,15	0,40	0,12	0,07	0,11
Hf	0,08	0,05	Bdl	0,06	0,11	0,10	0,05	0,10	0,23	0,08	0,10	0,06	0,13	0,11	0,14
Ta	2,17	2,16	1,43	4,67	2,11	1,81	1,54	1,51	1,64	1,92	2,23	1,97	1,94	2,50	2,87
Pb	13,78	2,53	11,01	2,26	31,68	1,68	5,37	1,60	1,54	3,07	2,42	1,95	4,79	3,51	2,51
Th	0,01	0,02	0,05	0,02	0,11	0,10	0,04	0,06	0,13	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,10
U	0,96	0,04	0,01	1,33	3,13	0,41	0,03	0,07	0,08	0,13	0,09	0,06	0,25	0,13	0,49
La	0,02	0,03	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	0,03	0,01	0,05	0,22	0,04	0,04
Ce	0,01	0,24	0,02	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,00	0,02	0,04
Nd	0,08	0,04	0,08	0,08	0,08	0,05	Bdl	0,08	0,11	0,05	0,07	0,08	0,15	0,12	Bdl
Sm	0,07	0,02	0,05	0,05	0,08	0,03	0,02	0,04	0,04	0,06	0,03	0,05	0,02	0,03	0,05
Eu	0,02	0,04	0,02	0,04	0,04	0,05	0,01	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,01	0,02	0,03
Gd	0,02	0,04	0,05	0,01	0,05	0,08	0,02	0,06	0,05	0,06	0,06	0,04	0,07	0,03	0,03
Dy	0,04	0,06	0,04	0,02	0,04	0,03	0,01	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,05	0,02	0,07
Er	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,07	0,03	0,02	0,02	0,01	0,04	0,04	0,05	0,03	0,02
Yb	0,02	0,03	0,03	0,06	0,03	0,03	0,02	0,05	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,04	0,08
Sum REE	0,3	0,53	0,35	0,31	0,37	0,37	0,17	0,37	0,36	0,33	0,32	0,38	0,6	0,36	0,36
SmCN/LaCN	4,52	1,22	1,72	3,2	5,81	2,97	1,68	1,26	2,79	3,05	5,68	1,53	0,12	1,06	1,69
GdCN/YbCN	0,79	1,24	1,43	0,18	1,25	2,34	0,77	0,87	1,01	1,01	2,25	0,78	2	0,51	0,35

	Éléments en trace dans les micas primaires									
Label	Av26H814c	Av26H814b	Av26H808	AvLP222	AvLP223	AvLP285	AvLP254	AvLP253	AvLP258	AvLP263
SiO2	43,47	46,91	45,11	44,85	43,50	44,32	44,21	44,89	44,76	47,00
TiO2	0,16	0,02	0,11	0,10	0,32	0,22	0,03	0,03	0,17	0,08
Al2O3	36,31	23,60	28,29	29,24	33,70	30,23	36,23	29,75	30,26	21,54
FeO	0,67	1,50	0,60	0,78	1,23	1,01	0,93	0,04	0,60	5,57
ZnO	0,01	0,03	0,06	0,13	0,20	0,13	0,06	0,03	0,02	0,14
MnO	0,19	0,67	0,66	0,54	0,28	0,53	0,07	0,13	0,45	0,38
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,45
Na2O	0,66	0,21	0,28	0,38	0,49	0,49	0,24	0,13	0,33	0,10
K2O	9,46	8,87	8,83	8,99	9,14	8,74	10,25	9,23	9,04	8,56
Rb2O	1,89	3,64	3,70	4,06	3,11	3,90	1,58	4,33	3,87	3,39
Cs2O	0,15	1,02	0,69	0,60	0,29	0,48	0,34	0,85	0,59	1,40
NiO	0,02	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,04
F	0,77	7,45	5,27	4,95	2,17	4,40	0,40	3,87	3,72	6,44
Majors by LA-ICP-MS										
Al ppm	n.a.	n.a.	n.a.	161421,36	177298,86	158775,08	190530,1	158775,08	146866,95	113788,8
Al2O3	-	-	-	30,51	33,51	30,01	36,01	30,01	27,76	21,51
Fe ppm	5207,46	17594,56	3940,30	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FeO	0,67	2,26	0,51	-	-	-	-	-	-	-
Li ppm	1451,44	23884,93	17463,27	9246,69	3318,21	9047,24	529,81	17267,49	13199,13	21667,01
Li2O	0,31	5,14	3,76	1,99	0,71	1,95	0,11	3,72	2,84	4,66
Rb ppm	22339,85	41186,91	36685,79	25564,07	20976,5	23970,2	12121,94	32740,96	27188,39	30730,63
Rb2O	2,44	4,5	4,01	2,8	2,29	2,62	1,33	3,58	2,97	3,36
Traces by LA-ICP-MS										
Be	27,44	25,04	26,55	20,7	21,21	18,52	24,91	31,91	31,74	29,25
B	n.a.	n.a.	n.a.	204,88	233,19	179,13	179,94	385,71	184,39	56,51
Mg	31,31	37,85	4,01	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sc	170,24	65,43	33,94	33	77,08	49,42	bdl	bdl	34,58	14,16
Ti	1805,43	651,23	896,05	849,95	1296,83	1135,22	bdl	bdl	1088,53	1193,62
Sr	0,35	0,08	0,27	bdl	0,2	0,32	2,55	bdl	1,09	bdl
Zr	0,91	0,23	0,44	0,68	1,02	0,84	bdl	bdl	bdl	bdl
Nb	115,50	105,64	98,42	96,72	109,01	97,81	15,41	103,23	84,53	76,47
Ba	0,55	0,69	0,19	0,16	0,16	0,26	51,56	0,86	bdl	35,02
La	n.a.	n.a.	n.a.	bdl	bdl	0,04	0,28	0,31	0,13	0,07
Hf	0,47	2,65	0,37	0,46	0,39	0,43	0,71	0,75	0,3	0,46
Ta	113,29	469,49	212,56	220,4	131,91	161,68	41,1	365,15	138,67	204,34
Th	0,02	Bdl	0,01	bdl	bdl	bdl	bdl	0,32	bdl	0,12
U	0,03	Bdl	0,16	bdl	0,02	0,17	0,15	0,27	0,27	bdl

	éléments trace dans les micas d'altération				
Label	AnLP215b	AvLP215c	AvLP217	AvLP231	AvLP235
SiO2	47,67	43,92	43,91	43,85	43,75
TiO2	0,14	0,06	0,10	0,17	0,03
Al2O3	26,34	35,99	36,60	36,38	36,66
FeO	2,11	1,17	0,45	0,45	0,39
ZnO	0,15	0,00	0,05	0,10	0,04
MnO	0,24	0,05	0,07	0,05	0,09
MgO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na2O	0,04	0,20	0,22	0,18	0,22
K2O	9,78	10,32	10,22	10,17	10,34
Rb2O	3,30	1,82	1,90	1,97	1,89
Cs2O	0,61	0,32	0,25	0,28	0,26
NiO	0,05	0,06	0,05	0,03	0,02
F	5,40	0,22	0,37	0,28	0,17
Majors by LA-ICP-MS					
Al ppm	158775,08	185237,6	190530,1	190530,1	190530,09
Al2O3	30,01	35,01	36,01	36,01	36,01
Fe ppm	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FeO	-	-	-	-	-
Li ppm	4671,41	1213,22	889,95	1258,21	2513,94
Li2O	1,01	0,26	0,19	0,27	0,54
Rb ppm	14810,9	13087,06	14696,94	15344,5	17729,73
Rb2O	1,62	1,43	1,61	1,68	1,94
Traces by LA-ICP-MS					
Be	19,36	17,74	Bdl	25,61	26,16
B	130,29	202,24	338,93	349,2	293,53
Mg	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Sc	bdl	bdl	bdl	bdl	17,88
Ti	bdl	bdl	375,73	267,78	680,22
Sr	2,99	3,21	2,7	2,14	2,01
Zr	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl
Nb	16,86	34,23	18,17	37,64	19,82
Ba	125,04	161,4	108,34	4,8	17,21
La	bdl	bdl	0,29	0,11	bdl
Hf	bdl	bdl	1,69	bdl	bdl
Ta	36,11	38,7	41,29	86,24	40,29
Th	0,23	0,28	bdl	0,23	bdl
U	bdl	0,24	bdl	bdl	0,68

Éléments en trace et REE dans les oxydes de Ta			
Label	821CGM	808CGM	808WGM
Major elements by microprobe			
Ox%(Sc)	0,66	0,32	0,23
Ox%(Ti)	2,58	1,71	3,46
Ox%(Mn)	6,95	14,47	10,63
Ox%(Fe)	10,62	1,05	1,46
Ox%(Zr)	0,13	0,37	1,31
Ox%(Nb)	46,75	25,5	14,71
Ox%(Sn)	0,66	0,69	12,66
Ox%(Ta)	31	54,59	53,82
Ox%(W)	0,86	0,11	0,05
Ox%(U)	0,05	0,23	0
Total	100,25	99,04	98,34
Minor elements by LA-ICP-MS			
Sc45	5945,89	2732,91	2170,01
Sc2O3	0,91	0,42	0,33
Ti49	23070,23	11052,62	28751,34
TiO2	3,85	1,84	4,8
Fe57	119403,33	10025,23	15888,68
FeO	15,36	1,29	2,04
Zr90	2585,92	1933,55	11762
ZrO2	0,35	0,26	1,59
Sn120	5872,19	3778,39	80941,97
SnO2	0,75	0,48	10,28
Trace elements by LA-ICP-MS			
Li7	44,07	86,05	186,97
Mg25	176,32	18,7	12,04
Rb85	9,72	3,39	9,8
Sr88	164,99	69,75	38,37
Ba138	194,93	234,24	6,44
La139	4,73	bdl	bdl
Ce140	7,43	bdl	bdl
Pr141	0,69	bdl	bdl
Nd143	2,35	bdl	bdl
Sm152	Bdl	0,09	0,04
Eu153	0,05	bdl	bdl
Gd158	0,06	bdl	bdl
Dy162	0,06	bdl	0,14
Er166	bdl	bdl	0,04
Yb174	2,42	1,83	14,33
Lu175	0,12	0,14	bdl
Hf180	520,71	564,61	2967,39
Pb208	13,11	87,52	32,69
Bi209	0,28	2,37	0,78
Th232	32,5	20,98	46,32
U238	1759,54	3824,05	5077,04

Synthèse : vers un modèle métallogénique pour la minéralisation en Ta à Tanco

A travers l'étude de deux domaines distincts de la pegmatite, le domaine 26H et la Pegmatite Inférieure, les deux premières publications (Parties II et III de ce chapitre) nous ont permis de nous familiariser avec deux styles de minéralisation en tantale très différents, et pourtant complémentaires. Le domaine 26H est surtout constitué des zones précoces (20, 30 et 40), et les zones (50, 60, 70 et 90) plus tardives y sont peu développées (Fig. 23). La minéralisation est essentiellement contenue dans la zone à albite aplitique (30), et on qualifiera donc ce style d' «**aplitique**». A l'inverse, la Pegmatite Inférieure est surtout constituée des zones (40, 50, 60, 70 et 90), alors que les zones (20) et (30) y sont sous-représentées (Fig. 23). La minéralisation en Ta étant généralement associée à l'altération micacée, on qualifiera ce style «**MQM**». Ces deux styles complémentaires nous permettent donc de proposer un modèle de minéralisation global pour la pegmatite de Tanco, depuis les zones précoces (20) et (40), jusqu'aux zones tardives (30) et (60). La zone (90), elle aussi tardive, n'a malheureusement pas été assez étudiée pour être prise en compte dans ce modèle.

A travers ce modèle, on cherche surtout à répondre aux questions suivantes: la minéralisation en Ta est-elle entièrement d'origine magmatique ? Est-elle influencée par des facteurs extérieurs à la pegmatite ? Quel est le rôle des fluides, autant internes qu'externes à la pegmatite, dans la minéralisation ?

On est donc amené à discuter des processus minéralisateurs dans le cadre des modèles de formation de la pegmatite. La figure 24 représente les étapes de la formation de la pegmatite de Tanco, en respectant les proportions en volume et la teneur en Ta de chaque zone déterminées par Stilling et al. (2006), et en me fondant essentiellement sur les processus proposés par London (p. 35). La raison de ce choix réside dans le fait que la minéralisation en Ta est surtout importante dans les derniers stades de l'histoire de la pegmatite, et London

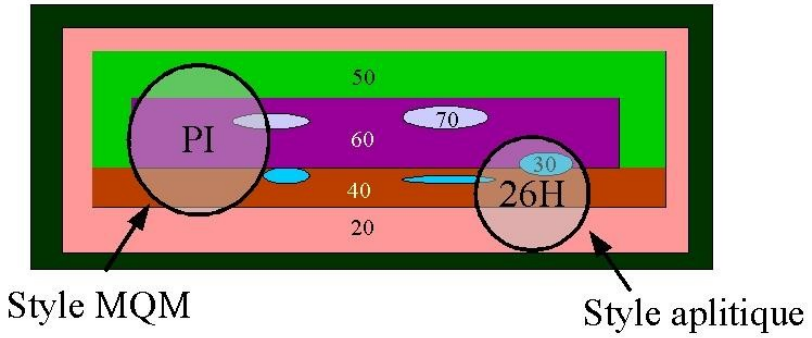


Figure 23: zones recouvertes par les deux styles de minéralisation étudiés (PI = Pegmatite Inférieure) dans le schéma simplifié de Tanco (*cf.* Fig. 9).

décrit plus précisément que Jahns ces stades tardifs. On remarquera en particulier que les aplites évoquées dans le modèle de Jahns (p. 31) semblent correspondre aux aplites sodiques précoces plutôt qu'aux aplites saccharoides tardives porteuses de la minéralisation. Toutefois, cela n'affecte en rien la validité du modèle de Jahns pour les stades primaires de formation de la pegmatite. L'histoire de la minéralisation en Ta que je vais décrire maintenant est fondée sur ce schéma.

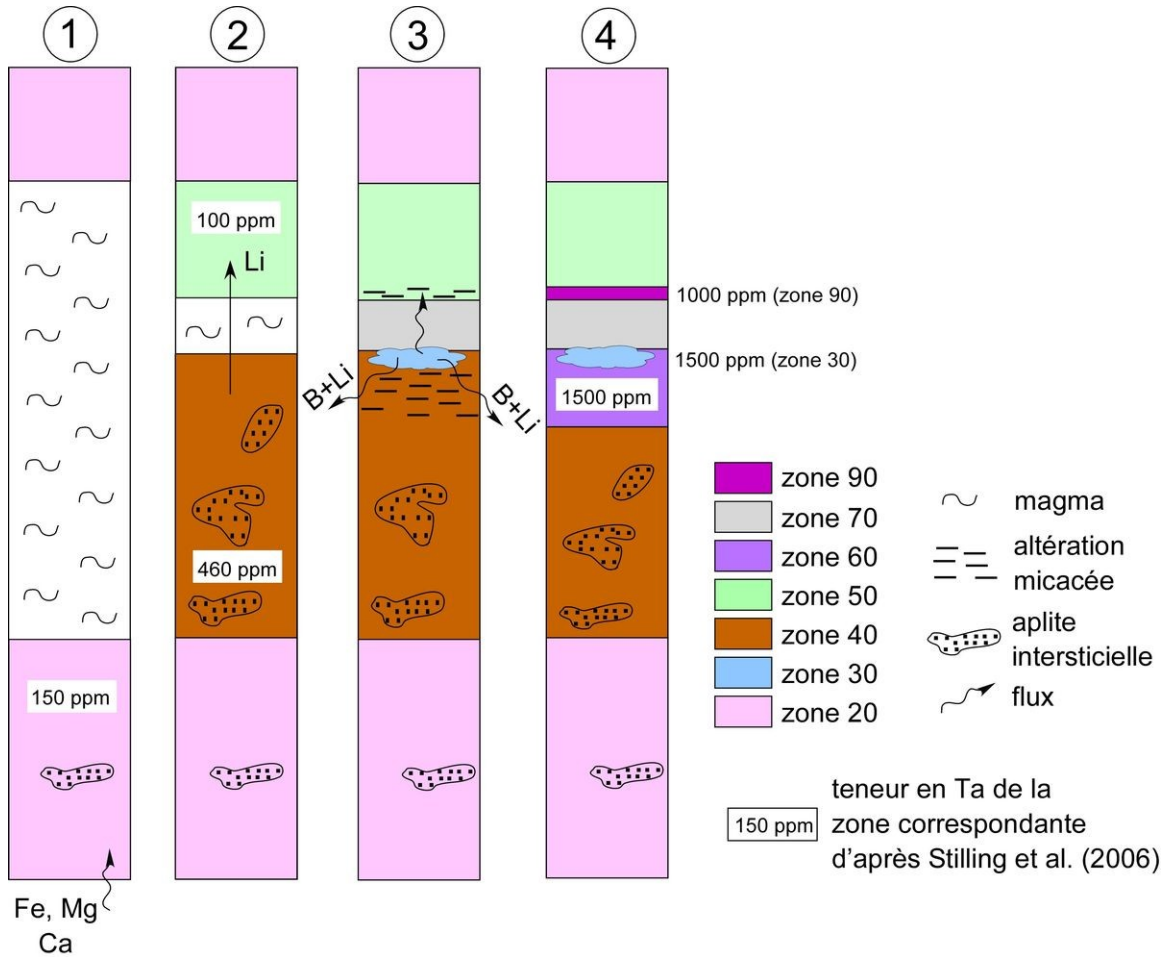


Figure 24: les différentes étapes du modèle de formation de la pegmatite de Tanco et de sa minéralisation en Ta. Les proportions en volume de chaque zone sont respectées d'après Stilling et al. (2006).

1. Les mécanismes d'enrichissement en Ta

Lorsque le magma pegmatitique de Tanco se met en place (stade 1 de la Fig. 24), il est déjà extrêmement fractionné. Les données expérimentales (Keppler 1993, Linnen et Keppler 1997, Linnen 1998) montrent que les solubilités du Nb et du Ta augmentent fortement avec les éléments fluants du magma, ce qui permet d'atteindre de très fortes concentrations dans un magma riche en Li-F-B-P, et donc dans les magmas extrêmement fractionnés comme l'était celui de Tanco. La composition générale en tantale de Tanco, estimée par Stilling et al. (2006), est de 360 ppm, et correspond probablement à la composition du magma au moment de sa mise en place puisque aucun tantale n'a été perdu dans l'encaissant. La solubilité de Ta (c'est-à-dire la teneur en Ta du magma saturé en Ta) a ensuite probablement augmenté entre la zone (20) et les zones centrales en raison de l'augmentation du contenu en volatils Li, F, B et P avec le fractionnement du magma, et ce malgré la baisse de température qui passe de 650 à 470°C (London 1986). La solubilité de Ta dans le magma peut être déterminée en divisant la teneur en Ta globale de la roche par le coefficient de distribution roche-magma :

$$solubilité\ de\ Ta = \frac{[Ta]_{roche}}{D_{Ta}^{roche-magma}}$$

<u>*Zone (20).*</u> La teneur en Ta de la zone (20) est de 150 ppm. Si l'on supposait que le coefficient de distribution global du Ta entre la roche et le magma était égal à 1, et que la zone (20) avait subi un quench de composition, alors cette teneur serait égale à la teneur dans le magma à partir duquel la zone (20) cristallise. Cependant, la zone (20) est un cumulat, et il est plus probable que les coefficients de distribution soient différents de 1. Par exemple dans la zone (20), qui ne contient que de très rares oxydes de Ta en de rares occasions (voir plus bas), on peut penser que le coefficient de distribution roche-magma de Ta était essentiellement contrôlé par les micas et la tourmaline qui sont relativement abondants à ce stade. Si on prend $D_{Ta}^{roche-magma} = 0{,}4$ (d'après les valeurs pour la muscovite de Raimbault et Burnol 1988), alors la solubilité de Ta dans le magma de la zone (20) = $\frac{150}{0{,}4} = 375\ ppm$, ce qui est proche de la composition initiale globale du magma de 360 ppm. La magma initial aurait donc déjà été proche de la saturation en Ta au moment de sa mise en place, mais pas saturé, ce qui explique l'absence ou la rareté des oxydes de Ta en général dans cette zone.

