HAL
open science

Etude par spectrométrie de masse à étincelles des lanthanides et autres éléments traces dans les carbonates filoniens : Alpes externes françaises .

Raymond Le Suave

To cite this version:

Raymond Le Suave. Etude par spectrométrie de masse à étincelles des lanthanides et autres éléments traces dans les carbonates filoniens : Alpes externes françaises .. Géologie appliquée. Universite Scientifique et Medicale de Grenoble, 1974. Français. NNT : . tel-00566248

HAL Id: tel-00566248

https://theses.hal.science/tel-00566248v1

Submitted on 15 Feb 2011

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.

DOCTORAT DE 3e CYCLE

N° ORDRE

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE

GRENOBLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE 3e CYCLE

SPECIALITE : GEOLOGIE APPLIQUEE

PAR

Raymond LE SUAVÉ

ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE À ETINCELLES DES LANTHANIDES ET AUTRES ELEMENTS TRACES DANS LES CARBONATES FILONIENS (ALPES EXTERNES FRANÇAISES)

Soutenue le 14 juin 1974 devant la commission d'examen

MM	R.MICHEL	Professeur U.S.M.G.	PRESIDENT, RAPPORTEUR
	P.GIRAUD	Professeur U.S.M.G.	EXAMINATEUR
	H.DABROWSKI	Maître-Assistant U.S.M.G.	EXAMINATEUR, RAPPORTEUR
	A.CORNU	Chef du Service de Chimie Analytique, C.E.N. GRENOBLE	EXAMINATEUR, INVITE
	R.STEFANI	Chef du Groupe d'Analyse Minérale, C.E.N. GRENOBLE	EXAMINATEUR, INVITE

10109840

A ma femme,

A mes enfants.

TABLE DES MATIERES

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

page

Avant-propos

Introduction.....1

Première partie

ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES

1) Appareillage.....4
1.1) La source d'ions.....4
1.2) Le système analyseur.....4
1.3) Le collecteur.....5

2) Les différents stades de l'analyse.....5
2.1) Broyage.....5
2.2) Fabrication des électrodes.....8
2.3) Réalisation du spectre.....10
2.4) Analyse qualitative.....11
2.5) Analyse quantitative.....11
2.5.1) Problèmes d'ordre général rencontrés.....11
2.5.2) Choix des raies.....13
2.5.2.1) Les lanthanides.....13
- Interférences provoquées.....13
- Interférences internes au groupe des lanthanides...14
2.5.2.2) Les autres éléments.....16
2.5.3) Principe de l'analyse quantitative.....18
2.5.4) Moyens à disposition.....18
2.5.5) Méthode classique de dépouillement des spectres...19
2.5.5.1) Calibrage de la plaque.....19
2.5.5.2) Calcul des teneurs.....19
2.5.6) Utilisation du système de lecture.....24
2.5.6.1) Calibrage de la plaque.....24
2.5.6.2) Lecture des densités optiques.....26
2.5.6.3) Calcul des intensités.....26
Test de Grubbs.....27

2.5.6.4) Calcul des teneurs.....28
Détermination des coefficients de sensibilité..28
2.5.6.5) Profils de répartition des lanthanides.....29
a) Choix d'un lanthanide comme référence interne.....29
b) Calibrage et calcul des intensités.....30
c) Exploitation exposition par exposition.....31
d) Coefficients de sensibilité des lanthanides.....33

3) Valeur des résultats et la méthode analytique.....34
Conclusion: la spectrométrie de masse à étincelles face aux autres techniques d'analyse physique.....34

Deuxième partie

LES LANTHANIDES: DONNEES CHIMIQUES ET GEOCHIMIQUES

1) Quelques données chimiques sur les lanthanides.....37
1.1) Configuration électronique.....37
1.2) Valences des lanthanides.....38
1.3) Les rayons ioniques.....39
1.4) L'électronégativité.....40
1.5) Les complexes des lanthanides.....42

2) Géochimie des lanthanides.....42
2.1) Généralités.....42
2.2) Les météorites.....42
2.3) Mode de représentation graphique.....43
2.4) Abondance naturelle dans les roches.....43
2.4.1) Roches sédimentaires.....43
2.4.2) Roches ignées.....45
2.4.2.1) Roches ultrabasiques.....45
2.4.2.2) Roches basiques.....46
a) Basaltes.....46
b) Gabbros.....46
2.4.2.3) Roches acides.....46
2.4.2.4) Syénites néphéliniques, complexes alcalins.....50
2.5) Etude théorique du fractionnement des lanthanides.....50
2.5.1) Modèle de cristallisation fractionnée.....51
2.5.2) Modèle de fusion partielle.....52
2.5.3) Modèle de fusion de zone.....53
2.5.4) Valeur de ces modèles.....53
2.6) Transport hydrothermal des lanthanides.....53

3) Comportement géochimique des lanthanides.....55
3.1) Généralités.....55
3.2) Localisation des terres rares.....56
3.2.1) Minéraux riches enterres rares.....57
3.2.2) Minéraux pauvres en terres rares.....57
3.3) Les lanthanides dans les carbonates filoniens.....58

Troisième partie

LES CARBONATES FILONIENS : ASPECTS GITOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE

1) La chaîne de Belledonne.....60
1.1) Les minéralisations du Dôme de La Mure.....60
1.1.1) Le Thaud.....60
1.1.2) La Californie.....60
1.1.3) Côte Belle.....61
1.1.4) Petitchet.....61
1.2) La région de Vizille.....64
1.2.1) Saint Pierre de Mésage.....65
1.2.2) Travaux de Pierre Rousse.....65
1.2.3) Travaux des Halles.....70
1.2.4) Remarques sur la minéralisation et sa mise en place....70
1.2.5) Tectonique de ces gîtes.....71
1.2.6) Age des filons.....71
1.3) Gîtes de Belledonne Centre.....71
1.3.1) Région des lacs Robert.....71
1.3.1.1) Cadre pétrographique.....72
1.3.1.2) Tectonique.....72
1.3.1.3) Les filons minéralisés.....73
a) Le filon de Casserousse.....73
b) Le filon du lac de la Botte.....73
c) Le filon du Petit Van.....73
d) Les filons de l'Echaillon-Petite Vaudaine.....73
1.3.2) Groupe des filons de la Sitre.....76
1.3.3) Filon du col de la Mine de Fer.....77
1.3.4) Filons en rive droite de l'Eau d'Olle.....79
1.3.4.1) Pas du Bessey.....79
1.3.4.2) Trois Laux.....79
1.3.4.3) Malpourchie.....80
1.3.4.4) Col du Sifflet.....80
1.3.4.5) Tectonique de ces gîtes.....83

1.4) Région d'Allevard.....83
1.4.1) Historique.....84
1.4.2) Minéralisation.....84
1.4.3) Relations dans l'espace et le temps.....84
1.4.3.1) Age des minéralisations.....84
1.4.3.2) Contexte structural.....86
1.5) Région d'Aiguebelle.....86
1.5.1) La chaîne des Hurtières.....86
a) Cadre géologique.....86
b) Les minéralisations.....87
1.5.1.1) St Georges des Hurtières.....87
a) Minéralisation.....87
- La gangue.....87
- Les minerais métalliques.....87
b) Considérations sur la mise en place de la minéralisation...89
c) Age de la minéralisation.....89
1.5.1.2) Noguilan.....89
1.5.1.3) Tectonique des gîtes de la chaîne des Hurtières.....90
a) Les filons Maillat.....90
b) Les filons Rives.....91
1.5.1.4) Gîtes de Bonvillard.....91

2) Le Beaufortin.....91
2.1) Les minéralisations.....91
2.2) Age des minéralisations.....91

3) Le massif du Mont Blanc.....92
3.1) Ste Marie du Fouilly.....92
3.2) Notre Dame de la Gorge.....92
3.3) Vaudagne.....92
3.4) La Maisonnette.....93
3.5) La Bérangère.....93
3.6) Indice du col du Tricot.....94
3.7) Conclusion à l'étude des indices du Mont Blanc.....94

4) Zonéographie des carbonates dans les massifs de Belledonne, du Beaufortin et du Mont Blanc.....94
4.1) Répartition d'après les faciès.....95
4.2) Relation entre la tectonique et la répartition des carbonates.....96

a) Les Rives.....96
b) Les Maillats.....96
c) Les carbonates du Beaufortin et du Mont Blanc.....96

5) Chimisme des gangues carbonatées.....96
5.1) Les sidérites.....96
a) La région de Vizille.....96
b) La région d'Allevard.....97
c) Aiguebelle.....97
5.2) Les ankérites.....97
5.3) Les calcites.....101
a) Calcites des filons non minéralisés des roches basiques.....101
b) Calcites des filons minéralisés.....101
5.4) Les dolomites.....102

6) Conditions de mise en place des gangues carbonatées.....102
6.1) Etude des inclusions dans les quartz.....102
6.1.1) Différents types d'inclusions.....103
6.1.2) Conclusion à l'étude des quartz.....104
6.2) Le CO_2 dans les fluides hydrothermaux.....104

Quatrième partie

RESULTATS DES ANALYSES

1) Les profils de répartition des lanthanides.....109
1.1) La chaîne de Belledonne.....109
1.1.1) Régions de Vizille,Dôme de La Mure.....109
1.1.1.1) Maillats anciens.....109
1.1.1.2) Maillats récents.....110
1.1.2) Belledonne Centre.....110
1.1.2.1) Filons du Van,Échaillon-Vaudaine.....110
1.1.2.2) Filons de la Sitre,col de la Mine de Fer....110
1.1.2.3) Gîtes de l'Eau d'Olle.....114
1.1.2.4) Col du Sifflet.....114
1.1.3) Région d'Allevard.....115
a) Premier groupe.....115
b) Deuxième groupe.....115
c) Troisième groupe.....115
d) Quatrième groupe.....118
1.1.4) Région d'Aiguebelle.....118

1.1.4.1) St Georges des Hurtières.....118
a) Les sidérites.....118
b) Les quartz.....121
c) La barytine.....122
d) La chalcopyrite.....122
1.1.4.2) Noguilan.....122
1.1.4.3) Filon du Longeray.....125
1.2) Massifs du Beaufortin et du Mont Blanc.....125
2) Les éléments autres que les lanthanides.....126
2.1) Les éléments susceptibles de jouer un rôle dans le transport des lanthanides.....126
2.1.1) Le fluor.....126
2.1.2) Le phosphore.....130
2.2) Les alcalins.....130
2.2.1) Le sodium et le potassium.....130
2.2.2) Le rubidium et le césium.....130
2.3) Les alcalino-terreux.....131
2.3.1) Le strontium.....131
2.3.2) Le baryum.....131
2.4) Les autres éléments.....131
2.4.1) Les métaux de base.....131
2.4.2) Le zirconium.....131
2.4.3) Le groupe titane,vanadium,chrome.....134
2.4.4) Le platine.....134
2.4.5) L'arsenic et l'antimoine.....134
2.4.6) L'étain.....135
2.4.7) Le molybdène.....135
2.4.8) Le cobalt.....135
2.4.9) Le gallium.....135
2.4.10) L'indium.....135
2.4.11) Le bismuth.....135
2.4.12) L'uranium.....137

Cinquième partie

INTERPRETATION DES RESULTATS

1) Age et zonalité des sidérites.....140
1.1) Age.....140
a) Le faciès Rives.....140
b) Les Maillats.....140

1.2) Répartition spatiale des sidérites.....140
2) Le diagramme La/Yb = f(somme des lanthanides).....140
3) Validité des profils issus des processus de reprise.....144
4) Problème de l'origine des sidérites.....144
4.1) Les lanthanides dans les spilites et les carbonates associés.....144
4.2) Les lanthanides dans les granites.....145
4.3) Comparaison des éléments autres que les lanthanides...145
5) La mise en place des granites de Belledonne et les manifestations sidéritiques.....146
5.1) La mise en place des granites.....146
5.2) Les sidérites.....147
6) Les gangues calciques du Beaufortin et du Mont Blanc.....147

CONCLUSIONS GENERALES

1) La genèse des carbonates associés aux sidérites.....150
2) Les contaminations dues à l'encaissant.....150
3) Les relations avec le magma granitique.....150
4) Les relations avec les minerais métalliques.....150
BIBLIOGRAPHIE.....152 à 157
ANNEXE : RESULTATS NUMERIQUES

Pl.33 Profils de répartition des lanthanides
Belledonne Centre (suite) et relations spilites carbonates..p 113

Pl.34 Profils de répartition des lanthanides
Belledonne Centre (suite).....p 116

Pl.35 Profils de répartition des lanthanides
Région d'Allevard,filon de Noguilan.....p 117

Pl.36 Profils de répartition des lanthanides
Sidérites de St Georges des Hurtières.....p 120

Pl.37 Profils de répartition des lanthanides
Quartz de St Georges des Hurtières.....p 123

Pl.38 Profils de répartition des lanthanides
Massifs du Grand Arc,du Beaufortin et du Mont Blanc.....p 124

Pl.39 Profils de répartition des lanthanides
Fluorines,granites.....p 127

Pl.40 Corrélation fluor-somme des lanthanides.....p 128

Pl.41 Corrélation phosphore-somme des lanthanides.....p 129

Pl.42 Histogrammes de fréquences.....p 132

Pl.43 Histogrammes de fréquences.....p 133

Pl.44 Histogrammes de fréquences.....p 136

Pl.45 Diagramme La/Yb = f(somme des lanthanides)
appliqué aux sidérites et calcites.....p 142

AVANT PROPOS

Ce travail n'aurait pu être réalisé sans cette discipline récente qu'est l'analyse par spectrométrie de masse à étincelles.Monsieur A.CORNU, Chef du Service de Chimie Analytique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble,a mis à ma disposition les moyens techniques nécessaires;je lui exprime,à ce titre,toute ma gratitude,ainsi que pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur R.BOURGUILLOT,Chef de la Section d'Etudes et d'Analyses Physico-Chimiques,m'a facilité de nombreuses démarches;je l'en remercie bien vivement.

Qu'il me soit permis de remercier tout particulièrement Monsieur R.STEFANI,Chef du Groupe d'Analyse minérale,pour les nombreux conseils qu'il m'a prodigués et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail,tant du point de vue analytique,que du point de vue géologique.

Mes remerciements iront également à tous les ingénieurs et techniciens du Groupe d'Analyse Minérale qui,au fil des mois,ont fait mon apprentissage de la spectrométrie de masse à étincelles et m'ont inculqué les rigueurs de l'analyse.

Monsieur le Professeur R.MICHEL a,le premier,suscité mon intérêt pour les gîtes minéraux.Il m'a fait l'honneur de présider ce jury,je l'en remercie sincèrement.

Je tiens à dire à Monsieur le Professeur P.GIRAUD,Directeur de l'Institut Dolomieu,qui m'a accueuilli au D.E.A. de Pétrographie-Métallogénie, que j'ai été sensible à l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de faire partie de ce jury.

Monsieur H.DABROWSKI m'a largement fait profiter de son expérience des gîtes métallifères.Il trouvera tout au long de ce travail les résultats des nombreuses discussions que nous avons eues ensemble,ains que les problèmes dont nous avons si souvent débattu.
J'aimerais tout spécialement lui dire combien j'ai apprécié le climat de liberté qu'il sait faire régner dans la recherche,et la place qu'il laisse à l'initiative personnelle.Qu'il soit assuré de mon estime et de mon amitié.

Monsieur Y.A.BALASHOV,membre de l'Académie des Sciences de Moscou, et spécialiste du comportement géochimique des lanthanides,a bien voulu entretenir avec moi une correspondance personnelle et me conseiller utilement;je lui en suis infiniment reconnaissant.

Mon ami Ducros trouvera dans les parties de ce travail consacrées à la région d'Allevard,qu'il connait si bien,et en relation avec les observations que j'ai faites par ailleurs dans Belledonne,un essai d'interprétation des profils de répartition des lanthanides dans les sidérites,interprétation qu'il lui était impossible de faire dans le cadre étroit de son district minier.

INTRODUCTION

1) Cadre général de l'étude

A) La chaîne de Belledonne

Elle se rattache à l'unité structurale des massifs cristallins externes dont l'histoire très ancienne débute dans le Primaire ou l'anté-Cambrien.Les vieux sédiments,affectés par plusieurs cycles orogéniques et ayant subi plusieurs métamorphismes,se sont transformés en une série cristallophylienne qui,pénéplanée à la fin du cycle hercynien,a servi de substratum au dépôt des sédiments permiens et secondaires avant de participer à l'orogénèse alpine à la fin du Tertiaire.

Parmi les anciens auteurs ayant travaillé sur la chaîne de Belledonne,citons surtout C.LORY et E.RITTER;mais le massif est réellement connu depuis les travaux de C.BORDET (1957-partie septentrionale du massif), de D.DONDEY (1960-massif des Sept-Laux),de P.BERTHET (1958-vallée de la Romanche).

La subdivision opérée par C.BORDET est classique,quoique discutée; il distingue,dans le massif de Belledonne,quatre unités d'ouest en est:

- la série verte métamorphique,avec le granite de St Colomban,
- la série satinée métamorphique,avec son granite des Sept-Laux Epierre sub-concordant,
- la série non métamorphique de socle,
- la série non métamorphique de couverture.

D.DONDEY a complété cette étude en s'attachant plus particulièrement aux massifs des Sept-Laux et de St Colomban qui constituent l'ossature granitique de la chaîne de Belledonne.Ces deux axes granitiques, supposés appartenir à l'anté-Westphalien,ont été réhaussés lors de l'orogénèse alpine.

Un des traits les plus marquants de la chaîne est la présence d'un grand accident longitudinal,le synclinal médian,probablement hercynien, qui renferme des terrains carbonifères et triasiques pincés par endroits, et qui a rejoué à l'alpin.Cet accident majeur permet la subdivision de Belledonne en "rameau interne" à l'est et "rameau externe" à l'ouest;ce dernier comportant la majeure partie des filons à gangue carbonatée.

B) Le massif du Beaufortin

Il fait partie de Belledonne au sens géologique et en constitue la terminaison nord.Toute la bordure occidentale est constituée par des micaschistes analogues à ceux de la série satinée telle qu'elle est définie au sud.Les massifs granitiques y occupent cependant une superficie réduite (granites de Chadanne,de Beaufort,d'Outray,de Bersent).

C) Le massif du Mont Blanc

La structure d'ensemble est simple:le massif est constitué par un énorme noyau de granite (protogine) avec son enveloppe de schistes cristallins.Les minéralisations sont uniquement présentes à la bordure occidentale du massif.

2) Historique et récapitulation des études métallogéniques

- En 1934,HUTTENLOCHER est le premier à proposer une synthèse métallogénique des Alpes;il distingue les gisements encaissés dans le socle cristallin et ceux de la couverture mésozoïque;les premiers seraient antétriasiques;au cours de l'orogénèse alpine,ils auraient été tectonisés, remobilisés et d'autres mis en place.

- P.YPMA (1963) s'est attaché à étudier les processus de remobilisation des anciens gîtes,depuis la Tarentaise,au nord,jusqu'à la vallée de la Romanche,au sud.Son étude s'est portée sur plusieurs points:la thermométrie des inclusions fluides,l'analyse des carbonates (sidérites,ankérites) dont nous reprendrons quelques données,les blendes ferrifères et les galènes.

- Parmi d'autres études,ayant un caractère purement régional,citons celles portant sur les minéralisations de la chaîne des Hurtières (CABROL 1967),de la vallée de la Maurienne (P.COURT-1968),de la région des Chalanches (M.CLAVEL-1963),du Dôme de La Mure (P.A.POULAIN-1967) de la région d'Allevard (J.B.DUCROS-1974).

3) But de cette étude et méthodes utilisées

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une action concertée avec la D.G.R.S.T. (Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique) et portant sur les relations pouvant exister entre les minéralisations alpines et les profils de répartition des lanthanides.

Notre choix du matériau d'étude s'est porté sur les carbonates filoniens à cause des propriétés particulières qu'ils possèdent:tout dabord leur omniprésence en tant que matériau des gangues tout au long des Alpes externes françaises,ensuite la présence constante,mais variable en quantité,des lanthanides.

Les moyens techniques mis à notre disposition au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble ayant nécessité de notre part l'adaptation d'une méthode générale d'analyse physique au problème spécifique du dosage des éléments traces dans les carbonates,cet exposé laissera donc une place au travail purement analytique,trop souvent délaissé.

PREMIERE PARTIE

ANALYSE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A ETINCELLES

D'une façon très sommaire le spectromètre de masse est un appareil qui produit des ions à partir de la substance à étudier, les sépare suivant le rapport de leur masse M à leur charge électrique n avant d'en donner la répartition.

1) APPAREILLAGE

Un spectromètre de masse à étincelles comprend essentiellement trois parties (Pl.1)

- La source d'ions
- Le système analyseur (analyseurs électrostatique et magnétique)
- Le collecteur

1.1) LA SOURCE D'IONS (Pl.2)

Elle est composée des éléments suivants:

- Deux électrodes de petite taille, parallélipipédiques, fabriquées à partir de l'échantillon à analyser. Elles sont soit massives (pour les matériaux conducteurs), soit en poudre compactée avec un liant conducteur (pour les matériaux isolants).

- Une cage équipotentielle en tantale, entourant ces électrodes, et dont le rôle est d'accélérer les ions (tension d'accélération: 20 kV) ; elle est percée d'un orifice circulaire.

- Un système de deux fentes (fente d'extraction et fente objet, largeur 50µ) définit la géométrie du faisceau ionique.

Les électrodes sont visibles de l'extérieur à travers un hublot et leur position est réglable en tous sens.

L'échantillon est ionisé en partie par une décharge électrique en régime d'étincelles à haute tension (10 à 60 kV), asservie à un oscillateur à haute fréquence (500 Hz) ; l'oscillateur est commandé par un train d'impulsions de durée variable (10 à 200 µs) reproduit à une fréquence également variable (25 à 300 Hz). La décharge est établie pendant la durée de chaque impulsion.

1.2) LE SYSTEME ANALYSEUR

L'importante dispersion en énergie des ions émis (jusqu'à 2,5 keV) nécessite l'emploi d'un double système de focalisation (Optique de Mattauch-Herzog) :

- Un analyseur électrostatique dont la fente source occupe le foyer objet et qui fournit un faisceau parallèle homogène en énergie,

- Un secteur magnétique à déviation de 90°.

Il est ainsi réalisé pour chaque masse une double focalisation en direction et en énergie sur une surface focale plane.

Un collecteur intermédiaire, ou moniteur, placé à la sortie de l'analyseur électrostatique, intercepte une fraction du faisceau d'ions (environ 50%). La mesure de ce courant ionique permet d'opérer à la fois une mesure instantanée et une mesure intégrée de l'intensité de ce faisceau.

L'avantage de ce système est double car il permet d'une part à l'opérateur de rechercher la position des électrodes qui assure le meilleur passage des ions et d'autre part d'opérer un comptage des ions qui arrivent sur le collecteur.

En effet,à cause de l'instabilité dans le temps de l'étincelle entre les électrodes,aucune mesure n'est possible au niveau de la source.
La mesure intégrée du courant ionique est exprimée en coulombs.

1.3) LE COLLECTEUR

Les différentes espèces d'ions séparées et focalisées par l'analyseur magnétique sont recueillies sur une plaque sensible disposée dans le plan image du spectromètre.Une enceinte (magasin à plaques),isolée de l'analyseur magnétique par un système de vannes permet le dégazage des plaques avant leur utilisation.

Les plaques utilisées comportent une mince couche d'émulsion aux halogénures d'argent qui ne s'opposent pas à la pénétration des ions;la sensibilité de ces émulsions est suffisamment bonne pour qu'en moyenne 4000 à 5000 ions suffisent à l'obtention d'une raie pouvant être détectée.
Deux types de plaques sont utilisables:

- Le type Q 2 Ilford,dont la sensibilité permet de déceler des teneurs voisines de 0,5 à 0,1 ppm (ou partie par million) et qui sont les plus couramment utilisées.

- Le type SM 5 Kodak,plus sensible et d'emploi plus délicat,permettant de déceler des teneurs de l'ordre de la ppb (ou partie par milliard).

2) LES DIFFERENTS STADES DE L'ANALYSE

2.1) BROYAGE

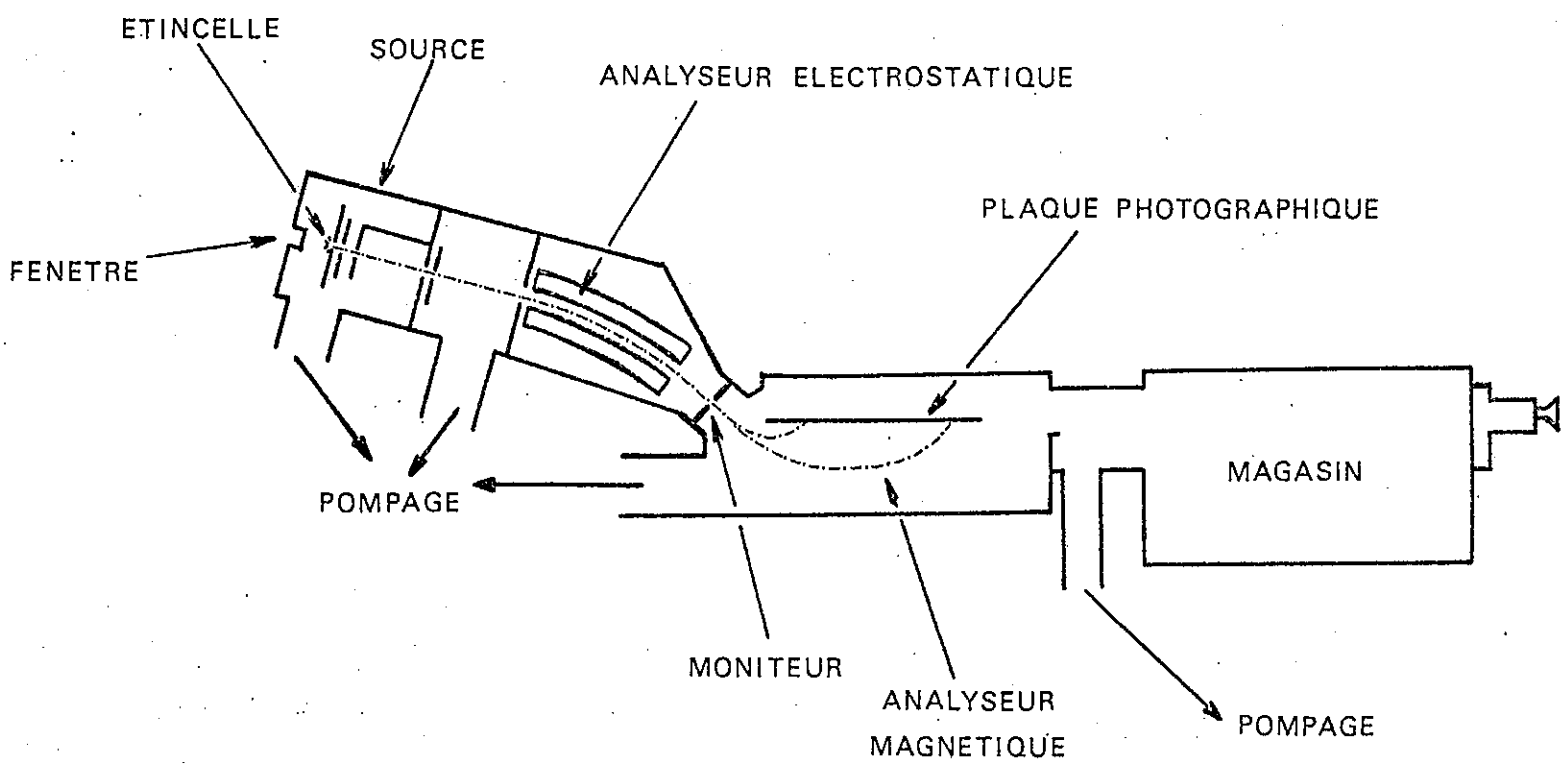
Les échantillons se présentant sous deux formes (monocristaux de carbonates prélevés tels quels sur l'échantillon macroscopique,ou poudre issue du tri au moyen de liqueurs denses) ont été broyés pendant vingt minutes dans une pulvérisette à boule de type FRITSCH.

Celle-ci est constituée par un bol en alumine dans lequel sautille une boule également en alumine.Les mouvements de la boule et les vibration du bol sont étudiés de telle façon que l'homogénéisation de l'échantillon soit totale.

La quantité broyable en une seule opération est relativement réduite (environ 1 gramme),et oblige à plusieurs broyages successifs pour l'obtention d'une quantité de poudre suffisante.

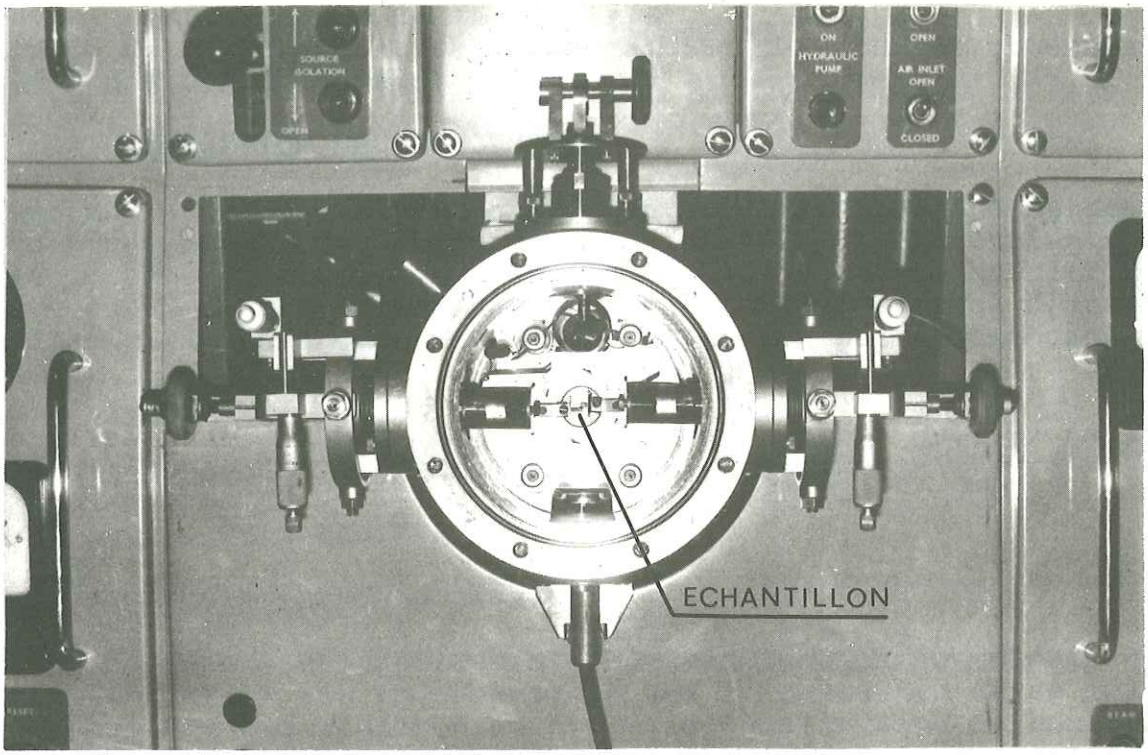
Pour chaque échantillon il y a eu:

- broyage d'une petite quantité de matériau (quelques centaines de mg) laquelle est ensuite éliminée de façon à pré-polluer le broyeur avec le produit à analyser et à s'affranchir ainsi de toute pollution résultant du broyage d'un échantillon précédent,

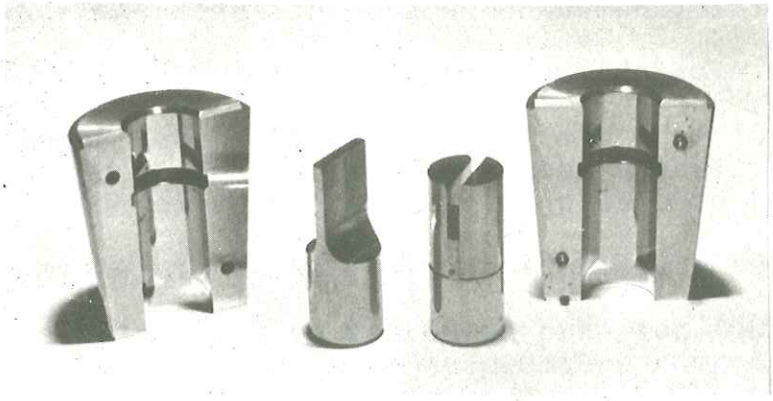


SCHEMA DU SPECTROMETRE
DE MASSE A ETINCELLES MS 7

PL 1



BLOC SOURCE OUVERT



MOULE A ELECTRODES

- broyages successifs par fractions de un gramme jusqu'à obtention de la quantité désirée,

- homogénéisation de l'ensemble des fractions précédentes,

- contrôle de la pureté et de l'homogénéité des poudres obtenues par examen à la loupe binoculaire.

2.2) FABRICATION DES ELECTRODES

Les matériaux d'étude n'étant pas conducteurs,il était indispensable de constituer des électrodes conductrices.Plusieurs liants étaient possibles : le graphite,l'aluminium l'argent et l'or;c'est ce dernier qui a été retenu à cause de son étincelage régulier et de l'absence d'interférences (voir tableau "Avantages et inconvénients du pastillage dans divers liants").

On a utilisé l'or Gallard Schlesinger,garanti pur à 99,999%.La réalisation de deux électrodes de 300mg chacune a nécessité:

- 150 mg de poudre d'échantillon,

- 450 mg d'or,soit 75% en poids.

Le plus grand soin a été apporté à l'homogénéisation du mélange or plus échantillon car il est indispensable que l'ionisation de ce mélange soit aussi régulière que possible et évite la constitution de bouffées d'ions qui perturbent le spectre et rendent son dépouillement délicat.

L'importante proportion d'or à laquelle il a fallu recourir a l'inconvénient de réduire le niveau de détection des traces car le comptage du courant ionique se fait indépendamment des ions constitutifs et il est certain qu'une proportion moindre d'or aurait été souhaitable.Les conditions expérimentales ci-dessus ont semblé réaliser le meilleur compromis entre un étincelage régulier et une bonne sensibilité.

Le mélange est ensuite divisé en deux parties égales.

Le moule à électrodes (ou pastilles -Pl.2-) est constitué d'acier inoxydable et comprend plusieurs parties destinées à faciliter le démoulage;la réalisation d'une électrode s'opère en plusieurs temps:

- remplissage du moule et tassement en une épaisseur régulière,

- mise sous presse avec première montée en pression (500 kg/cm^2) de façon à dégazer le mélange et à opérer une première compaction,

- mise sous vide primaire durant dix minutes,sous une pression de 3 t/cm^2;

- démoulage de l'électrode.

La pression de compactage adoptée constitue une limite car au-dessus l'électrode se délite et en-dessous sa tenue aux différentes manipulations qui font suite laisse à désirer;elle présente cependant l'inconvénient de noyer l'échantillon dans l'or.

AVANTAGES ET INCONVENIENTS DU PASTILLAGE DANS DIVERS LIANTS

Liant	Pureté	Granulo-métrie	Cohésion	Rapport échantillon/liant (en atomes)	Etincelage	Inter-férences	Fond secondaire	Nettoyage source
GRAPHITE	élevée	régulière	très bonne	défavorable	très régulier	nom-breuses CO^+(28) C_n^+, $C_nM_pO_1$	très intense jusqu'à la masse 30	difficile
ALUMINIUM	élevée	irrégulière (grains oxydables)	médiocre	peu favorable	irrégulier (risques d'échauffe-ment)	nombreu-ses asso-ciations	intense jusqu'à la masse 40	facile
ARGENT	élevée	régulière	bonne	favorable	régulier	peu nombreu-ses: AgO_2= 139,141 AgSiO:sur La,Pr,Eu	assez faible	facile
OR	élevée	régulière	bonne	très favorable	régulier	aucune	peu gênant (Hg,Tl,Pb)	facile

Certains échantillons qui présentent des basses teneurs en lanthanides (et donc non dosables dans les conditions courantes) ont nécessité le recours au graphite comme liant conducteur avec,pour constituer deux électrodes:

- 150 mg de poudre d'échantillon,
- 150 mg de graphite,
- pression de compactage : 1,5 t/cm^2,pendant dix minutes.

Le dosage des lanthanides est alors seul possible car les plaques très sensibles utilisées conjointement se couvrent d'un fond important pour les masses inférieures à 130.

2.3) REALISATION DU SPECTRE

Les électrodes une fois placées dans la source et positionnées l'entrode face à la fente objet,on met en pompage (pompage primaire puis secondaire).

La pression de l'ordre de 10^{-7} torr une fois atteinte dans la source,les électrodes sont pré-étincelées pendant quelques minutes de façon à en décaper la surface et à rechercher la position qui assure le meilleur passage des ions.

Les conditions expérimentales (voir tableau"conditions d'étincelage") sont définies de façon à assurer un étincelage aussi régulier que possible,indispensable à un échauffement correct et à une ionisation régulière de tous les éléments constitutifs;on conçoit aisément que les paramètres d'étincelage ne peuvent être définis d'une façon rigoureuse,tous les matériaux ne possédant pas la même conductibilité.

Chaque spectre est généralement constitué par une quinzaine d'enregistrements(ou expositions) décroissants en intensité;par convention,un facteur trois est introduit entre deux expositions successives:

1ère exposition :	100 nanocoulombs	(1 nC = 10^{-9} C)	
2ème exposition :	30	"	
3ème exposition :	10	"	(voir Pl.3)

La durée d'une exposition est très variable,elle peut aller d'une heure environ pour réaliser 100 nC à une fraction de seconde pour les très faibles expositions.

Le comptage des ions s'effectue avec précision jusqu'aux expositions voisines de 3.10^{-3} nC;en deça,malgré les conditions d'étincelage réduites au maximum,on ne connait la valeur des expositions qu'approximativement; de plus,il est fréquent qu'à ce niveau l'or soit ionisé,par comparaison avec l'échantillon,dans un rapport différent de celui présent dans l'électrode,et les ions recueillis sur la plaque ne sont pas représentatifs de la composition moyenne du mélange.

2.4) ANALYSE QUALITATIVE

Les conditions d'ionisation dans l'étincelle, complexes et d'ailleurs mal connues, donnent naissance à plusieurs catégories d'ions:

- Ions monochargés et polychargés pour lesquels le rapport masse sur charge est égal à M, M/2, M/3, ..., M/n.
Ainsi le fer, élément matrice dans les sidérites ($FeCO_3$), apparaît en tant qu'ions monochargés aux masses 54, 56, 57, 58 (ses différents isotopes) mais également en tant qu'ions Fe^{2+} aux masses 27; 28; 28,5; 29; en tant qu'ions trois fois chargés aux masses 18; 18,66; 19; 19,33; ..etc...
Il en est de même pour tous les éléments constitutifs de l'échantillon, à des degrés variables suivants les teneurs en ces éléments.
Le taux moyen de ces polychargés est estimé à 10 ou 20%;

- Ions à transfert de charge, obtenus par chocs d'ions polychargés M^{n+} avec des molécules résiduelles résultant d'un vide imparfait, en particulier dans l'analyseur.

- Ions polyatomiques, dont les masses sont égales aux sommes des masses des constituants; leur ensemble est caractérisé par le motif isotopique de l'élément considéré.

L'identification des éléments comporte donc:

- la mesure des masses, facilitée d'une part par l'interpolation à partir de masses de raies connues (les ions polychargés de l'or constituent à ce titre d'excellents repères) et d'autre part par le fait que beaucoup d'éléments (monoisotopiques exclus) sont caractérisés par un motif isotopique et, la pratique aidant, l'analyse qualitative d'un échantillon peut être rapide.

- la comparaison des intensités relatives (ou noircissements) des raies qui permet de préciser les interférences s'il y a lieu.
Considérons le cas de deux des isotopes du titane, ^{47}Ti et ^{48}Ti (abondances naturelles 7,28% et 73,94%); en l'absence d'interférences et pour deux noircissements sensiblement égaux, on a deux expositions de différence (soit un facteur 9); dans nos échantillons de carbonates, l'omniprésence du calcium fait que ce cas n'est jamais rencontré, ^{48}Ca (0,185%) masquant totalement ^{48}Ti.

Tous les éléments, de la masse 7 à la masse 238 sont ainsi identifiables sur un seul spectre.

2.5) ANALYSE QUANTITATIVE

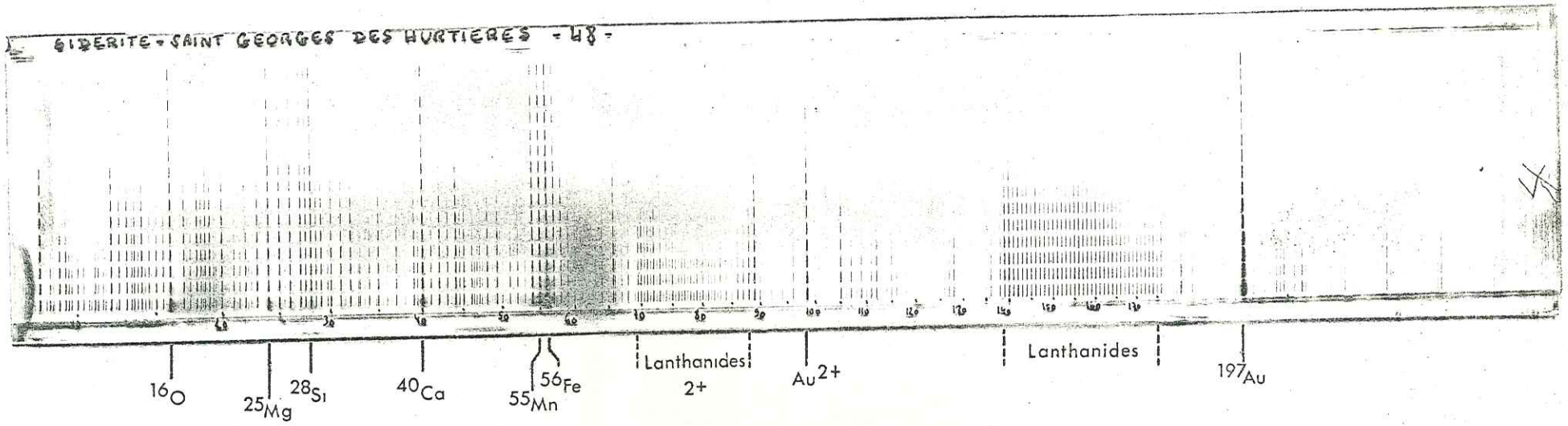
Pour l'analyse quantitative, on admet que l'ensemble des ions recueillis sur la plaque sensible est représentatif de l'échantillon, c'est-à-dire que le nombre d'ions obtenus pour chaque élément est proportionnel au nombre d'atomes de cet élément dans l'échantillon.

2.5.1) Problèmes d'ordre général rencontrés

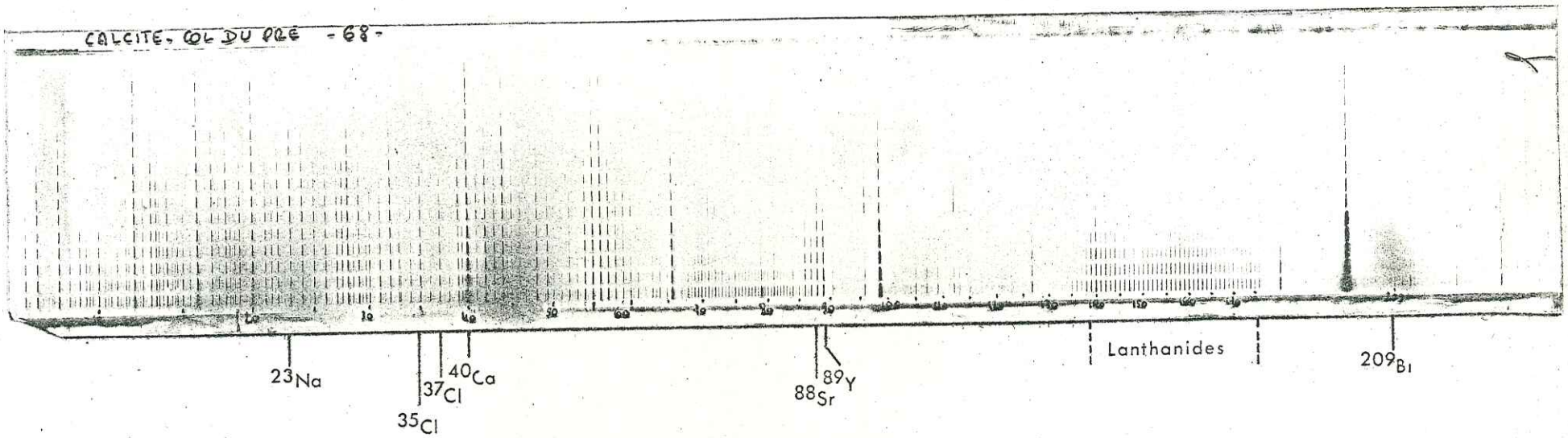
Il est fréquent que la répartition des éléments traces dans les matériaux géologiques soit hétérogène; le choix des carbonates comme matériaux d'étude, prélevés à l'état de monocristaux, permettait d'espérer que cette hétérogénéité, courante dans les roches, serait moindre dans le cas d'espèces monominérales.

POSITION DE LA PLAQUE	EXPOSITION $\times 10^{-9}$ COULOMBS	SENSIBILITÉS		NOMBRE DE COUPS	NOMBRE D'IMPULSIONS	TEMPS D'UNE IMPULSION	TENSION DE L'ÉTINCELLE EN KV.	COURANT MAGNÉTIQUE EN MA.	TENSION D'ACCÉL. EN KV.	PRESSIONS EN TORR.	
		INT.	MON.							source	analyseur
1	0,0003	1	1		10	25				non constante (dégazage des électrodes)	
2	0,002	1	1		10	25					
3	0,001	1	1		10	25					
4	0,0002	1	1		10	25					
5	0,0016	1	1		10	25					
6	0,004	1	3		10	50					
7	0,012	1	10		10	50					
8	0,03	3	10		10	50					
9	0,1	10	10		30	50					
10	03	10	30		30	100					
11	1	10	100		100	200					
12	3	30	100		100	200					
13	10	100	100		100	200					
14	30	100	100		100	200					
15	100	100	100		100	200	30	298	21,4	5.10^{-8}	$1,7.10^{-8}$
	PRE ETINCELAGE				300	200					

CONDITIONS D'ETINCELAGE



SPECTRE DE SIDERITE



SPECTRE DE CALCITE

D'autre part, l'analyse ne porte que que sur une faible quantité d'échantillon, l'étincelle en consommant approximativement un milligramme.

Plusieurs remarques restrictives doivent être faites en ce qui concerne l'appareillage lui-même:

- La création des ions dans la source: On connaît assez mal le processus de formation des ions au niveau de l'étincelle; on pense qu'il y a:

a) Emission électronique de champ.
b) Bombardement par des électrons (issus d'une électrode) de l'autre électrode.
c) Augmentation de la température, due au processus précédent, jusqu'à obtention de celle requise pour la vaporisation.
d) Emission de bouffées d'ions.

Le rendement de la source dans ces conditions est de l'ordre de 10^{-6}, donc très faible.

- proportion variable d'ions polychargés suivant les éléments; les paramètres pouvant jouer sont vraisemblablement:

a) La conductibilité "artificielle" de l'échantillon.
b) L'espace inter-électrodes.
c) L'état de surface au lieu d'étincelle.

- différence du rendement d'extraction des ions de la source suivant le lieu précis de leur création et la position de l'étincelle.

Les possibilités dont dispose l'opérateur de jouer sur ces paramètres sont très réduites; il convient donc de définir au départ des conditions expérimentales que l'on s'efforce de maintenir constantes par la suite: entre autres les électrodes positionnées à quelques mm de la fente objet de façon telle que l'angle solide du faisceau d'ions émis soit aussi bien centré que possible sur la fente.

2.5.2) Choix des raies

Les divers échantillons, même pour une seule espèce minérale, ont des teneurs parfois très variables en leurs éléments constitutifs. Chaque échantillon nécessite donc au préalable une étude qualitative et l'analyse des interférences.

2.5.2.1) Les lanthanides

- Interférences provoquées

Le large domaine de masses couvert par ces éléments (depuis la masse 136 à la masse 176) et leurs teneurs très variables font que les interférences provoquées sont loin d'être négligeables.

Aux faibles teneurs, ils n'apparaissent en pratique qu'en tant qu'ions monochargés, mais aux fortes teneurs, ils existent à l'état deux fois chargés (lanthanides $^{2+}$, que nous abrévierons L^{2+}) depuis la masse 68 à la masse 88 et interfèrent alors avec les éléments se situant dans ce domaine de masses, par exemple:

^{71}Ga (Gallium), ^{75}As (Arsenic), ^{79}Br et ^{81}Br (Brome), ^{85}Rb et ^{87}Rb (Rubidium), ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr, ^{88}Sr (Strontium).

On peut alors

- Soit prendre un isotope ne faisant pas l'objet d'une interférence, ^{69}Ga par exemple si le baryum est peu abondant (auquel cas $^{138}Ba^{2+}$ n'interfère pas).

- Soit procéder à un enregistrement des raies intéressées (du type Pl.6), la possibilité de différencier deux raies voisines est alors directement liée au pouvoir de résolution du spectromètre:

Considérons l'interférence classique ^{75}As, $^{150}Nd^{2+}$ (Néodyme) et $^{150}Sm^{2+}$ (Samarium), le pouvoir de résolution est défini comme:

$$R = \frac{M}{dM} \qquad \text{avec } M = 75$$

dM= différence entre les masses exactes des éléments interférant, soit

$$^{75}As = 74,9215 \; ; \; ^{150}Nd = \frac{149,9207}{2} = 74,9603$$

$$\text{On a } R = \frac{75}{74,9603 - 74,9215} = 1930$$

Ce pouvoir de résolution n'est pas constant tout le long de la plaque, la répartition des masses se faisant suivant une loi en $\sqrt{M}$, il varie en pratique de 1500 (à la masse 30) à plus de 3000 (à la masse 200). Il est donc suffisamment bon à la masse 75 pour séparer l'arsenic et le néodyme.

Par contre, R ne permet pas de séparer $^{150}Nd^{2+}$ de $^{150}Sm^{2+}$ (il devrait être de l'ordre de 20000). Il n'existera donc qu'un doublet à la masse 75.

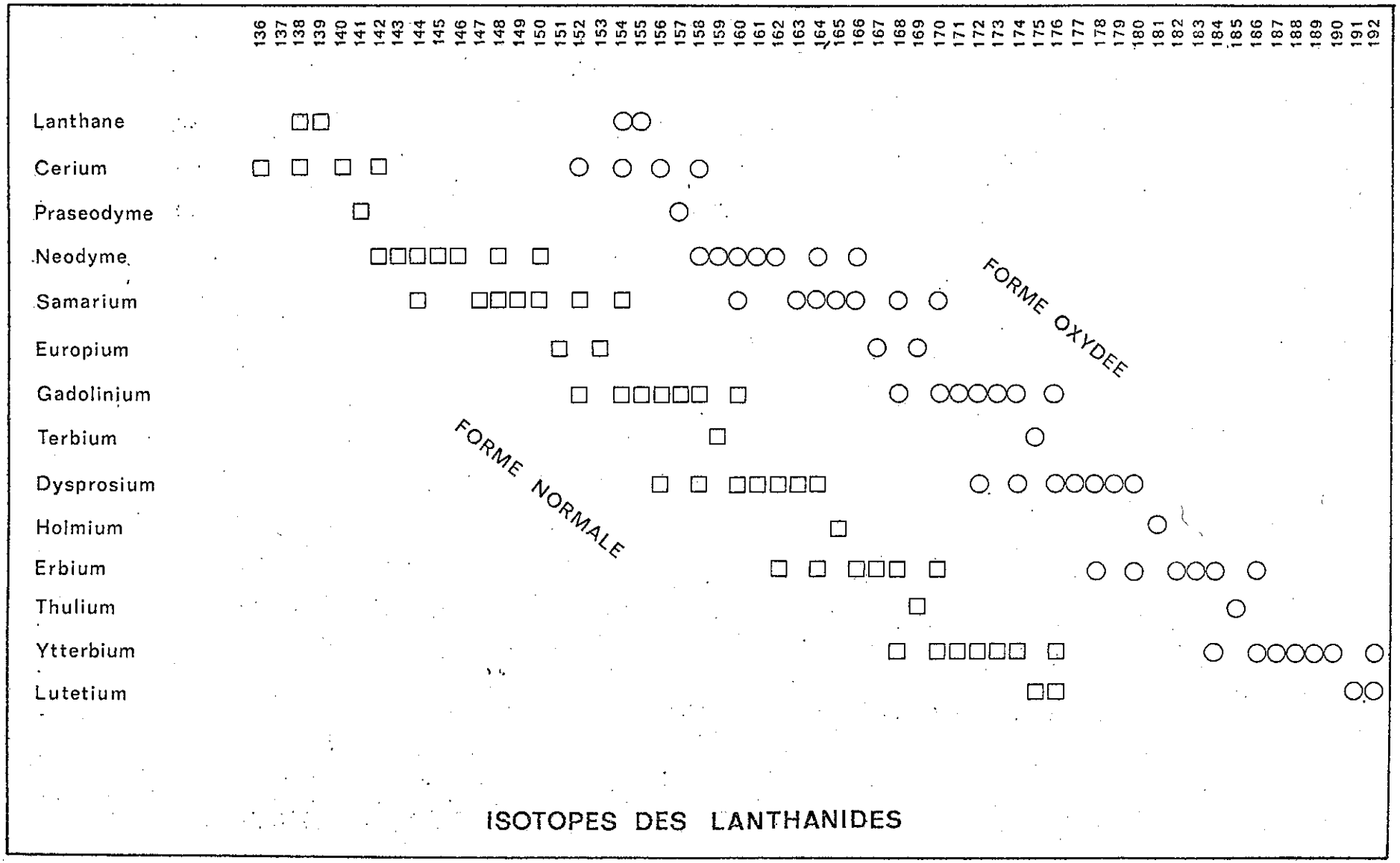
- Interférences internes au groupe des lanthanides

Certains de ces éléments possèdent jusqu'à sept isotopes, comme le néodyme, le samarium, le dysprosium et l'ytterbium. Pratiquement, entre les masses extrêmes (^{136}Ce et ^{176}Lu) interfèrent à des degrés variables 57 isotopes (Pl.4) ; à cela s'ajoutent les interférences dues aux éléments extérieurs, entre autres le baryum qui peut exister à l'état Ba+oxygène.

Dans le cas de teneurs en lanthanides légers faibles, les seules interférences dont il y a lieu de tenir compte sont celles dues aux isotopes eux-mêmes, celles dues aux lanthanides + oxygène (association constamment présente) sont négligeables en pratique.

Dans le cas d'un enrichissement relatif en éléments légers, les oxydes se formant alors peuvent fortement perturber le spectre:
Ainsi, la première association L+O se formant correspond à $^{136}Ce+^{16}O$, soit 152, mais pratiquement il faut tenir compte de l'abondance naturelle des isotopes: ^{139}La (99,9%), ^{140}Ce (88,48%), ^{141}Pr (100%) entre autres apparaissent sous formes d'oxydes aux masses 155, 156, 157, masquant ainsi les isotopes ^{155}Gd, ^{156}Gd, ^{157}Gd, ^{156}Dy si bien que ^{153}Eu est le dernier isotope libre des interférences dues aux associations L + O.

En pratique ce problème prend d'autant plus d'importance que l'enrichissement relatif en lanthanides légers est grand. Dans ce cas, l'étude du spectre des L^{2+} est indispensable, car au niveau des masses moitiés, les ions oxydes sont très peu probables et seules les interférences dues aux lanthanides eux-mêmes sont à considérer.



ISOTOPES DES LANTHANIDES

Au niveau des monochargés, on a retenu les isotopes suivants:

^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{149}Sm , ^{151}Eu , ^{153}Eu , ^{158}Gd , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb , ^{175}Lu .

Au niveau des deux fois chargés, on a naturellement pris les masses moitiés en ce qui concerne les isotopes impairs, ce qui évite tout risque d'interférence; pour les isotopes pairs, on a retenu:

70 pour le cérium (le germanium pouvant exister à ^{70}Ge n'a jamais été décelé).

77,5 et 78,5 pour le gadolinium.

83,5 pour l'erbium.

86,5 pour l'ytterbium.

2.5.2.2) Les autres éléments

Il serait trop long de donner ici une liste de toutes les interférences possibles car elles sont fonction

- du nombre des éléments en présence,
- de leur teneur respective,
- du taux d'ions polychargés qui se sont constitués,
- des oxydes formés.

Une liste type de raies libres d'interférences est donnée dans le tableau qui suit:

Raies choisies pour l'analyse d'un échantillon de sidérite:

Elément et masse	( ) : élément interférent et observations diverses
^{19}F	triplet avec $^{57}Fe^{3+}$ et composé O + H
^{23}Na	$^{46}Ca^{2+}$ <<< ^{23}Na
^{25}Mg , ^{26}Mg	pas d'interférences
^{30}Si	^{28}Si ($^{56}Fe^{2+}$), ^{29}Si ($^{58}Fe^{2+}$)
^{31}P	pas d'interférence, monoisotopique
^{34}S	^{32}S (2 ^{16}O)
^{35}Cl , ^{37}Cl	pas d'interférences

(suite)

^{39}K	pas d'interférences.
^{42}Ca	^{40}Ca souvent saturé en noircissement.
^{45}Sc	non dosable (^{29}Si + ^{16}O).
^{47}Ti , ^{49}Ti	^{46}Ti (^{46}Ca), ^{48}Ti (^{48}Ca).
^{51}V	pas d'interférences, monoisotopique
^{52}Cr , ^{53}Cr	^{50}Cr (^{50}V), ^{54}Cr (^{54}Fe).
^{55}Mn	pas d'interférences, monoisotopique
^{54}Fe , ^{57}Fe	^{56}Fe toujours saturé (matrice).
^{59}Co	pas d'interférences, monoisotopique
^{63}Cu , ^{65}Cu	fond secondaire important dû au fer
^{69}Ga	($^{138}Ba^{2+}$), rare.
^{75}As	doublet résolu($^{150}Nd^{2+}$, $^{150}Sm^{2+}$).
^{79}Br	doublet résolu($^{158}Gd^{2+}$, $^{158}Dy^{2+}$).
^{85}Rb	doublet résolu($^{170}Er^{2+}$, $^{170}Yb^{2+}$).
^{88}Sr	$^{176}Yb^{2+}$, $^{176}Lu^{2+}$ <<<
^{89}Y	pas d'interférences, monoisotopique
^{90}Zr	pas d'interférences.
^{98}Mo, ^{115}In, ^{118}Sn, ^{120}Sn,	pas d'interférences.
^{121}Sb, ^{123}Sb	pas d'interférences.
^{127}I	toujours présent (association?)
^{133}Cs	pas d'interférences.
^{137}Ba , ^{138}Ba	pas d'interférences.