Pour que le magma atteigne la saturation en Nb et Ta dès ce stade précoce, il faut l'intervention d'un phénomène extérieur, comme la présence des rafts, autour desquels les oxydes de tantale se concentrent anormalement. Les rafts auraient pu contaminer le magma

environnant avec des éléments nécessaires à la formation des oxydes, comme Fe-Mn, mais on a montré que cette contamination était restreinte à quelques centimètres autour du métagabbro, éliminant l'hypothèse de l'influence chimique sur la minéralisation. Par contre, les rafts ont pu jouer le rôle de barrières physiques, engendrant des espaces confinés – des mini-cellules pegmatitiques – dans lesquels le magma s'est trouvé refroidi plus rapidement que le reste de la pegmatite. Ces mini-cellules auront évolué plus rapidement qu'ailleurs, et la saturation en Nb d'abord, en Ta ensuite, aura été atteinte dès la zone (20). Les rafts seraient donc des « accélérateurs de processus ». Cette hypothèse expliquerait que des fluides s'exsolvent plus tôt dans l'évolution de la pegmatite (rappelons que Thomas et al. (1988) ont montré l'existence de fluides dès les stades précoces), ce qui expliquerait aussi la présence de tourmaline squelettique riche en Li en surcroissance sur la tourmaline primaire de la zone (20) (Fig. 5 de la publication 3).

Zone (40). Dans la zone (40), les oxydes de Ta (en particulier les MGC) sont plus abondants (0,04 vol.% de la roche totale d'après Černý et al. 1998), et ce sont eux qui permettent de déterminer la solubilité du Ta. D'après Linnen et Keppler (1997), la solubilité de la manganotantalite pure dans un magma granitique (ASI = Al/(Na+K) = 1.0) à 800°C et 200 MPa est atteinte pour 0,74 wt% de Ta_2O_5. Comme la manganotantalite contient 86,17 wt% de Ta_2O_5, le coefficient de distribution du Ta entre la manganotantalite et ce magma est de 86,17 / 0,74 = 116. Extrapolée à un magma peralumineux (ASI = 1.2) et à 600°C (température plus plausible pour la cristallisation des oxydes de Ta), la solubilité de la manganotantalite est atteinte pour une concentration de 0,17 wt% Ta_2O_5, ce qui donne un coefficient de partage autour de 500. En outre, Linnen (1998) montre que la solubilité des MGC augmente fortement avec la teneur en Li et F du magma: ainsi, dans un magma granitique avec >1 wt% Li_2O à 600°C et 200 MPa, la manganocolombite et la manganotantalite n'atteignent la saturation qu'au-delà d'une centaine de ppm de Nb et de plusieurs milliers de ppm de Ta (la précision des expériences ne permet pas de donner des solubilités plus précises). Comment la zone (40), qui est riche en Li et F, atteint-elle donc la saturation en Ta ? Linnen (1998) propose que les fortes concentrations en Li-F-P du magma empêchent la précipitation des MGC, jusqu'à ce que la précipitation de minéraux de Li, F et/ou P permette la diminution de la solubilité des MGC et leur cristallisation. Cette baisse de solubilité est d'autant plus importante que c'est du spodumène (Li), de la lépidolite (Li+F) ou de l'amblygonite (Li+F+P) qui cristallise. Si la plupart du lithium est enlevé du magma, on peut alors estimer la saturation en manganotantalite à partir des solubilités à 0 wt% de Li_2O, soit des valeurs pas plus élevées qu'une centaine de ppm de Ta.

Les échantillons de micas étudiés me permettent d'estimer la teneur en Li et F du magma saturé en lépidolite, grâce aux coefficients de partage de Li et de F entre mica et magma qui sont assez bien connus. Stewart (1978) a montré que pour qu'un magma soit saturé en une phase alumino-silicatée à Li, il doit contenir au moins 2 wt% de Li_2O. Les coefficients de partage entre mica blanc (muscovite) et un verre silicaté (ASI = 1,4) déterminés par Icenhower et London (1995) sont de 0,8 pour Li et 1,8 pour F. Les échantillons de lépidolite de la zone (40) contiennent 2 wt% de Li_2O et 6 à 8 wt% de F. Le magma à l'origine de la zone (40) devait donc contenir au moins 2,5 wt% de Li_2O et 3,3 wt% de F. Pour de telles teneurs en Li, le magma doit contenir au moins 0,9 wt% (approximativement) de Ta_2O_5 pour atteindre la saturation en manganotantalite. Ainsi, quand les nombreuses phases porteuses de Li-F-P (10 vol.% de pétalite, 2,5 vol.% de Li-mica et 2 vol.% de Li-phosphate, d'après Černý et al. 1998) ont précipité, elles ont nécessairement induit la précipitation de grandes quantités d'oxydes de Ta. On peut estimer à 500 le coefficient de partage du Ta entre manganotantalite et magma d'après les valeurs ci-dessus, ce qui permet de calculer un coefficient de distribution global pour la zone (40):

$$D_{Ta}^{roche-magma} = 500 \times 0{,}04/100 + 0{,}4 \times 99{,}96/100 = 0{,}6$$

et une solubilité de Ta : $\textit{solubilité de Ta dans la zone } 40 = \frac{460}{0{,}6} = 766\ ppm$.

La solubilité de Ta doublerait entre la zone (20) et la zone (40).

Dans la zone (40), les oxydes de Ta sont surtout abondants dans les aplites sodiques interstitielles. On a montré que ces aplites interstitielles sont légèrement plus fractionnées que la roche à texture pegmatitique coexistante. On peut expliquer la formation de ces aplites et de leur minéralisation par un quench de composition (ou undercooling) qui aurait eu lieu au cours de l'évolution de la zone (40). Dans le modèle de London (p. 35), ces aplites sodiques riches en tourmaline correspondent à la perte de bore du magma, le plus probablement par cristallisation de la tourmaline car les fluides ne se sont pas encore exsolvés du magma à ce stade de son modèle.

Zone (30). Dans la zone (30) (aplite albitique), la concentration en Ta atteint 1500 ppm de Ta_2O_5 d'après Stilling et al. (2006). Dans le modèle de London (p. 35), cette aplite saccharoïde riche en muscovite et pauvre en tourmaline correspond aux stades tardifs de cristallisation du magma, où le fractionnement Nb-Ta est très avancé, ce qui explique la richesse en Ta de cette zone. Elle est la conséquence du «boron quench» qui libère une phase vapeur aqueuse (F1) et entraîne l'immiscibilité de deux phases, l'une silicatée très visqueuse à l'origine des poches de quartz, et l'autre silicatée riche en alcalins, à partir de laquelle

cristallisent albite, micas et oxydes sous forme d'assemblages à grains fins (les aplites saccharoïdes pauvres en tourmaline et les zones micacées) (stade 3 de la Fig. 24). De plus, Morgan et London (1987) montrent que la formation des aplites tardives libère un autre fluide (F2) riche en lithium (en plus de B) qui vient par la suite altérer l'encaissant. La séparation de ce fluide induit la perte de Li du magma, ce qui pourrait expliquer la diminution brutale de la solubilité de Nb et Ta et leur précipitation massive dans les oxydes des aplites tardives (Linnen 1998).

La zone (30) contenant environ 0,15 vol.% d'oxydes de Ta, le coefficient de partage roche-magma du Ta devient supérieur à 1, d'où :

$$solubilité\ de\ Ta\ dans\ la\ zone\ 30 = \frac{1500}{1{,}3} = 1200\ ppm$$

Là-encore, il faut distinguer la solubilité de Ta en présence de Li-F-P et après précipitation des minéraux de Li-F-P. En présence de Li-F-P, le magma peut contenir plusieurs milliers de ppm de Ta, qui précipitent brutalement au moment de la libération de Li (formation de l'aplite et séparation de la phase fluide) qui baisse cette solubilité à environ 1000 ppm seulement. A cela s'ajoute les effets du quench de composition (*e.g.*, augmentation brutale de la température du solidus) qui ont aussi pu modifier la solubilité des HFSE. De plus, d'après London (1986), la zone (30) aurait cristallisé à des températures bien inférieures à la valeur de 600°C utilisée pour estimer les solubilités du Ta.

Zone (60). Dans la zone (60) enfin, les oxydes de Ta montrent deux stades de cristallisation : aux reliques d'origine primaire (magmatique précoce), montrant des marques de corrosion contemporaines de l'altération micacée, se surimpriment des phases secondaires dont l'origine magmatique ou métasomatique reste encore à définir. Dans la publication 2, on concluait sur une origine magmatique des phases secondaires, les arguments pour une cristallisation magmatique étant:

1) la ferrotapiolite, dernière des phases tardives à cristalliser dans notre séquence paragénétique, est connue pour cristalliser à partir du magma tardif enrichi en Fe (Wang et al. 1997);
2) les domaines de composition entre oxydes primaires et secondaires sont identiques, ce qui suggère la cristallisation à partir d'un même milieu, un magma;
3) les coefficients de partage fluide-magma de Nb et Ta vont très en faveur du magma (Chevychelov et al. 2004), bien que cela n'ait pas été prouvé pour des magmas de type extrêmement évolué comme celui de Tanco; étant donnés les relativement fortes concentrations en Ta (40 ppm) des micas secondaires et leur important volume

(jusqu'à 100% de la roche est remplacée), un fluide aurait dû transporter des quantités énormes de Ta, ce qui semble peu probable;

4) enfin, Veksler et Thomas (2002) ont montré, à travers leurs expériences sur la stabilité de la muscovite, que la muscovite secondaire pourrait représenter du remplacement magmatique. En effet, pour une péraluminosité et des contenus en F très élevés, le feldspath potassique n'est plus stable et il est remplacé par la muscovite selon la réaction:

$$3\ KAlSi_3O_8 + 2\ Al_2O_3 + 2\ AlF_3 = 3\ KAl_3Si_3O_{10}F_2$$

orthoclase magma muscovite

On proposait ensuite qu'un fluide pegmatitique tardif ait contaminé le magma à l'origine de la zone (60), apportant les éléments nécessaires à la formation des micas secondaires et des phases tantalifères tardives (Fe pour la ferrotapiolite et Ca pour le microlite[7]). Ce magma contaminé aurait corrodé les phases primaires déjà cristallisées et précipité les phases secondaires. Un fluide tardif aurait donc tout de même joué un rôle dans la minéralisation de style MQM.

Puisque l'on a des preuves de l'exsolution d'un fluide dans les stades tardifs de l'évolution de la pegmatite, pourquoi ce fluide n'aurait-il pas interagi directement avec la pegmatite déjà consolidée, entraînant l'altération MQM ? Les coefficients de partage fluide-magma de Nb-Ta ne sont pas connus dans les conditions extrêmes qui sont celles des derniers fluides pegmatitiques; or, la présence de Li+B(+Cl ?) dans ces fluides ne pourrait-elle pas promouvoir le transport de ces métaux ? Les oxydes de Ta secondaires auraient alors pu cristalliser à partir de ce fluide. Un argument en faveur de cette hypothèse vient de la concentration des oxydes de la zone (60) dans des agrégats (*cf.* Fig. 3e de la publication 2, p. 123). Le tantale aurait été remobilisé depuis les zones environnantes proches pour former ces agrégats, ce qui peut se faire plus facilement avec un fluide qu'avec un magma. Cela expliquerait l'exceptionnelle richesse en Ta (1500 ppm) de la zone (60) par rapport à la zone (40). La mobilité du Ta aura toutefois été limitée (*i.e.,* transport sur de courtes distances) puisqu'on ne retrouve pas de Ta dans l'encaissant métasomatisé.

Il est difficile, à ce stade, de trancher pour une cristallisation des phases secondaires à partir du magma plutôt que du fluide exsolvé du magma. La première possibilité implique une origine magmatique de l'altération MQM, alors qu'une origine métasomatique est largement favorisée dans la littérature. On peut toutefois envisager une troisième possibilité, qui fait

7 D'autres auteurs (Jahns 1982, Selway et al. 1999) ont déjà montré l'enrichissement tardif des pegmatites en Fe et Ca. L'apport de ces éléments par des fluides externes à la pegmatite n'est pas nécessaire.

intervenir le concept de « couche-limite » (*boundary layer*) de London (1999, 2005). A partir de ce concept, London et ses collaborateurs, dans les années 1990 (London 1992, 1999, 2005a&b, Morgan et London 1999), ont reproduit expérimentalement les caractéristiques principales (zones à cristaux géants coexistant avec des lobes d'aplite, coeurs de quartz, feldspath potassique en bloc) des pegmatites les plus fractionnées. Ils ont montré qu'au front de cristallisation de la pegmatite, se développe une couche-limite concentrant tous les éléments incompatibles non-utilisés par le solide, tels que les volatils (Li, F, B, P), les alcalins, l'eau et les métaux (*e.g.*, Ta, Zr). Les volatils atteignent des proportions telles qu'ils permettent la miscibilité complète de l'eau avec le magma, empêchant l'exsolution d'un fluide aqueux. Le magma serait alors en condition supercritique, c'est-à-dire qu'il présenterait un continuum entre la phase liquide et la phase fluide.

La miscibilité complète entre un fluide et un magma a été montrée expérimentalement pour un magma alcalin riche en F et B par Sowerby et Keppler (2002). Ces auteurs suggèrent que cette propriété du magma serait à l'origine des textures typiques des pegmatites ainsi que de leur enrichissement en éléments rares. Cette phase combinerait les très faibles viscosités et très fortes diffusivités d'un fluide aqueux avec les fortes concentrations en éléments rares d'un magma silicaté. D'après Sowerby et Keppler (2002), de très petites variations physico-chimiques dans une telle phase suffiraient à induire la dissolution massive et le remplacement de la roche préalablement formée. Or, dans les expériences de London (1999, 2005), une zone de feldspath potassique en blocs se forme au front de cristallisation. Lorsque tout le magma a cristallisé, et qu'il ne reste plus que la phase supercritique de couche-limite en contact avec ce K-feldspath, alors ce dernier est remplacé selon la réaction de Veksler et Thomas (2002) présentée plus haut, donnant naissance à la zone (60/MQM). Les grandes quantités de Ta portées par le magma de couche-limite précipitent alors en masse, soit en remplacement, soit en surcroissance sur des phases primaires corrodées.

Dans cette nouvelle hypothèse, la zone (60) ne correspond plus à de la zone (40±50) altérée, comme on le proposait dans la publication 2, mais à une zone qui se forme à l'avant du front de cristallisation et qui se retrouve en déséquilibre avec les derniers « jus » de la pegmatite. Les basses teneurs en Li de la zone (60) (0.16 wt% Li_2O) par rapport à la zone (40) (0.82 wt% Li_2O) s'expliquent par le fait que Li est extrait du magma de couche-limite par l'exsolution d'un fluide aqueux. Un fluide s'exsolve donc bien dans les stades tardifs d'évolution de la pegmatite, mais il n'a aucun rôle ni dans les caractéristiques principales de la pegmatite, ni dans sa minéralisation, qui sont seulement le résultat de l'évolution intrinsèque du magma pegmatitique.

Zone (90). En ce qui concerne la zone à lépidolite (90), elle peut être considérée de la même façon que la zone (60), c'est-à-dire comme du remplacement micacé dû à l'interaction du magma de couche-limite avec les zones situées à l'avant du front de cristallisation. La différence fondamentale toutefois entre zone (60) et zone (90) est que la zone (90) est très riche en Li. Une interprétation serait que l'altération aurait affecté des minéraux de Li type spodumène, comme ceux qu'on trouve dans la zone (50), plutôt que du feldspath potassique. Une autre possibilité serait que le magma de couche-limite à l'origine de la zone (90) n'aurait pas perdu son lithium par exsolution d'un fluide avant l'altération.

Je n'ai pas eu l'occasion d'étudier en détail la minéralisation de la zone (90) au cours de ma thèse (ce style de minéralisation mériterait une étude à part entière comme celui du domaine 26H ou de la Pegmatite Inférieure). Mes observations permettent toutefois d'avancer que la minéralisation en Ta est essentiellement portée par de nombreux, mais très petits, cristaux automorphes de microlite. Je n'ai pas vu trace de corrosion de phases primaires, de remplacement ou de textures complexes comme dans le faciès MQM. Ces cristaux de microlite auront donc tout simplement précipité à partir du magma supercritique de couche-limite lors de l'altération de la zone (50), zone qui à l'origine n'est pas minéralisée en Ta.

2. Ordre d'apparition des oxydes de Ta

Nous avons conclus de l'étude chimique et texturale des divers assemblages d'oxydes, la séquence paragénétique suivante:

1) MGC + microlite (phases magmatiques primaires précoces) } 26H
2) MGC + MGW + microlite (phases magmatiques primaires tardives) } 26H
3) MGW + microlite (phases métasomatiques secondaires de remplacement) } 26H
4) ferrotapiolite (phase métasomatique secondaire de précipitation) } PI

Je préciserai que je présente uniquement les phases dominantes à chaque stade de la séquence, c'est-à-dire que tous les oxydes peuvent se trouver à tous les niveaux de la séquence, mais certains en plus grandes quantités que d'autres. Par exemple, il n'est pas exclus de trouver de la ferrotapiolite dans les stades précoces de la séquence, mais ce fait reste exceptionnel.

Le style aplitique du domaine 26H est un style magmatique d'origine essentiellement précoce, dans lequel les assemblages (1) et (2) sont les plus développés, avec les MGC comme phases dominantes. Au contraire, le style MQM de la Pegmatite Inférieure est un style essentiellement secondaire (*i.e.*, de remplacement), plus tardif, dans lequel les assemblages (2), (3) et (4) sont les plus développés.

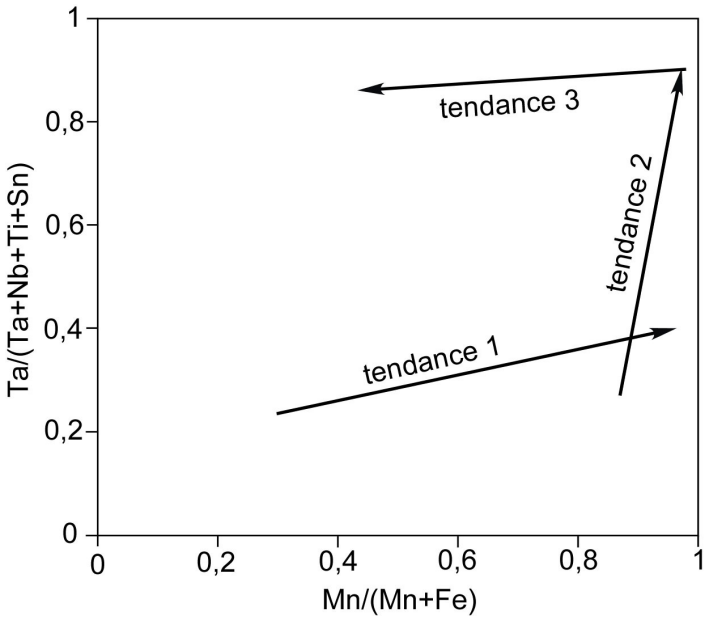


Figure 25: tendances de fractionnement générales dans la pegmatite de Tanco, après compilation des données de 26H et de la Pegmatite Inférieure.