2.5.3) Principe de l'analyse quantitative

L'analyse quantitative du faisceau d'ions caractérisant une masse donnée exige la détermination du nombre d'ions correspondant à partir de la densité optique du sommet de pic de la raie enregistrée avec un microdensitomètre.

Le collecteur étant constitué par une plaque à couche sensible,il faut donc déterminer au préalable la courbe de réponse de la couche sensible, c'est-à-dire la relation qui existe entre le nombre d'ions incidents et la densité optique au sommet de la raie correspondante.

Cette courbe de réponse permet de transformer,point par point,le profil de la raie en densité optique en une image en densité d'ions.

2.5.4) Moyens à disposition

Les spectres obtenus comportant un grand nombre d'éléments,le dépouillement d'un seul échantillon demande la photométrie de plusieurs centaines de raies.La mise au point récente d'un système de photométrie automatique (J.Pellet) a facilité nôtre étude,le gain de temps étant surtout sensible au niveau du calcul des teneurs.

Cet ensemble comprend (Pl.5) :

- un microdensitomètre CDC (Compagnie des Compteurs),
- un ordinateur type 10010,
- un lecteur perforateur rapide,
- une télétype,
- un oscilloscope (visualisation des courbes de calibrage),
- un sous-ensemble électronique.

Seul le fluor n'a pu être dosé par cet appareillage:le problème réside ici dans le fait que la masse 19 n'est pas unique,mais qu'il y existe un triplet,c'est-à-dire que le pouvoir de résolution du spectromètre permet la séparation de trois masses distinctes à ce niveau.

L'identification de ces trois masses ou tout au moins des éléments y apparaissant a dabord été faite:pour cela,on opère une mesure de masses sur un enregistrement du profil des raies intéressées et de quelques raies voisines connues (Pl.6).

On s'est basé,pour le calcul,sur les deux fois chargés du ^{39}K et de ^{37}Cl;la connaissance précise des masses $^{39}K^{2+}$ et $^{37}Cl^{2+}$ permet,grâce à une simple règle de trois,le calcul des masses intermédiaires;le recours à un atlas de raies permet l'identification des éléments ou des associations d'éléments constituant les raies du triplet.

éléments	masses calculées	masses vraies	écarts de masse
^{57}Fer	18,9847	18,9785	0,0062
^{19}Fluor	19,0033	18,9984	0,0049
composé H + ^{18}O	19,0219	19,0168	0,0051

Les écarts de masse obtenus sont du même ordre de grandeur et sont sans doute imputables à l'erreur faite dans la mesure des distances séparant les masses.

Comme on peut s'en rendre compte sur l'enregistrement, le pic du fluor sort très peu par rapport aux autres raies du triplet; ce phénomène est directement lié au taux du trois fois chargé du ^{57}Fe, à l'importance relative du composé O + H qui s'est constitué et à la teneur en fluor.
En particulier, dans les sidérites, le fer matrice cache presque toujours le fluor aux fortes expositions, la raie du premier étant alors plus large. Ce problème ne se pose pas dans les calcites où le fer est à l'état d'élément mineur.

Des essais de photométrie de la raie fluor par le microdensitomètre asservi à l'automatisme ont montré que bien qu'étant positionnée au départ sur la raie centrale du triplet, la fente de lecture des densités optiques se centrait en fin de compte sur la raie la plus noire, celle du fer.

On a donc dû recourir, pour le dosage du fluor, à la méthode "manuelle".

2.5.5) La méthode classique de dépouillement des spectres

2.5.5.1) Calibrage de la plaque photographique

Dans le cas d'un échantillon de sidérite, seuls les petits isotopes du fer peuvent être pris en considération : ^{54}Fe (abondance naturelle 5,82%) et ^{57}Fe (2,19%), ^{56}Fe étant saturé en noircissement jusqu'aux plus petites expositions.

La photométrie de chaque isotope donne la densité optique au sommet de chacune des raies; il faut ensuite, pour faire coïncider ces valeurs expérimentales sur une seule courbe, multiplier les expositions par l'abondance naturelle de chaque isotope ramenée à l'unité.

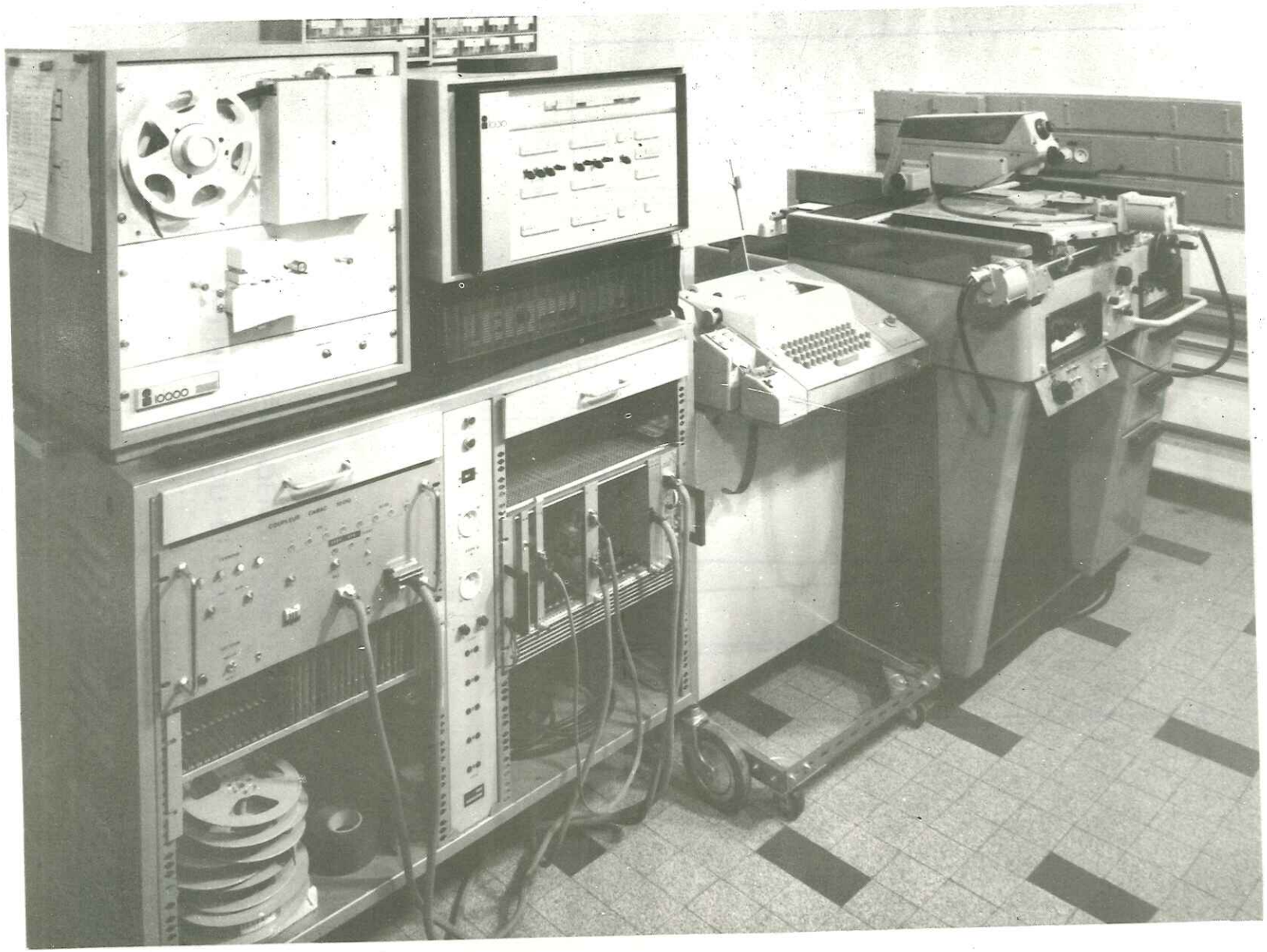
On trace ensuite la courbe sensitométrique (ou de calibrage) en portant en abscisses les produits abondance x expositions; la réponse de la plaque en fonction du nombre d'ions incidents revêt l'aspect de la Pl.7 : une zone de réponse quasi linéaire située entre deux zones non linéaires, la courbe tendant pour les fortes densités optiques vers une asymptote horizontale qui correspond à la densité à saturation (ou D.S.).

Pour chaque échantillon, la courbe de réponse a été établie à la fois pour l'élément matrice et pour des éléments étant à des teneurs moindres (Mn, Mg, Ca qui sont à quelques %). Ces courbes sont parfois légèrement différentes et on établit dans ce cas une courbe moyenne.

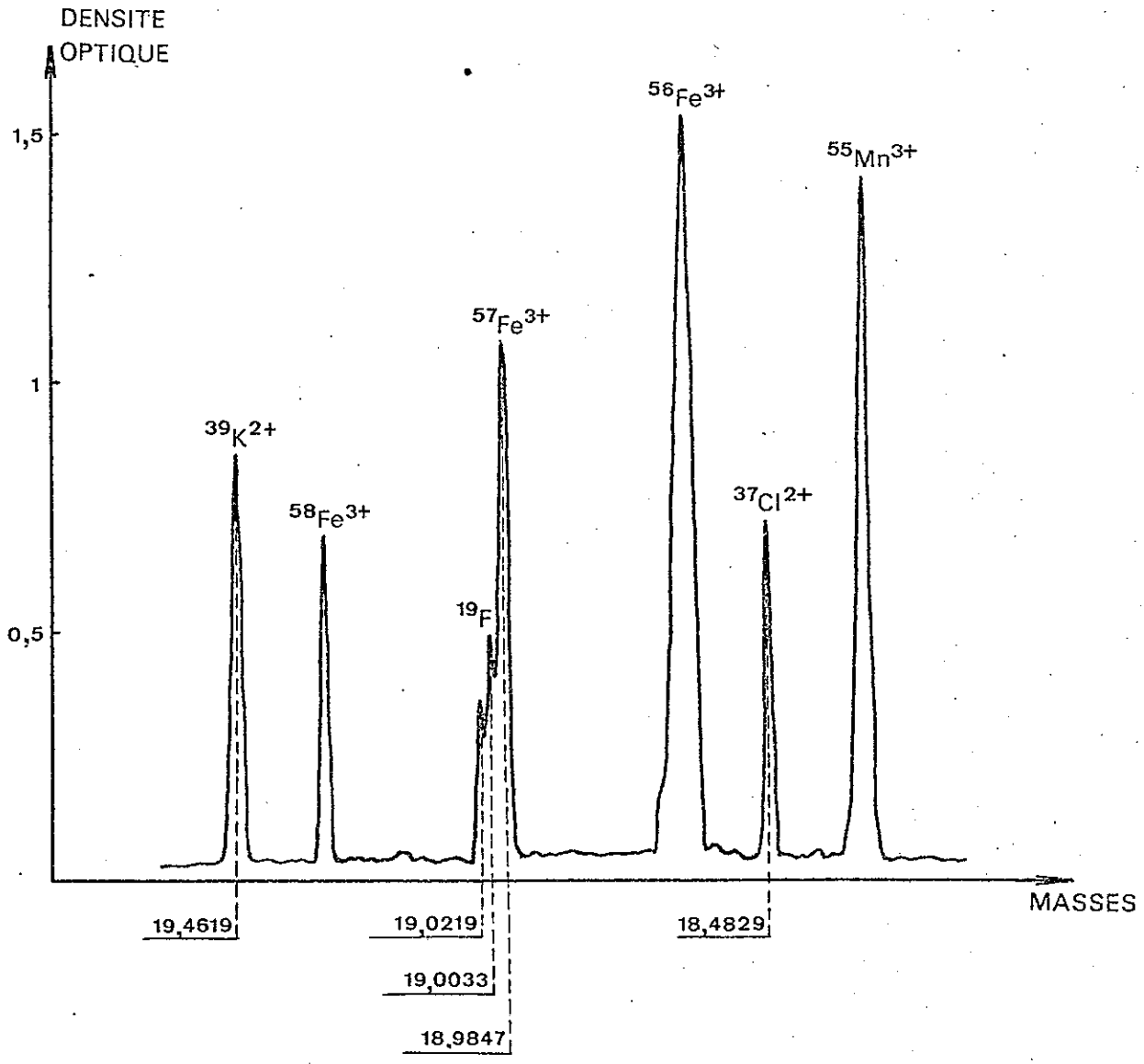
2.5.5.2) Calcul des teneurs

La spectrométrie de masse à étincelles permet, dans le cas d'échantillons relativement purs (métaux) de déterminer les teneurs en éléments traces en ppm atomiques et en ppm poids par rapport au constituant principal.

Dans les matériaux géologiques, pratiquement toutes les gammes de teneurs existent depuis quelques dizaines de % à quelques ppm: ainsi, dans une sidérite, de formule idéale $FeCO_3$, il était tentant de prendre le fer comme étalon interne et de lui donner comme teneur la valeur calculée

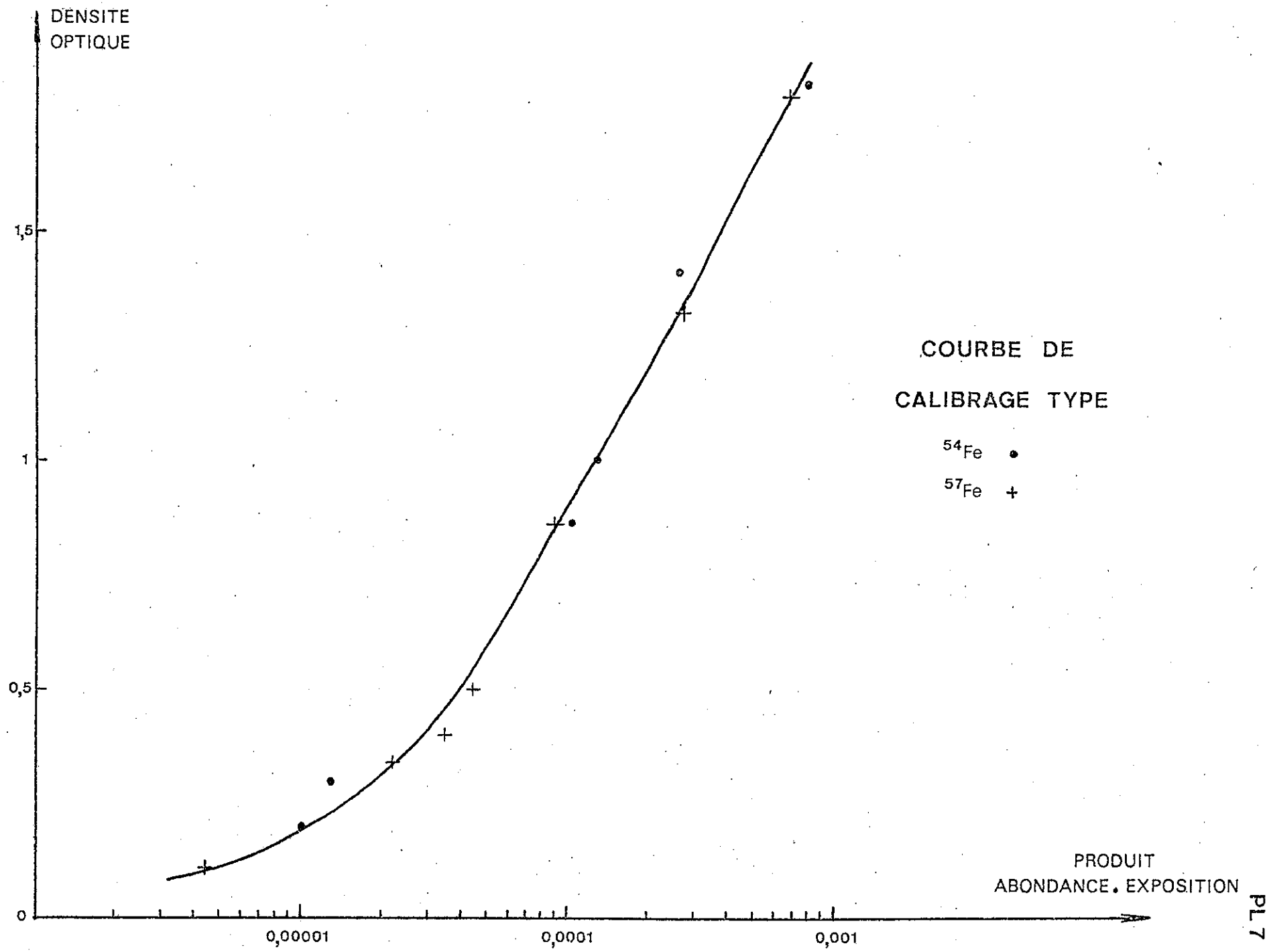


SYSTEME DE DEPOUILLEMENT AUTOMATIQUE



ENREGISTREMENT DENSITOMETRIQUE
AU NIVEAU DU FLUOR

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf grenoble.fr


DENSITE
OPTIQUE
1,5
1
0,5
0
0,00001
0,0001
0,001
PRODUIT
ABONDANCE . EXPOSITION
COURBE DE
CALIBRAGE TYPE
54Fe
57Fe

PL 7

d'après la formule, soit en ppm poids : $10^6 \times \frac{56}{116} = 482000$ ppm.

Mais des éléments abondants comme Mn, Mg, Ca deviennent des causes d'erreurs non négligeables.

Le problème est le même pour les autres carbonates (dolomites, ankérites, calcites) tous étant plus ou moins ferrifères, magnésiens, manganésifères ou calciques.

Il fallait donc trouver un élément courant dans le type de matériaux étudiés, à des teneurs telles qu'il puisse être dosé rapidement et par une méthode simple; le choix s'est porté sur le manganèse pour deux raisons :

- Le fait que la courbe de calibrage de cet élément est toujours la même que celle du fer pour les sidérites et très voisine de celle du calcium pour les calcites,
- Le domaine des teneurs (quelques %) permettait son dosage par fluorescence X.

Exemple de calcul de teneur : (Pl.8)

Dosage du fluor par rapport au manganèse-échantillon 48-

	Expositions (en nC)	Densités optiques	Intensités vraies
^{55}Mn	0,003	1,32	300
	0,001	0,78	100
	0,0003	0,42	35
	0,00015	0,25	16
	0,0001	0,21	12
	0,00045	0,12	5,4
^{19}F	0,3	1,08	190
	0,1	0,69	63
	0,03	0,3	17
	0,01	0,13	6,6

Les intensités vraies sont calculées d'après la courbe de calibrage moyenne, résultant de celles du Mn et de F, et qu'on fait passer par le point défini par les coordonnées (0,2;10), et pour lequel, par convention, une densité optique de 0,2 correspond à 10 unités d'intensité vraie.

Les valeurs ainsi obtenues sont ensuite portées sur une échelle logarithmique en fonction du logarithme des expositions; on obtient alors des droites inclinées à 45°.

La droite y = 40 unités d'intensité vraie sert, par convention, de niveau de comparaison pour les teneurs des éléments; une règle mobile, graduée suivant une échelle logarithmique inversée permet

- De se positionner sur la teneur de l'étalon interne (60000 ppm pour l'échantillon 48 pris en exemple).
- De déterminer la teneur en fluor (ici 340 ppm).

La valeur trouvée correspond au nombre d'atomes de fluor présents dans l'échantillon par rapport au nombre d'atomes de manganèse. Les ppm poids sont donnés par :

$$\text{ppm poids (fluor)} = \text{ppm atomiques} \times \frac{\text{masse atomique du fluor}}{\text{masse atomique du Mn}}$$

soit teneur en fluor = $340 \times \frac{19}{55}$ = 115 ppm poids.

2.5.6) Utilisation du système de lecture automatique

Trois programmes de travail sont à la disposition de l'utilisateur:

- un programme de calibrage de la plaque photographique,
- un programme de lecture des densités optiques des raies choisies,
- un programme de calcul des teneurs.

2.5.6.1) Calibrage de la plaque:

Il s'effectue suivant le mode général précédemment décrit, à savoir l'établissement de la courbe densité optique = f(abondance x exposition).
Les points expérimentaux sont visualisés sur un oscilloscope et l'ordinateur détermine la courbe mathématiquement la meilleure passant par ces points; chaque plaque ayant sa propre densité optique à saturation, ou D.S., on détermine celle-ci en donnant successivement les valeurs de D.S. les plus courantes.

a) Dans le cas où tous les points expérimentaux sont susceptibles de se placer sur une courbe bien définie, deux paramètres guident la détermination de la meilleure D.S.: psi et delta:

- delta est défini comme égal à $\frac{\Sigma d^2}{n}$

  (d: distance, suivant l'axe des ordonnées, d'un point expérimental donné à la courbe déterminée

  n: nombre de points expérimentaux)

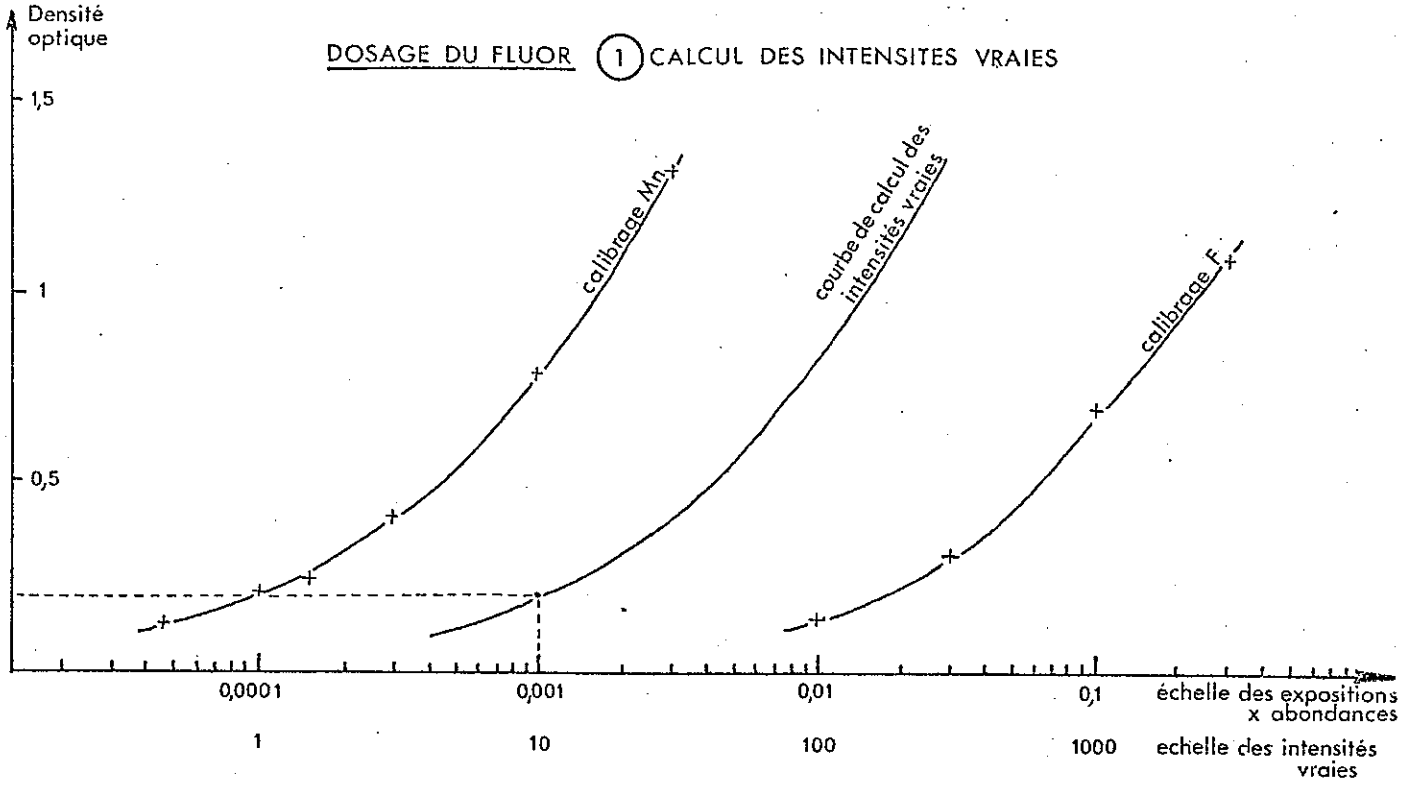
  On recherche donc la valeur minimale de delta.

- psi, coefficient de corrélation, doit tendre parallèlement vers une valeur maximale.

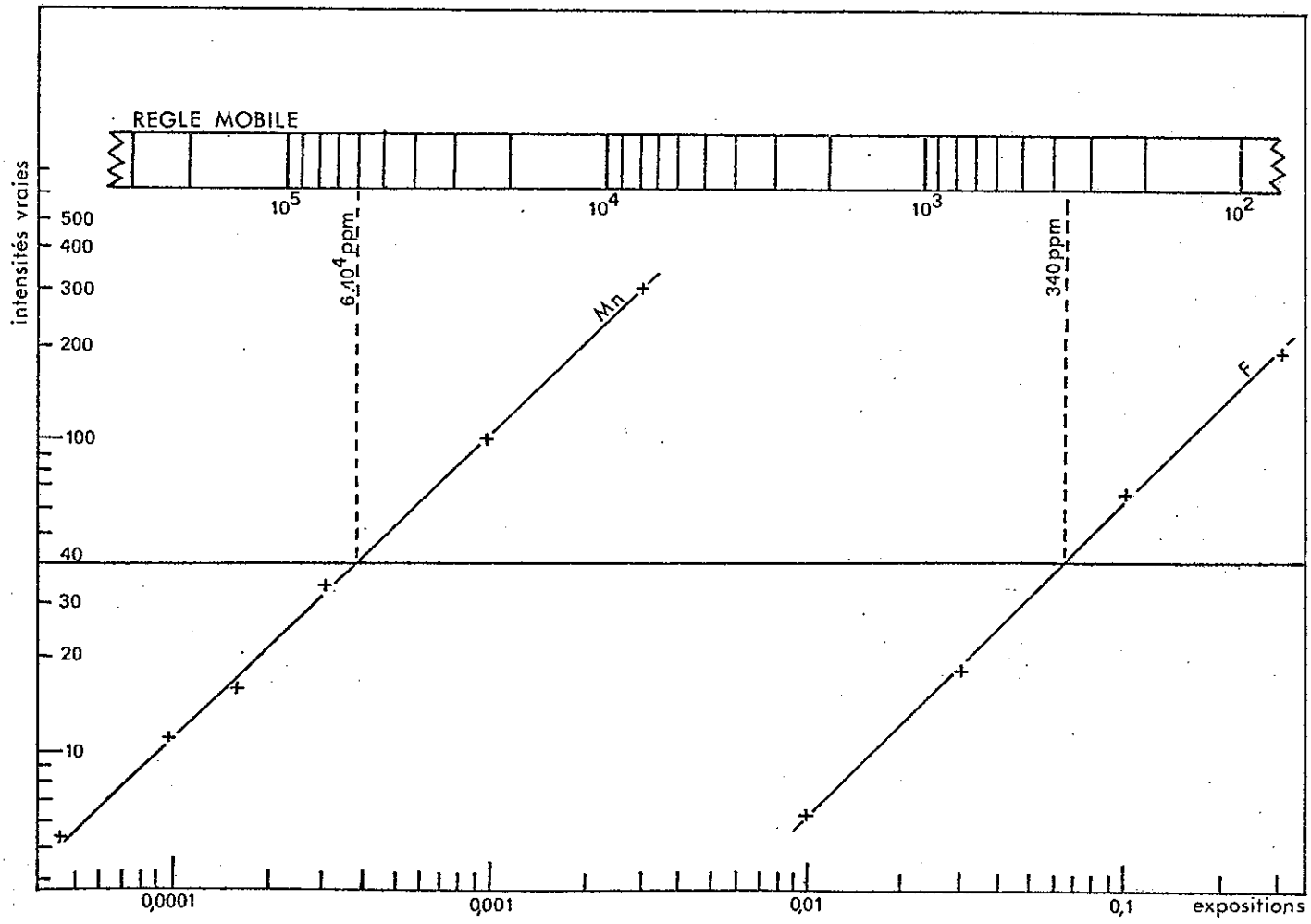
exemple:
calibrage sur ^{54}Fe

MASSE	EXPOSITION	DENSITE	PRODUIT A.Expo.
FE054	+.29999E-01	+.17725E+01	+.17459E-02
FE054	+.99998E-02	+.12522E+01	+.58199E-03
FE054	+.34999E-02	+.69018E+00	+.20369E-03
FE054	+.12999E-02	+.24313E+00	+.75657E-04
FE054	+.79999E-03	+.14117E+00	+.46559E-04
FE054	+.18999E-02	+.41307E+00	+.11057E-03
FE054	+.89998E-03	+.20391E+00	+.52378E-04

D.S.	K (0.2/10)	R	GAMMA	DELTA	PSI
+.17725E+01	+.48925E-03	+.38761E+00	+.39478E+00	+.82357E-01	+.64125E+00
+.17725E+01	+.58461E-03	+.40104E+00	+.40845E+00	+.80039E-01	+.73184E+00
2	+.16808E-01	+.12321E+01	+.14159E+01	+.86798E-02	+.99674E+00
1.9	+.20543E-01	+.13522E+01	+.14761E+01	+.14901E-01	+.99465E+00
2.1	+.14326E-01	+.11586E+01	+.13979E+01	+.73224E-02	+.99642E+00
2.2	+.12475E-01	+.11062E+01	+.13983E+01	+.87266E-02	+.99526E+00
D.S. choisie 2.1	+.14326E-01	+.11586E+01	+.13979E+01	+.73224E-02	+.99642E+00



2 CALCUL DE LA TENEUR



La courbe une fois déterminée, on introduit en mémoire plusieurs données déterminées parallèlement aux calculs précédents et caractérisant la courbe:

- K, coefficient de translation pour faire passer la courbe par le point (0,2;10).
- R, paramètre variant avec la pente.

Ces données serviront pour les opérations de photométrie et de calcul des teneurs qui font suite.

b) Dans le cas d'une hétérogénéité ou d'un étincelage irrégulier de l'échantillon, il arrive qu'un ou plusieurs points expérimentaux soient aberrants par rapport à la courbe idéale. On peut alors

- Soit éliminer le ou les points en question et ne pas en tenir compte pour la suite des opérations.
- Soit déterminer l'exposition qui aurait donné le nombre d'ions de l'élément correspondant à la densité optique du point. Une simple translation parallèle à l'axe des abscisses suffit alors.

Ce phénomène est surtout fréquent pour les petites expositions (et la correction n'est envisageable que dans ce cas), le temps très court pendant lequel les ions sont comptés ne permet pas, pendant l'étincelage de l'échantillon, de contrôler la nature des ions émis (ions du matériau à étudier ou ions du liant conducteur), l'étincelle pouvant aussi bien se localiser sur un grain de matériau que sur un grain de liant.

2.5.6.2) Lecture des densités optiques

Plusieurs informations sont à transmettre au calculateur, ce sont:

- les paramètres caractérisant la courbe de calibrage (K, R, D.S.) et calculés précédemment,
- la densité optique à ne pas dépasser à la lecture: on a en effet intérêt à travailler sur la portion rectiligne de la courbe de calibrage, le haut de celle-ci étant déterminé avec plus ou moins de précision,
- le nom des éléments à doser, leur masse atomique et leur abondance isotopique,
- la valeur des expositions à prendre en compte.

La phase suivante, l'étalonnage, consiste à pointer les masses extrêmes à lire (pointage en "x") ainsi que l'emplacement des expositions (pointage en "y"). L'automatisme permet ensuite

- l'exploration des raies d'une masse donnée, avec détermination de la densité optique du sommet de pic des raies non saturées,
- l'arrêt de la lecture dès que la densité optique de la raie n'atteint plus la valeur limite de 0,1.
- le calcul de la position de l'élément suivant.

2.5.6.3) Calcul des intensités

La densité optique de chaque raie est transformée en intensité vraie I par la formule:

$$I = \frac{1}{K} \left(\frac{D}{D.S. - D} \right)^{1/R}$$

K étant calculé pour D.S. = 0,2

Le rapport $\frac{\text{abondance A x exposition E}}{\text{intensité I}}$ est déterminé pour chaque raie.

La base de ces calculs étant la courbe de réponse de la plaque, on conçoit que cette première étape du dépouillement soit primordiale et qu'il est illusoire de rechercher des résultats valables si l'étincelage de l'échantillon s'est fait d'une façon irrégulière.

Pour l'élément sur lequel a été opéré le calibrage, les valeurs numériques des A.E/I sont, par définition, inscrits dans le cadre d'une bonne valeur moyenne; le coefficient de variation (ou écart statistique) calculé pour ces valeurs peut être de 8 à 12%, parfois moins lorsque les points expérimentaux se placent au mieux sur la courbe.

La sortie régulière d'un élément à une teneur de quelques % (cas du Mn) ou constituant la matrice (Fe ou Ca), est un critère de précision pour la détermination des teneurs des autres éléments.

Le même mode de calcul est adopté pour les éléments traces, le nombre de raies obtenues pour un élément donné, directement lié à la teneur en cet élément, permet l'établissement d'une valeur moyenne des A.E/I, d'autant plus significative que les données numériques sont plus nombreuses.

Test de Grubbs:

L'homogénéité d'une espèce monominérale peut être considérée comme relativement bonne; cependant, il arrive que dans les carbonates filoniens, malgré le contrôle de pureté des poudres il subsiste des grains de sulfures, principalement pyrite et chalcopyrite. Le cuivre étant dosé à l'état d'élément trace dans nos matériaux, il convenait donc d'éliminer les points expérimentaux résultant de l'étincelage de grains étrangers aux carbonates.

Soient les valeurs des A.E/I calculées pour les deux isotopes du cuivre ^{63}Cu et ^{65}Cu:

CU063		CU065	
EXPOSITION	A.E/I	EXPOSITION	A.E/I
+.10000E+03	+.93216E-02	+.10000E+03	+.97203E-02
+.29999E+02	+.87312E-02	+.29999E+02	+.83385E-02
+.10000E+02	+.82685E-02	+.10000E+02	+.77854E-02
+.29999E+01	+.43715E-03	+.29999E+01	+.37982E-03

La dernière exposition (3 nC) a un A.E/I plus faible que les trois premières, la valeur de I est donc trop élevée; l'intensité étant fonction du nombre d'ions, il est probable qu'à ce niveau l'ionisation se soit produite sur un grain métallique.

Les opérations suivantes sont réalisées au cours du test de Grubbs:

- groupage des A.E/I relatifs aux deux isotopes,
- classement des valeurs par ordre croissant,
- calcul de la variance σ^2 des A.E/I.

Les valeurs aberrantes pouvant être dans les plus grandes ou les plus petites, le test s'effectue sur ces extrêmes par le calcul de R:

$$R = \frac{\sigma^2(A.E/I)\text{-le plus grand}}{(A.E/I)} \quad \text{et} \quad R = \frac{\sigma^2(A.E/I)\text{-le plus petit}}{(A.E/I)}$$

Comme valeur de R,on se fixe 0,05,correspondant à l'intervalle de confiance de 5% .Dans l'exemple ci-dessus,la première valeur éliminée est +.37982E-03,soit 0,0037;le test répété une seconde fois éliminera 0,0043.

En dernier stade s'opère le calcul de la moyenne des A.E/I restants et celui de l'écart statistique (ou coefficient de variation en %).

2.5.6.4) Calcul des teneurs

Il s'effectue par un simple rapport:

$$\text{Teneur en un élément} = \frac{\text{A.E/I de l'élément}}{\text{A.E/I de l'étalon}}$$

La plus grande partie des éléments a été dosée de cette façon:
Bore,sodium,magnésium,silicium phosphore,soufre,chlore,potassium, calcium,titane,vanadium,chrome,fer,cobalt,cuivre,zinc,gallium,arsenic, brome,rubidium,strontium,yttrium,zirconium,molybdène,indium,étain,antimoine,iode,césium,baryum,bismuth.

D'autres éléments ont été introduits dans le programme de travail après que l'analyse qualitative eût révélé leur présence:tungstène,thallium,platine.

Un seul élément des lanthanides a été dosé par rapport à l'étalon interne,le manganèse;le choix se portant naturellement sur l'élément qui a servi de référence pour l'établissement du profil de répartition.
Les problèmes rencontrés pour le dosage de ces éléments ont nécessité un mode de dépouillement particulier qui sera détaillé plus loin.

Les teneurs ainsi déterminées l'ont été en supposant que le coefficient de sensibilité de tous les éléments était le même et égal à 1; cependant,il était difficile,pour une étude géochimique,de se contenter d'une analyse semi-quantitative absolue.

Détermination des coefficients de sensibilité

Les coefficients de sensibilités qu'on peut définir pour chacun d'entre eux comme le rapport

$$\frac{\text{valeur calculée par spectrométrie de masse}}{\text{valeur vraie}}$$

ont fait l'objet de nombreux travaux dans divers laboratoires.Les paramètres susceptibles de jouer sont nombreux (potentiels d'ionisation,domaine de masse considéré parmi les plus importants) et toutes les valeurs proposées ne sont pas en accord.

La possibilité nous était offerte de travailler sur les étalons,tant ceux de l'U.S.Geological Survey que ceux du C.R.P.G. de Nancy.
De nombreux spectres ont été réalisés sur les roches ultrabasiques et basiques (péridotite PCC1,dunite DTS1,serpentine UBN,basalte BCR1) et les roches à caractère acide (andésite AGV1,granodiorite GSP1,granites GH et G2) .Les résultats sont cohérents pour les roches basiques,cela étant sans doute dû au fait que les poudres sont homogènes;pour les roches acides les résultats sont décevants car incohérents.
D'autres laboratoires de spectrométrie de masse à étincelles arrivent à la même conclusion,à savoir que les roches acides,composées de minéraux de duretés très différentes,se broient mal et les poudres obtenues ne sont

pas assez homogènes pour être analysées dans de bonnes conditions par une technique qui consomme très peu d'échantillon.

Parallèlement, l'analyse de verres étalons du NBS (National Bureau of Standards) à nôtre laboratoire devait permettre de déterminer des coefficients de sensibilité moyens (travaux de R.Stéfani et J.Pellet).

Ces verres, dosés en de nombreux éléments dans une gamme de teneurs de 500 à 0,2 ppm, nous ont semblé, compte tenu qu'on avait affaire à une espèce monominérale comme les carbonates, constituer un matériau valable pour le but recherché.

Les coefficients proposés ne sont valables que pour un appareillage donné et des conditions opératoires définies; ils sont multiplicatifs:

B	Na	Mg	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Fe
0,5	0,4	0,9	1	1,4	1	1	0,4	1	1	1	0,7	1

Co	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	In	Sn
0,9	1	1	0,6	1	1	0,5	1,4	1,5	3,6	2	1	1

Bi	Sb	I	Cs	Ba	W	Pt	Tl
1	1	1	0,7	2	1	1	1

2.5.6.5) Profils de répartition des lanthanides

a) Choix d'un lanthanide comme référence interne

Il a été imposé par plusieurs critères:

- la grande similitude des propriétés physiques et chimiques de ces éléments,

- la forte probabilité pour ces éléments de se trouver dans des sites cristallins comparables permettait de présumer un comportement identique au cours de l'étincelage et une bonne sortie des éléments relativement entre eux,

- enfin, la simple logique imposait ce choix, le profil de répartition étant basé sur les abondances relatives de ces éléments.

L'existence de plusieurs types de profils (comme nous le verrons par la suite), certains relativement enrichis en éléments lourds, d'autres en éléments légers, rendait difficile le choix d'un seul étalon (ou référence interne) pour toutes nos analyses; il est en effet presque impossible, dans les cas limites, de détecter un élément léger comme le cérium quand l'enrichissement relatif se fait au niveau des lourds et que les teneurs générales sont faibles.

On a donc été amené à considérer chaque spectre comme un cas particulier: il fallait qu'au niveau de l'étalon interne la photométrie permette l'obtention d'un nombre de raies non saturées suffisamment grand pour tracer une courbe de calibrage. Dans le domaine des lanthanides légers, le ^{140}Ce est l'élément qui sort le mieux, à la fois grâce à sa teneur relative plus élevée que celle de ses voisins (lanthane et praséodyme), et

à sa forte abondance isotopique (88,48%) .Dans les lanthanides lourds ont été choisis soit ^{165}Ho,soit ^{169}Tm,tous deux monoisotopiques.

Ainsi un double problème se posait au niveau des teneurs:

- avoir un noircissement suffisant pour les raies de l'étalon,
- pouvoir doser tous les lanthanides,même dans les cas extrêmes d'appauvrissement en éléments legers.

Il fallait donc abaisser au maximum le niveau de détection;devant l'impossibilité de réduire le pourcentage de liant conducteur (ce qui aurait amené une consommation relative plus forte d'échantillon,et donc une meilleure détection) ,on a utilisé des plaques photographiques de type SM 5 Kodak qui permettent l'obtention,pour un même nombre d'ions incidents,d'un noircissement plus fort;en même temps,le graphite utilisé comme liant,en proportion moindre que l'or,baissait encore le seuil de détection.

b) Calibrage et calcul des intensités

Le processus est le même que pour les autres éléments,c'est-à-dire en premier lieu tracé de la courbe de calibrage de l'étalon interne;celle-ci est déterminée au mieux pour les points expérimentaux issus de la photométrie,les paramètres servant de base au calcul des intensités étant calculés conjointement.

Vient ensuite la lecture des densités optiques des raies relatives aux masses choisies à l'analyse qualitative,qui se fait sur l'ensemble de toutes les raies visibles,et donc sur toutes les expositions.

Dans le cas idéal où la courbe de calibrage de l'étalon interne est parfaitement définie,la transformation des densités optiques en intensités vraies amène,pour cet étalon,une grande cohérence pour les A.E/I et un écart statistique faible;de même,si les courbes de calibrages sont identiques pour tous les lanthanides,les teneurs relatives sont déterminées avec précision.

Dès le début de nôtre travail,il est apparu que des irrégularités se manifestaient au niveau de la sortie des lanthanides:logiquement,entre deux expositions successives,100 nC et 30 nC par exemple,les ions recueillis doivent,pour un lanthanide donné,se trouver,au point de vue quantitatif,dans le rapport des expositions,soit 10/3.Cela est,il faut le dire, rarement réalisé.

Un autre problème s'est manifesté dans les cas où la sortie était régulière et bien dans le rapport des expositions:à de (très) rares exceptions près,la courbe de calibrage de l'étalon interne ne passe pas par tous les points expérimentaux,et cela se traduit par des différences au niveau des A.E/I de cet étalon:

exemple numérique de valeurs d'A.E/I (échantillon 6)

```
ELEMENT:  CE
NB VALEURS LUES: +.40000E+01
VALEURS CONSERVEES:
+.85844E-01
+.91658E-01
+.12735E+00
+.12793E+00
MOYENNE        +.10820E+00
C.VARIATION %  +.19524E+02
```

Le coefficient de variation ainsi déterminé atteint 20%.

Si tous les isotopes des lanthanides étaient photométrables sur le même nombre d'expositions,l'erreur commise serait constante;là encore, c'est rarement le cas,les teneurs relatives au sein du groupe des lanthanides n'étant pas égales,de même que les abondances naturelles.

Considérons l'exemple ci-dessus où la moyenne des A.E/I du cérium est établie sur quatre valeurs expérimentales:on conçoit qu'une lecture opérée sur un autre lanthanide a peu de chances de prendre en compte les mêmes expositions,et que sa moyenne des A.E/I ne sera pas du tout comparable à celle du cérium.

Une erreur,si faible soit-elle,commise sur la détermination des abondances relatives,sera multipliée au cours de la normalisation aux chondrites (voir deuxième partie,paragraphe "mode de représentation graphique").

Devant ce problème,nous avons été amené à définir une méthode originale d'exploitation des raies pour l'établissement du profil de répartition.

c) Exploitation exposition par exposition

Si le nombre d'ions des lanthanides déposés sur la plaque n'est pas en rapport direct avec la valeur des expositions,il est plus certain que relativement entre eux,les lanthanides sortent régulièrement,c'est-à-dire que pour des expositions successives,le rapport

$$\frac{\text{ions Ce}}{\text{ions La}} \left(\text{ ou } \frac{\text{ions Ce}}{\text{ions Pr}} \text{ , ou } \frac{\text{ions Ce}}{\text{ions Nd}} \text{ etc...} \right)$$

est constant,si on suppose que le matériau est homogène du point de vue contenu en lanthanides,autrement dit qu'un profil de répartition donné est caractéristique d'un échantillon donné.

Pour une exposition comportant des raies dont aucune n'est saturée en densité optique,le mode opératoire se décompose comme suit:

- photométrie des raies libres d'interférences
- calcul des intensités vraies correspondant aux densités optiques
- calcul des A.E./I.
- calcul des teneurs.

La même opération est répétée autant de fois,pour un même échantillon,qu'il y a d'expositions.

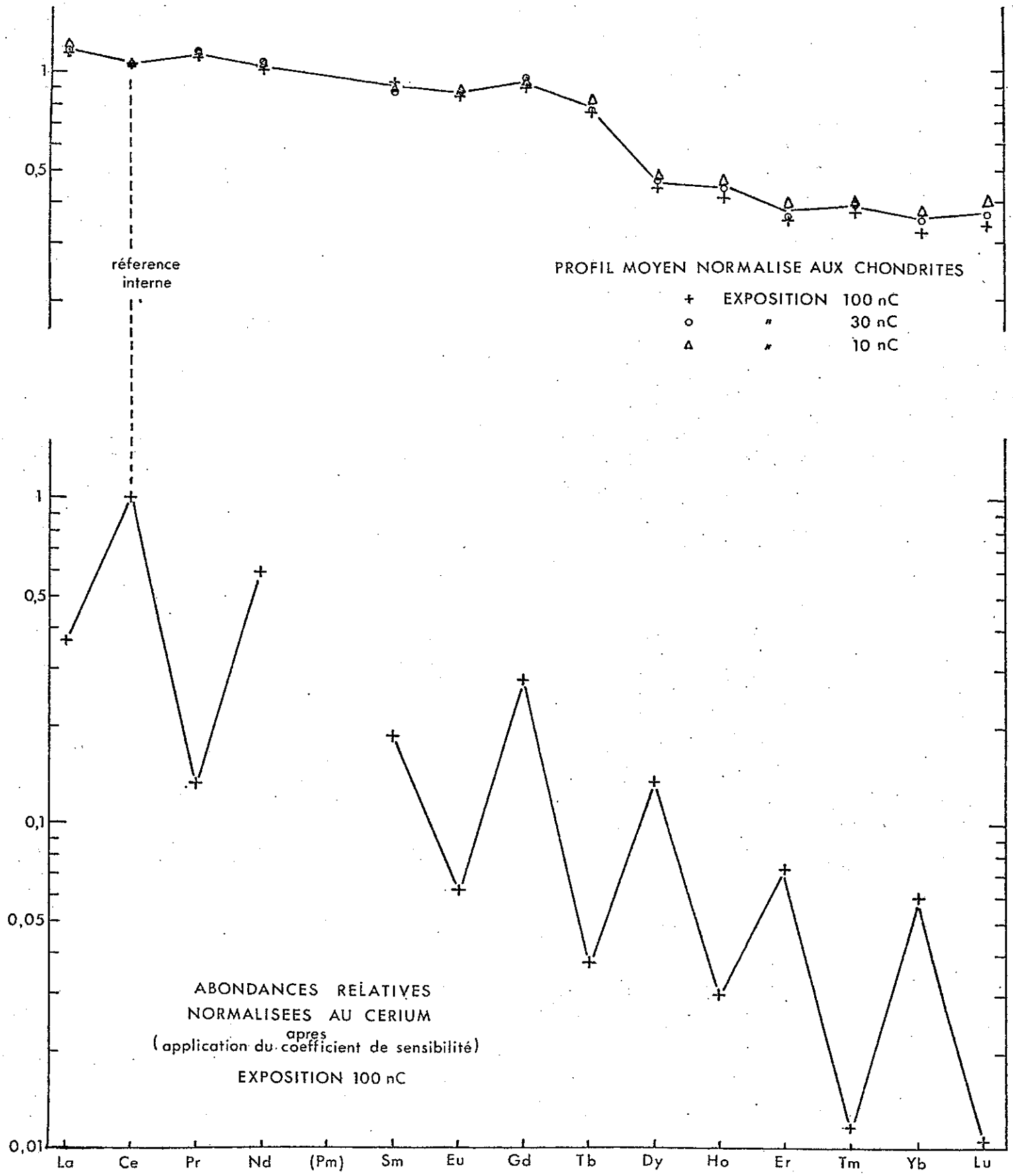
Dans les profils de type chondritique,c'est-à-dire plats,le fait que les noircissements sont comparables,ou presque,facilite l'opération:tous les points du profil sont déterminés par rapport à un élément de référence quelconque.

Dans le cas de profils enrichis relativement soit en lanthanides légers,soit en lanthanides lourds,les noircissements ne sont pas comparables pour tous les éléments sur la même exposition;il faut alors choisir l'élément de référence de telle façon que la gamme de ses noircissements soit un compromis entre les gammes de noircissements desterres légères et lourdes;cela nécessite une comparaison préalable des densités optiques.Dans ce cas précis,on a retenu un élément faisant la transition entre les deux groupes de lanthanides,le plus souvent le samarium.

ETABLISSEMENT DU PROFIL DE REPARTITION DES LANTHANIDES

ECHANTILLON 66

PL 9



Le tracé du profil se fait en donnant à l'élément de référence la valeur unité,les autres lanthanides étant calculés par rapport à cette référence.On applique ensuite la correction chondritique (ou normalisation) en divisant ces valeurs relatives,élément par élément,par les teneurs moyennes dans les chondrites.

d) Coefficients de sensibilité des lanthanides

Le fait que le fractionnement géochimique des lanthanides a lieu d'une façon continue au sein du groupe (voir deuxième partie) nous a amené à penser que,logiquement,le profil de répartition le plus régulier devait le mieux refléter cette continuité.

Là encore,pour les lanthanides comme pour les autres éléments,les auteurs proposent de nombreux coefficients,peu différents les uns des autres et proches en général de l'unité.

Dès le début de nos travaux,nous avons appliqué les coefficients déterminés par Griffith,Conzemius et Svec;ils se sont révélés par la suite peu différents de ceux calculés en nôtre laboratoire;ce sont:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	1,4	0,76	0,8	0,55	0,45	0,85	0,93	0,8	1,04	0,9	0,77	0,8	1,12

(coefficients normalisés au lanthane)

Ces coefficients sont multiplicatifs et appliqués de pair avec la normalisation aux chondrites.

On note que la forme du profil ainsi obtenu est remarquablement constante (Pl.9) quelle que soit l'exposition considérée.Un écart est toutefois sensible au niveau des éléments lourds en ce qui concerne les expositions 30 et 10 nC,relativement à l'exposition 100 nC;il peut être dû à plusieurs raisons:

- le fond de la plaque photographique n'est jamais parfaitement homogène,il peut varier très légèrement et influer plus ou moins sur la densité optique,
- indépendamment de cette hétérogénéité du fond,sa valeur même (qu'on fixe à 0,03 ou 0,04 en densité) est susceptible de jouer un rôle de plus en plus grand au fur et à mesure que la densité optique des raies photométrées baisse.Un légère tendance à surestimer la teneur de l'élément se manifeste donc;l'écart ainsi établi,si faible soit-il,est multiplié au cours de la normalisation aux chondrites (jusqu'à un facteur 30 pour le thulium et le lutétium) .

Les points retenus pour le profil définitif sont,pour chaque élément,les moyennes des points obtenus pour les diverses expositions.

En toute logique,le profil réalisé sur l'exposition la plus forte (et donc celle qui a consommé le plus d'échantillon) devrait suffire, mais l'établissement des profils relatifs aux expositions plus faibles nous est apparu comme un test de l'homogénéité des échantillons;en effet, à cause de la très faible quantité de matériau consommée,une éventuelle inclusion (comme des minéraux riches en lanthanides) doit logiquement apparaître

- soit sous forme de sa composition chimique propre si elle étincelle au niveau d'une petite exposition,
- soit en perturbant le profil de répartition moyen dans le carbonate au cours d'une exposition plus longue.

Ce phénomène n'a jamais pu être mis en évidence et cela confirme les examens qui ont été faits,soit sur les poudres à la loupe binoculaire, soit sur les sections polies des échantillons ayant révélé de fortes teneurs en lanthanides.

Il semble donc bien que les lanthanides soient en substitution diadochique dans les carbonates.

Les variations qui ont été notées sur la sortie de ces éléments au niveau des expositions sont vraisemblablement uniquement dues aux fluctuations dans l'étincelle,liées en partie aux variations des paramètres d'étincelage.

3) VALEUR DES RESULTATS ET DE LA METHODE ANALYTIQUE

Comme on l'a vu,les facteurs d'imprécision sont nombreux et se situent à tous les stades de l'analyse:

- homogénéité difficile à obtenir au cours de la réalisation des électrodes,
- étincelage parfois irrégulier,sortie des ions par bouffées,
- calibrage de la plaque qu'il est difficile de réaliser avec une précision meilleure que 10 à 20%,
- utilisation de coefficients de sensibilité définis comme moyens, et donc susceptibles de varier d'un échantillon à l'autre.

Compte tenu de tous ces facteurs,on estime la précision des résultats à 20 à 30%.

En ce qui concerne la détermination des profils de répartition des lanthanides,la méthode originale employée (un profil par exposition) est plus précise que la méthode classique,si l'on en juge par la régularité des résultats obtenus.

Par ailleurs,deux échantillons prélevés dans la même zone filonienne (Lac de la Grande Sitre - Belledonne-) ont été analysés et comparés en ce qui concerne les teneurs et les formes des profils.Il ressort que:
- pour les éléments majeurs,mineurs et traces,lesrésultats sont cohérents (voir annexe,résultats numériques,échantillons 12 et 13),
- les profils de répartition gardent la même allure;les teneurs très comparables montrent cependant une légère anomalie au niveau du cérium (Pl.32,fig.2).Ces résultats tendent à montrer que ces deux échantillons sont de composition chimique identique et que,au niveau de l'analyse, la reproductibilité est bonne.

Conclusion : La spectrométrie de masse à étincelles face aux autres techniques d'analyse physique

De nombreuses méthodes d'analyse sont à la disposition des géochimistes;l'analyse chimique y tient certes une place importante grâce à sa grande facilité de mise en oeuvre et son bas prix de revient;son domaine d'action demeure cependant limité aux éléments majeurs et quelques éléments traces.

Les techniques se sont considérablement développées au cours de ces dernières décennies;parmi elles citons pour mémoire la diffraction des rayons X et la fluorescence X.

Parmi les moyens d'investigation plus récemment mis en oeuvre,citons

- la spectrométrie d'émission et sa version automatisée,la quantométrie;excellente en analyse de routine,elle présente l'inconvénient de posséder un domaine d'exploration limité en ce qui concerne les éléments traces et n'est pas au point pour le dosage des lanthanides.
Son principal avantage est sans doute la rapidité d'obtention des résultats.

- l'absorption atomique:rapide également,cette technique présente l'inconvénient d'être soumise à des effets perturbateurs (effet matrice). Là encore,le domaine d'action est limité.

- l'activation neutronique:sa grande précision est son principal atout,mais elle reste réservée à des privilégiés à cause du matériel exceptionnel mis en oeuvre.Son domaine d'application est uniquement celui des éléments traces;parmi ceux-ci,les lanthanides ne sont dosables qu'en partie (La,Ce,Nd,Eu,Tb,Yb,Lu) et le tracé des profils de répartition demeure imprécis.

- la spectrométrie de masse;sous ce vocable se groupent:

a) la spectrométrie par thermo-ionisation,surtout connue en géochronologie avec la méthode rubidium-strontium,avec comme application en analyse chimique la dilution isotopique;cette dernière permet la détermination de dix lanthanides sur les quatorze existant:La,Ce,Nd,Sm,Eu,Gd,Dy, Er,Yb,Lu,et se développe en raison de sa précision.

b) la spectrométrie de masse à étincelles:
C'est la seule méthode d'analyse physique qui permette,avec un seul spectre,l'obtention d'une somme de données aussi importante.Presque tous les éléments sont dosables,et,pour les lanthanides,on obtient tous les points du profil de répartition.
Ce n'est pourtant pas une panacée car la précision des résultats est moins bonne que celle d'une méthode spécifique;de plus,elle se prête mal à une analyse de routine sur de grandes séries d'échantillons.

DEUXIEME PARTIE

LES LANTHANIDES : DONNEES CHIMIQUES ET GEOCHIMIQUES

Dans la terminologie courante, le terme de terres rares recouvre l'ensemble des lanthanides et de l'yttrium; les lanthanides sont constitués par les quinze éléments allant du lanthane (numéro atomique 57) au lutétium (numéro atomique 71). L'yttrium est situé dans une case différente du tableau de classification périodique, mais ses propriétés voisines de celles de certains lanthanides amènent souvent à étudier ces éléments ensemble.

1) QUELQUES DONNEES CHIMIQUES SUR LES LANTHANIDES

1.1) CONFIGURATION ELECTRONIQUE

Pour comprendre cette configuration, partons du xénon, ce gaz rare qui précède les lanthanides dans la classification et qui, dans l'état fondamental, possède une configuration électronique saturée, les orbitales étant toutes remplies par des paires d'électrons; sa configuration s'écrit:

1ère couche	2ème couche	3ème couche	4ème couche	5ème couche
$1s_2$	$2s_2, 2p_6$	$3s_2 3p_6 3d_{10}$	$4s_2 4p_6 4d_{10}$	$5s_2 5p_6$

On remarque dans cette structure une anomalie apparente de remplissage: le niveau 4f, qui aurait dû être normalement occupé après le remplissage du niveau 4d, est resté vide, tandis que les niveaux 5s et 5p ont été remplis de façon anticipée. Ceci s'explique par le fait que l'énergie des niveaux 5s et 5p est inférieure à l'énergie du niveau 4f et les électrons, lorsqu'ils forment une configuration stable, occupent toujours les niveaux dont les énergies sont les plus faibles.

Après le xénon viennent, dans la classification, un alcalin, le césium, puis un alcalino-terreux, le baryum, qui possèdent respectivement un et deux électrons de plus que le xénon et qui voient se remplir leur orbitale 6s; il reste donc deux niveaux inoccupés: le niveau 4f qui peut contenir 14 électrons, et le niveau 5d qui peut en contenir 10.

C'est à partir de l'élément suivant, le lanthane, que la situation commence à se régulariser: l'électron qui vient s'ajouter à la configuration du baryum pour former celle du lanthane occupe la première orbitale du niveau 5d, puis, pour les autres éléments des lanthanides, on assiste au remplissage progressif des quatorze places du niveau 4f du fait qu'à partir du cérium, l'énergie des orbitales 4f est inférieure à celle des orbitales 5d.

L'ensemble des lanthanides correspond donc à deux sous-couches 5d et 4f non saturées, situées dans une position profonde relativement abritée.
Cette structure électronique particulière est responsable de l'ensemble des propriétés des lanthanides.