Dans les zones primaires (20), (40) et (30), on trouve les assemblages d'oxydes des niveaux (1) et (2). Les **MGC** y sont dominants et montrent des caractéristiques texturales et chimiques précoces. Le fractionnement dans les MGC conduit à un léger enrichissement en Ta par rapport à Nb, mais par contre, l'enrichissement en Fe par rapport à Mn attendu suite aux résultats de Linnen et Cuney (2005) n'a pas lieu. Le rapport Fe/Mn des oxydes est contrôlé par la présence de phases accessoires à Fe-Mn, la tourmaline d'abord, les micas ensuite. Lorsque la tourmaline domine, surtout dans les zones (20) et (40), Mn est enrichi par rapport à Fe très rapidement car la tourmaline est très «friande» de Fe (tendance 1, Fig. 25). Les micas, eux, dominent surtout dans la zone (30). Malgré leur faible teneur en Fe-Mn, ils y sont assez abondants (en tous cas bien plus abondants que les oxydes de Ta) pour contrôler le contenu en Fe-Mn du magma et donc des oxydes. Comme ils sont moins friands de Fe que la tourmaline, ils provoquent un enrichissement relatif en Mn par rapport à Fe moins rapide que précédemment (tendance 2, Fig. 25). Vers la fin de la cristallisation de la zone (20) apparaissent les **MGW**. Bien qu'il n'existe aucune donnée expérimentale sur la solubilité de cette phase, le fait qu'elle commence à précipiter après la colombite permet de penser qu'elle est légèrement plus soluble que le pôle Nb des MGC, ce qui peut s'expliquer par la présence d'un métal supplémentaire, l'étain, ou du lithium, dans sa structure. Au niveau (2) de la séquence paragénétique, les MGW cristallisent en même temps que le pôle Ta des MGC, parfois sous forme d'intercroissances, pour finalement «relayer» complètement les MGC au niveau (3). Lorsque les MGW deviennent dominants dans la séquence paragénétique, la

tourmaline et les micas à Fe-Mn sont moins présents dans l'assemblage minéralogique et la teneur en Fe-Mn du magma n'est plus contrôlée que par les seuls oxydes de Ta qui évoluent alors vers un enrichissement en Fe par rapport à Mn. La tendance Fe→Mn est alors inversée (tendance 3, Fig. 25), et on retrouve la tendance prédite par les expériences de Linnen et Keppler (1997).

Dés le niveau (1), le **microlite** est présent dans la séquence paragénétique, sous forme primaire. La présence de muscovite et d'apatite dés les stades précoces de formation de la pegmatite suggère que OH, F et Ca étaient présents en assez grande quantités dans le magma, ces éléments étant nécessaires à la formation du microlite. Par contre, l'apparition de microlite secondaire (de remplacement) au niveau (3) nécessite la présence d'un fluide ou d'un magma riche en Ca, Na et F qui aurait corrodé les MGC préexistant (*cf.* réaction de Tindle et Breaks 1998 p. 71). Dans une première interprétation, c'est un fluide pegmatitique tardif (peut-être contaminé par une brève interaction avec la métagabbro?) qui apporte les éléments mineurs nécessaires à la précipitation des phases secondaires. Une alternative est que les derniers « jus » de la pegmatite (éventuellement le magma de couche-limite) sont porteurs de ces éléments (Ca et Fe) généralement considérés comme de nature primitive. Jahns (1982) et Selway et al. (1999) ont déjà montré l'enrichissement rétrograde en Fe et Ca des pegmatites dans leurs stades tardifs, avec pour témoin la ferrotapiolite qui est généralement reconnue comme une phase tardi-magmatique (Wang et al. 1997). Les quelques données sur la zone (90) montrent la prédominance du microlite comme oxyde de tantale, sous forme de grains automorphes. Ce type de texture indique une cristallisation primaire à partir d'un magma, mais peut aussi correspondre à de la précipitation directe à partir d'un fluide, ce qui placerait le microlite de la zone (90) au niveau (4) de la séquence paragénétique, comme la ferrotapiolite tardive de la zone (60).

La **ferrotapiolite** est surtout présente dans les stades tardifs de la minéralisation, niveaux (3) et (4). Elle est associée à des phases de MGC très fractionnées et riches en Ta. On peut penser qu'à ce stade de fractionnement (qui correspond aussi à des températures relativement basses), les MGC tendent vers des domaines de composition riches en Fe (d'après les données expérimentales de Linnen et Keppler 1997). Or, la lacune de composition qui existe entre manganotantalite et ferrotapiolite ne permet pas la précipitation d'une phase intermédiaire. A la place se forme de la manganotantalite qui coexiste avec une phase riche en Fe, la ferrotapiolite. S'il est prouvé que les MGC des niveaux (1) et (2) sont magmatiques primaires, alors la ferrotapiolite qui leur est associée est aussi magmatique primaire. Par contre, dans les stades (3) et (4), la ferrotapiolite est une phase secondaire (en remplacement

ou en surcroissance, *cf.* Fig. 20a) qui aura relayé les MGC, cristallisant parfois seule en cristaux automorphes directement à partir du magma extrême de couche-limite.

Jusqu'au niveau (3) de la séquence paragénétique, les oxydes de Ta montrent des zonations magmatiques traduisant les variations de composition en Nb-Ta du magma. Le fait que le rapport Fe/Mn reste a peu près constant d'une zone à l'autre d'un cristal de MGC suggère que ces éléments sont relativement abondants dans le magma et ne sont pas un facteur limitant pour la précipitation des oxydes. Je propose donc que dans les stades primaires de la minéralisation, le magma est sous-saturé en Nb-Ta, et c'est la solubilité de ces deux éléments qui contrôle la composition de la phase qui précipite. La compétition entre taux de croissance du cristal et taux de diffusion de Nb-Ta dans le magma est le facteur qui contrôle les zonations. L'oxyde de Ta s'accroissant plus vite que ne diffusent Nb et Ta dans le magma, ceci est le facteur limitant. On peut y ajouter le facteur Li mais très hypothétiquement: un perte de Li peut en effet entraîner localement la baisse de solubilité de Ta, mais ce dernier facteur est difficile à évaluer.

Dans les stades plus tardifs, par contre, c'est le rapport Fe/Mn qui marque les zonations dans les MGW (Fig. 10 de la publication 2), ce qui signifie que le milieu est alors saturé en Nb-Ta et c'est uniquement la disponibilité des éléments mineurs qui dicte la nature/composition de la phase qui cristallise. Ces éléments peuvent avoir été apportés par un fluide pegmatitique tardif qui aura interagit avec le magma d'altération, mais plus probablement, c'est le magma tardif lui-même (magma extrême) qui se sera enrichi rétroactivement en ces élements. La diversité de ces éléments (*e.g.,* Ca, Fe) expliquerait la diversité des phases tantalifères présentes dans les textures tardives complexes (*e.g.*, Ca pour le microlite, Fe pour la ferrotapiolite).

Conclusion générale et perspectives

Tant qu'il n'existe pas plus de données expérimentales, en particulier sur les coefficients de partage fluide-magma de Nb-Ta, il y a toujours moyen d'avancer un modèle et son contraire! En effet, s'il était prouvé que Nb et Ta peuvent être transportés par un fluide aqueux (par exemple, un fluide pegmatitique tardif ou une saumure chlorurée riche en Li et B), alors il faudrait envisager l'origine hydrothermale des minéralisations en Ta. Dans le cas présent, l'évolution intrinsèque d'un magma « extrême » vers des compositions riches en volatils et H_2O suffit à expliquer l'enrichissement en Ta des pegmatites à éléments rares. S'il y a bien exsolution de fluides dans les stades tardifs d'évolution de la pegmatite, ceux-ci ne jouent aucun rôle ni sur les caractéristiques fondamentales des pegmatites ni sur leur minéralisation en Ta. Cependant, il faut garder à l'esprit que la pegmatite de Tanco est une exception, probablement le corps magmatique le plus fractionné sur la Terre, et son enrichissement extrême en volatils n'est certainement pas une règle applicable à toutes les pegmatites à éléments rares. Et, malheureusement, le concept de « couche-limite » qui permet au tantale de se concentrer à l'extrême jusque dans les derniers stades d'évolution du magma n'est peut-être pas valable dans d'autres gisements.

La conclusion de cette thèse est donc que les minéralisations en Ta de la pegmatite de Tanco sont entièrement contrôlées par des processus magmatiques. L'influence de fluides extérieurs à la pegmatite sur la minéralisation, ainsi que l'influence de la roche encaissante à travers des fluides pegmatitiques contaminés par elle, peuvent être éliminées de notre modèle. Beaucoup moins bien contraints sont les processus qui agissent dans les stades tardifs de l'évolution interne de la pegmatite. Les modèles de formation étant encore débattus, et les processus minéralisateurs devant être considérés dans le cadre de ces modèles, il est difficile d'émettre un modèle de minéralisation tout à fait sûr. Toute donnée expérimentale qui viendrait contraindre les coefficients de partage ou les solubilités de ces métaux rares peut nous amener à reconsidérer ce modèle de minéralisation.

La suite de mon travail de thèse se poursuivra donc par une étude plus approfondie de la chimie des oxydes de Ta, *i.e.*, éléments en trace et isotopes, qui sont plus susceptibles de nous apporter des informations sur les fluides, ainsi que par l'étude des inclusions fluides et vitreuses qui devrait permettre de déterminer si Ta a été transporté par des fluides ou s'il a précipité exclusivement à partir du magma. La détermination expérimentale des coefficients de partage fluide-minéral et magma-minéral de Ta est un passage obligé pour la

compréhension des processus minéralisateurs. Elle peut par exemple se faire sur les micas, bien que la procédure expérimentale semble compliquée (cristaux de micas trop petits pour être analysés, composition chimique très variable, présence de Li, F, Al, Fe... pouvant influencer le coefficient de partage, etc...).

Bibliographie

Abella, P.A., Cordomi, M.C. and Draper, J.-C., 1995. Nb-Ta minerals from the Cap de Creus pegmatite field, eastern Pyrenees: distribution and geochemical trends. Mineralogy and Petrology, 55: 53-69.

Allegre, J.C., Provost, A. and Jaupart, C., 1981. Oscillatory zoning; a pathological case of crystal growth. Nature (London), 294: 223-228.

Anderson, A.J., Černý, P., Halden, N.M. and Uher, P., 1998. The Yitt-B pegmatite swarm at Bernic Lake, southeastern Manitoba: a geochemical and paragenetic anomaly. Canadian Mineralogist, 36: 283-301.

Aurisicchio, C., De Vito, C., Ferrini, V. and Orlandi, P., 2002. Nb and Ta oxide minerals in the Fonte del Prete granitic pegmatite dike, Island of Elba, Italy. Canadian Mineralogist, 40: 799-814.

Baadsgaard, H. and Černý, P., 1993. Winnipeg River pegmatite populations, southeastern Manitoba. Program with abstracts Gac-Mac Annual Meeting Edmonton, 18.

Bailey, J.C., 1977. Fluorine in granitic rocks and melts: a review. Chemical Geology, 19.

Baker, D.R., 1998. The escape of pegmatite dykes from granitic plutons: constraints from new models of viscosity and dike propagation. Canadian Mineralogist, 36: 255-263.

Baldwin, J.R., 1989. Replacement phenomena in tantalum minerals from rare-element pegmatites in South Africa and Namibia. Mineralogical Magazine, 53: 571-581.

Belkasmi, M. and Cuney, M., 1998. Zoned columbite-tantalite from the Montebras granite (French Massif Central). Petrogenetic implications. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences, Serie II. Sciences de la Terre et des Planetes, 326: 459-465.

Belkasmi, M., Cuney, M., Pollard, P.J. and Bastoul, A., 2000. Chemistry of the Ta-Nb-Sn-W oxide minerals from the Yichun rare metal granite (SE China): genetic implications and comparison with Maroccan and French Hercynian examples. Mineralogical Magazine, 64(3): 507-523.

Beurlen, H., da Silva, M.R.R., de Castro, C., 2001. Fluid inclusion microthermometry in Be-Ta-(Li-Sn)-bearing pegmatites from the Borborema Province, Northeast Brazil. Chemical Geology, 173: 107-123.

Breaks, F.W., Selway, J.B. and Tindle, A.G., 2005. Fertile peraluminous granites and related rare-element pegmatite mineralization, Superior Province of Ontario. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, GAC Short Course Notes, 17: 87-125.

Brisbin, W.C., 1986. Mechanics of pegmatite intrusion. American Mineralogist, 71: 644-651.

Burnham, C.W. and Nekvasil, H., 1986. Equilibrium properties of granite pegmatite magmas. American Mineralogist, 71: 239-263.

Černý, P., 1982a. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Southeastern Manitoba. Mineralogical Association of Canada Short Course, 8.

Černý, P., 1982b. Petrogenesis of granitic pegmatites. Mineralogical Association of Canada Short Course, 8: 405-461.

Černý, P., 1982c. Anatomy and classification of granitic pegmatites. Mineralogical Association of Canada Short Course, 8: 1-39.

Černý, P., 1989. Characteristics of pegmatite deposits of tantalum. In: Lanthanides, Tantalum and Niobium, P. Moller, P. Černý et F. Saupé (Eds): 195-238.

Černý, P., 1991a. Rare-element granitic pegmatites. Part I: Anatomy and internal evolution of pegmatite deposits. Geoscience Canada, 18: 49-67.

Černý, P., 1991b. Rare-element granitic pegmatites. Part II: regional to global environments and petrogenesis. Geoscience Canada, 18.

Černý, P., 1991c. Fertile granites of precambrian rare-element pegmatite fields: is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies? Precambrian Research, 51: 429-468.

Černý, P., 1991d. Processes controlling evolution of rare-element granitic pegmatites. In: Source, Transport and Deposition of Metals: 737-740.

Černý, P., 1992. Geochemical and petrogenetic features of mineralization in rare-element granitic pegmatites in the light of current research. Applied Geochemistry, 7: 393-416.

Černý, P., 2005. The Tanco rare-element pegmatite deposit, Manitoba: regional context, internal anatomy, and global comparisons. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes, 17: 127-158.

Černý, P., Chapman, R., Chackowsky, L.E. and Ercit, T.S., 1989a. A ferrotantalite-ferrotapiolite intergrowth from Spittal a.d. Drau, Carinthia, Austria. Mineralogy and Petrology, 41: 53-63.

Černý, P., Ucakuwun, E.K. and Chapman, R., 1989b. A ferrotantalite-ferrotapiolite exsolution from Uganda. N. Jb. Miner. Mh., 3: 109-120.

Černý, P., Chapman, R., God, R. and Niedermayr, G., 1989c. Exsolution intergrowths of titanian ferrocolombite and niobian rutile from the Weinebene spodumene pegmatites, Carinthia, Austria. Mineralogy and Petrology, 40.

Černý, P., Chapman, R. and Masau, M., 2000a. Two-stage exsolution of a titanian

(Sc,Fe3+)(Nb,Ta)O4 phase in niobian rutile from southern Norway. Canadian Mineralogist, 38.

Černý, P., Chapman, R., Ferreira, K., Smeds, S.A., 2004. Geochemistry of oxide minerals of Nb, Ta, Sn, and Sb in the Varutrask granitic pegmatite, Sweden: the case of an "anomalous" columbite-tantalite trend. American Mineralogist 89: 505-518.

Černý, P. and Ercit, T.S., 1985. Some recent advances in the mineralogy and geochemistry of Nb and Ta in rare-element granitic pegmatites. Bulletin de Minéralogie, 108: 499-532.

Černý, P. and Ercit, T.S., 1989. Mineralogy of tantalum and niobium: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In: Lanthanides, Tantalum and Niobium, Society for Geology Applied to Mineral Deposits Special Publication, 7: 27-79.

Černý, P. and Ercit, T.S., 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. Canadian Mineralogist, 43: 2005-2026.

Černý, P., Ercit, T.S. and Vanstone, P.J., 1998. Mineralogy and petrology of the Tanco rare-element deposit, Southeastern Manitoba. International Mineralogical Association Field Trip Guidebook, B6(17th General Meeting).

Černý, P., Ercit, T.S. and Wise, M.A., 1992. The tantalite-tapiolite gap: natural assemblages versus experimental data. Canadian Mineralogist, 30(3): 587-596.

Černý, P., Goad, B.E., Hawthorne, F.C. and Chapman, R., 1986. Fractionation trends of the Nband Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, southeastern Manitoba. American Mineralogist, 71(3-4): 501-517.

Černý, P., Masau, M., Goad, B.E. and Ferreira, K., 2005. The Greer Lake leucogranite, Manitoba, and the origin of lepidolite-sugtype granitic pegmatites. Lithos, 80.

Černý, P. and Nemec, D., 1995. Pristine vs. contaminated trends in Nb,Ta-oxide minerals of the Jilhava Pegmatite district, Czech Republic. Mineralogy and Petrology, 55.

Černý, P., Novak, M., Chapman, R. and Masau, M., 2000b. Subsolidus behavior of niobian rutile from Vezna, Czech Republic: a model for exsolutions in phases with Fe2+ >> Fe3+. Journal of the Czech Beological Society, 45(1-2): 21-35.

Černý, P., Roberts, W.L., Ercit, T.S. and Chapman, R., 1985. Wodginite and associated oxide minerals from the Peerless pegmatite, Pennigton County, South Dakota. American Mineralogist, 70(9-10): 1044-1049.

Černý, P., Trueman, D.L., Ziehlke, D.V., Goad, B.E. and Paul, B.J., 1981. The Cat Lake-Winnipeg River and the Wekusko Lake pegmatite fields, Manitoba. Manitoba Department of Energy and Mines Report, ER80-1.

Černý, P. and Turnock, A.C., 1971. Niobium-tantalum minerals from the granitic pegmatites at Greer Lake, southeastern Manitoba. Canadian Mineralogist, 10: 755-772.

Chakoumakos, B.C. and Lumpkin, G.R., 1990. Pressure-temperature constraints on the crystallisation of the Harding pegmatite, Taos county, New Mexico. Canadian Mineralogist, 28: 287-298.

Chevychelov, V., Zaraisky, C., Borisovsky, S. and Borkov, D., 2004. Partitioning of Ta and Nb between magmatic melt and aqueous (K,Na,H)F-containing fluid: Effects of temperature and chemical composition of the melt. EMPG-X Symposium Abstracts, Lithos supplement to v. 73, Nos.1-2 S17.

Crouse, R.A. and Černý, P., 1972. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. I. Geology and paragenesis. Canadian Mineralogist, 11(3): 591-608.

Cuney, M., Marignac, C. and Weisbrod, A., 1992. The Beauvoir topaz-lepidolite albitic granite (Massif Central France). A highly specialized granite with disseminated Sn-Li-Ta-Nb-Be mineralization of magmatic origin. Economic Geology, 87: 1766-1794.