La position de la sous-couche 4f, localisée sous les sous-couches 5s, 5p, 5d et 6s permet de différencier les lanthanides des éléments de transition classiques à sous-couche d non saturée. Les orbitales f, au contraire des orbitales d, ne sont pas sensibles aux champs électrostatiques cristallins. En particulier, on suppose qu'en présence d'anions, il n'y a pas de dédoublement en sous-niveaux énergétiques qui varient avec la nature de ces anions, avec la structure électronique de l'élément et avec la symétrie cristalline. Cela se traduit par un comportement univoque de tous les lanthanides, indépendamment des anions et des structures cristallines où ils sont inclus.

Ainsi s'explique la similitude de leurs propriétés chimiques et le faible fractionnement à l'intérieur du groupe au cours de l'histoire géologique.

Leur structure électronique est donnée dans le tableau suivant;le prométhéum,élément radioactif,n'existe pas à l'état naturel.

élément:	symbole:	numéro atomique:	configuration électronique idéale:	réelle:
lanthane	La	57	$5d_1\ 6s_2$	$5d_1\ 6s_2$
cérium	Ce	58	$4f_1$ " "	$4f_1\ 5d_1\ 6s_2$
praséodyme	Pr	59	$4f_2$ " "	$4f_3\ 6s_2$
néodyme	Nd	60	$4f_3$ " "	$4f_4\ 6s_2$
prométhéum	Pm	61	$4f_4$ " "	$4f_5\ 6s_2$
samarium	Sm	62	$4f_5$ " "	$4f_6\ 6s_2$
europium	Eu	63	$4f_6$ " "	$4f_7\ 6s_2$
gadolinium	Gd	64	$4f_7$ " "	$4f_7\ 5d_1\ 6s_2$
terbium	Tb	65	$4f_8$ " "	$4f_9\ 6s_2$
dysprosium	Dy	66	$4f_9$ " "	$4f_{10}\ 6s_2$
holmium	Ho	67	$4f_{10}$ " "	$4f_{11}\ 6s_2$
erbium	Er	68	$4f_{11}$ " "	$4f_{12}\ 6s_2$
thulium	Tm	69	$4f_{12}$ " "	$4f_{13}\ 6s_2$
ytterbium	Yb	70	$4f_{13}$ " "	$4f_{14}\ 6s_2$
lutétium	Lu	71	$4f_{14}$ " "	$4f_{14}5d_1\ 6s_2$

L'interprétation des spectres d'émission des lanthanides conduit à des configurations électroniques un peu différentes des configurations idéales correspondant à un remplissage progressif de la sous-couche 4f. Elle traduit un échange facile entre les niveaux 5d et 4f,dont les énergies sont très voisines.Les configurations réelles montrent que les orbitales 4f ont tendance à se remplir aux dépens de l'orbitale 5d,pour arriver à des configurations stables à 0,7,14 électrons.

En réalité,ces deux séries de configurations font intervenir des différences d'énergie très inférieures à celles qui accompagnent les transformations chimiques,et la configuration idéale a l'avantage de bien mettre en évidence les propriétés chimiques de ces éléments.

1.2) VALENCES DES LANTHANIDES

Dans leur structure électronique idéale,tous les lanthanides possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d,de grandes dimensions,et qui seront donc très sollicitées et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins.Par contre,les électrons 4f occupent des orbitales de petits volumes et de ce fait échappent à l'influence des atomes voisins.Ainsi s'explique le fait que la valence trois soit l'état normal des lanthanides dans leurs combinaisons.

D'autres valences sont également observables,leur existence est une conséquence du remplissage du niveau 4f et tient au fait que les trois configurations correspondant aux orbitales 4f inoccupées ou à demi remplies par sept électrons célibataires,ou totalement occupées par sept

paires d'électrons,ont des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des configurations voisines et seront donc particulièrement stables.Les éléments qui,à l'état lanthanide^{3+} ont des configurations immédiatement voisines de ces structures stables,vont avoir tendance à échanger un électron avec l'extérieur de façon à réaliser cette structure stable.

On s'explique ainsi l'existence des ions Ce^{4+},Eu^{2+},Yb^{2+} de configuration:

$$Ce^{4+} = 4f_0\ 5d_0\ 6s_0 \quad ; \quad Eu^{2+} = 4f_7\ 5d_0\ 6s_0 \quad ; \quad Yb^{2+} = 4f_{14}\ 5d_0\ 6s_0$$

1.3) LES RAYONS IONIQUES

De façon générale,le rayon d'un ion dépend
- De sa charge électrique.
- Du nombre et de la disposition géométrique des particules de signes contraires qui l'entourent (sa coordination).
- Du fait que la liaison n'est jamais parfaitement ionique,c'est-à-dire qu'un ion ne présente jamais autour de lui une répartition sphérique uniforme de ses électrons) ,mais qu'il s'établit une polarisation plus ou moins importante de la liaison,accompagnée d'une dilatation apparente du rayon du cation et d'une évolution inverse du rayon de l'anion qui lui est associé.

Les rayons ioniques sont calculés par convention pour la coordination 6 octaédrique,telle qu'on l'observe dans NaCl,et en admettant une polarisation nulle.

Les valeurs proposées pour les lanthanides par divers auteurs (Ahrens, Goldschmidt,Shannon et Prewitt) diffèrent sensiblement.Néanmoins,la diminution du rayon lorsque le numéro atomique augmente,phénomène général au sein des éléments d'une même période,apparaît très régulière pour les lanthanides (c'est le phénomène de contraction) .La charge du noyau augmentant d'une unité crée une attraction plus forte sur le cortège électronique qui l'entoure et provoque sa contraction;celle-ci atteint pour l'ensemble des lanthanides environ 20% de la taille du premier terme.

La planche 10 montre cette évolution par rapport à l'ion Ca^{2+}(R=0,98Å) et dont on verra le rôle qu'il joue dans le comportement géochimique des lanthanides.

Les rayons des ions divalents ou tétravalents diffèrent de ceux des ions trivalents correspondants;en effet,quand on passe de l'ion normal L^{3+} à un ion L^{2+},la charge du noyau n'est pas modifiée,mais il apparaît un électron supplémentaire dans le cortège électronique qui entraîne une dilatation importante du rayon (voir tableau page suivante).

Le rayon ionique est sans doute l'un des caractères les plus importants en géochimie;l'évolution continue de ce caractère amène,compte tenu de la similitude des propriétés chimiques,un évolution continue du fractionnement des éléments des lanthanides au cours de l'histoire géochimique.

Par contre,la discontinuité par rapport aux autres éléments des rayons ioniques des ions non trivalents,va entraîner une discontinuité dans le fractionnement de ces éléments;c'est ce qu'on observe pour le cérium,le samarium,l'ytterbium,mais surtout pour l'europium.

Rayons des ions bivalents, trivalents et tétravalents des lanthanides

élément	ion 2+	ion 3+	ion 4+
La		1,13	
Ce		1,09	0,88
Pr		1,08	
Nd		1,06	
Sm	1,26	1,04	
Eu	1,25	1,03	
Gd		1,02	
Tb		1	0,84
Dy		0,99	
Ho		0,98	
Er		0,97	
Tm	1,04	0,96	
Yb	1,03	0,95	
Lu		0,94	

1.4) L'ELECTRONEGATIVITE

L'électronégativité est une grandeur qui est en relation avec l'affinité d'un élément pour les électrons; la première table de valeurs complètes proposées est celle de Little et Jones (1960) qui donne pour les lanthanides:

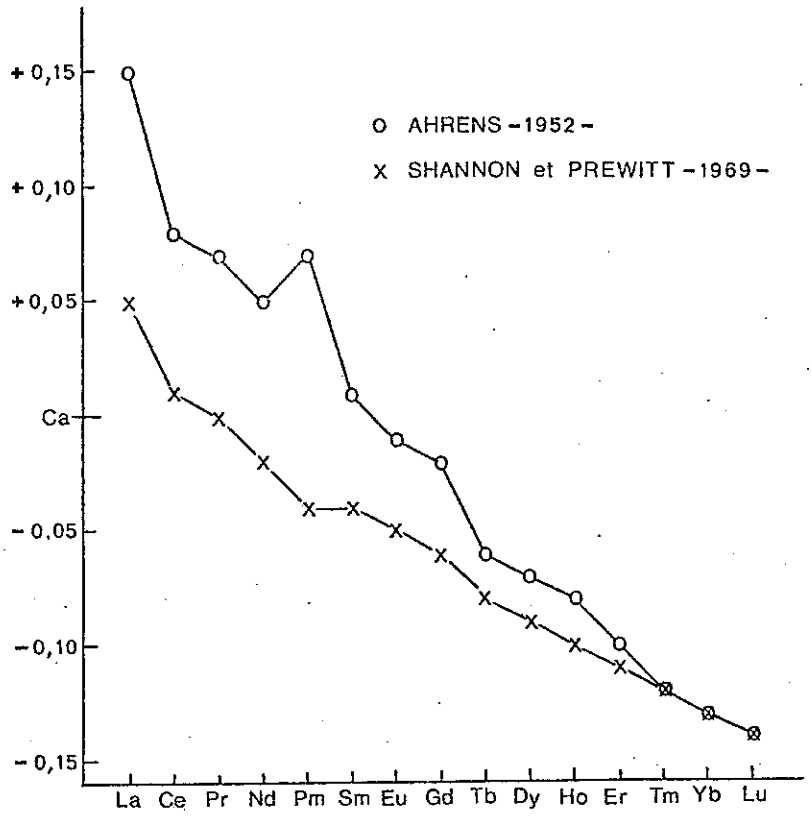
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,08	1,08	1,07	1,07	1,07	1,01	1,11	1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	1,06	1,14

Celle de l'yttrium est 1,11.

Ces valeurs sont comparables à celles du calcium (1,04), du strontium (0,99) ou du sodium (1,01) ; elles dénotent un net caractère métallique.
En même temps, elles permettent une expulsion facile des électrons périphériques de l'atome, conduisant à la formation de cations et à l'existence générale de liaisons ioniques dans les combinaisons des lanthanides, surtout lorsque ces combinaisons font intervenir des partenaires très électronégatifs comme le fluor et l'oxygène.

Lesquelques variations enregistrées pour le lanthane, le gadolinium, le lutétium s'expliquent par leur configuration électronique particulière, avec la couche f respectivement vide, mi-saturée et saturée; de même l'europium et l'ytterbium, éléments formant facilement des ions bivalents, ont des électronégativités plus faibles que celles des autres lanthanides.

L'accroissement lent de cette électronégativité se répercute dans l'évolution de certaines propriétés chimiques; en effet, la diminution de la basicité des oxydes qui en résulte se double d'une tendance plus marquée à la formation des complexes lorsqu'on passe du lanthane au lutétium; ceci permet de prévoir que lors d'un transport en solution, les lanthanides légers seront plus mobiles que les lourds.



Rayons ioniques des lanthanides 3^+, coordination VI, comparés a celui du calcium, coordination VI

RAYONS IONIQUES DES LANTHANIDES

1.5) LES COMPLEXES DES LANTHANIDES

Les lanthanides sont des éléments de transition et, comme tous les éléments detransition, ils donnent des complexes avec un grand nombre d'anions; parmi les complexes pouvant jouer un rôle en géochimie, signalons:

- les carbonates complexes, du type $[L(CO_3)_2]^-$, $[L(CO_3)_4]^{5-}$, formant des sels avec K^+, Na^+, NH_4^+,

- les complexes fluorés et fluoro-carbonatés du type
$$[L(CO_3)_3F]^{4-},\ (LF_4)^-,$$

- les complexes sulfatés du type $[L(SO_4)_3]^{3-}$.

Ces complexes sont de première importance en ce qui concerne les gîtes hydrothermaux où les anions carbonatés, sulfatés et fluorés sont prédominants. La difficulté majeure reste cependant la liaison entre la chimie expérimentale et les phénomènes naturels de mise en place des filons.

2) GEOCHIMIE DES LANTHANIDES

2.1) GENERALITES

Les lanthanides ne sont pas aussi rares qu'on le croyait autrefois à l'époque où les chimistes qui ont commencé à les étudier ne connaissaient qu'un petit nombre de sources de matières premières susceptibles de fournir des quantités appréciables de ces éléments. En fait, le groupe des lanthanides représente un ensemble plus abondant dans la nature que certains éléments considérés comme communs (Cu, Zn, Pb, Co, Sn..), mais ces éléments présentent la particularité d'être très dispersés à la surface du globe, de sorte que leur relative abondance n'a été mise en évidence que progressivement, au fur et à mesure que les méthodes de détection et d'analyse se sont perfectionnées et que la recherche de leurs gisements s'est développée.

2.2) LES METEORITES

Déjà, en 1925, la présence de ces éléments dans le soleil et les étoiles avait attiré l'attention des chercheurs et les travaux devaient naturellement aboutir à l'étude de l'abondance des lanthanides dans les météorites.

Dans ces roches, les composés se sont séparés rapidement à partir de substances fondues, et ne se sont pas trouvés soumis aux influences secondaires qui, sur terre, provoquent des processus de différenciation qui aboutissent à la formation de variétés minérales de compositions très différentes. On a donc beaucoup de chances de retrouver dans les météorites une répartition des éléments proche de celle qui existait à l'état originel, au moment de la solidification des phases.

Les matériaux météoritiques sont complexes dans le détail et leur classification ne sera pas précisée ici; néanmoins, 86% d'entre eux sont constitués par les météorites pierreuses (ou chondritiques) et donc susceptibles de représenter au mieux l'abondance des éléments non volatils dans le système solaire.

Les moyennes des teneurs en lanthanides pour vingt de ces chondrites sont, par convention, prises comme références:

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
0,32	0,94	0,12	0,60	0,20	0,073	0,31

(teneurs en ppm poids)

Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0,050	0,31	0,073	0,21	0,033	0,19	0 031

2.3) MODE DE REPRESENTATION GRAPHIQUE

L'exemple classique est celui qui consiste à comparer les chondrites aux sédiments nord-américains (qui servent de référence pour les roches sédimentaires).Le logarithme de la moyenne des teneurs en lanthanides dans les vingt chondrites et de la moyenne des teneurs dans les quarante sédiments nord-américains est porté en ordonnées en fonction des numéros atomiques (Pl.11).

Les différences entre les abondances relatives des deux types de matériaux ne sont pas évidentes à première vue,car une des caractéristiques les plus frappantes des abondances des lanthanides est l'alternance des teneurs entre les éléments de numéros atomiques pairs et impairs (règle d'Oddo-Harkins).Pour atténuer ce phénomène,qui rend malaisée la comparaison des profils de répartition des lanthanides dans des échantillons différents,on procède de la façon suivante:la teneur absolue de chaque lanthanide dans les sédiments est divisée par la teneur en ytterbium dans le même matériau (normalisation à l'ytterbium);la même normalisation appliquée aux chondrites fait apparaître que le profil de répartition des lanthanides dans ces dernières se résume à une droite,alors que celui dans les sédiments est relativement enrichi en éléments légers.

Ce mode de représentation offre l'avantage de faire disparaître l'effet de "zig-zag",mais a l'inconvénient de ne permettre de comparer que la forme des profils et donc n'est valable qu'au point de vue qualitatif.

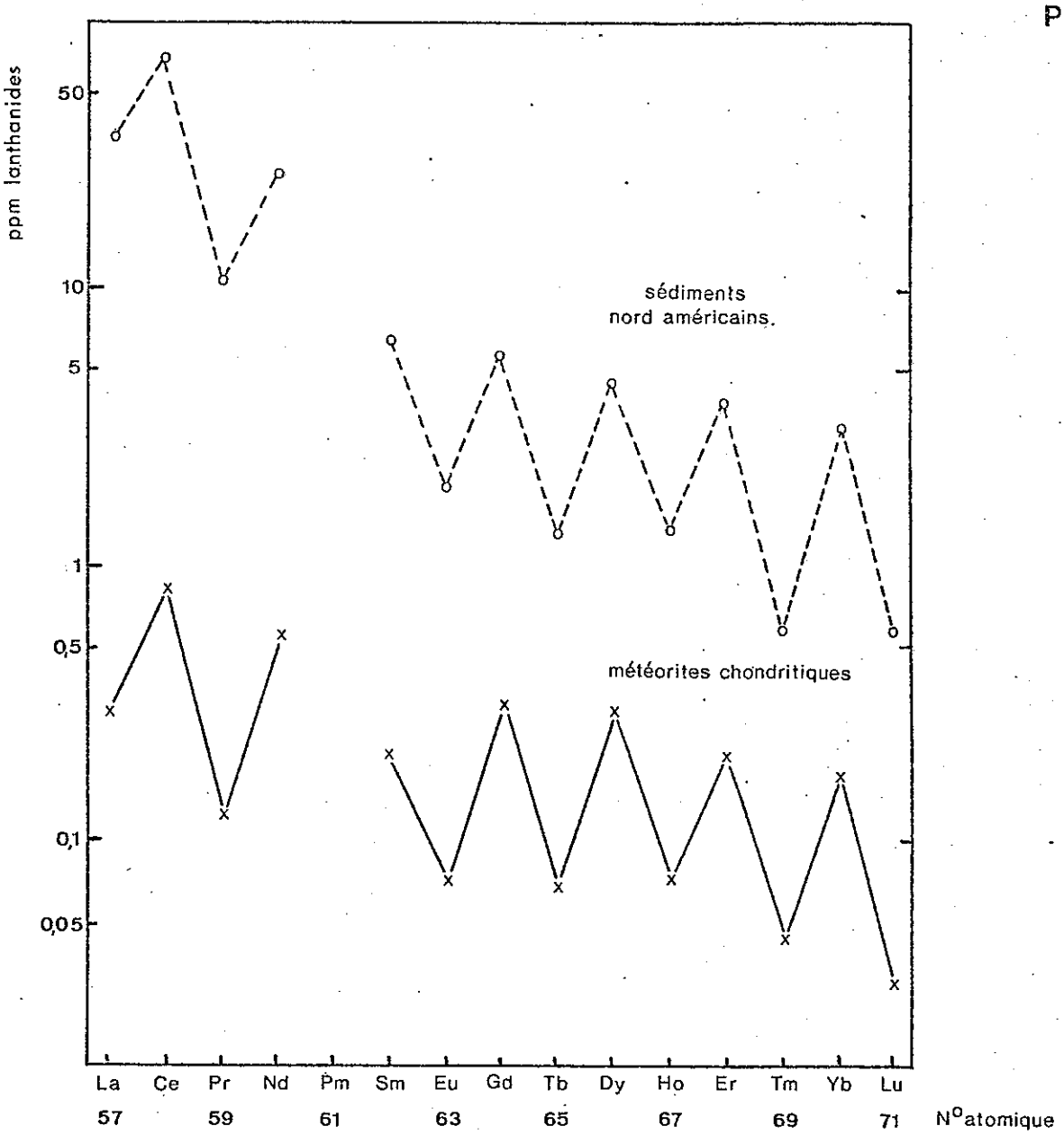
Pour tenir compte de l'aspect quantitatif,un autre mode de représentation consiste à porter en ordonnées les teneurs directement normalisées aux chondrites sous la forme du rapport ppm roche/ppm chondrites,ce rapport étant calculé individuellement pour chaque lanthanide;en abscisses sont portés soient les rayons ioniques,soient les numéros atomiques, les deux modes de représentation étant équivalents car l'inverse des rayons ioniques est une fonction linéaire des numéros atomiques(Masuda).

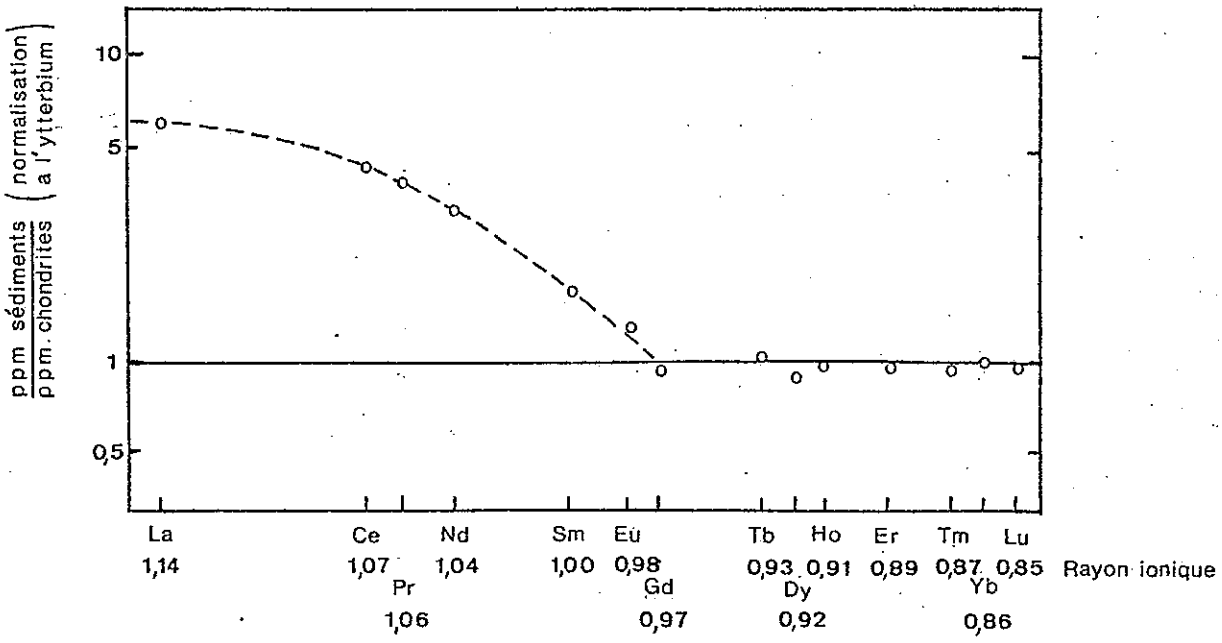
2.4) ABONDANCE NATURELLE DANS LES ROCHES

2.4.1) Roches sédimentaires

En complément des sédiments nord-américains ont été étudiés plus de trente autres roches sédimentaires comportant des carbonates,des grès, des grauwackes,des sédiments marins,des argiles (Wildeman,Haskin).La moyenne des nouveaux profils obtenus est comparable à celle des sédiments américains.

Parallèlement à ces travaux,Balashov,travaillant sur les sédiments de la plateforme russe,obtint des résultats identiques;ses échantillonnages opérés sur une zone géographiquement bien définie et connue du point de vue géologique représentent la composition chimique moyenne de


ppm lanthanides
50
10
5
1
0,5
0,1
0,05
sédiments
nord américains.
météorites chondritiques
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
57 59 61 63 65 67 69 71
N°atomique


ppm sédiments / ppm. chondrites (normalisation à l'ytterbium)
10
5
1
0,5
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
1,14 1,07 1,06 1,04 1,00 0,98 0,97 0,93 0,92 0,91 0,89 0,87 0,86 0,85
Rayon ionique

toute une région et des roches qui y affleurent,les phénomènes d'altération,de destruction des roches et de sédimentation étant considérés comme des facteurs d'homogénéisation.

Bien que ces profils soient qualitativement comparables,les abondances globales varient:ainsi,pour les sédiments marins,elles vont de 100 à 270 ppm,pour les grès de 50 à 120 ppm,pour les grauwackes de 70 à 200 ppm pour les carbonates de 15 à 160 ppm;il semble que ces variations soient liées à des conditions chimiques différentes de sédimentation,et à la proximité de la roche mère;plusieurs observations faites par Balashov confirment ces hypothèses:

- les argiles possédant les teneurs globales les plus élevées (405ppm) sont au contact de la roche mère,et se sont formées sous des conditions humides;les lanthanides sont supposés s'y être déposés sous forme d'hydroxydes insolubles,avec des hydroxydes de fer et d'aluminium,

- dans les zones les plus profondes du bassin,où des formations charbonneuses indiquent des conditions de sédimentation acide,les argiles contiennent les teneurs globales les plus basses (300 ppm),

- les argiles déposées en bord de mer,plus spécifiquement représentatives des sédiments côtiers,sont caractérisées par un léger déficit relatif en lanthanides légers;ce phénomène peut être expliqué par une complexation préférentielle des lanthanides lourds au niveau des zones profondes du bassin,ces complexes étant transportés sous forme de solutions vers la mer où les conditions de sédimentation devenant plus alcalines,les complexes se brisent et déposent davantage de lanthanides lourds.

Malgré les quelques variations signalées,il s'avère donc que les abondances relatives des lanthanides dans les roches sédimentaires ont un caractère monotone,leur caractéristique principale étant un enrichissement relatif en éléments légers par rapport aux chondrites.

2.4.2) Roches ignées

2.4.2.1) Roches ultrabasiques:

L'hypothèse suivant laquelle les météorites et le globe terrestre, issus des mêmes processus de différenciation d'un même matériau,et donc possédant les mêmes abondances relatives en lanthanides,sert de base à toutes les considérations faites par les différents chercheurs.Partant de là,le matériau initial de composition chondritique,donnant à la suite des processus de différenciation magmatique un matériel crustal enrichi en terres légères,doit donc donner un manteau,à partir duquel dérive la croûte,appauvri en ces mêmes éléments.

L'étude des roches ultrabasiques est rendue difficile à cause de la difficulté d'échantillonnage et de trouver un matériau représentatif de la composition du manteau;néanmoins,les péridotites,qu'on suppose être le constituant principal de la partie supérieure du manteau,existent sous différentes formes à la surface de la terre,depuis les nodules contenus dans les basaltes jusqu'aux corps intrusifs.

Les péridotites de haute température,et elles seules (comme on peut en juger par les paragénèses minérales et le métamorphisme de contact -travaux de Green et Ringwood-) montrent des abondances relatives en lanthanides complémentaires de celles de la croûte (Pl.12);les autres péridotites ont des abondances relatives comparables à celles de la croûte:la possibilité d'une altération due à la contamination du matériel péridotiti-

que au cours de son ascension à travers la croûte,dabord envisagée (Frey et Haskin) a été abandonnée pour celle d'un enrichissement des teneurs globales dû à une différenciation plus poussée du même matériau.

2.4.2.2) Roches basiques

a) les basaltes

La distinction entre basaltes alcalins à olivine et basaltes tholéitiques (respectivement à néphéline et quartz normatifs) est classique, bien que la séparation entre les deux types soit parfois délicate.Ce type de roches est sans doute celui qui a fait l'objet du plus grand nombre d'études,du fait de son origine dans le manteau supérieur (et donc pouvant représenter au mieux le matériau originel) et de la grande facilité d'échantillonnage.

- De toutes les roches connues,les basaltes tholéitiques océaniques présentent des profils de répartition les plus proches de ceux des chondrites (Pl.12),bien que les teneurs globales (100 ppm) soient très supérieures à celles dans les chondrites.

Outre le fait que ce résultat milite en faveur de l'hypothèse d'une répartition chondritique dans le matériau originel,il montre que des changements considérables ont eu lieu au moment de la concentration des lanthanides en tant que groupe d'éléments,mais que ces phénomènes ont très peu ou pas affecté leurs abondances relatives.

- Les basaltes continentaux sont caractérisés non plus par une répartition de type chondritique,mais par un enrichissement relatif en éléments légers (Pl. 12) et des teneurs globales plus élevées (175 ppm).Il semble en outre que pour les éléments légers comme le lanthane,le cérium,le praséodyme,il existe une certaine variabilité due à un comportement légèrement différent au cours des fractionnements géochimiques amenant ce type de profil.

b) les gabbros

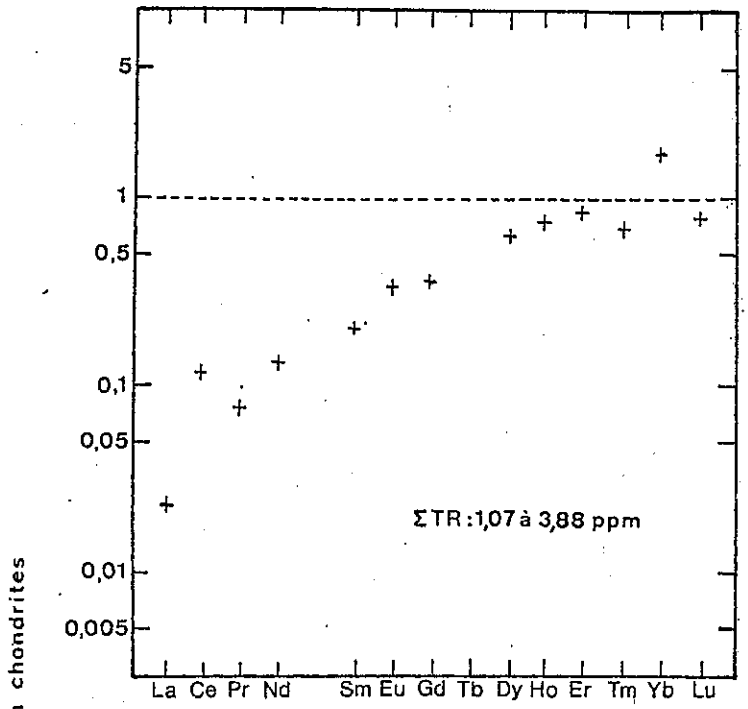
Les teneurs globales sont plus basses que dans les basaltes (20 à 120 ppm).En effet,la cristallisation plus lente favorise le départ des lanthanides des minéraux en voie de cristallisation et leur diffusion en dehors de la roche;l'enrichissement relatif en légers,moins marqué que dans les basaltes,montre que ces roches grenues ne sont pas aussi différenciées que les basaltes,les phénomènes de cristallisation fractionnée tendant à concentrer les lanthanides dans les phases résiduelles liquides.