Cunningham, L.D., 2003. Columbium (Niobium) and Tantalum. US Geological Survey minerals yearbook.

Dingwell, D.B., Knoche, R., Webb, S.L. and Pichavant, M., 1992. The effect of B2O3 on the viscosity of haplogranitic liquids. American Mineralogist, 77: 457-461.

Dingwell, D.B., Scarfe, C.M. and Cronin, D.J., 1985. The effect of fluorine on viscosities in the system Na2O-Al2O3-SiO2: implications for phonolites, trachytes and rhyolites. American Mineralogist, 70.

Ercit, T.S., 1986. The simpsonite paragenesis; the crystal chemistry and geochemistry of extreme Ta fractionation. Ph.D. thesis. University of Manitoba.

Ercit, T.S., 1994. The geochemistry and crystal chemistry of columbite-group minerals from granitic pegmatites, Southwestern Grenville Province, Canadian Shield. Canadian Mineralogist, 32.

Ercit, T.S., Hawthorne, F.C. and Černý, P., 1992a. The wodginite group. I. Structural crystallography. Canadian Mineralogist, 30.

Ercit, T.S., Černý, P., Hawthorne, F.C. and McCammon, C.A., 1992b. The wodginite group. II. Crystal chemistry. Canadian Mineralogist, 30: 613-631.

Ercit, T.S., Černý, P. and Hawthorne, F.C., 1992c. The wodginite group. III. Classification and new species. Canadian Mineralogist, 30: 633-638.

Ercit, T.S., Wise, M.A. and Černý, P., 1995. Compositional and structural systematics of the columbite group. American Mineralogist, 80.

Ewing, R.C., 1975. The crystal chemistry of complex niobium and tantalum oxides. IV. The metamict state: discussion. American Mineralogist, 60: 728-733.

Ferguson, R.B., Hawthorne, F.C. and Grice, J.D., 1976. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite. Canadian Mineralogist, 14.

Ferreira, K.J., 1984. The mineralogy and geochemistry of the Lower Tanco pegmatite, Bernic Lake, Manitoba, Canada. M.Sc. Thesis, University of Manitoba.

Fetherston, J.M., 2002. Tantalum in Western Australia. Mineral Resources Bulletin of the Geological Survey of Western Australia, 22.

Foord, E.E., 1976. Mineralogy and petrogenesis of layered pegmatite-aplite dikes in the Mesa Grande District, San Diego County, California. Ph.D. thesis. Stanford University.

Foord, E.E. and Cook, R.B., 1989. Mineralogy and paragenesis of the McAllister Sn-Ta bearing pegmatite, Coosa County, Alabama. Canadian Mineralogist, 27: 93-105.

Forsythe, L.M., Nielsen, R.L. and Fisk, M.R., 1994. High-field-strength element partitioning between pyroxene and basaltic to dacitic magmas. Chemical Geology, 117: 107-125.

Gaines, R.V. et al., 1997. Dana's New Mineralogy (8th edition): London, John Wiley and Sons.

Geisler, T., Berndt, J., Meyer, H.W., Pollok, K. and Putnis, A., 2004. Low-temperature aqueous alteration of crystalline pyrochlore; correspondence between nature and experiment. Mineralogical Magazine, 68(6): 905-922.

Goad, B.E. and Černý, P., 1981. Peraluminous pegmatitic granites and their pegmatite aureoles in the Winnipeg River district, Southeastern Manitoba. Canadian Mineralogist, 19: 177-194.

Green, T.H. and Pearson, N.J., 1987. An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51: 55-62.

Grice, J.D., Černý, P. and Ferguson, R.B., 1972. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. II. Wodginite, tantalite, pseudo-ixiolite and related minerals. Canadian Mineralogist, 11(3): 609-642.

Grice, J.D., Ferguson, R.B. and Hawthorne, F.C., 1976. The crystal structures of tantalite, ixiolite and wodginite from Bernic Lake, Manitoba. I. Tantalite and ixiolite. Canadian Mineralogist, 14.

Hogart, D.D., 1977. Classification and nomenclature of the pyrochlore group. American Mineralogist, 62: 403-410.

Holtz, F., Dingwell, D.B. and Behrens, H., 1993. Effects of F, B2O3 and P2O5 on the solubility of water in haplogarnitc melts compared to natural silicate melts. Contributions to Mineralogy and Petrology, 113(2): 492-501.

Horng, W.S. and Hess, P.C., 1995. Results of HFS element (Ti, Nb and Ta) saturation and dissolution experiments in water-saturated Macusani glasses. EOS, 76(46).

Icenhower, J.P. And London, D., 1995. An experimental study of element partitioning between biotite, muscovite and coexisting peraluminous granitic melt at 200 MPa (H2O). American Mineralogist, 80: 1229-1251.

Jahns, R.H., 1982. Internal evolution of pegmatites bodies. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 8: 293-327.

Jahns, R.H. and Burnham, C.W., 1969. Experimental studies of pegmatite genesis: I. A model for the derivation and crystallisation of granitic pegmatites. Economic Geology, 64(8): 843-864.

Johan, V. and Johan, Z., 1994. Accessory minerals of the Cinovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic. part I: Nb-, Taand Ti-bearing oxides. Mineralogy and Petrology, 51: 323-343.

Keppler, H., 1993. Influence of fluorine on the enrichment of high field strength trace elements in granitic rocks. Contributions to Mineralogy and Petrology, 114: 479-488.

Keppler, H., 1996. Constraints from partitioning experiments on the composition of subduction-zone fluids. Nature, 380: 237-240.

Klein, M., Stosch, H.G. and Sech, H.A., 1997. Partitioning of high-field-strength and rare-earth elements between amphibole and quartz-dioritic to tonalitic melts: an experimental study. Chemical Geology, 138: 257-271.

Komkov, A.I. and Dubik, O.Y., 1974. On the conditions of stability of columbite $FeNb_2O_6$ and tapiolite $FeTa_2O_6$. Chemistry and Structural Mineralogy (V.A. Frank-Kamenetskyi, ed.), Nauka, Leningrad: 82-93.

Kontak, D.J., 2006. Nature and origin of an LCT-Suite Pegmatite with Late-Stage Sodium Enrichment, Brazil Lake, Yarmouth County, Nova Scotia. I. Geological Setting and Petrology. Canadian Mineralogist, 44: 563-598.

Lahti, S.I., 1987. Zoning in columbite-tantalite crystals from the granitic pegmatites of the Erajarvi area, southern Finland. Geochimica Cosmochimica Acta, 51(3): 509-517.

Lahti, S.I., Johanson, B. and Virkkunen, 1983. Contributions to the chemistry of tapiolite-manganotapiolite, a new mineral. Bulletin of the Geological Society of Finland, 55(2): 101-109.

Linnen, R.L., 1998. The solubility of Nb-Ta-Zr-Hf-W in granitic melts with Li and Li+F: constraints for mineralization in rare metal granites and pegmatites. Economic Geology, 93(7): 1013-1025.

Linnen, R.L., 2005. The effect of water on accessory phase solubility in subaluminous and peralkaline granitic melts. Lithos, 80(In: Granitic systems state of the art and future avenues, an issue honoring the retirement of Prof. Ilmari Haapala, University of Helsinki): 267-280.

Linnen, R.L. and Cuney, M., 2005. Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes, 17(In Linnen, R.L., and Samson, I.M., eds., Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits): 45-68.

Linnen, R.L. and Keppler, H., 1997. Columbite solubility in granitc melts: consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. Contributions to Mineralogy and Petrology, 128(2-3): 213-227.

Linnen, R.L. and Keppler, H., 2002. Melt composition control of Zr/Hf fractionation in magmatic processes. Geochimica Cosmochimica Acta, 66: 3293-3301.

Linnen, R.L. and Williams-Jones, A.E., 1993. Mineralogical constraints on magmatic and hydrothermal Sn-W-Ta-Nb mineralisation at the Nong Sua aplite-pegmatite, Thailand. European Journal of Mineralogy, 5: 721-736.

London, D., 1982. Stability of spodumene in acidic and saline fluorine-rich environments. Carnegie Institution of Washington, Geophysical Laboratory Year Book, 81: 331-334.

London, D., 1986. Magmatic-hydrothermal transition in the Tanco rare-element pegmatite: evidence from fluid inclusions and phase equilibrium experiments. American Mineralogist, 71.

London, D., 1987. Internal differentiation of rare-element pegmatites: effects of boron, phosphorus and fluorine. Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 403-420.

London, D., 1990. Internal differentiation of rare-element pegmatites: A synthesis of recent research. Geological Society of America Special Paper, 246: 35-50.

London, D., 1992. The application of experimental petrology to the genesis and crystallisation of granitic pegmatites. Canadian Mineralogist, 30: 499-540.

London, D., 1995. Geochemical features of peraluminous granites, pegmatites, and rhyolites as sources of lithophile metal deposits. *In:* Thompson, J.F.H., ed., Magmas, Fluids and Ore Deposits, Mineralogical Association of Canada Short Course, 23: 175-198.

London, D., 1996. Granitic pegmatites. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 87.

London, D., 1999. Melt boundary-layers and the growth of pegmatite textures. Canadian Mineralogist, 37: 826-827.

London, D., 2005a. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. Lithos, 80: 281-303.

London, D., 2005b. Geochemistry of alkali and alkaline earth elements in ore-forming granites, pegmatites, and rhyolites. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Association of Canada Short Course Notes, 17: 17-43.

London, D. and Evensen, J.M., 2002. Beryllium in silicic magmas and the origin of beryl-bearing pegmatites. In: Beryllium: mineralogy, petrology, and geochemistry, Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 50: 445-486.

London, D. et al., 2001. Enrichment and accomodation of manganese in granite-pegmatite systems. 11th annual Goldshmidt Conference Abstracts, 3369(Lunar Planetary Institute Contribution 1088, Lunar Planetary Institute, Houston): CD-ROM.

London, D., Hervig, R.L. and Morgan, G.B., 1988. Melt-vapor solubilities and elemental partitioning in peraluminous granite-pegmatite systems: experimental results with Macusani at 200 Mpa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 99: 360-373.

London, D., Morgan, G.B. and Hervig, R.L., 1989. Vapor-undersaturated experiments with Macusani glass + H2O at 200 Mpa, and the internal differentiation of granitic pegmatites. Contributions to Mineralogy and Petrology, 102.

Lumpkin, G.R., 1998. Composition and structural state of columbite-tantalite from the Harding pegmatite, Taos county, New Mexico. Canadian Mineralogist, 36: 339-353.

Lumpkin, G.R., Chakoumakos, B.C. and Ewing, R.C., 1986. Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. American Mineralogist, 71: 569-588.

Manning, D.A. and Pichavant, M., 1988. Volatiles and their bearing on the behaviour of metals in granitic systems. In: Granite-related Mineral Deposits (eds R.P. Taylor and D.F. Strong), CIM special volume 39: 13-24.

Marignac, C., Belkasmi, M., Chalal, Y. and Kesraoui, M., 2001. W-Nb-Ta oxides as markers of the magmatic to hydrothermal transition condition in rare-metal granites. Proceedings of the Geological Society of America, Biennial SGA Meeting, 6: 441-444.

Markl, G., 2006. Peralkaline rocks: a special issue dedicated to Henning Sorensen

(Introduction). Lithos *in press*.

Masau, M., Černý, P. and Chapman, R., 2000. Exsolution of zirconian-hafnian wodginite from manganoan-tantalian cassiterite, Annie claim#3 granitic pegmatite, Southeastern Manitoba, Canada. Canadian Mineralogist, 38.

Maximyuk et Lebedeva 1968

Morgan, G.B. and London, D., 1987. Alteration of amphibolitic wallrock around the Tanco rare-element pegmatite, Bernic Lake, Manitoba. American Mineralogist, 72.

Morgan, G.B. and London, D., 1999. Cystallisation of the little three-layered pegmatite-aplite dike, Ramona District, California. Contributions to Mineralogy and Petrology, 136.

Morgan, G.B. and London, D., 2003. Trace-element partitioning at conditions far from equilibrium: Ba and Cs distributions between alkali feldspar and undercooled hydrous granitic liquid at 200 MPa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 144: 722-738.

Mulja, T., Williams-Jones, A.E., Martin, R.F. and Wood, S.A., 1996. Compositional variation and structural state of columbite-tantalite in rare-element granitic pegmatites of the Preissac-Lacorne batholith, Quebec, Canada. American Mineralogist, 81.

Mulja, T., Williams-Jones, A.E., Wood, S.A. and Boily, M., 1995. The rare-element-enriched monzogranite-pegmatite-quartz vein systems in the Preissac-Lacorne batholith, Quebec. II. Geochemistry and petrogenesis. Canadian Mineralogist, 33: 817-833.

Nickel, E.H., Rowland, J.F. and McAdam, R.C., 1963a. Wodginite, a new tin-manganese tantalite from Wodgina Australia and Bernic Lake, Manitoba. Canadian Mineralogist, 7: 390-402.

Nickel, E.H., Rowland, J.F. and McAdam, R.C., 1963b. Ixiolite, a columbite substructure. American Mineralogist, 48: 961-979.

Novàk, M. and Černý, P., 1998. Niobiun-Tantalum oxide minerals from complex granitic pegmatites in the Moldanubicum, Czech Republic: primary versus secondary compositional trends. Canadian Mineralogist, 36: 659-672.

Novàk, M., Černý, P. and Uher, P., 2003. Extreme variation and apparent reversal of Nb-Ta fractionation in columbite-group minerals from the Scheibengraben beryl-columbite granitic pegmatite, Marsikov, Czech Republic. European Journal of Mineralogy, 15(3): 565-574.

Novàk, M., Uher, P., Černý, P. and Siman, P., 2000. Compositional variations in ferrotapiolite+tantalite pairs from the beryl-colombite pegmatite at Moravany nad Vahom, Slovakia. Mineralogy and Petrology, 69: 295-306.

Ohmotto, H. and Goldhaber, M.B., 1997. Sulfur and carbon isotopes. In H.L. Barnes ed.,

Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York: 517-611.

Ohnenstetter, D. and Piantone, P., 1992. Pyrochlore-group minerals in the Beauvoir peraluminous leucogranite, Massif Central, France. Canadian Mineralogist, 30.

Partington, G.A., McNaughton, N.J. and Williams, I.S., 1995. A review of the geology, mineralization, and geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia. Economic Geology, 90: 616-635.

Pichavant, M., 1981. An experimental study of the effect of boron on a water-saturated haplogranite at 1 kbar pressure: geological applications. Contributions to Mineralogy and Petrology, 76: 430-439.

Pichavant, M., 1987. Effects of B and H2O on liquidus phase relations in the haplogranite system at 1 kbar. American Mineralogist, 72.

Pichavant, M., Boher, M., Stenger, J.-F., Aissa, M. and Charoy, B., 1987. Relations de phase des granites de Beauvoir à 1 et 3 kbar en conditions de saturation en H2O. Géologie de la France, 2-3: 77-86.

Putnis, A., 2002. Mineral replacement reactions; from macroscopic observations to microscopic mechanisms. Mineralogical Magazine, 66: 689-708.

Putnis, A., Fernandez, D.L. and Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO (sub 4) solid solution. Nature, 358: 743-745.

Raimbault, L., 1998. Composition of complex lepidolite-type granitic pegmatites and of constituent columbite-tantalite, Chedeville, Massif-Central, France. Canadian Mineralogist, 36.

Raimbault, L. and Burnol, L., 1998. The Richemont rhyolite dyke, Massif Central, France: a subvolcanic equivalent of rare-metal granites. Canadian Mineralogist, 36.

Raimbault, L., Cuney, M., Azencotte, C., Duthou, J.L. and Joron, J.L., 1995. Geochemical evidence for a multistage magmatic genesis of Ta-Sn-Li mineralization in the granite at Beauvoir, French Massif Central. Economic Geology, 90: 548-576.

Roda Robles, E., Pesquera Perez, A., Velasco, F. and Fontan, F., 1999. The granitic pegmatites of the Fregeneda area (Salamanca, Spain): characteristics and petrogenesis. Mineralogical Magazine, 63: 535-558.

Rub, A.K., Stemprok, M. and Rub, M.G., 1998. Tantalum mineralisation in the apical part of the Cinovec (Zinnwald) granite stock. Mineralogy and Petrology, 63.

Rubin, A.M., 1995. Getting granite dikes out of the source region. Journal of Geophysical Research, 100: 5911-5929.

Sahama, T.G., 1980. Minerals of the tantalite-niobite series from Mozambique. Bulletin de Minéralogie, 103: 190-197.

Selway, J.B., Novak, M., Černý, P. and Hawthorne, F.C., 1999. Compositional evolution of tourmaline in lepidolite-subtype pegmatites. European Journal of Mineralogy, 11: 569-584.

Selway, J.B., Černý, P. and Hawthorne, 2000a. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XIV. Internal tourmaline. Canadian Mineralogist, 38: 877-891.

Selway, J.B., Novak, M., Černý, P. and Hawthorne, F.C., 2000b. The Tanco Pegmatite at Bernic Lake, Manitoba; XIII, Exocontact tourmaline. Canadian Mineralogist, 38: 869-876.

Shaw, H.R., 1972. Viscosities of magmatic silicate liquids: an empirical method of prediction. American Journal of Sciences, 272: 870-893.

Shearer, C.K., Papike, J.J. and Jolliff, B.L., 1992. Petrogenetic links among granites and pegmatites in the Harney Peak rare-element granite-pegmatite system, Black Hills, South Dakota. Canadian Mineralogist, 30: 785-809.

Shearer, C.K., Papike, J.J. and Laul, J.C., 1987. Mineralogical and chemical evolution of a rare-element granite-pegmatite system: Harney Peak granite, Black Hills, South Dakota. Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 473-486.

Solodov, N.A., 1962. Internal structure and geochemistry of rare-element granitic pegmatites. Acad. Sci. USSR, Moscow, in Russian.

Sowerby, J.R. and Keppler, H., 2002. The effect of fluorine, boron and excess sodium on the critical curve in the albite-H_2O system. Contributions to Mineralogy and Petrology, 143: 32-37.

Spilde, M.N. and Shearer, C.K., 1992. A comparison of tantalum-niobium oxide assemblages in two mineralogically distinct rare-element granitic pegmatites, Black Hills, South Dakota. Canadian Mineralogist, 30: 719-737.

Stewart, D.B., 1978. Petrogenesis of lithium-rich pegmatites. American Mineralogist, 63: 970-980.

Stilling, A., 1998. Bulk composition of the Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba, Canada. M.Sc. Thesis, University of Manitoba.

Stilling, A., Černý, P. and Vanstone, P.J., 2006. The Tanco pegmatite at Bernic Lake, Manitoba. XVI. zonal and bulk composition and their petrogenetic significance. Canadian Mineralogist 44, 599-623.

Stimac, J. and Hickmot, D., 1994. Trace-element partition coefficients for ilmenite,

orthopyroxene and pyrrhotite in rhyolite determined by micro-PIXE analysis. Chemical Geology, 117: 313-330.

Sweetapple, M.T. and Collins, P.L.F., 2002. Genetic framework for the classification and distribution of archean rare metal pegmatites in the north Pilbara Craton, Western Australia. Economic Geology, 97(4): 873-895.