2.4.2.3) Roches acides

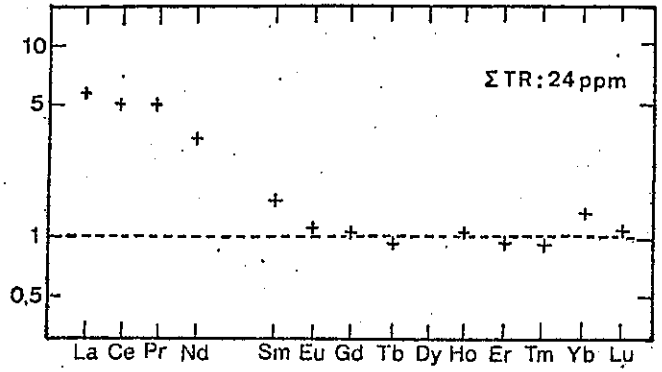
La grande variété des roches acides impose une classification qui,en ce qui concerne les travaux relatifs aux lanthanides,est basée sur la teneur en silice.
Les nombreux échantillons analysés se répartissent comme suit:

85 granites ($SiO_2 < 60\%$)
191 granites ($60\% < SiO_2 < 70\%$)
213 granites ($70\% < SiO_2$)

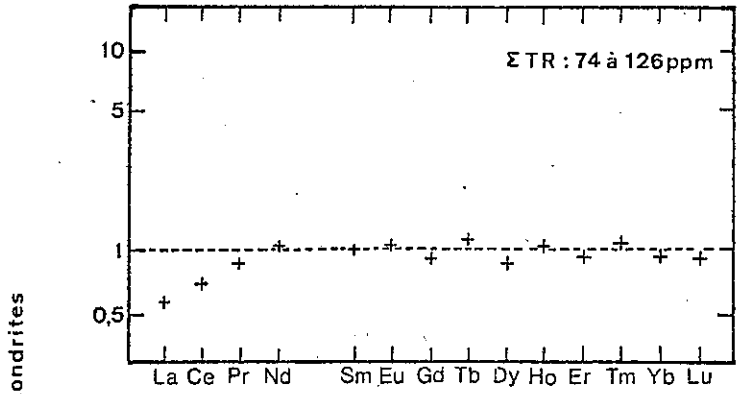
Les moyennes de ces résultats sont proches de celles obtenues pour les abondances relatives moyennes dans la croûte terrestre,calculées d'après les sédiments.Les teneurs globales sont comparables (220 à 315 ppm),quelle



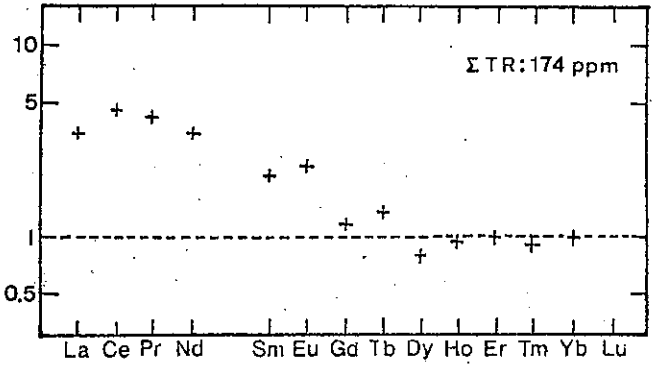
moyenne de 3 péridotites de "haute température"



péridotite Wesselton (USA) "basse température"



moyenne de 7 basaltes tholéitiques

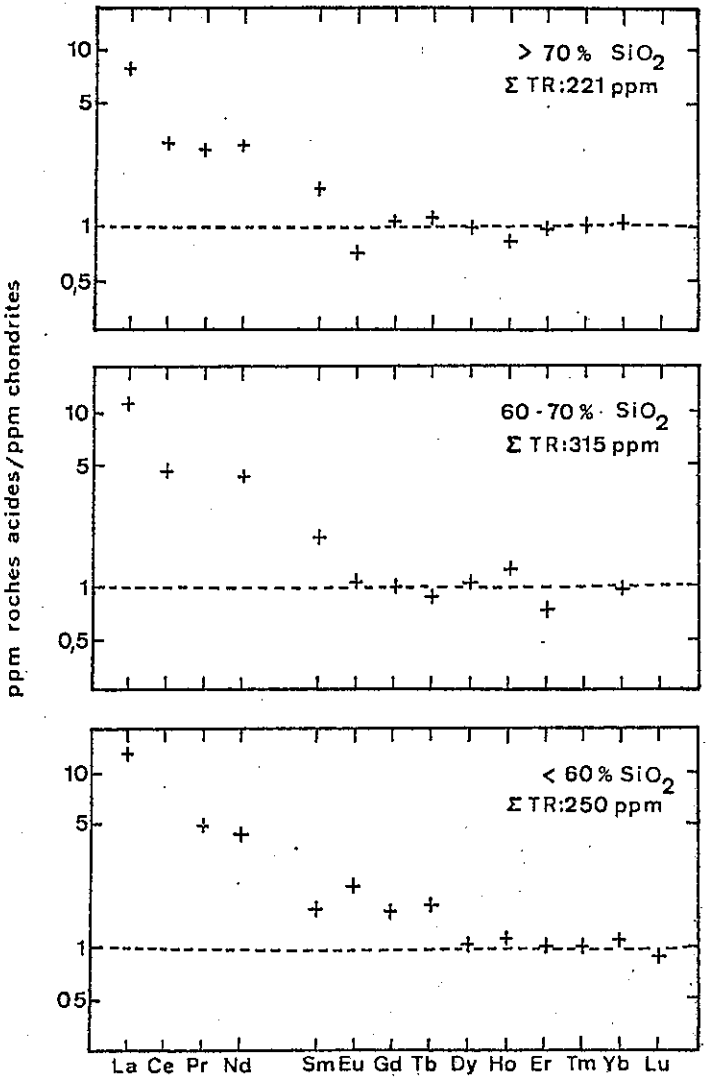


moyenne de 282 basaltes continentaux

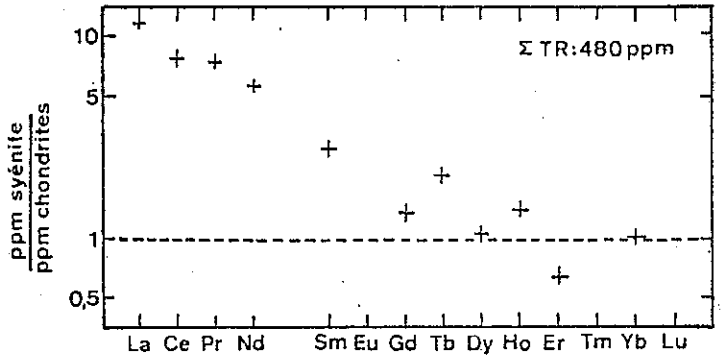
ABONDANCE NATURELLE

PERIDOTITES – BASALTES

PL 12

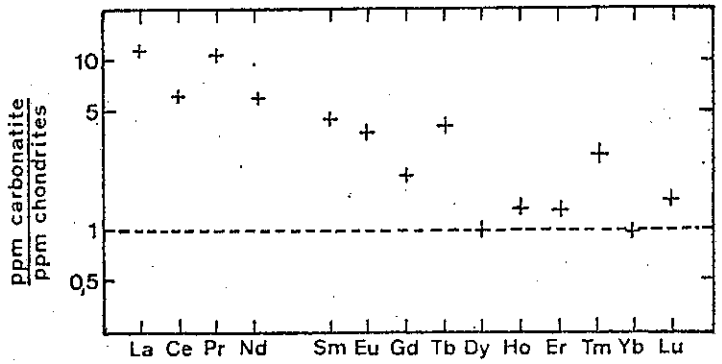


ROCHES ACIDES



SYENITE

massif de Khibinsk – U.R.S.S –

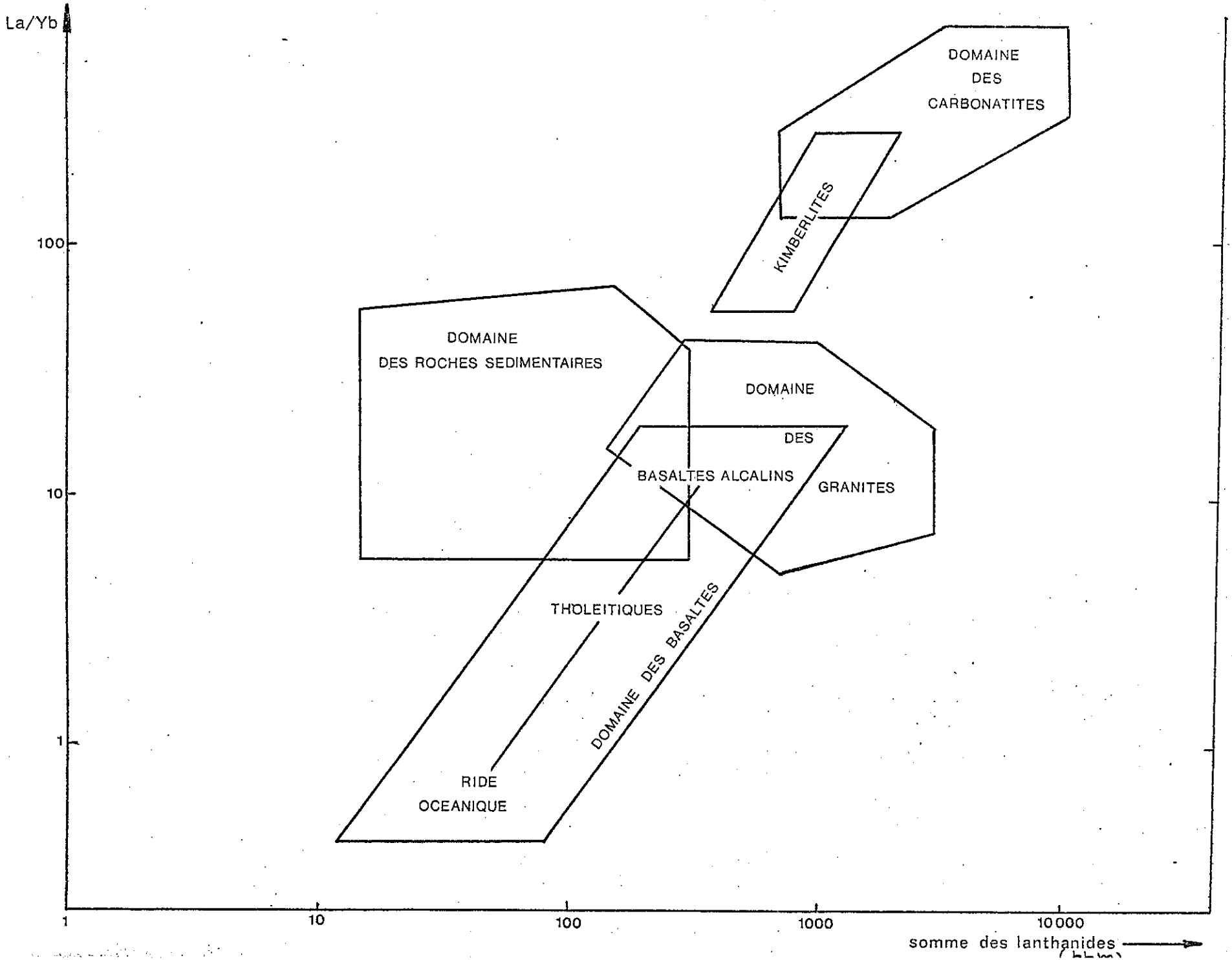


CARBONATITE

Panda Hill-USA-

ABONDANCE NATURELLE

PL 13


La/Yb
100
10
1
1
10
100
1000
10000
somme des lanthanides
DOMAINE
DES
CARBONATITES
KIMBERLITES
DOMAINE
DES ROCHES SEDIMENTAIRES
DOMAINE
DES
GRANITES
BASALTES ALCALINS
THOLEITIQUES
DOMAINE DES BASALTES
RIDE
OCEANIQUE

PL 14

que soit la classe de roches acides considérée.(Pl.13)

On remarque que le lanthane est anormalement enrichi dans tous les échantillons et que l'europium est relativement appauvri dans les roches les moins acides.

Certains granites ont cependant des profils marqués par un enrichissement relatif en terres légères très net:ainsi,le G1,étalon de l'USGS, montre une telle caractéristique,avec une teneur globale de 345 ppm.Ces phénomènes peuvent s'interpréter comme résultant de processus de fin de différenciation et se manifesteraient donc dans les granites des derniers stades de cristallisation.

2.4.2.4) Syénites néphéliniques,complexes alcalins

Un phénomène général y est,semble-t-il,la surconcentration des lanthanides.Outre des teneurs globales pouvant varier de plusieurs centaines au millier de ppm,l'enrichissement en terres légères est de règle (Pl.13);d'après les résultats,on pense que dans les syénites

- les teneurs les plus élevées accompagnent l'excès de Na + K par rapport à Al,
- la concentration des lanthanides a lieu à la fin de la différenciation.

Dans les carbonatites,outre des teneurs également élevées (1070 ppm dans l'échantillon de Panda Hill,Pl.13),les lanthanides sont affectés par des processus de fractionnement sévères car des éléments peu mobilisables dans les autres types de roches (gadolinium,terbium,dysprosium) suivent l'évolution générale marquée par les éléments légers.

On peut conclure de cet aperçu sur l'abondance naturelle des lanthanides que ces éléments ont une double valeur du point de vue géochimique:

- une valeur qualitative,directement liée à la forme du profil de répartition,ce profil étant d'autant plus penté que la différenciation a été plus poussée,
- une valeur quantitative,liée aux teneurs,celles-ci étant plus élevées quand le profil est plus penté depuis les éléments légers jusqu'aux éléments lourds.

L'utilisation du graphique La/Yb = f(somme des lanthanides) est,à notre avis,particulièrement significative (Pl.14).

2.5.) ETUDE THEORIQUE DU FRACTIONNEMENT DES LANTHANIDES

La répartition des lanthanides,comme celle des autres éléments traces,ne s'opère pas au hasard au cours des phénomènes de cristallisation. Divers modèles ont été élaborés qui tentent d'expliquer les fractionnements observés dans les diverses catégories de roches;tous à la base partent de la notion de coefficient de partage.

Ce coefficient de partage,défini dans les solutions,représente le fractionnement d'un élément mineur rapporté à un élément majeur,entre la phase solide et la phase liquide;il a été généralisé aux matériaux magmatiques où il représente le fractionnement entre le liquide magmatique et une phase solide (cristallisée)

La relation suivante, supposée vraie à tout instant, définit le coefficient de partage D constant:

$$\frac{d\,n}{d\,M} = D \cdot \frac{n}{M} \quad (1), \text{avec}$$

n: quantité d'élément dans le liquide magmatique (en masse)
dn: quantité d'élément dans le solide
M: masse totale du liquide magmatique
dM: masse du solide
D: coefficient de partage

Du fait de la continuité des courbes de fractionnement obtenues, Masuda et Matsui pensent que le coefficient de partage des lanthanides varie linéairement avec le numéro atomique Z, et peut s'écrire

$$D_{(Z)} = D_o + \Delta Z . \Delta D \text{ ,avec}$$

D_o: coefficient de partage du lanthane
ΔZ: différence des numéros atomiques entre l'élément Z et le lanthane
ΔD: variation du coefficient de partage entre deux éléments consécutifs

A partir de ces deux hypothèses fondamentales, plusieurs modèles tentent d'expliquer les fractionnements observés.

2.5.1) Modèle de cristallisation fractionnée

Au cours de la cristallisation fractionnée d'un magma, la composition de la phase liquide varie et on suppose qu'il y a équilibre à tout instant entre le liquide et la phase solide; c'est l'équivalent de la loi de Doerner-Haskins:

L'état initial se définit par:

n_o : quantité d'élément dans le liquide (en masse)
M_o : masse totale du liquide

L'intégration de l'équation différentielle (1) donne:

$$\frac{n}{M} = \frac{n_o}{M_o} \cdot \frac{M}{M_o}^{D-1} \qquad (2)$$

Si on appelle

- f, la fraction qui a cristallisé $\left(f = \frac{M_o - M}{M_o} \right)$
- C_s, la concentration de l'élément dans le solide
- C_M, la concentration de l'élément dans le liquide $\left(C_M = \frac{n}{M} \right)$
- C_{Mo}, la concentration initiale,

l'équation (2) devient:

$$C_M = C_{Mo} \left(1-f \right)^{D-1} \qquad (3)$$

A tout instant t, on a $C_s = D.C_M$, ou $C_s = D.C_{Mo} \left(1-f \right)^{D-1}$

La composition globale du cristal formé est:

$$\overline{C_s} = \int_{f=0}^{f=f} C_s \text{ ,ce qui donne } \overline{C_s} = \frac{C_{Mo}}{f} \left[1-(1-f)^D\right]$$

Pour un élément de numéro atomique Z,et si on appelle V_Z la concentration de cet élément dans les chondrites,la représentation des abondances des lanthanides normalisées aux chondrites devient,pour la phase liquide résiduelle,en utilisant l'hypothèse de la linéarité du coefficient de partage en fonction du numéro atomique:

$$\frac{C_{M(Z)}}{V_Z} = \frac{C_{Mo(Z)}}{V_Z} (1-f)^{(D_o+ZD-1)}$$

En représentation logarithmique:

$$\log \frac{C_{M(Z)}}{V_Z} = \log \frac{C_{Mo(Z)}}{V_Z} + (D_o-1) \log (1-f) + Z.\Delta D.\log (1-f)$$

Si $\frac{C_{Mo(Z)}}{V_Z}$ est indépendant de Z,ou varie linéairement avec lui,alors la concentration relative résiduelle du liquide $\frac{C_{M(Z)}}{V_Z}$ suit une droite quand elle est portée logarithmiquement en fonction de Z.

Suivant le degré de cristallisation,la pente des droites varie.

Sur la planche 15 ont été représentés deux modèles de cristallisation fractionnée,calculés pour

- un coefficient de partage D_o du lanthane = 0,08,et un ΔD =0,04 pour deux éléments consécutifs,
- des fractions restant fondues de 0,01 et 0,001 .

Les concentrations dans la phase liquide sont représentées par C_e (□)

Les concentrations dans la phase qui cristallise par C_s (Δ)

Les concentrations dans la phase solide globale par $\overline{C_s}$ (●)

Ces modèles de cristallisation fractionnée ont été appliqués à la compréhension des phénomènes régissant le fractionnement des lanthanides,en particulier par Schilling et Winchester dans leurs études portant sur les séries basaltiques hawaïennes.

2.5.2) Modèle de fusion partielle

Il y a fusion d'une portion de solide et équilibre entre le liquide intersticiel et le solide dans sa totalité;la phase fluide formée est homogène:il y a équilibre global et non superficiel entre le liquide et le solide.On peut alors appliquer la loi de Berthelot-Nernst:

$$\frac{N_M}{M} = D.\frac{N_S}{S} \quad \text{,avec}$$

N_M : quantité d'élément dans le liquide
N_S : quantité d'élément dans le solide
M : masse du liquide
S : masse du solide

En appellant N_o la quantité totale d'élément, S_o la quantité initiale du solide, et $x = M/S_o$ la fraction qui a fondu, le calcul permet de trouver la concentration C_M de l'élément dans la fraction x fondue

$$\frac{N_M}{M} = D.\frac{N_o}{S_o} \cdot \frac{1}{[1-x(1-D)]} \quad \text{avec } C_s = \frac{C_M}{D} \Longrightarrow C_{M(Z)} = D.\frac{C_{o(Z)}}{[1-x(1-D)]}$$

(C_s : concentration de l'élément dans le solide)

Les différentes courbes ainsi obtenues en fonction de Z diffèrent légèrement de celles calculées dans le modèle de cristallisation fractionnée.

2.5.3) Modèle de fusion de zone

On suppose que la fusion circule et remonte progressivement des profondeurs vers la surface. D'après les essais en laboratoire, on a pu établir des formules donnant la concentration en fonction de la profondeur et du degré de fusion.

Les résultats, différents des précédents, permettraient d'expliquer la forme de certains profils de répartition de lanthanides comme celui des péridotites de haute température.

2.5.4) Valeur de ces modèles

Les courbes obtenues par ces modèles théoriques ne permettent pas, malgré leur ressemblance avec les profils réels, de préciser quel phénomène a joué. Ainsi, dans leur étude sur les laves hawaïennes, Schilling et Winchester ne peuvent trancher entre cristallisation fractionnée et fusion partielle, les deux processus pouvant agir d'une manière semblable.

Des études plus précises, récemment entreprises depuis 1968, tiennent compte du fait de l'existence de coefficients de partage différents pour chaque espèce minérale et ne considèrent plus la phase solide comme unique.

2.6) TRANSPORT HYDROTHERMAL DES LANTHANIDES

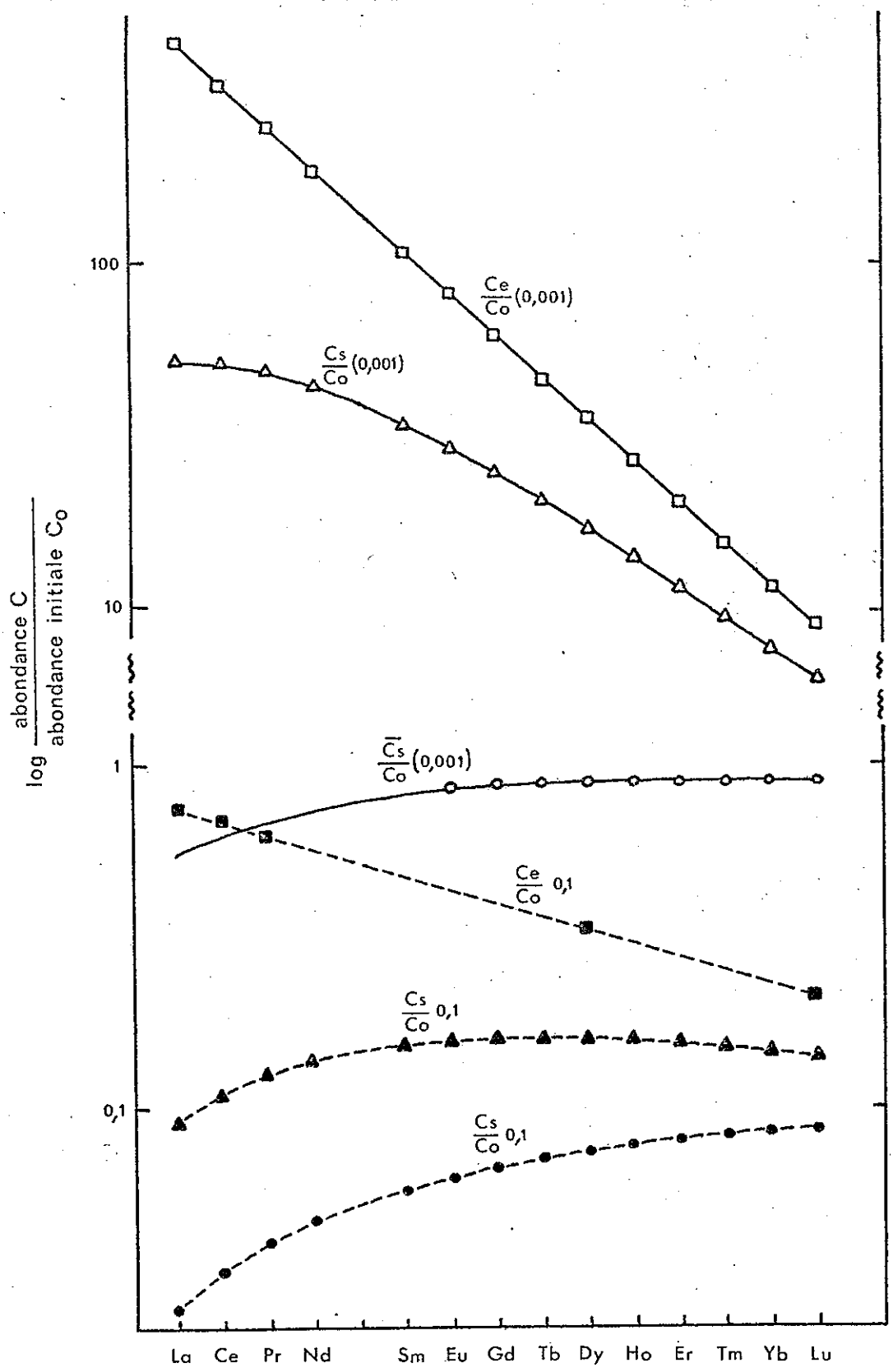
Les rares études faites sur ce sujet montrent que les concentrations de lanthanides sont le plus souvent caractérisées par la présence de métaux alcalins et les anions des acides comme H_2CO_3 et HF.

L'idée a été émise que le transport des lanthanides pouvait se faire sous forme de solutions alcalines et que ces solutions devaient contenir les anions HCO_3^-, CO_3^{--}, F^- et parfois même HSO_4^- et SO_4^{--}. Les lanthanides ne peuvent pas être transportés à l'état de simples ions dans de telles solutions, la complexation devant être nécessaire pour le transport sur une grande distance. Plusieurs causes peuvent provoquer le dépôt des lanthanides:

- une baisse brusque de la pression, comme celle pouvant survenir à la suite de l'expansion des fluides hydrothermaux dans une cavité,

- la fixation des ions CO_3^{--}, avec précipitation de carbonates insolubles de Fe, Mg, Ca,

- une variation de l'alcalinité des solutions.



MODELES THEORIQUES DE CRISTALLISATION FRACTIONNEE

calculés pour un coefficient de partage du lanthane $D_o = 0{,}08$
et un $\Delta D \simeq 0{,}04$ pour 2 éléments consécutifs

Les terres lourdes forment des complexes plus stables que les légères, ce qui fait qu'elles sont susceptibles de s'enrichir relativement dans les solutions,en particulier celles s'étant éloignées au maximum de la roche mère,ou dans celles des dépôts de fin de cristallisation.

3) LE COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES LANTHANIDES

3.1) GENERALITES

L'histoire géologique des lanthanides et leur comportement au cours des phénomènes de différenciation magmatique et de cristallisation peuvent se déduire des observations concernant leurs règles de répartition dans les roches de l'écorce terrestre.

Ils sont déterminés par deux propriétés essentielles de ces éléments, l'une chimique,l'autre cristallographique:d'une part leur caractère lithophile,d'autre part leurs faibles possibilités d'isomorphisme avec les éléments communs.

- En ce qui concerne la répartition géochimique des éléments naturels, la première phase de séparation dans le magma en fusion a lieu entre les liquides à base de fer (éléments sidérophiles) ,de sulfures (éléments chalcophiles) ,de silicates (éléments lithophiles) et la phase vapeur.

Les lanthanides appartiennent de toute évidence à la classe des éléments lithophiles:

éléments sidérophiles	éléments chalcophiles (sulfures)	éléments lithophiles (silicates)	éléments atmophiles
Fe,Ni,Co,P, (As),Ru,Rh,Pd, Os,Ir,Pt,Au, Ge,Sn,Mo,(W), (Nb),Ta.	S,Se,Te,Fe, (Ni),(Co),Cu, Zn,Cd,Pb,Sn, Ge,Mo,As,Sb, Bi,Ag,(Au), Hg,Pd,Ru,(Pt), Ga,In,Tl.	O,(S),(P),(H),Si,Ti, Zr,Hf,Th,(Sn),F,Cl, Br,I,B,Al,(Ga),Sc,Y, La,Ce,Pr,Nd,Sm,Eu,Gd, Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu Li,Na,K,Rb,Cs,Be,Mg, Ca,Sr,Ba,(Fe),V,Cr, Mn,((Ni)),((Co)),Nb, Ta,W,U,((C)).	H,N,C,(O),Cl, Br,I,He,Ne, Ar,Kr,X.
():peu abondant (()):très peu abondant			

- Dans un deuxième stade,la solidification du magma,les lanthanides ne suivent pas les éléments courants de la cristallisation des silicates, tels que Al,Mg,Fe,les métaux alcalins,ils demeurent en solution avec les autres éléments rares (Zr,Hf,Nb,Ta,W,U) jusqu'à ce qu'ils aient atteint un enrichissement suffisant et se séparent en fin de cristallisation en phases propres,c'est-à-dire sous forme de minéraux spécifiques (on en connaît environ deux cents variétés);ces minéraux sont principalement des fluorures,des carbonates,des tantalates,niobotantalates,phosphates et arséniates.

- Ils marquent très peu de dispositions à participer par isomorphisme à la formation des minéraux communs du groupe des silicates;c'est la conséquence de leur grand rayon ionique qui empêche leur introduction dans le réseau cristallin des minéraux courants:

symbole	Zr^{4+}	Th^{4+}	U^{4+}	Sc^{3+}	Y^{3+}	lanthanides	Al^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}
R (Å)	0,87	1,10	1,05	0,83	1,06	1,13 (La) 0,94 (Lu)	0,57	0,67	0,70

symbole	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Na^{2+}	K^{+}
R (Å)	0,78	1,06	1,27	1,43	0,98	1,33

Les très faibles différences entre les rayons ioniques des lanthanides illustre la quasi uniformité de leur comportement géochimique;pourtant la variation continue des rayons ioniques en fonction du numéro atomique (phénomène de contraction),qui s'accompagne d'une diminution du caractère électropositif,permet d'établir une subdivision entre

a) Les terres cériques (ou lanthanides légers) ,allant du lanthane à l'europium,

b) Les terres yttriques (ou lanthanides lourds) ,du gadolinium au lutétium.