Tadesse, S. and Zerihun, D., 1996. Composition, fractionation trend and zoning accretion of the columbite-tantalite group of minerals in the Kenticha rare-metal field (Adola, southern Ethiopia). Journal of African Earth Sciences, 23.

Taylor, B.E., Foord, E.E., Friedrichsen, H., 1979. Stable isotope and fluid inclusion studies of gem-bearing granitic pegmatite-aplite dikes, San Diego Co., California. Contributions to Mineralogy and Petrology, 68(2): 187-205.

Thomas, A.V., Bray, C.J. and Spooner, E.T.C., 1988. A discussion of the Jahns-Burnham proposal for the formation of zoned granitic pegmatites using solid-liquid-vapour inclusions from the Tanco pegmatite, S.E. Manitoba, Canada. Transactions of the Royal Society of Edinburgh: Earth Sciences, 79(2-3): 299-315.

Thomas, A.V., Pasteris, J.D., Bray, C.J. and Spooner, E.T.C., 1990. H_2O-CH_4 -NaCl-CO_2 inclusions from the footwall contact of the Tanco granitic pegmatite; estimates of internal pressure and composition from microthermometry, laser Raman spectroscopy, and gas chromatography. Geochimica Cosmochimica Acta, 54(3): 559-573.

Thomas, A.V. and Spooner, E.T.C., 1985. Occurrence, petrology and fluid inclusion characteristics of tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, S.E. Manitoba. In: Granite-related Mineral Deposits (eds R.P. Taylor and D.F. Strong): 274-278.

Thomas, A.V. and Spooner, E.T.C., 1988a. Fluid inclusions in the system H_2O-CH_4-NaCl-CO_2 from metasomatic tourmaline within the border unit of the Tanco zoned granitic pegmatite, S.E. Manitoba. Geochimica Cosmochimica Acta, 52(5): 1065-1075.

Thomas, A.V. and Spooner, E.T.C., 1988b. Occurrence, petrology and fluid inclusion characteristics of tantalum mineralization in the Tanco granitic pegmatite, southeastern Manitoba. In: Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits, Special Volume Canadian Institute of Mining and Metallurgy. 39(Taylor-R-P (editor); Strong-D-F (editor)): 208-222.

Thomas, A.V. and Spooner, E.T.C., 1992. The volatile geochemistry of magmatic H2O-CO2 fluid inclusions from the Tanco zoned granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada. Geochimica Cosmochimica Acta, 56.

Tindle, A.G. and Breaks, F.W., 1998. Oxide minerals of the Separation Rapids rare-element granitic pagmatite group, Northwestern Ontario. Canadian Mineralogist, 36: 609-635.

Tindle, A.G. and Breaks, F.W., 2000. Columbite-tantalite mineral chemistry from rare-element granitic pegmatites: Separation Lake area, N.W. Ontario, Canada. Mineralogy and Petrology, 70(3-4): 165-198.

Tindle, A.G., Breaks, F.W. and Webb, P.C., 1998. Wodginite group minerals from the Separation Rapids rare-element granitic pegmatite group, NW Ontario. Canadian Mineralogist, 36: 637-658.

Tindle, A.G., Breaks, F.W. and Selway, J.B., 2002. Tourmaline in petalite subtype granitic pegmatites: evidence of fractionation and contamination from the Pakeagam Lake and Separation Lake areas of northwestern Ontario, Canada. Canadian Mineralogist, 40: 753-788.

Turnock, A.C., 1966. Synthetic wodginite, tapiolite and tantalite. Canadian Mineralogist, 8: 461-470.

Uher, P., Černý, P., Chapman, R. and Hatar, J., 1998a. Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the Prasiva granitic pegmatites, Slovakia. I. Primary Fe,Ti-rich assemblage. Canadian Mineralogist, 36: 535-545.

Uher, P., Černý, P., Chapman, R. and Hatar, J., 1998b. Evolution of Nb,Ta-oxide minerals in the Prasiva granitic pegmatites, Slovakia. II. External hydrothermal Pb,Sb overprint. Canadian Mineralogist, 36.

Van Lichtervelde, M., Linnen, R.L., Salvi, S. and Beziat, D., 2006. Evaluating the role of metagabbro rafts on tantalum mineralisation in the Tanco pegmatite, Manitoba. Canadian Mineralogist, 44: 625-644.

Veksler, I.V. And Thomas, R., 2002. An experimental study of B-, P- and F-rich synthetic granite pegmatite at 0.1 and 0.2 Gpa. Contributions to Mineralogy and Petrology, 143: 673-683.

Voloshin, A.V., 1983. Evolution and reaction series of tantalum minerals. In: New ideas in genetic mineralogy. Nauka, Leningrad, Russia.

Voloshin, A.V., Pakhomovskii, Y.A. and Bakhchisaraitsev, A.Y., 1990. Lithiowodginite a new mineral of the wodginite group from granitic pegmatites in eastern Kazakhstan. Mineral. Zh., 12: 94-100.

von Knorring, O. and Condliffe, E., 1984. On the occurrence of niobium-tantalum and other rare-element minerals in the Meldon aplite, Devonshire. Mineralogical Magazine, 48.

Walker, R.J., Hanson, G.N., Papike, J.J., O'Neil, J.R. and Laul, J.C., 1986. Internal evolution

of the Tin Mountain pegmatite, Black Hills, South Dakota. American Mineralogist, 71: 440-459.

Wang, R.S., Fontan, F., Xu, S.J. and Chen, X.M., 1996. Hafnian zircon from the apical part of the Suzhou granite, China. Canadian Mineralogist, 34: 1001-1010.

Wang, R.S., Fontan, F., Xu, S.J. and Chen, X.M., 1997. The association of columbite, tantalite and tapiolite in the Suzhou granite, China. Canadian Mineralogist, 35(3): 699-706.

Wang, Y.R., Li, J.T., Lu, J.L. and Fan, W.L., 1982. Geochemical mechanism of Nb,Ta mineralisation during the late stages of granite crystallisation. Geochemistry Beijing, 1: 175-185.

Webber, K.L., Falster, A.U., Simmons, W.B. and Foord, E.E., 1997. The role of diffusion-controlled oscillatory nucleation in the formation of line rock in pegmatite-aplite dikes. Journal of Petrology, 38(12): 1777-1791.

Webber, K.L., Simmons, W.B., Falster, A.U. and Foord, E.E., 1999. Cooling rates and crystallisation dynamics of shallow level pegmatite-aplite dikes, San Diego County, California. American Mineralogist, 84: 708-717.

Wilke, M., Nabelek, P.I. and Glascock, M.D., 2002. B and Li in Proterozoic metapelites from the Black Hills, USA: Implications for the origin of leucogranite magmas. American Mineralogist, 87: 491-500.

Wise, M.A. and Černý, P., 1990. Primary compositional range and alteration trends of microlite from the Yellowknife pegmatite field, Northwest Territories, Canada. Mineralogy and Petrology, 43: 83-98.

Wise, M.A. and Černý, P., 1996. The crystal chemistry of the tapiolite series. Canadian Mineralogist, 34(3): 631-647.

Wise, M.A., Černý, P. and Falster, A.U., 1998. Scandium substitution in columbite-group minerals and ixiolite. Canadian Mineralogist, 36.

Wise, M.A., Turnock, A.C. and Černý, P., 1985. Improved unit cell dimensions for ordered columbite-tantalite end-members. N Jahrb Mineral Monatsh, 1985: 372-378.

Wood, S.A., 2004. The aqueous geochemistry of zirconium, hafnium, niobium and tantalum. In: Rare-element geochemistry and mineral deposits, Geological Assoiation of Canada Short Course Notes, 17: 217-268.

Zhang, A.C., Wang, R.C., Zhu, J.C. and Chen, X.M., 2004. Chemical evolution of Nb-Ta oxides and zircon from the Koktokay #3 granitic pegmatite, Altai, northwestern China. Mineralogical Magazine, 68(5): 739-756.

Annexe : Identification des oxydes de tantale

Macroscopiquement

L'identification des différents oxydes en échantillon est difficile. Les minéraux du groupe de la wodginite (MGW) sont le plus souvent brun foncé à noir, parfois brun clair. Les cristaux ont une forme caractéristique en diamant. Les minéraux du groupe de la colombite (MGC) ont des couleurs similaires à la wodginite mais diffèrent par leur forme de briques parfois allongées. La ferrotapiolite a des cristaux idéalement losangiques de couleur sombre avec une teinte rouge. Elle est souvent maclée, ce qui n'est jamais le cas de la colombo-tantalite (Permingeat 1955). La cassitérite forme des pyramides comme la wodginite et peut avoir une teinte orangée. Le rutile forme des grain irréguliers généralement trop petits pour être visibles à l'oeil nu. Le microlite forme des cristaux idéalement cubiques, le plus souvent arrondis, bruns à noirs, mais aussi parfois de couleur blanc-beige. La simpsonite ressemble au quartz avec ses cristaux blanc-jaune, mais elle a la particularité de fluorescer aux UV. Les autres espèces sont trop rares pour être caractérisées à l'oeil nu.

Microscopiquement

En lumière transmise, la wodginite, la tantalite et la tapiolite sont opaques, avec parfois des réflexions internes rouges plus ou moins fortes. Dans certains cas où la mangano-tantalite est très pure (très pauvre en fer et très riche en Ta) elle est presque transparente avec des réflexions internes très intenses. La forte biréfringence de la wodginite ne se distingue que lorsqu'elle n'est pas totalement opaque. Le microlite a un fort relief et une couleur claire beige sale à orangée, et il est éteint (isotrope) en lumière polarisée et analysée.
En lumière réfléchie, la wodginite est grise avec une teinte légèrement rosée comparée à la tantalite qui a une teinte gris-jaune. La cassitérite a une teinte gris-rose plus marquée que la wodginite, mais quand elles ne se trouvent pas dans la même section pour les comparer, on les confond facilement, sauf quand la cassitérite forme ses pyramides caractéristiques. Le microlite est d'un gris moyen facilement identifiable quand il se trouve avec d'autres oxydes. La tapiolite ne se distingue pas de la tantalite ou de la wodginite, sauf quand elle est maclée. La tapiolite comme la wodginite et la tantalite peuvent montrer des réflexions internes rouges plus ou moins fortes. La tapiolite a une forte anisotropie et un léger pléochroïsme qui la distinguent de la wodginite et de la tantalite.

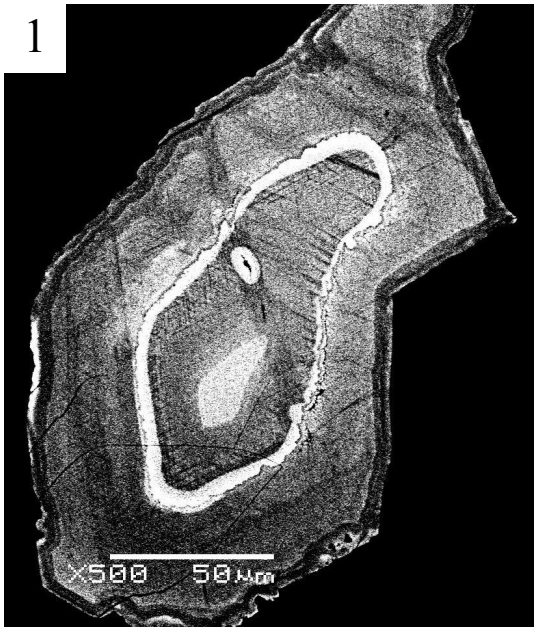
Planches de photos

1- Microlite subautomorphe zoné. Échantillon LP12.

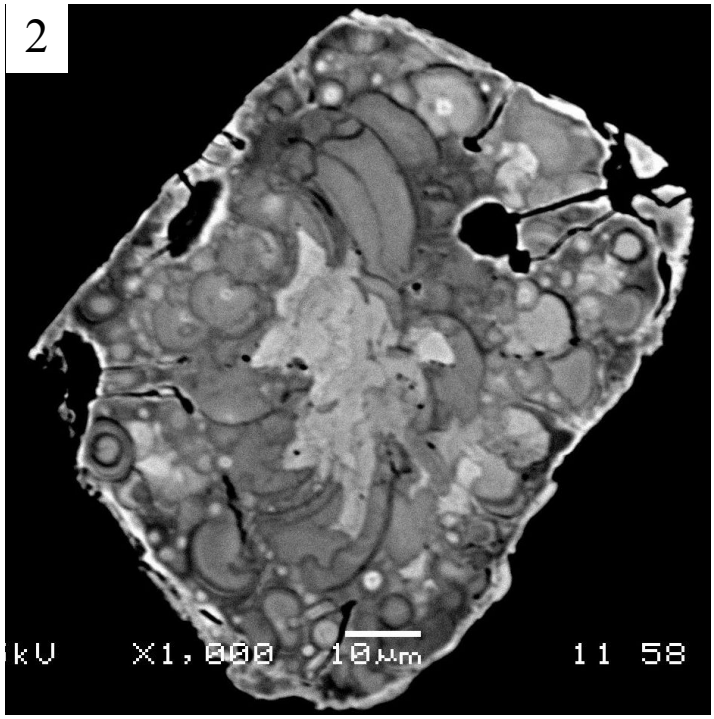
2- Microlite automorphe métamicte (texture colloforme). Échantillon LP205.

3- Zoom sur 2.

1

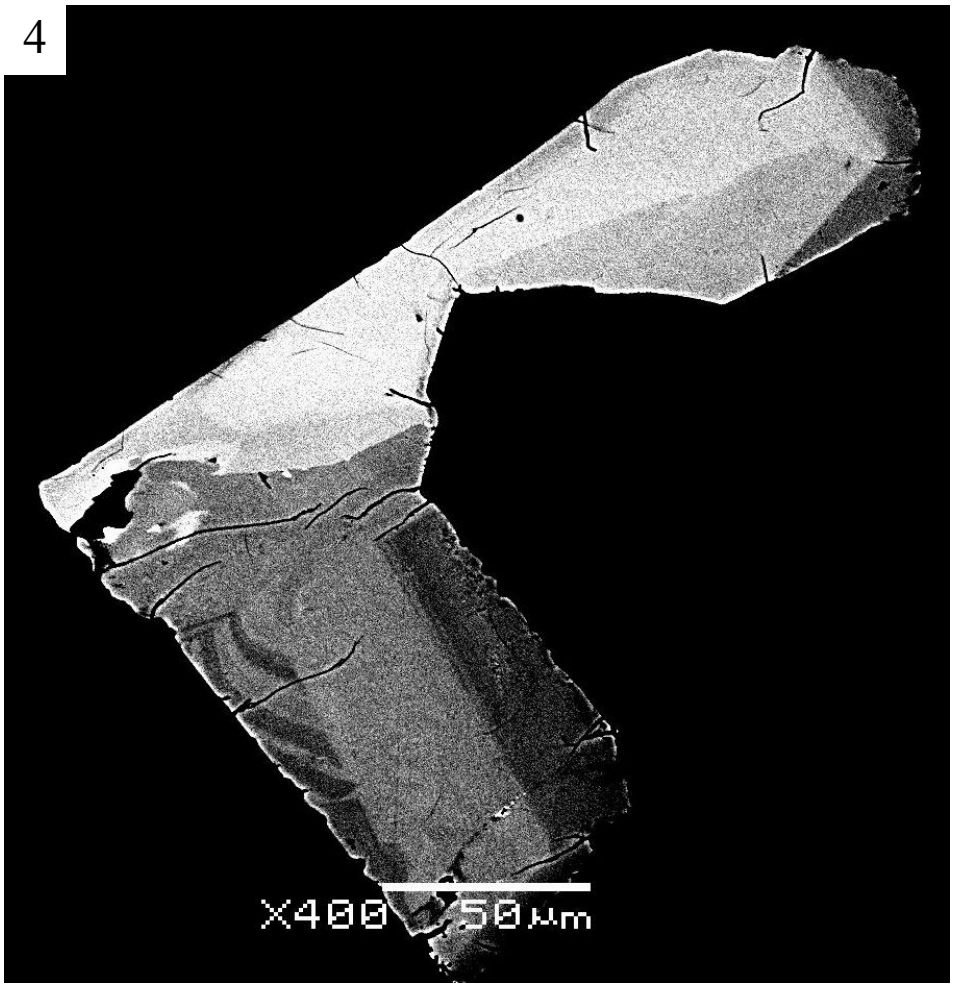


2

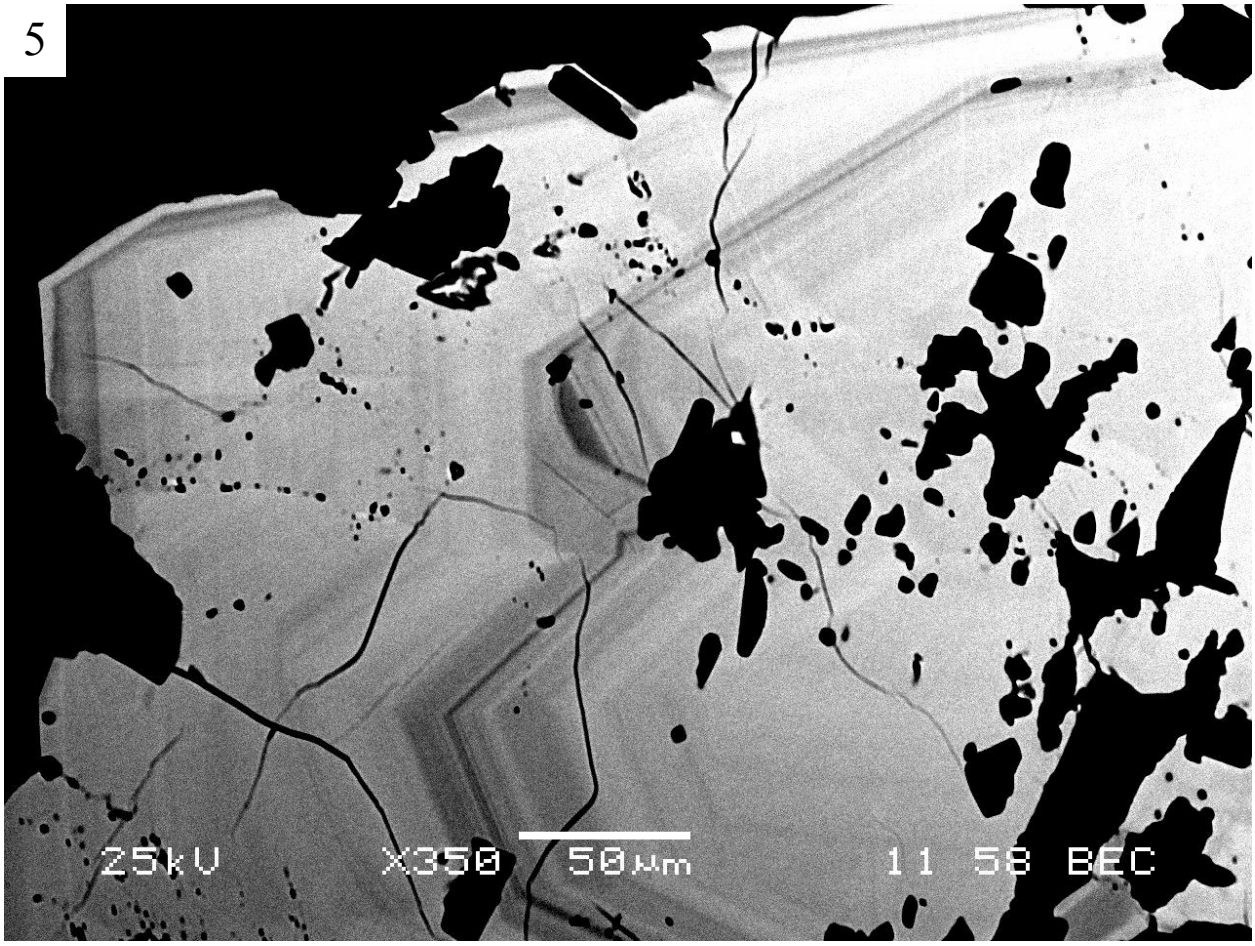


3

4



5



4- Manganotantalite automorphe zonée (zonation simple). Échantillon LP241.