Dans les roches,ainsi que dans les minéraux des terres rares (l'yttrium étant pratiquement toujours associé aux lanthanides) ,ces deux groupes ne sont qu'exceptionnellement présents de façon égale,et très généralement un des deux groupes l'emporte sur l'autre.Ainsi cette particularité se retrouve en fin de cristallisation des roches éruptives:les terres cériques se concentrent davantage dans les pegmatites des roches néphélino-syénitiques,et les terres yttriques plutôt dans les pegmatites granitiques (cette répartition illustre la différence de basicité existant entre les terres cériques et les terres yttriques,celles-ci étant des bases moins fortes.)

3.2) LOCALISATION DES TERRES RARES

Le fait que les lanthanides et l'yttrium ne se séparent du magma qu'en fin de cristallisation permet d'expliquer la diversité et le nombre des variétés de minéraux qui en contiennent.

En effet,les minéraux de la première cristallisation des éléments lithophiles se séparent à partir d'une masse importante qui,de par sa composition globale,permet la formation des constituants communs dans de bonnes conditions de reproductibilité,même en des endroits très différents. Les minéraux des terres rares,au contraire,se forment à partir d'une fraction résiduaire relativement petite de la masse rocheuse liquide initiale dans laquelle les séparations ou les enrichissements successifs et le refroidissement finissent par imposer des conditions de cristallisation bien définies,qui peuvent varier localement dans de larges limites,aussi bien du point de vue de la nature des constituants du mélange,où peuvent se trouver de nombreux éléments inhabituels,que des concentrations relatives de ces éléments.

La minéralisation des terres rares s'opère par conséquent dans des conditions très diverses,entraînant la formation d'une foule de minéraux correspondant chacun aux possibilités locales imposées par la solution mère résiduaire.

3.2.1) Minéraux riches en terres rares

Tous ont une cristallisation développée dans les gisements de type pegmatitique. On y rencontre à la fois des minéraux riches en lanthanides légers : (monazite($CePO_4$) , bastnaesite ($Ce(CO_3)F$) , cérite ($Ce_3Si_2O_8(OH)$)), des minéraux riches en lanthanides lourds et en yttrium : (xénotime(YPO_4), samarsksite ($(Y,U,Fe)(Nb,Ti,Ta)_2O_6$) et enfin des minéraux contenant des proportions à peu près équivalentes en lanthanides légers et lourds : aeschinite($(Ce,Nd,Th,Y)(Ti,Nb)_2O_6$)).

Le principal d'entre eux, la monazite, phosphate de cérium et de thorium accessoirement, est un des constituants principaux des "sables noirs" avec l'or, la cassitérite, l'ilménite, le zircon et fait l'objet d'exploitation.

3.2.2) Minéraux pauvres en terres rares

Les terres rares s'y introduisent de deux façons différentes : soit en conservant leurs formes minéralogiques propres, soit en adoptant celle du minéral hôte.

- Dans le premier cas, la terre rare est incluse sous forme de minéral étranger dans le minéral hôte, et l'ensemble est hétérogène. Ces cristaux sont individuellement riches en terres rares et appartiennent au type décrit précédemment ; sous cette forme, ces éléments sont extrêmement diffusés dans les roches ignées.

- Dans le second cas, les terres rares ne forment pas une phase distincte dans le minéral hôte, mais pénètrent dans le cristal en se substituant au métal constituant le minéral. Ceci n'est possible évidemment que lorsque les terres rares et les éléments métalliques hôtes ont des propriétés voisines, de façon à ce que le remplacement de l'un par l'autre n'entraîne que peu de perturbation au niveau du réseau cristallin : même charge des ions, rayons ioniques de dimensions voisines (ou différentes de $\pm$ 15%) , même nature de la liaison chimique.

Ce type de substitution ne se réalise pas facilement avec les terres rares car l'aluminium, le seul élément trivalent existant en quantités importantes, possède un rayon ionique deux fois plus petit que celui des terres rares, ce qui rend l'isomorphie impossible : chaque ion lanthanide $3+$ n'a pas assez de place pour se substituer à un ion Al^{3+} dans les minéraux alumineux.

Par contre, c'est avec le calcium que la subtitution devient possible bien que cet élément n'existe dans ses combinaisons que sous forme d'ions bivalents. Ceci est lié au fait que l'ion Ca^{2+} et les ions L^{3+} ont des grandeurs voisines (Pl.10) et que les propriétés du calcium sont très comparables à celles des lanthanides (et de l'yttrium) ; cependant, la substitution d'un ion Ca^{2+} par un ion L^{3+} entraîne un excédent de charges positives qui doit être neutralisé, puisque les réseaux cristallins sont électriquement neutres. Cette neutralisation est rendue possible par deux mécanismes :

a) La formation de lacunes dans le réseau cristallin du minéral hôte : en effet, lorsque deux ions L^{3+} se subtituent à trois ions Ca^{2+}, la charge globale reste constante, mais il s'est formé une lacune dans le réseau ; un tel mécanisme se produit dans la fluorine CaF_2 et l'apatite $Ca_3(PO_4)_2$,

b) L'intervention simultanée de deux séries de subtitutions, chacune étant accompagnée de la même variation des charges des cations, mais de sens contraires : dans l'orthite (ou allanite) qui a comme formule de dé-

part celle de l'épidote $[Ca_2(Al,Fe^{3+})_3Si_3O_{12}OH]$, Ce^{3+} remplace non pas Al^{3+} mais Ca^{2+} et, dans les mêmes proportions, des ions Al^{3+} sont remplacés par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} de rayons ioniques voisins; on aboutit ainsi à la formule $(Ca,Ce^{3+})_2(Al\ Fe^{3+},Mg\ Fe^{2+})_3Si_3O_{12}OH$, le remplacement de Ca^{2+} pouvant bien sûr se faire par des lanthanides légers, autres que le cérium, et dont les rayons ioniques sont les plus voisins.

L'affinité des lanthanides pour le calcium se complète par celle pour certains anions: ainsi, dans l'apatite, les fortes teneurs en lanthanides s'expliquent aussi par l'affinité pour l'anion PO_4^{---}. On note par ailleurs que dans ce minéral de première cristallisation, la concentration en lanthanides augmente à la partie externe des cristaux, ce qui confirme que ces éléments se concentrent dans la phase liquide au fur et à mesure que la cristallisation avance.

3.3) LES LANTHANIDES DANS LES CARBONATES FILONIENS

On dispose de peu de données sur ces matériaux. Il semble qu'en ce qui concerne les calcites, les phénomènes de luminescence dont elles sont le siège expliquent l'intérêt que leur ont porté quelques auteurs.
En règle générale, elles contiennent des lanthanides, en quantités variables, les calcites les plus luminescentes sont les plus riches, les éléments cités comme excitateurs de la luminescence étant le néodyme, le samarium, le dysprosium.

Les rares données numériques sont fournies par les soviétiques qui indiquent, comme teneurs maximales en TR_2O_3 (oxydes de terres rares):

calcites : 0,56%	dolomite : 0,08%
sidérite : 1,67%	ankérite : 0,1%

On connaît, associés aux gîtes hydrothermaux à gangue sidéritique ou à paragénèse quartz fluorine, des minéraux riches en terres rares (xénotime, bastnaesite); ce type de gîte est en relation avec les granites alcalins (Sibérie), mais les silicates de terres rares, abondants dans les pegmatites, n'existent pratiquement jamais dans les gîtes hydrothermaux car ils sont instables en milieu aqueux où ils s'hydrolysent.

La possibilité de complexation des lanthanides avec l'anion CO_3^{--} et les fortes teneurs en ces éléments dans les carbonates ont amené à penser que ce type de gangue filonienne constituait un matériau de choix en ce qui concerne leur contenu en lanthanides.

D'autre part, l'étude du comportement géochimique des lanthanides, objet de nombreux travaux en ce qui concerne les roches et leurs minéraux constitutifs, n'a jamais été abordée pour ce type de filon.

Le puissant moyen d'investigation que constitue la spectrométrie de masse à étincelles, en permettant la détermination des profils de répartition des lanthanides, offrait donc la possibilité d'étudier les modes de fractionnement géochimique qui ont donné naissance aux fluides hydrothermaux carbonatés. De plus, la détermination des autres éléments présents dans ces matériaux, et plus particulièrement les éléments traces, permettait d'apporter une contribution à la connaissance de la géochimie des gîtes minéralisés des Alpes externes.

TROISIEME PARTIE

LES CARBONATES FILONIENS :

ASPECTS GITOLOGIQUE ET GEOCHIMIQUE

1) LA CHAINE DE BELLEDONNE

Les gîtes minéraux ne sont pas régulièrement répartis dans la chaîne de Belledonne;la concentration des filons permet en effet à plusieurs régions d'être bien individualisées à ce point de vue.C'est ainsi que du nord au sud on peut distinguer (Pl.16 et 17) :

- les minéralisations du Dôme de La Mure et celles de la région de Vizille,dont elles ne sont séparées que par la vallée de la Romanche,

- la région d'Allevard,

- la région d'Aiguebelle (chaîne des Hurtières).

Entre ces zones bien définies,et dont les filons se situent le plus souvent soit au niveau de la vallée,soit à moyenne altitude,il existe des gîtes isolés,moins bien connus,que nous regrouperons sous le vocable de "gîtes de Belledonne Centre",situés pour la plupart vers 2000m,et qui engloberont les gîtes de la vallée de l'Eau d'Olle.

L'altitude à laquelle ils sont situés fait que ces filons n'ont été le plus souvent exploités que là où ils apparaissaient à l'affleurement; peu de travaux ayant été réalisés,il n'existe pas d'archives les concernant.

1.1) LES MINERALISATIONS DU DOME DE LA MURE

Le sous-bassement cristallin de cette région est constitué par la partie la plus septentrionale de la chaîne de Belledonne;il appartient au "rameau externe" et est constitué par les micaschistes de la série satinée.Au-dessus affleure le Houiller,décapé par endroits de sa couverture triasico-liasique.

Les gîtes minéraux y sont relativement nombreux et ne peuvent tous être cités;nous n'avons retenu parmi eux que ceux présentant un intérêt en tant que filons à gangue carbonatée.

1.1.1) Le Thaud (x=868 ; y=286,7 ; z=970)

Les travaux y sont nombreux et ont fourni de la sidérite finement cristallisée,de la limonite,de l'oligiste,des cuivres gris,de la malachite et de la galène dans une gangue calcaire.

Déjà,en 1831,Gueymard avait signalé la présence de la sidérite dans les bancs du calcaire de Laffrey (Lias) qui forment l'arête de la Montagne de Thaud,en notant que la minéralisation était postérieure au Lias;les restes de galeries sont situés sur le flanc est de la colline.

La minéralisation est en relation avec la faille N-S qui affecte le bord est de la montagne de Thaud et qui se prolonge plus au sud vers Montvallon et Les Mines,deux localités ayant,elles aussi fait l'objet de travaux.Cet accident affecte à la fois le socle et la couverture sédimentaire, le compartiment ouest étant remonté par rapport au compartiment est.

1.1.2) La Californie (x=868,17 ;y=294,21 ;z=1170)

Ce gîte très ancien (les Romains y auraient exploité le cinabre et la blende) est comme le précédent encaissé dans les calcaires liasiques.

La paragenèse comporte,dans une gangue de quartz-sidérite,de la blende, de la galène,de la chalcopyrite et de la malachite.

Au point de vue tectonique,le gîte est situé en bordure d'un accident qui limite le Sénepy sur son versant est.

1.1.3) Côte Belle (x=868,4 ;y=299,6 ;z=1150)

Il sagit là d'un des rares travaux de la région qui soit visitable en totalité;il est situé sur le territoire de la commune de La Motte Saint-Martin,à 1,5 kms au sud du col de la Festinière.

a) Accès et description

Son accès est possible depuis le col en prenant la direction de Signarau;on quitte la route à la hauteur du deuxième thalweg (1072m) et on remonte le ravin de Côte Belle,en direction du sud,jusqu'à la cote 1150.A ce niveau,la forêt disparaît et fait place,en rive gauche du thalweg,à des haldes très dispersées.La source dans la forêt,à une dizaine de mètres d'un petit replat,a son origine dans les travaux eux-mêmes,en partie inondés,et creusés dans les micaschistes.

Ces travaux comprennent (Pl.18)un travers-bancs stérile de 50 mètres de long,dirigé N 45°E, et une galerie de 60 mètres productive,dirigée N 45°W.

Il ne reste pratiquement pas de minéralisation en place;le filon,qui montre de grandes variations de puissance (10cm à 1m), a été gratté jusqu'aux épontes.D'après la forme générale du filon et son amincissement en bout de galerie,la partie exploitée correspond à une amande entièrement vidée de son contenu.Les épontes sont bien définies.

b) Minéralisation

Les rares échantillons prélevés en place montrent une paragenèse à blende noire,galène et rare chalcopyrite dans une gangue de quartz et sidérite massive;cette dernière est à grands cristaux,très claire et apparemment très pure.L'ordre des dépôts paraît être:

- sidérite (avec contact bien franc aux épontes) et quartz blanc,
- sulfures,
- quartz enfin,qui recoupe l'assemblage précédent et a produit des entraînements mécaniques de carbonate et de sulfures.

c) Travaux de surface

A la verticale du filon,on note la présence d'une tranchée (profondeur 1m) qui se continue,à partir de la verticale du travers-bancs,vers le S.E jusqu'au ravin de Côte Belle et vers le N.W sur une centaine de mètres.

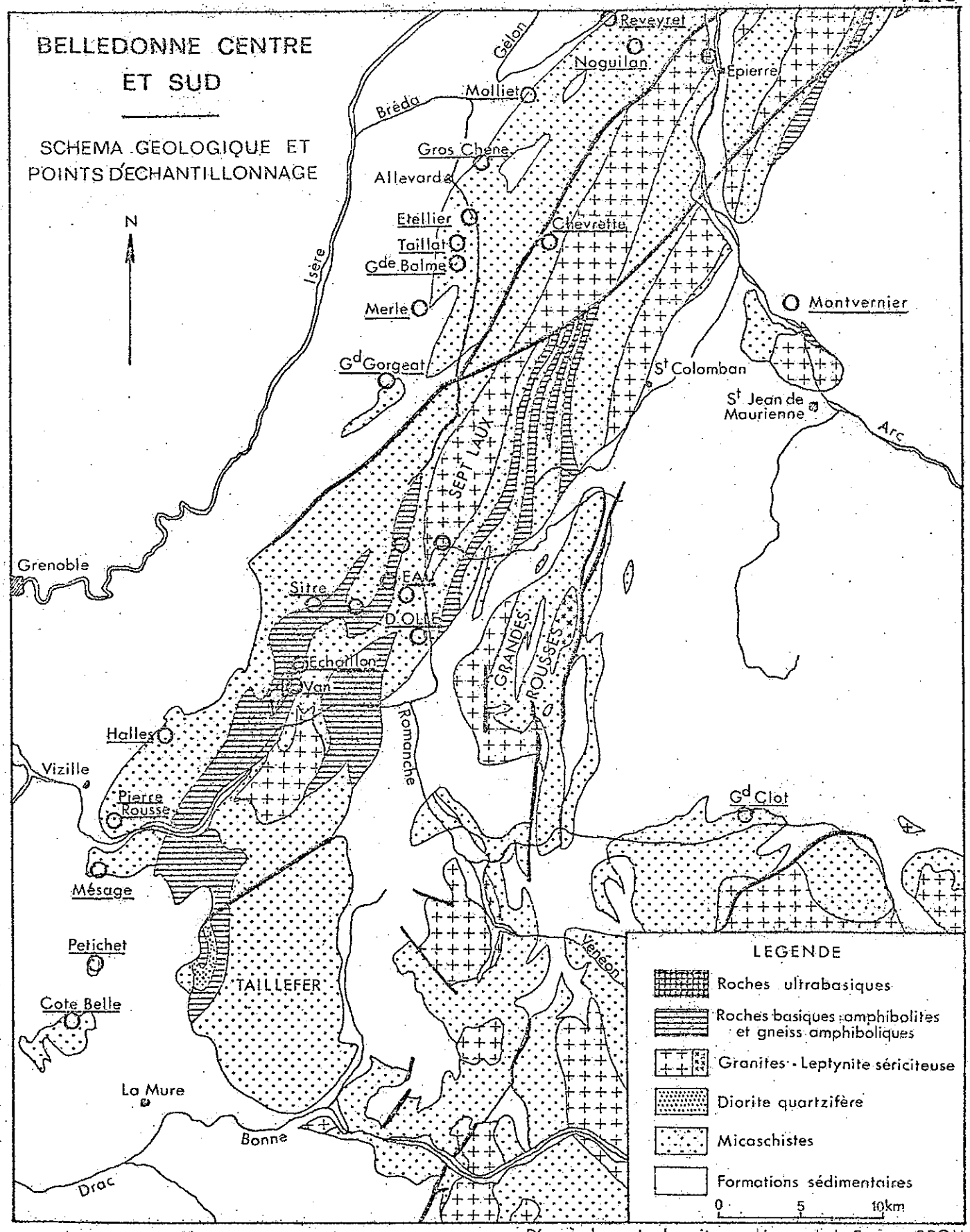
Vers le S.E,à la cote 1424 (sommet de Bois Noir),des vestiges de tranchées masquées par la végétation font supposer qu'on a affaire à des recherches sur l'extension du même filon;d'autre part,à 150m de la cote 1100 (virage de la route) et vers le NW,un bosquet renferme un filon de quartz stérile N 50°W.Il semble qu'on soit en présence d'un accident dépassant 1 km de long qui affecte à la fois le socle et le Houiller.

L'absence de faciès bréchique dans le filon et le contact net aux épontes montrent qu'il n'y a pas eu rejeu de la fracture postérieurement à la mise en place de la minéralisation;cette dernière est donc au moins post-houillère.

1.1.4) Petitchet (x=871,25 ;y=305,05 ;z=935)

Cette localité a longtemps connu une exploitation de blende pyrite,galène et sidérite au lieu dit La Fayolle,presqu'île de micaschistes dans le lac de Petitchet;la gangue est essentiellement quartzeuse.

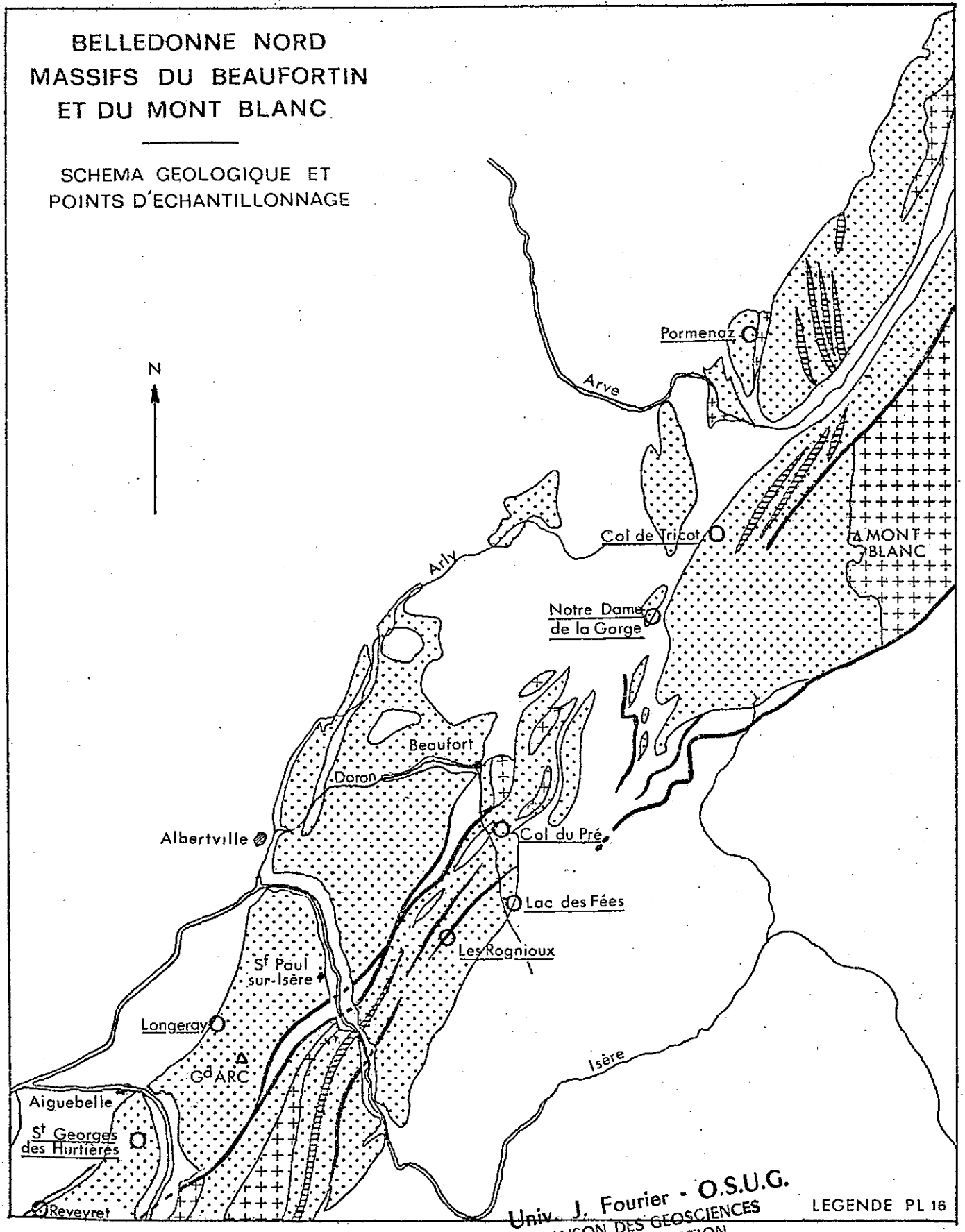
Du point devue tectonique,La Fayolle correspond à une zone de failles reconnue par sondages lors de l'étude du projet de dérivation du Drac sous la Mathésine.



D'après la carte des gîtes minéraux de la France - BRGM

BELLEDONNE NORD
MASSIFS DU BEAUFORTIN
ET DU MONT BLANC

SCHEMA GEOLOGIQUE ET
POINTS D'ECHANTILLONNAGE



LEGENDE PL 16

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

Dans le Dôme de la Mure, à côté de la paragénèse BPG dans une gangue de quartz-sidérite, on trouve également:

- une paragenèse cinabre, BPG avec panabase (type Saint Arey),
- une paragenèse BPGC avec bournonite, panabase (type Le Villaret),
- une paragenèse or, brannérite, annabergite (type Le Péraillet).

La paragénèse de Côte Belle et Le Villaret est de type mésothermal par suite de la présence de carbonates et d'une gangue quartzeuse; les sulfoantimoniures, de génèse plus froide, sont postérieurs à la sidérite car en placages sur elle.

La paragénèse de type Le Péraillet est difficile à définir du point de vue température de mise en place: d'une part l'or est ubiquiste et donc mauvais indicateur de température, d'autre part la brannérite peut se former depuis 300° environ à 600°, température au-delà de laquelle elle se décompose (stabilité définie sous une pression de 2 kbars -Poty, communication orale). Notons que la paragénèse or, brannérite, molybdénite de La Gardette (région de Bourg-d'Oisans) a donné un âge crétacé (datation au plomb sur la brannérite), mais l'absence de molybdénite dans le Dôme de La Mure ne permet pas de trancher.

Nous retiendrons donc comme âge de la minéralisation de cette partie sud de Belledonne un âge post-liasique (confirmé par ailleurs par la minéralisation du Bouffrier -massif du Taillefer- qui a traversé le Lias en placage sur le socle).

En ce qui concerne notre échantillonnage, nous n'avons retenu pour analyse que les carbonates encaissés dans les micaschistes, cela pour deux raisons:

- les formations sédimentaires ont un profil de répartition des lanthanides caractéristique avec des abondances moyennes connues;
- les filons encaissés dans les calcaires liasiques ont, en ce qui concerne les carbonates, un faciès en petits cristaux et un degré d'altération variable (réactions au contact d'un encaissant possédant une conductivité thermique différente de celle des micaschistes? ou bien contamination chimique du fait de la nature même des deux matériaux sédimentaire et filonien?

1.2) LA REGION DE VIZILLE

Les roches cristallines de cette région sont constituées de micaschistes à séricite, chlorite et albite; plus précisément R.Michel et P.Berthet (1958) les désignent sous le nom de "Groupe de Vizille" et les rattachent aux micaschistes inférieurs tels que les ont définis Jung et Roques. Elles présentent toutefois un caractère épithermal dû à une ou plusieurs phases de rétromorphisme seul (Tobi, 1958) ou doublé d'une métasomatose sodique (Sarrot-Reynaud, 1961).

L'histoire de l'exploitation des gîtes de la région est longue puisqu'on retrouve la mention de "martinets" (marteaux de forges) à Vaulnaveys et Vizille en 1319 et 1341. Jusqu'à la fin du XIXe siècle, ce fut une succession de périodes d'exploitation et d'abandon, la Société des Hauts Fourneaux de Rioupéroux exploitant jusqu'en 1865. De 1911 à 1916, la Compagnie des Mines Métalliques du Dauphiné exploita la blende qui se trouvait dans les concessions de Pierre Rousse, Les Ruines et Le Sapey; la mine des Ruines fut la dernière en activité.

Six autres concessions pour fer furent également instituées, la sidérite devenant dans de nombreux cas l'élément dominant et l'objet de l'exploitation en tant que minerai de fer.

noms des concessions	substances	superficie	commune	date d'institution
Derrière le Parc	fer	34 ha	Vizille	1848
Pierre Rousse	Pb+Zn	198 ha	Vizille	1849
Pierre Plate	fer	74 ha	Vizille	1848
Les Ruines	Pb+Zn+ Cu+Ag	800 ha	Séchilienne	1853
Le Sapey	Pb+Zn	492 ha	Saint Barthélémy	1849
Mésage	fer	40 ha	St Pierre de Mésage	1848
Vent	fer	33 ha	Vaulnaveys-le-Bas	1848
Vernay	fer	125 ha	"	"
Les Halles	fer	26 ha	"	"

1.2.1) Saint Pierre de Mésage (x=870,24 à 870,34 ;y=310,40 ;z=585)

Depuis la côte de Laffrey,point coté 728 (Pl.19),un chemin prend vers le NE à l'aplomb d'un transport de force,passe devant une ancienne ferme, continue à descendre à travers les prairies sur du Trias et pénètre dans la forêt.Sous les prairies,une grande tranchée longue de 40m,large de 4 à 6m, profonde de 2 à 4m est orientée N 100°E;on accède aux travaux souterrains par l'extrémité est de la tranchée.

Un dépilage a été opéré sur la lèvre sud d'une faille N 100°E,pentée 65°S;au fond,on peut voir plusieurs départs de galeries vers l'est (non visitées).Au sommet du dépilage,le filon en place a livré de la sidérite massive claire,en cristaux centimétriques;les haldes en bordure du chemin ont donné du quartz fin et de la rare barytine;60m à l'ouest de la centrale de l'Oule,une tranchée doit correspondre à l'entrée d'un travers-bancs éboulé dirigé N 40°E.

1.2.2) Travaux de Pierre Rousse (x=871,48 ;y=312,17 ;z=600)

a) Accès et description (Pl.20)

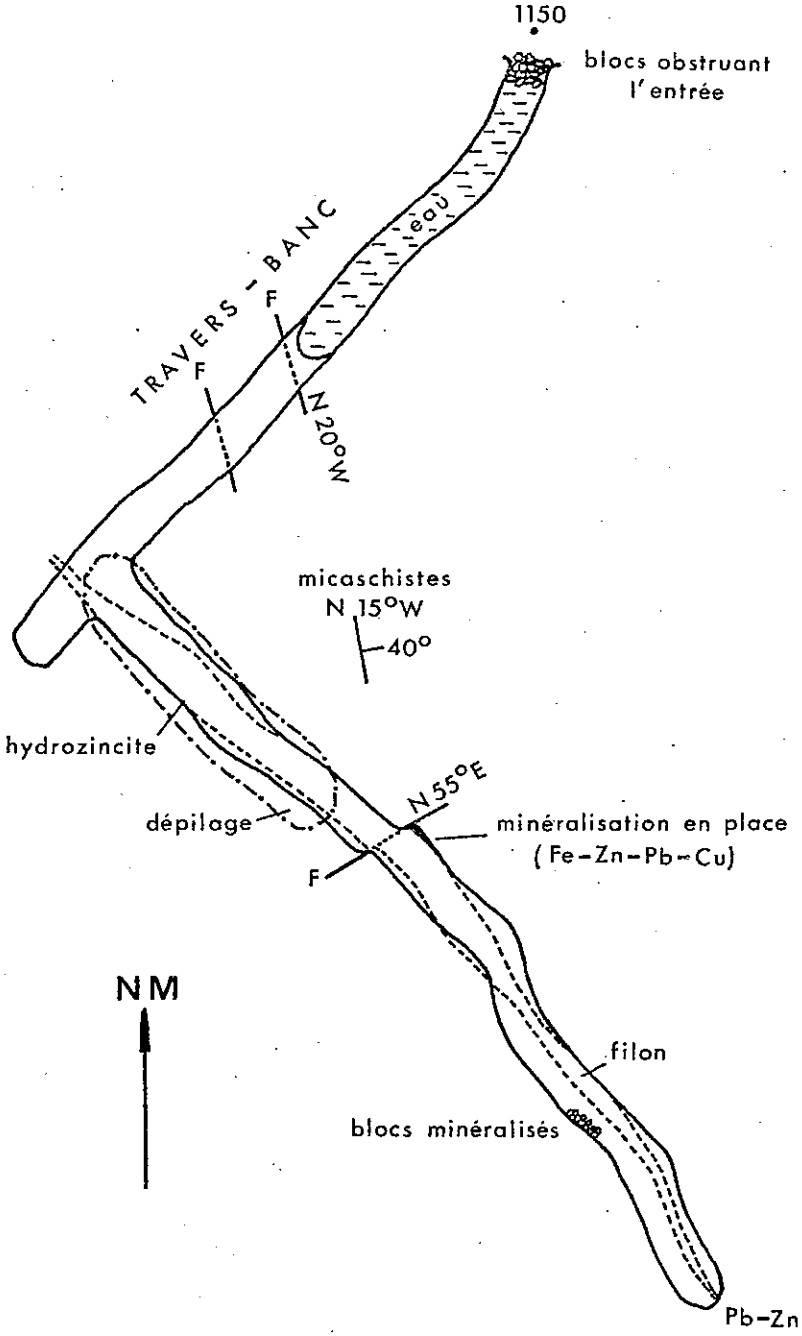
On accède à la plate-forme des travaux supérieurs à partir de la N 524 et en prenant le chemin qui longe le parc du château de Vizille;1 km plus loin,un sentier s'élève sur la gauche.