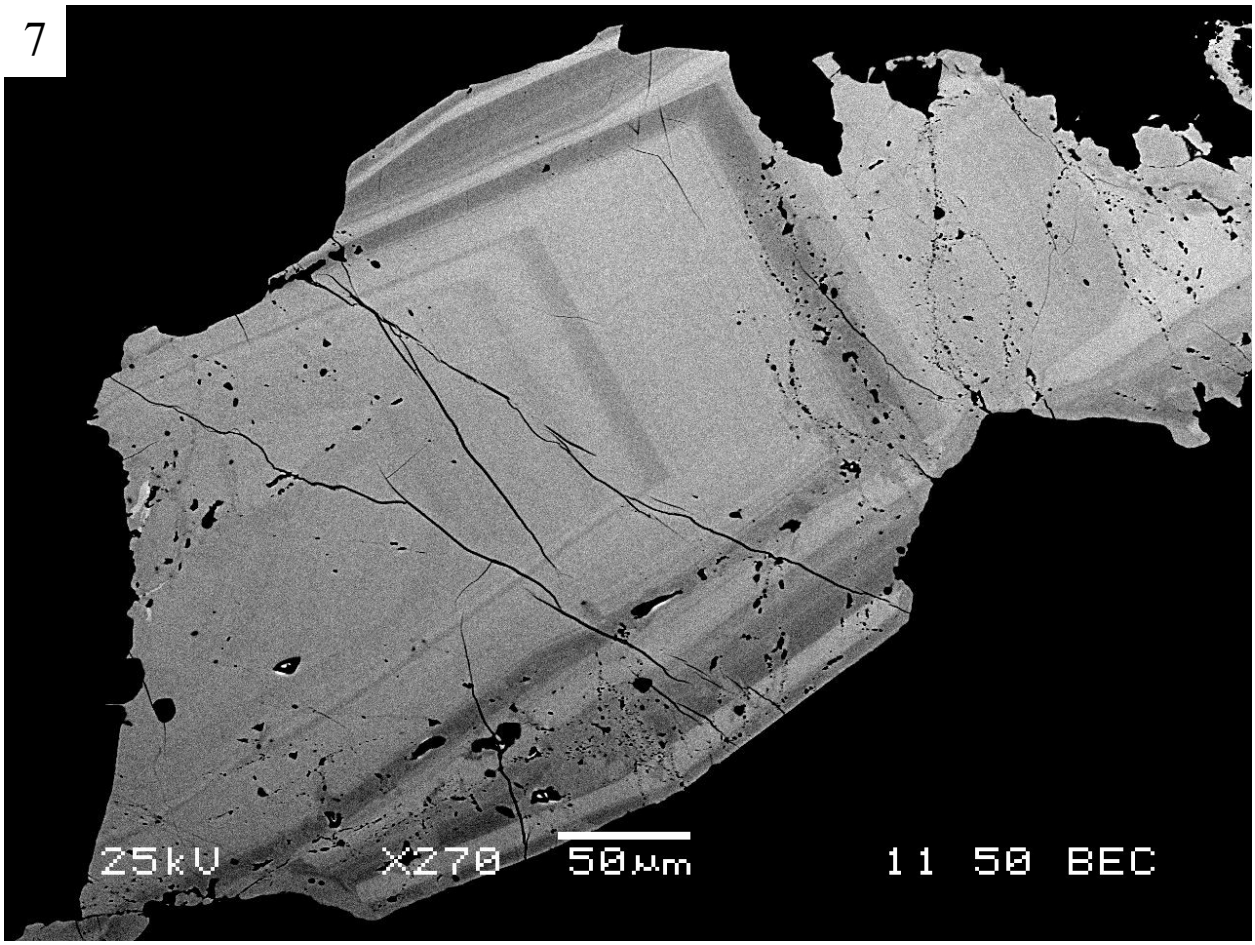
5- Zonations oscillatoires dans une wodginite automorphe corrodée. Échantillon LP210.

6- Wodginite automorphe avec zonations oscillatoires. Noter les troncatures de zones. Échantillon LP255.

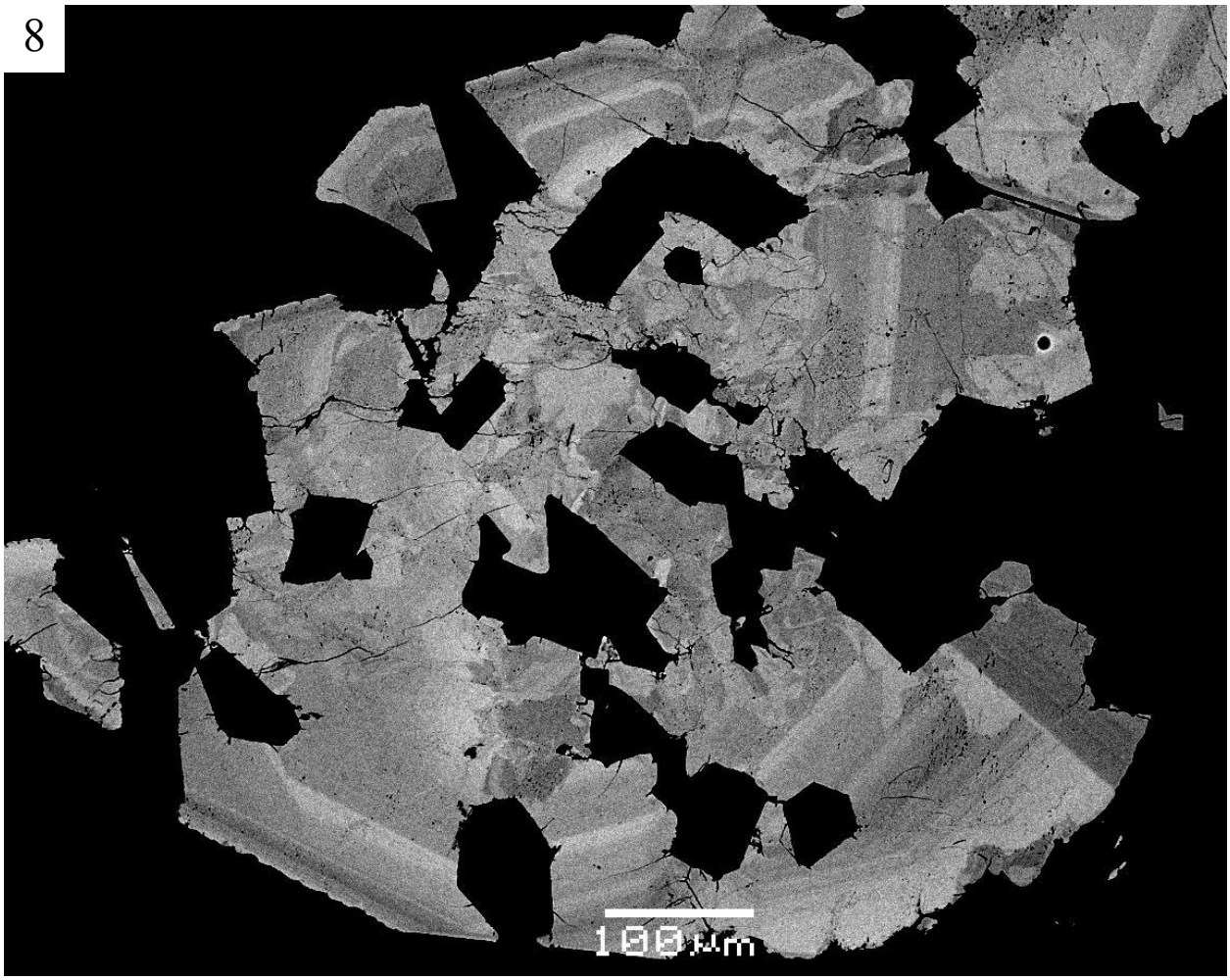
7- Zonations oscillatoires dans la wodginite. Échantillon LP212.

6

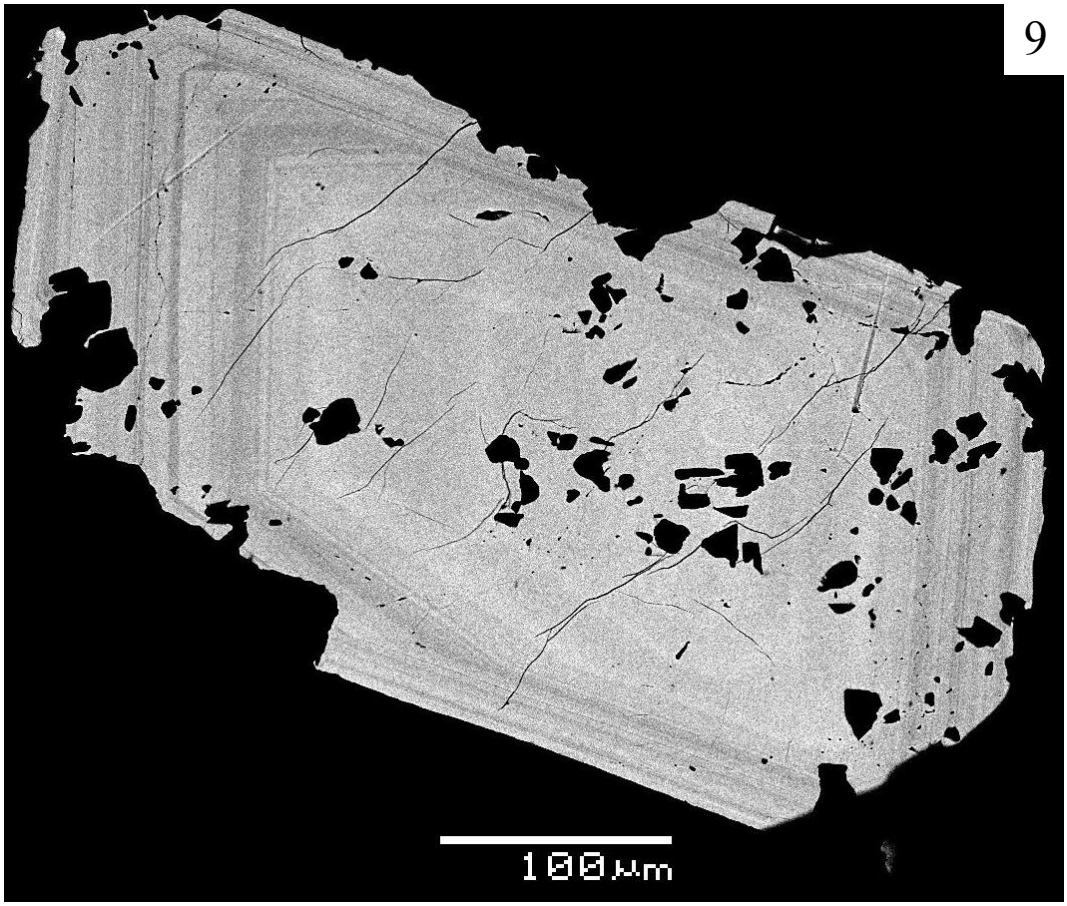
7



8



9

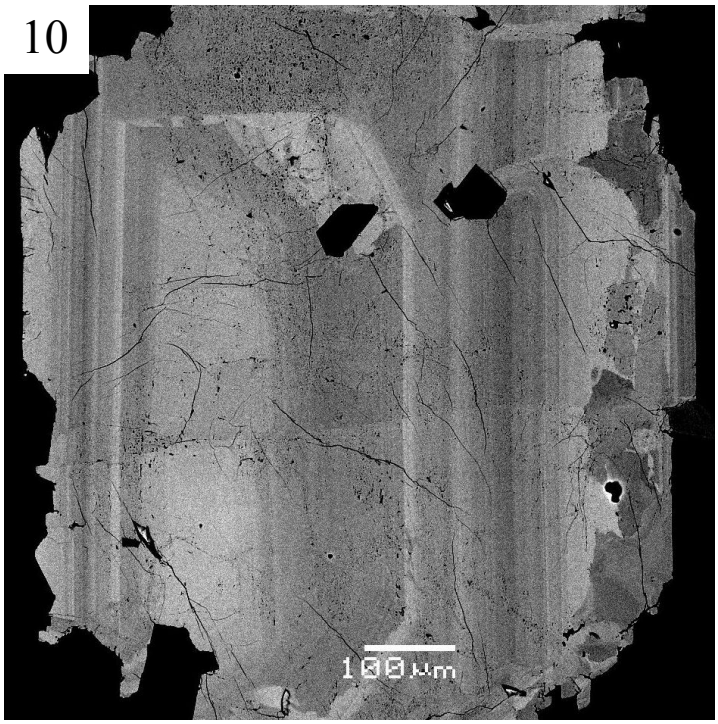


8- Zonations oscillatoires dans une wodginite squelettique (cristallisation rapide). Échantillon LP263.

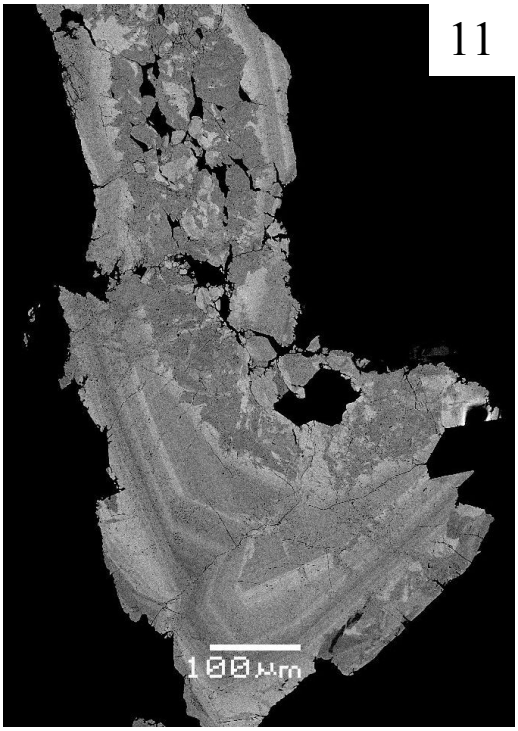
9- Idem. Échantillon LP276.

10, 11 et 12- Zonations oscillatoires dans une wodginite. Échantillon LP263.

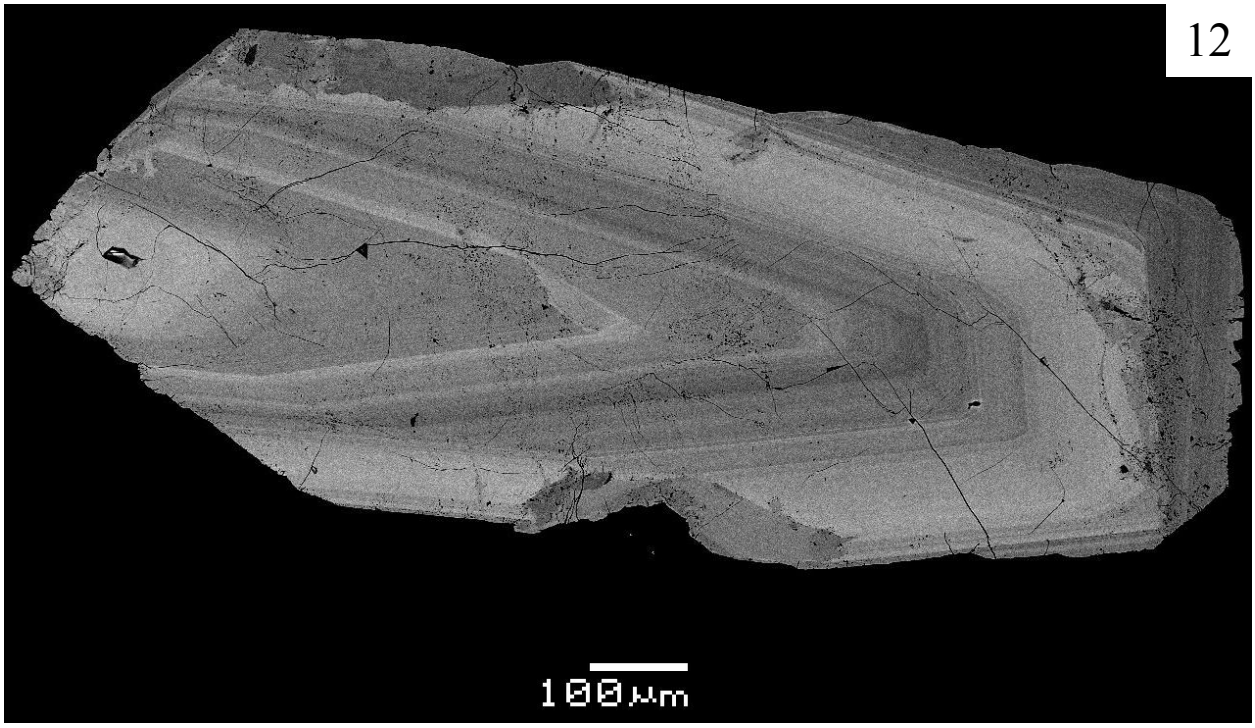
10



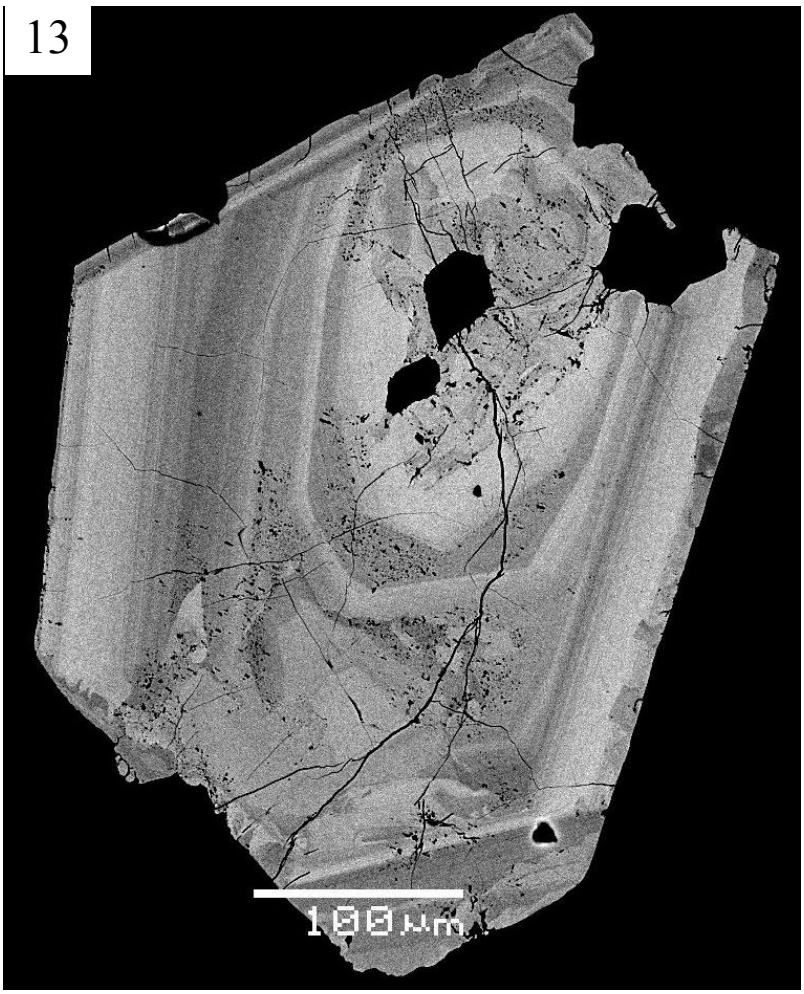
11



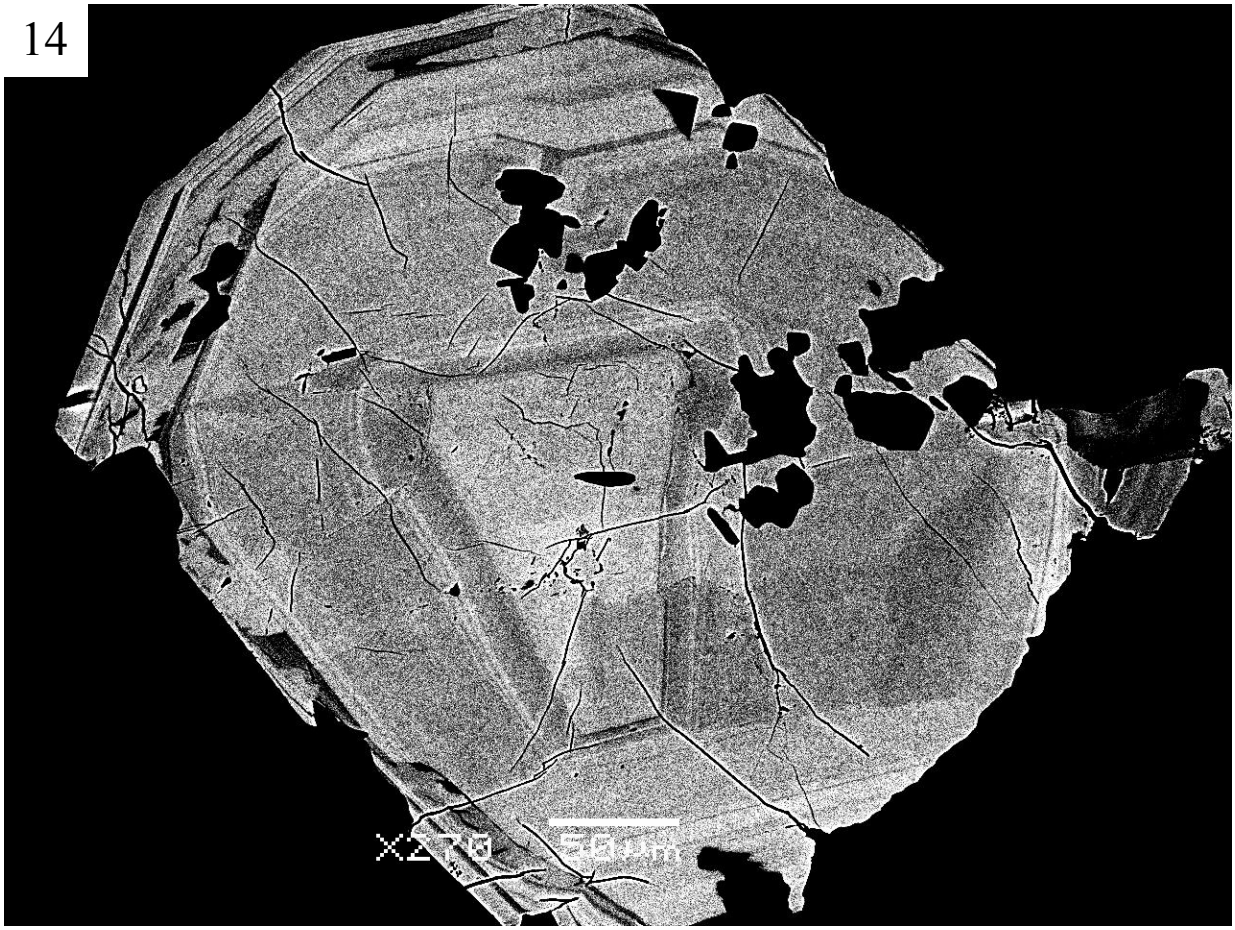
12



13



14



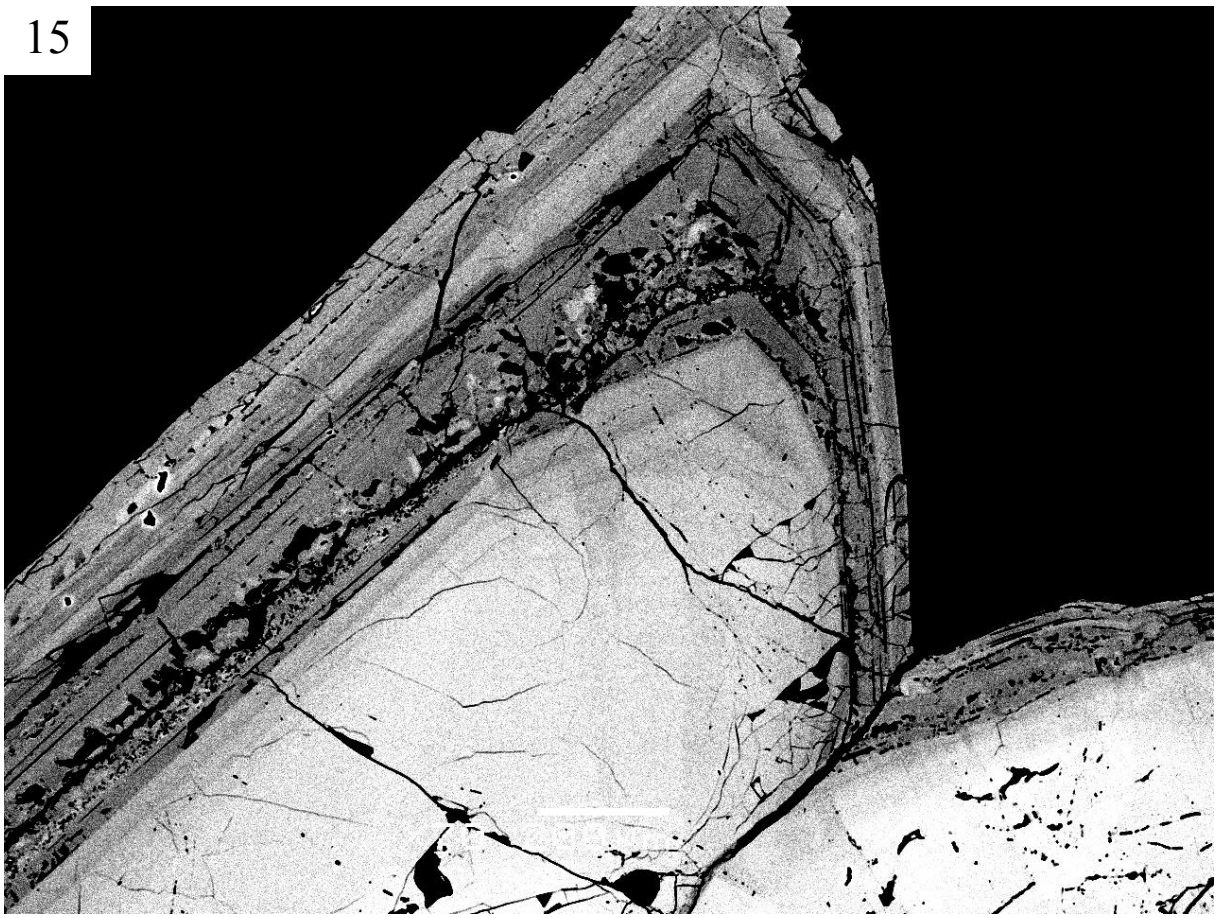
13- Zonations oscillatoires dans une wodginite. Échantillon LP264

14- Zonations oscillatoires dans une wodginite. Échantillon LP03

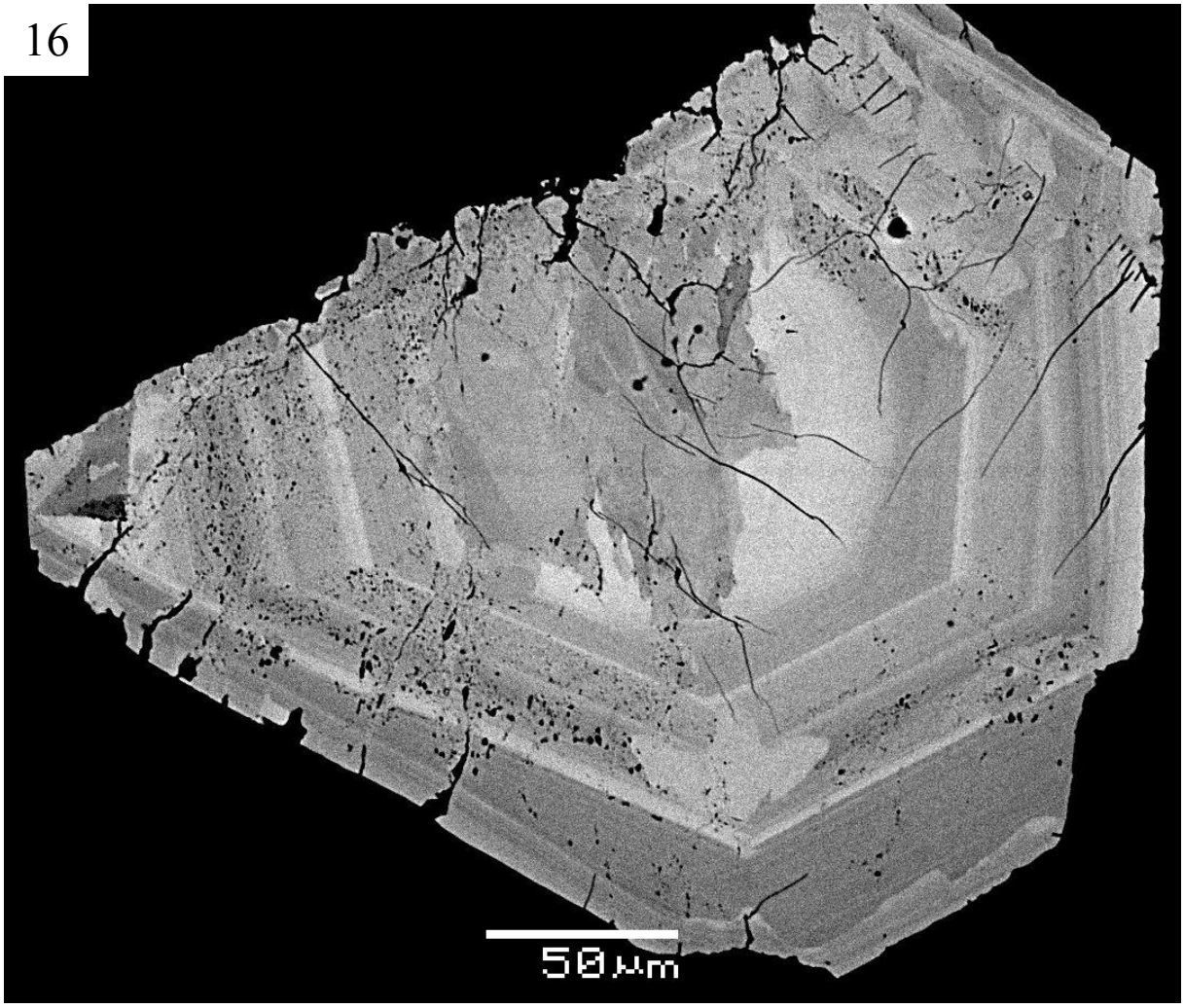
15- Corrosion le long de la zonation d'une wodginite. Échantillon LP23.

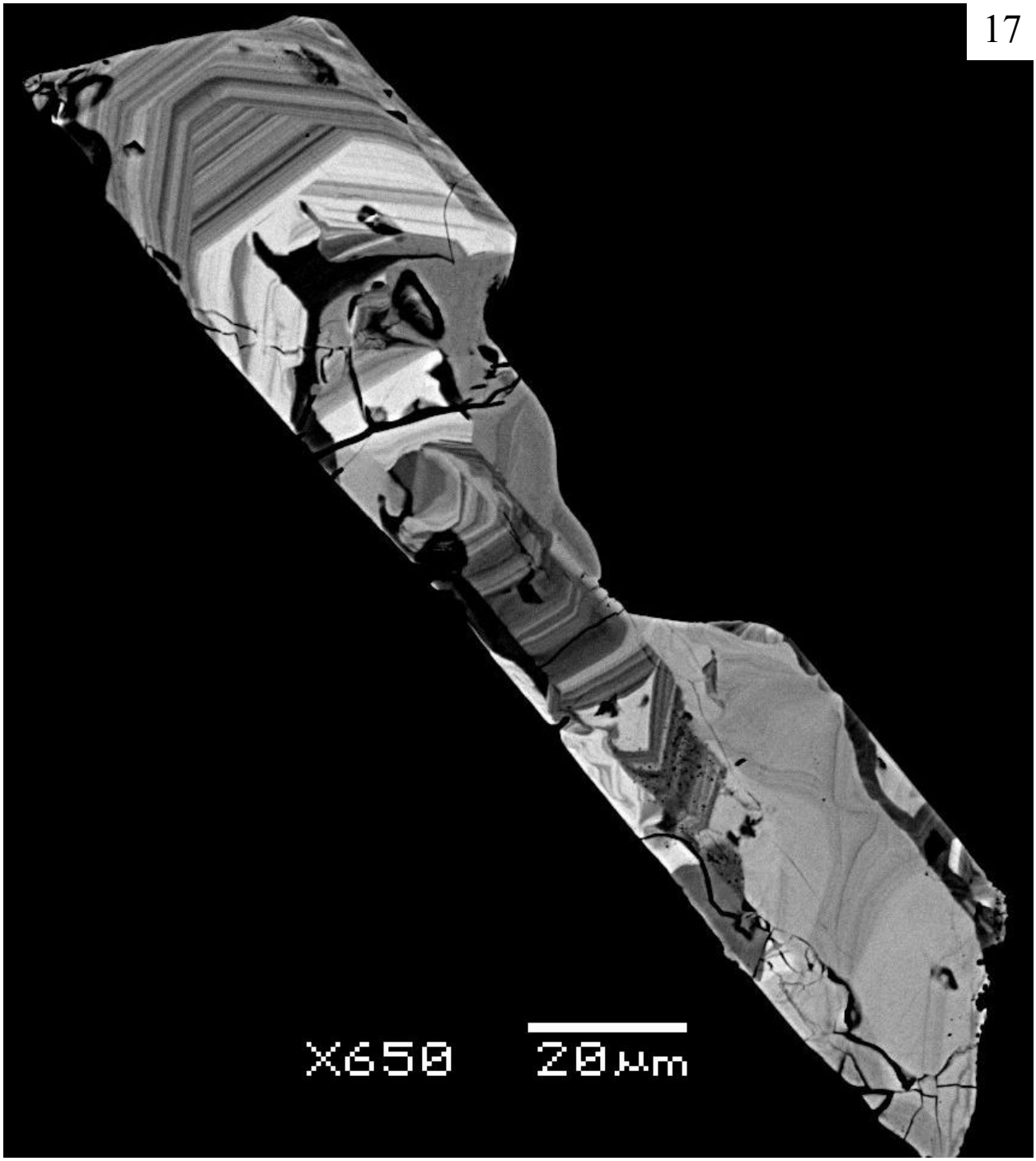
16- Wodginite avec zonations oscillatoires surimprimées par du remplacement en taches de la même phase. Noter la corrosion du cristal sur la face remplacée. Échantillon LP263.

15



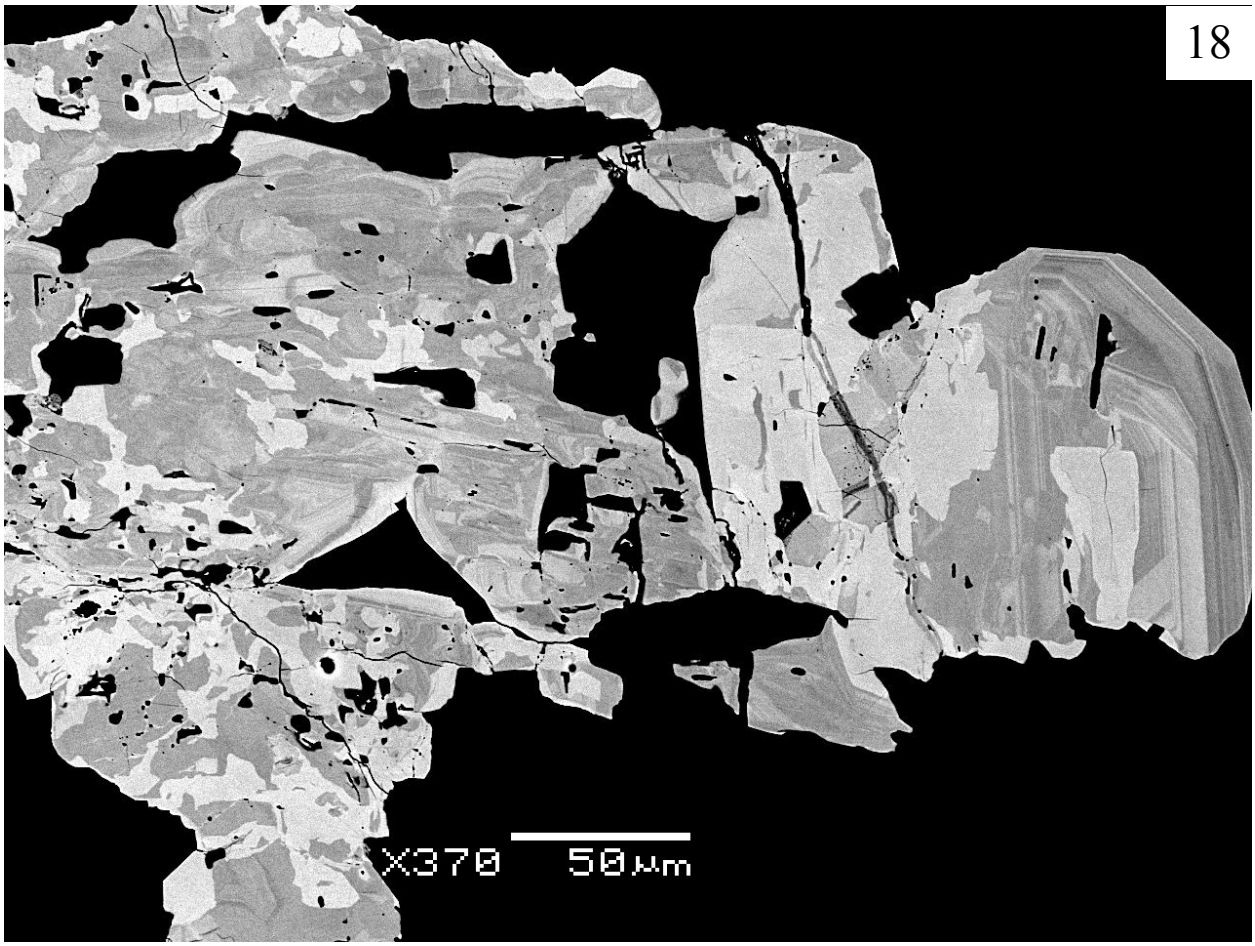
16



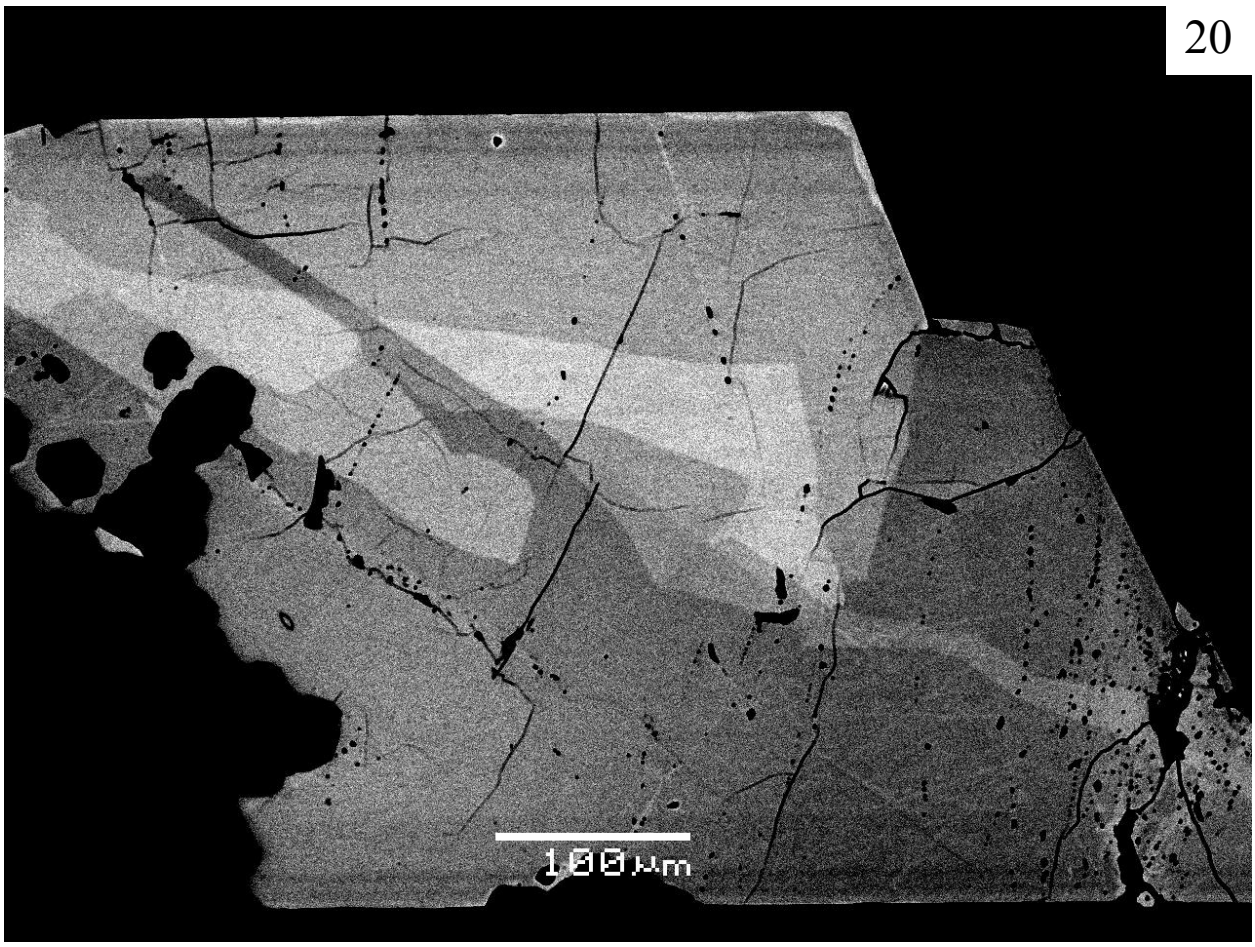

17
X650
20µm

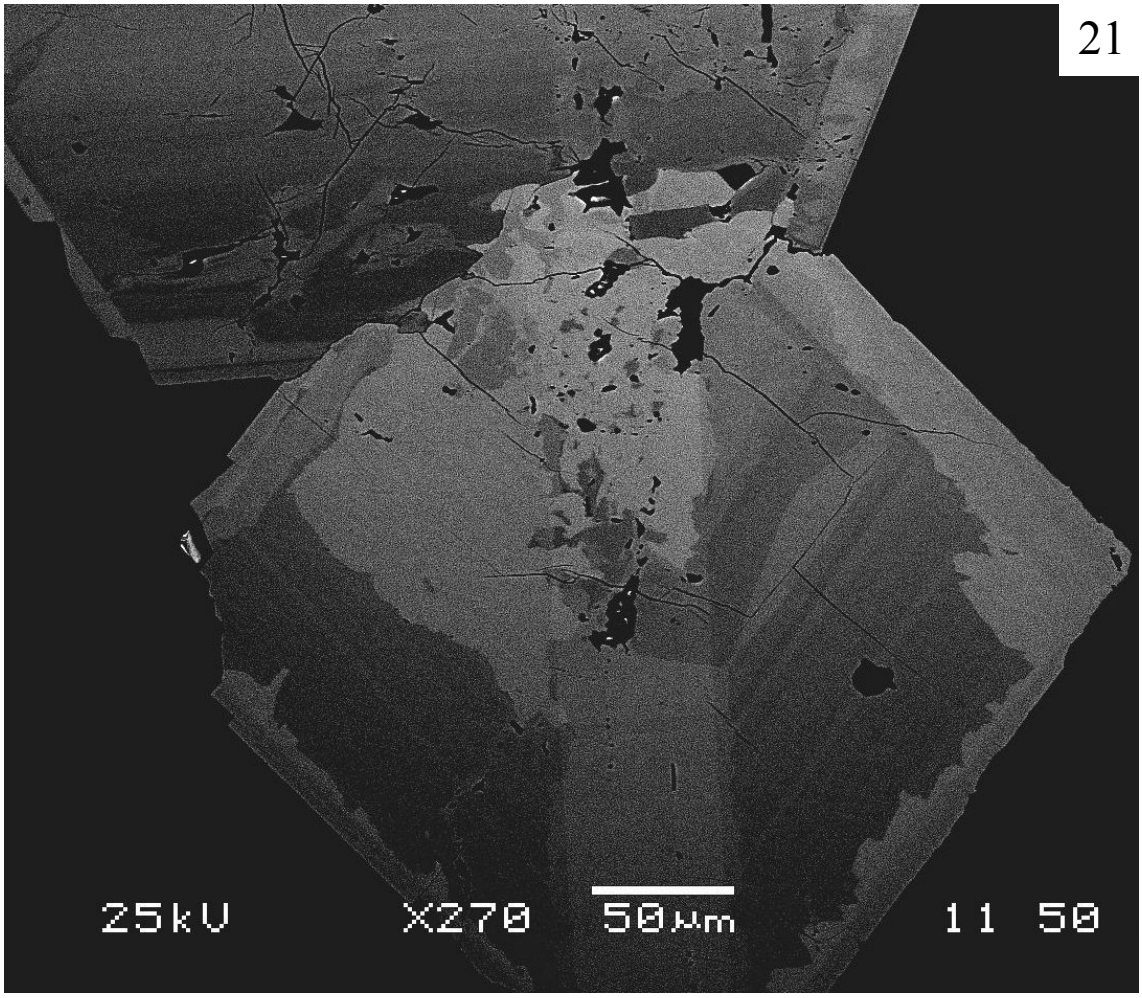
17- Zonations oscillatoires et remplacement en taches de MGC. Échantillon LP224.

18 et 19- Zonations oscillatoires plus ou moins régulières dans une intercroissance de MGC+MGW. Échantillon LP230.


18
X370 50µm

19
X750 20µm


20
100µm

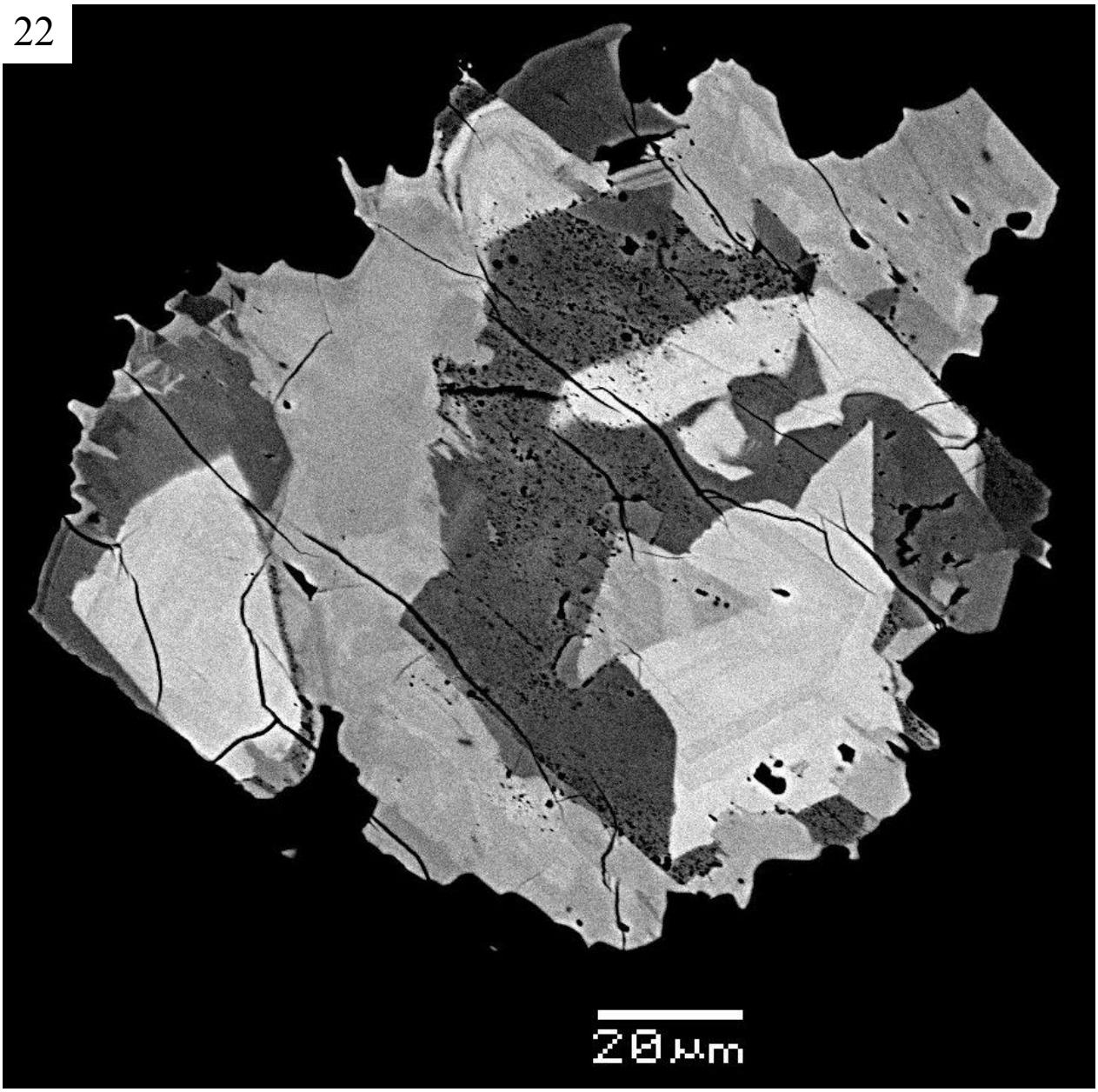

21
25kV
X270
50µm
11 50

20- Tapiolite automorphe partiellement corrodée. Échantillon LP206.

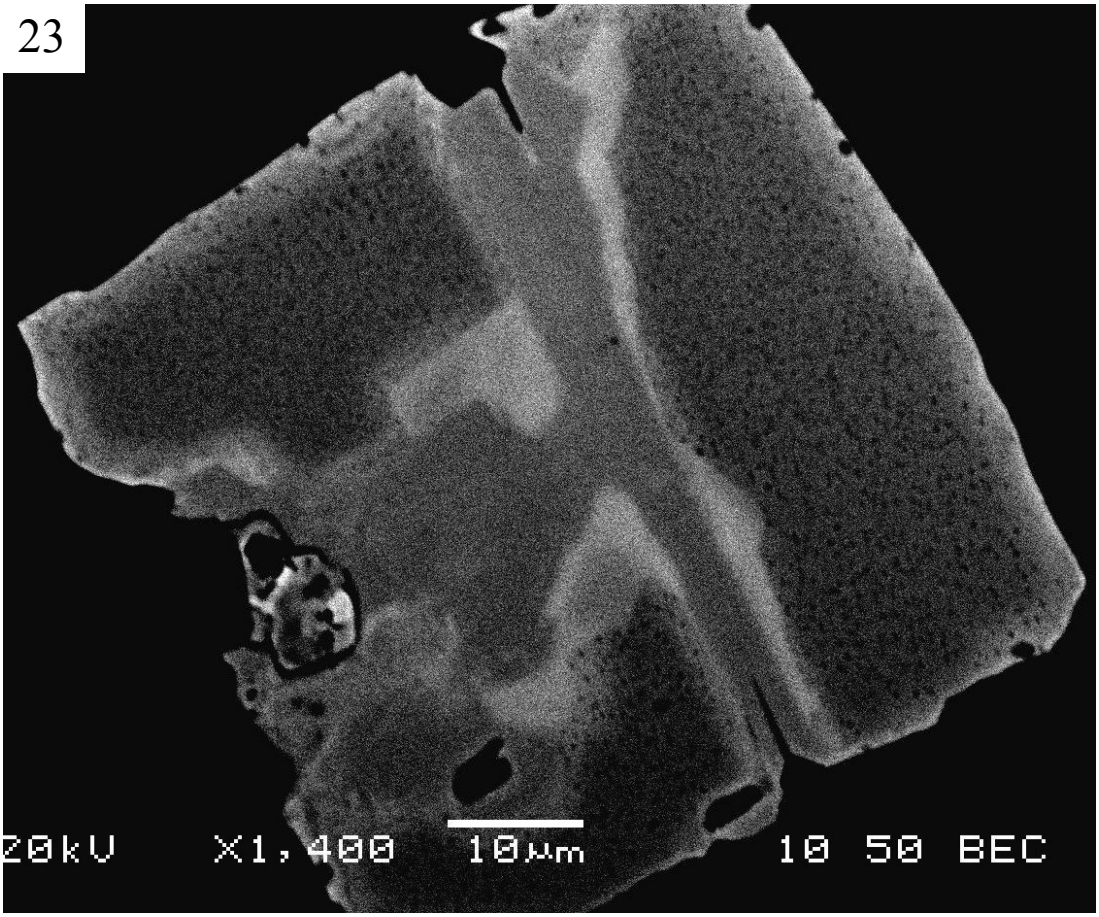
21- Tapiolite zonée montrant du remplacement sur ses bordures. Échantillon LP212.

22- Zonations « bizarres » dans MGC. Échantillon LP255.

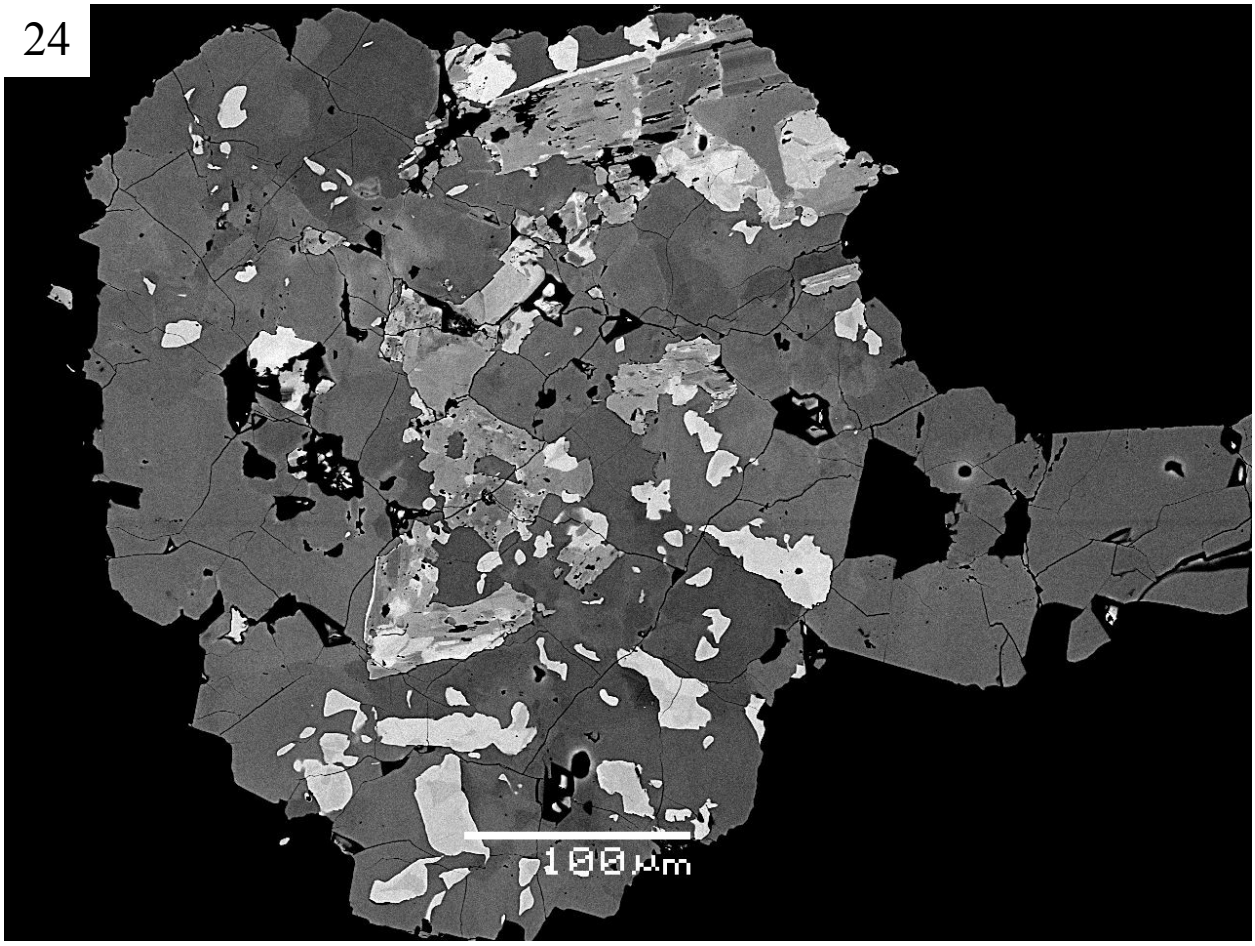
22



23



24



23- Microlite métamicte. Échantillon LP219.

24- Microlite englobant diverses phases (MGC, MGW et tapiolite). Échantillon LP249.