Le filon,essentiellement du quartz blanc,est vertical et orienté N 140°E Il se suit sur 200m vers le NNW.L'éponte SW est constituée par un broyage d'un mètre de puissance minéralisé en blende foncée et en galène.Au niveau 580,les travaux intermédiaires consistent en:

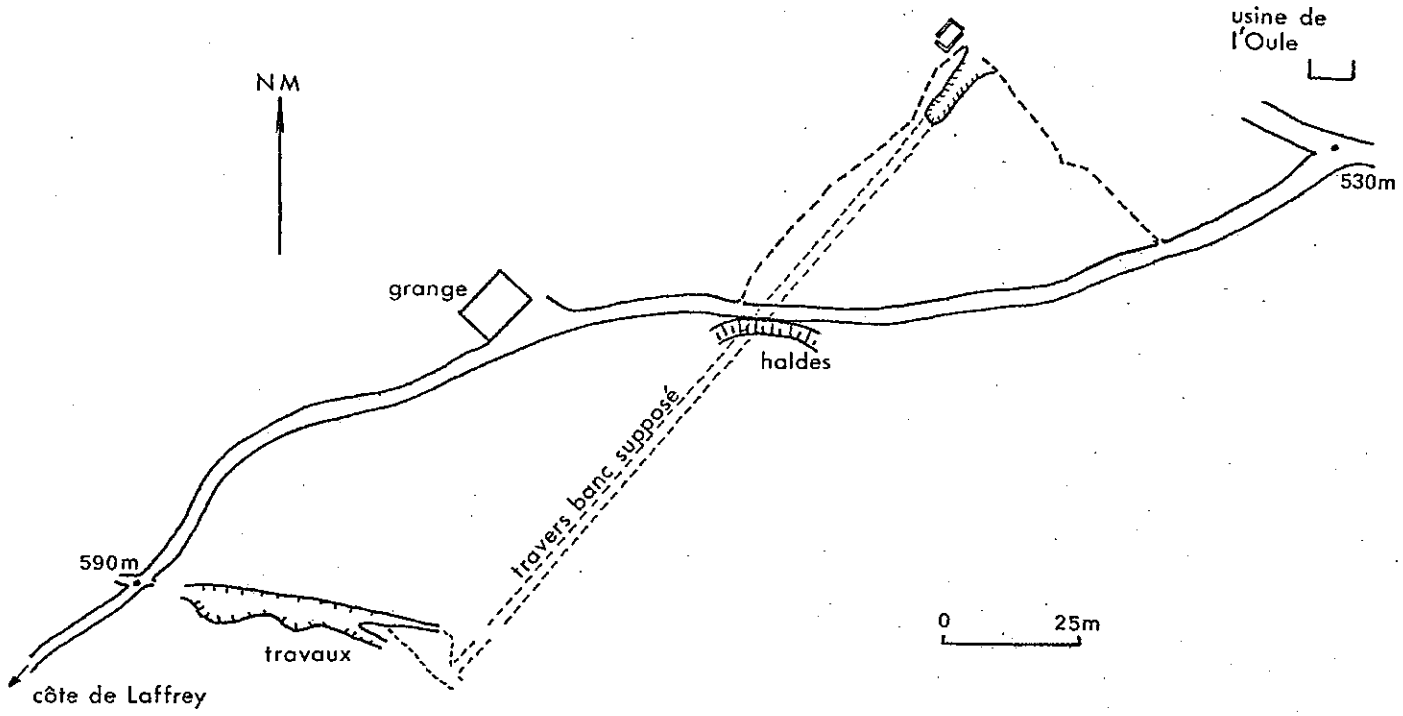
- un travers-bancs de 40m de long,
- une galerie en allongement de plus de 40m qui communique avec les travaux supérieurs et inférieurs par deux puits.

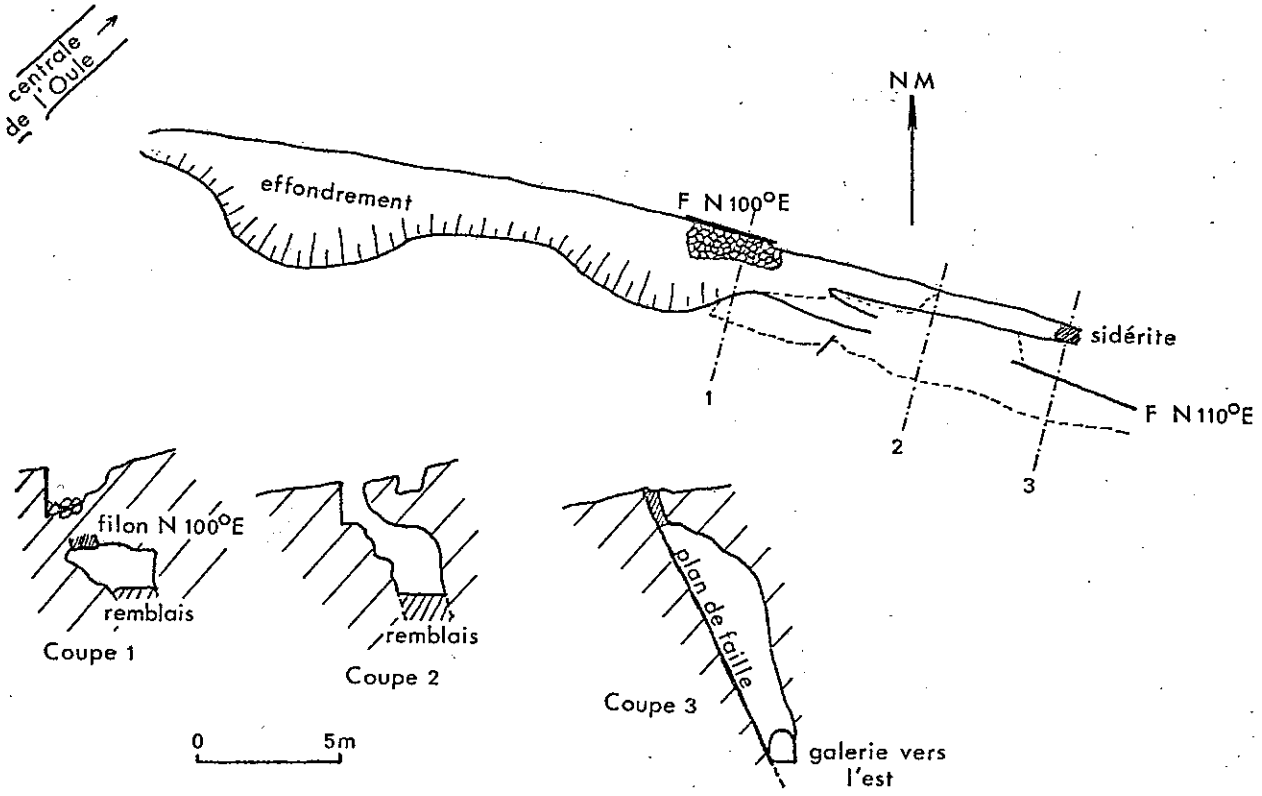
TRAVAUX DE COTE BELLE

echelle 1/400e

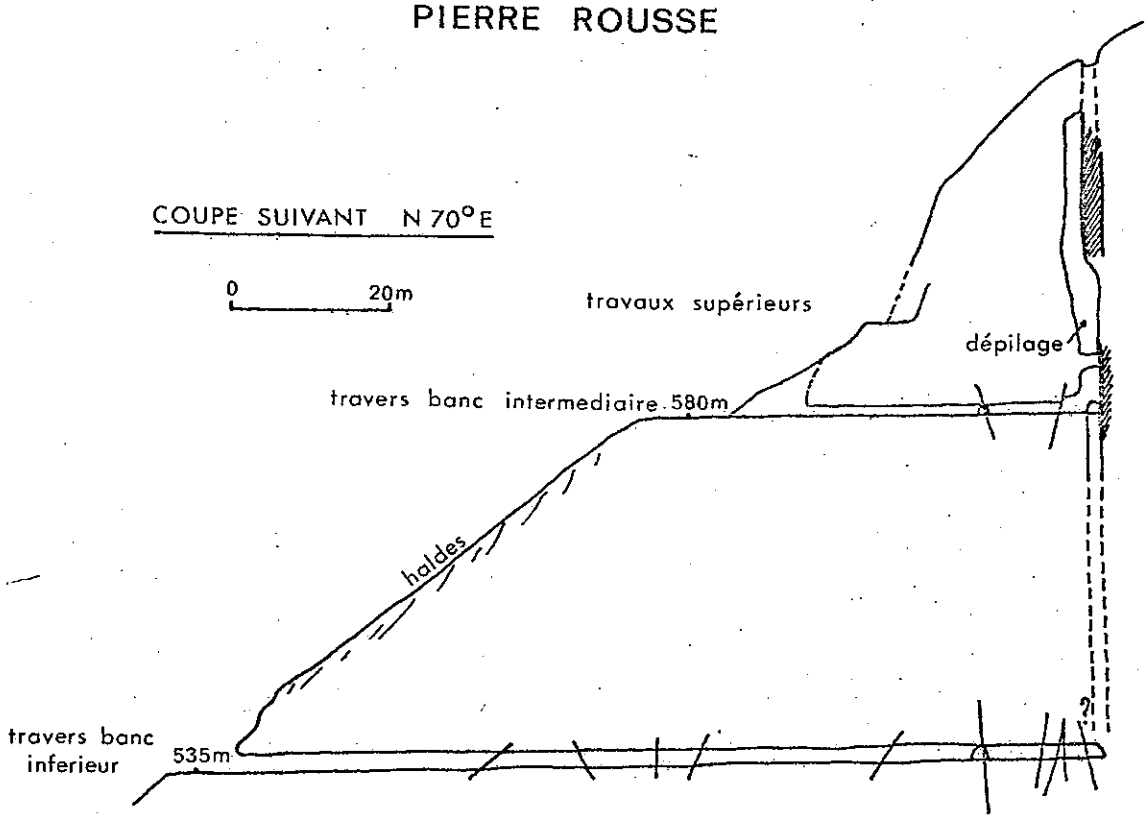


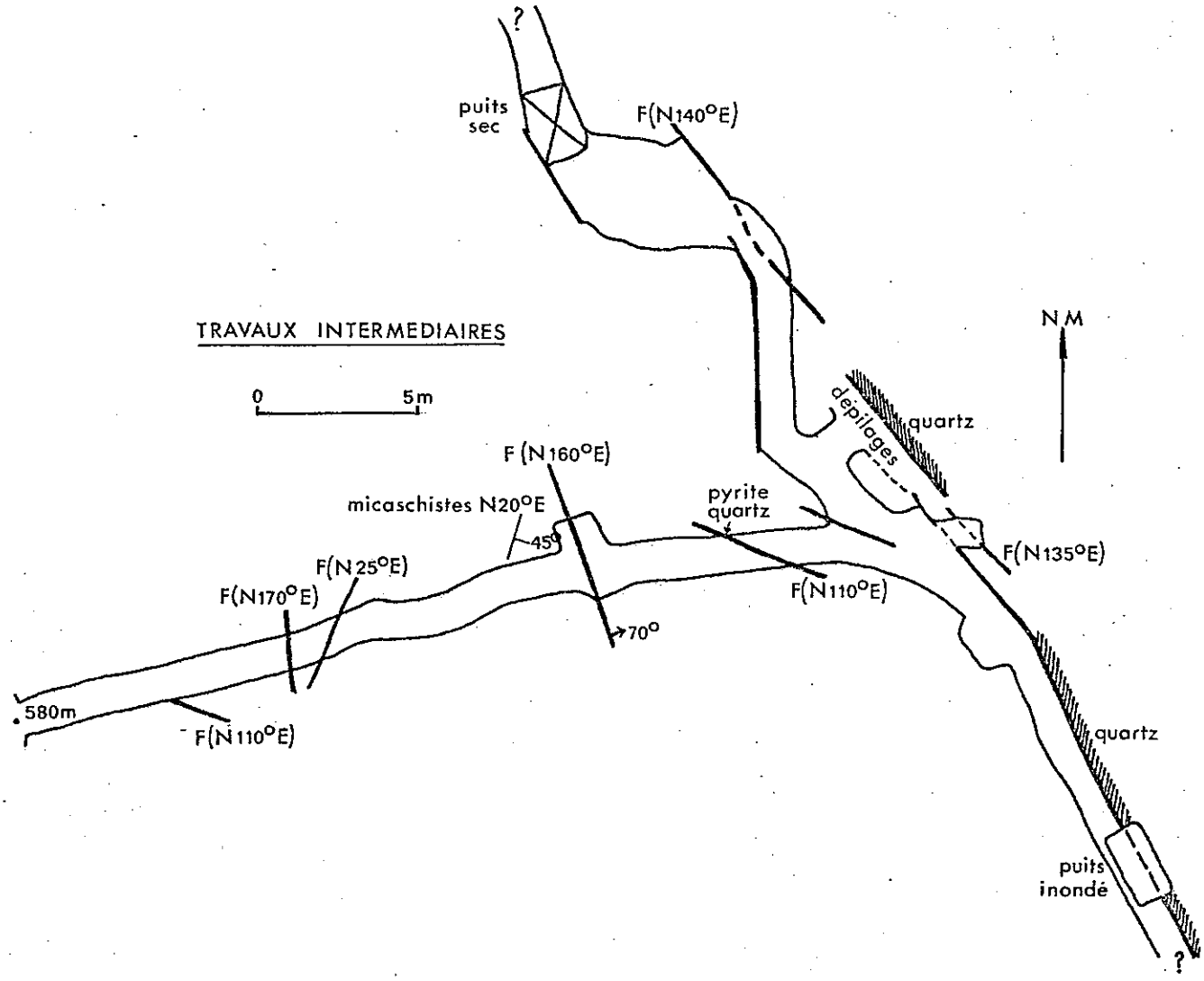
TRAVAUX DE MESAGE

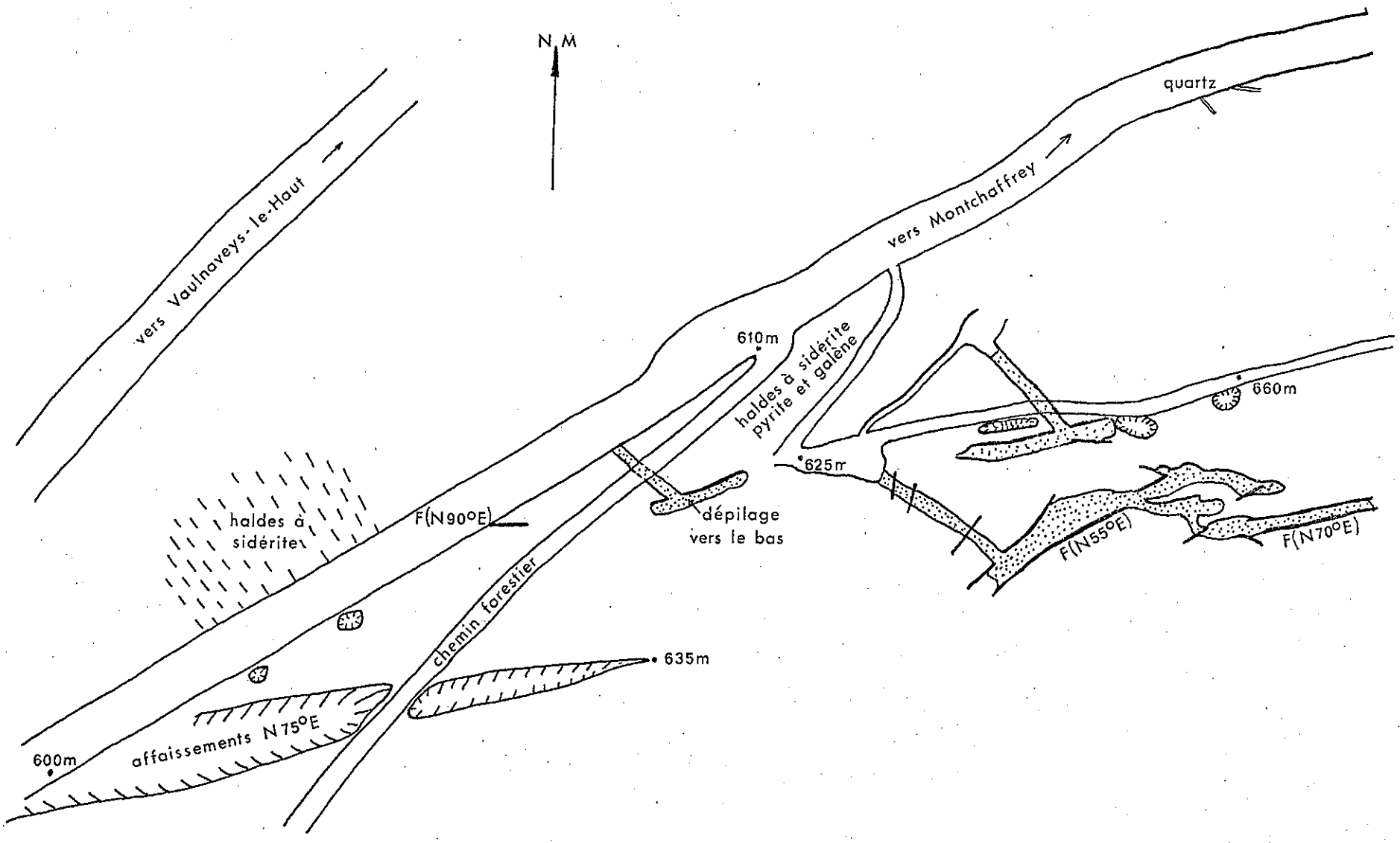




PIERRE ROUSSE







(TRAVAUX SOUTERRAINS)

TRAVAUX DES HALLES

0 20 m

PL 21

b) Minéralisation

Seule l'éponte SW est minéralisée en sulfures,la blende massive par endroits forme avec la galène des filonnets puissants de 1 à 5cm.La sidérite est,dans ce gîte,un élément accessoire;elle est massive et associée au quartz à l'extrémité du travers- bancs,sur la bordure NE de la galerie. En altération,le carbonate est brun.et très clair en cassure.La présence de "rosettes" constituées de petites lames (travaux inférieurs) sur des quartz automorphes laisse à penser que la phase gazeuse a joué un rôle dans la mise en place de la minéralisation carbonatée.

1.2.3) Travaux des Halles (x= 873,27 à 874
y= 317,30 à 317,40
(Pl.21) z= 570 à 640)

a) Accès : sur la route de Vaulnaveys-le-Haut à Montchaffrey, en amont du virage des Halloues.

b) Description des travaux et minéralisation

A 140m en amont du virage,une tranchée engazonnée,dirigée N 75°E,recoupe un chemin forestier et correspond vraisemblablement à d'anciens travaux éboulés;au-dessous,de l'autre côté de la route,sidérite à grandes lames dans les haldes avec galène,pyrite et rare chalcopyrite.

En bordure de route,au niveau de celle-ci et sous l'amorce du sentier forestier,un travers-bancs dessert un dépilage vers le bas suivant une fracture N 60°E sub-verticale;la sidérite y est mélangée à des brèches de micaschistes.

D'autres travaux sont visitables vers l'est:

- une première chambre correspondant à un dépilage entre des épontes N 40 à N 60°E montre de la sidérite massive (1,20m) à cristaux centimétriques,friables,ou avec des blocs emballés d'encaissant.Les épontes irrégulières ne se correspondent pas toujours,la bréchification étant de règle dans ce gîte;
- un dépilage se pinçant dans le filon avec 0,40m de sidérite massive;de nombreuses fractures N-S à N 50°E affectent cette seconde partie de la galerie et montrent dans les zones broyées sidérite quartz,pyrite,traces de galène et de blende.

Les travaux des Halles ont reconnu une série d'amandes minéralisées à sidérite prédominante,toutes de faibles dimensions.

1.2.4) Remarques sur la minéralisation et sa mise en place

On peut retenir de la description de ces quelques gîtes que la sidérite présente un seul faciès à grands cristaux;une discrimination est cependant possible entre deux types:

- le type A est caractérisé par une structure plate de cristaux plus ou moins imbriqués,aux faces déformées et tordues;il est parfois associé à un quartz jaunâtre,mais ce n'est pas la règle générale.Sa répartition géographique n'est pas nette,il semble toutefois prédominer à l'est du synclinal carbonifère de Montjean;

- le type B : sa texture n'est pas commandée par la compression ou la déformation;prédominant à l'ouest du synclinal carbonifère,il est associé avec le type A dans quelques gîtes (Pierre Plate,Montjean,les Ruines)

On peut difficilement attribuer ces deux types à une seule phase minéralisatrice;le type B apparaît comme le plus récent du fait de l'absence d'effet de tension;il serait en relation directe avec la minéralisation du Dôme de La Mure.

Tous les gîtes de la région sont des filons hydrothermaux;aucune relation avec l'encaissant n'est visible hormis les faciès bréchiques qui caractérisent certains gîtes.Les éventuels phénomènes de contamination chimique par l'encaissant sont donc peu probables,tout au moins à l'echelle macroscopique.

La dilatation des fractures a permis la croissance de gros cristaux (type B),ce qui montre que les mouvements tectoniques,durant la cristallisation ou après,ont été faibles ou même inexistants.

La cristallisation grossière imposant un refroidissement lent des solutions hydrothermales,on peut supposer qu'il y a eu maintien des conditions thermiques au cours des deux phases minéralisatrices.Nulle part dans la région de Vizille,pas plus que dans les gîtes du sud de la Romanche,il n'a été observé de phénomènes de parois froides,c'est-à-dire de cristallisation rapide en petits cristaux aux épontes;de même,il n'y a pas d'accroissement sensible de la taille des cristaux vers le coeur des filons.

1.2.5) Tectonique de ces gîtes

L'étude des directions filoniennes montre que la plupart des filons de la région sont calqués sur un même système de joints correspondant à des fractures de direction générale E-W (Mésage,Jonchy,Les Ruines,Les Halles,Vernay);d'autres gîtes (Pierre Plate,Le Parc) ont une direction générale NW-SE et pourraient être liés à des fractures ayant fonctionné en décrochements et associées au système de joints précédents (Pl.27).
Ces fractures NW-SE sont particulièrement visibles à la bordure occidentale du "rameau externe",au sud de Vizille,et se marquent dans la topographie par des ravins parallèles;à l'intérieur du massif,elles sont moins visibles et la végétation en rend l'étude difficile.

1.2.6) Age des filons

Il est difficile,voire impossible à établir du fait de l'absence de niveau repère et de couverture sédimentaire.
Ypma (1963) pense cependant que la tendance de certains filons à s'effondrer à leur partie supérieure (Le Vent) doit être attribuée à la proximité du contact Trias-micaschistes;s'il semble que la partie supérieure de ce gîte ait pu arriver,aprés reconstruction,sensiblement au niveau de la pénéplaine anté-triasique,il est impossible de conclure et de donner un âge post-triasique.

1.3) GITES DE BELLEDONNE CENTRE

Dans cet ensemble seront regroupés les filons compris entre la Croix de Chamrousse et le Pas de la Coche.

1.3.1) Région des lacs Robert

Cette partie de Belledonne forme une importante crête limitée à l'est et au sud par la vallée de la Romanche.La zone centrale en est occupée par une suite de dépressions jalonnée par des lacs et correspondant le plus souvent à des serpentinites.De part et d'autre,des crêtes parallèles encadrent le site:

- au SE,le Grand Van (2448m),le Grand Sorbier (2526m),la Grande Lauzière (2741m),
- au NW,la Croix de Chamrousse (2253m),le Pic Chauvin (2230m).

1.3.1.1) Cadre pétrographique

Les études ont été relativement peu nombreuses dans cette région ces dernières années.Depuis les travaux de Duparc,Termier,Kilian et Lory,seul Den Tex (1949) a repris l'étude des roches basiques et ultrabasiques de Chamrousse.Plus récemment,P.Bordet (1961) et F.Carme (1966) ont repris des études dans cette partie sud de Belledonne où ils ont signalé la présence d'un grand accident méridien,l'accident de La Pra,séparant selon eux deux domaines différents du point de vue pétrographique et tectonique.Ils ont interprété les roches basiques et ultrabasiques de Chamrousse comme d'anciennes ophiolites.

Ce type de roches constituant un encaissant particulier pour les gîtes hydrothermaux,il en sera fait une description rapide.

Cet ensemble,très complexe dans le détail,se subdivise en:

- amphibolites,regroupant des amphibolites franches,des gneiss amphiboliques ou des schistes amphiboliques,souvent recoupés de filons de chlorite et de roches basiques;
- gabbros et le cortège des roches intrusives telles que les diorites et surtout les roches ultrabasiques qui,si elles présentent parfois une sorte de stratification ou de zonage offrant une ressemblance avec les amphibolites,s'en écartent par leur nature,leur gisement et leur morphologie bien caractéristique;
- serpentinites et ouralitites,roches dérivant des précédentes par serpentinisation ou ouralitisation;elles sont regroupées au coeur du massif,au niveau des lacs eux-mêmes.

Ces amphibolites et le complexe des rochesbasiques et ultrabasiques forment un vaste anticlinal chevauchant à l'ouest les micaschistes du"rameau externe" et passent à l'est à un synclinal faillé,plus ou moins effondré entre deux zones anticlinales NS,celles des "Portes de l'Oisans" et des migmatites de l'Aveyna.

1.3.1.2) Tectonique

En 1949,Den Tex avait constaté:"une intense activité tectonique a brisé profondément tout le complexe qui apparaît à l'heure actuelle très découpé par des failles de directions diverses appartenant aux diverses orogénies:

N 33 et N 35°E : anté houillères,
NS et EW variables : Westphalien supérieur,
NW-SE et NE-SW : failles alpines,chevauchements et avancées en profondeur. "

En 1962,Bouladon note:"la série verte est manifestement la série ophiolitique d'un dépôt géosynclinal ancien,d'âge carbonifère,ayant subi un dynamométamorphisme intense..."

De fait,la tectonique est très complexe dans le détail et por notre part nous avons pu mettre en évidence (Pl.22):

- un grand accident de direction générale N 20°E qui limite,à l'est des lacs Robert,les massifs des Vans,du Grand Sorbier et de la Petite Vaudaine;il prend une direction sub-méridienne vers le sud et se prolonge au nord vers le lac Léama,la Roche Fendue,le lac Crozet suivant une direction N 30 à N 35°E;
- une série d'accidents N 70°E à N 80°E qui décrochent nettement le précédent de façon senestre et qui pourraient correspondre à de très anciennes directions tectoniques ayant rejoué plusieurs fois,tantôt en décrochements,tantôt verticalement;

- le dernier type d'accident, N 40 à N 60°W, est le seul qui présente des minéralisations.

1.3.1.3) Les filons minéralisés (Pl.22)

a) Le filon de Casserousse (x=880,70 ; y=320,15 ; z=2150)

Ce filon de quartz blanc à géodes, avec des mouches de chalcopyrite et pyrite, marque le passage d'un accident N 40 à N 45°W, penté 75° vers le NE. Il a une puissance maximale de 0,80m; il se divise en plusieurs filonnets en haut du couloir de Casserousse et se perd à sa base dans les éboulis. Les rares carbonates sont trop altérés pour être échantillonnés. Den Tex lui attribue un âge post-triasique.

b) Le filon du lac de La Botte (x=881,7 ; y=320 ; z=2010)

Sur la rive sud du lac, les gabbros forment une muraille N 60°W à pendage apparent vers le NE. Deux placages très localisés sont constitués de calcite jaunâtre mal cristallisée et de petits quartz automorphes. Cet accident prend une direction EW vers le col de La Botte et limite à leur partie sud les gabbros du Manqué.

c) Le filon du Petit Van (x=882,5 ; y=320,33 ; z=2330)

Accessible depuis le col de la Lessive, ce filon se situe sur une fracture N 60°W qu'on peut suivre en direction jusqu'aux sommet des éboulis, à l'est des lacs Robert; il n'est minéralisé que dans sa partie orientale.

La minéralisation consiste, à l'éponte sud (Pl.23), en un assemblage de quartz blanc et de carbonate jaunâtre, de type ankéritique; les cristaux sont très finement engrenés. Vers le coeur du filon, passage à un carbonate mieux cristallisé, de type sidéritique, en filonnets centimétriques. Le coeur du filon est de caractère géodique, avec cristaux de quartz. La puissance visible est de 0,80m à 1m dans une fracture de 2m de large.

Le contact avec l'encaissant n'est pas net; les gabbros sont ferruginisés sur une vingtaine de centimètres et prennent une teinte ocre par le processus d'altération hydrothermale.

L'extension latérale du filon ne peut être précisée, la fracture se perdant dans les éboulis vers le NW et se prolongeant vers le SE dans les abrupts qui dominent la vallée de la Romanche.

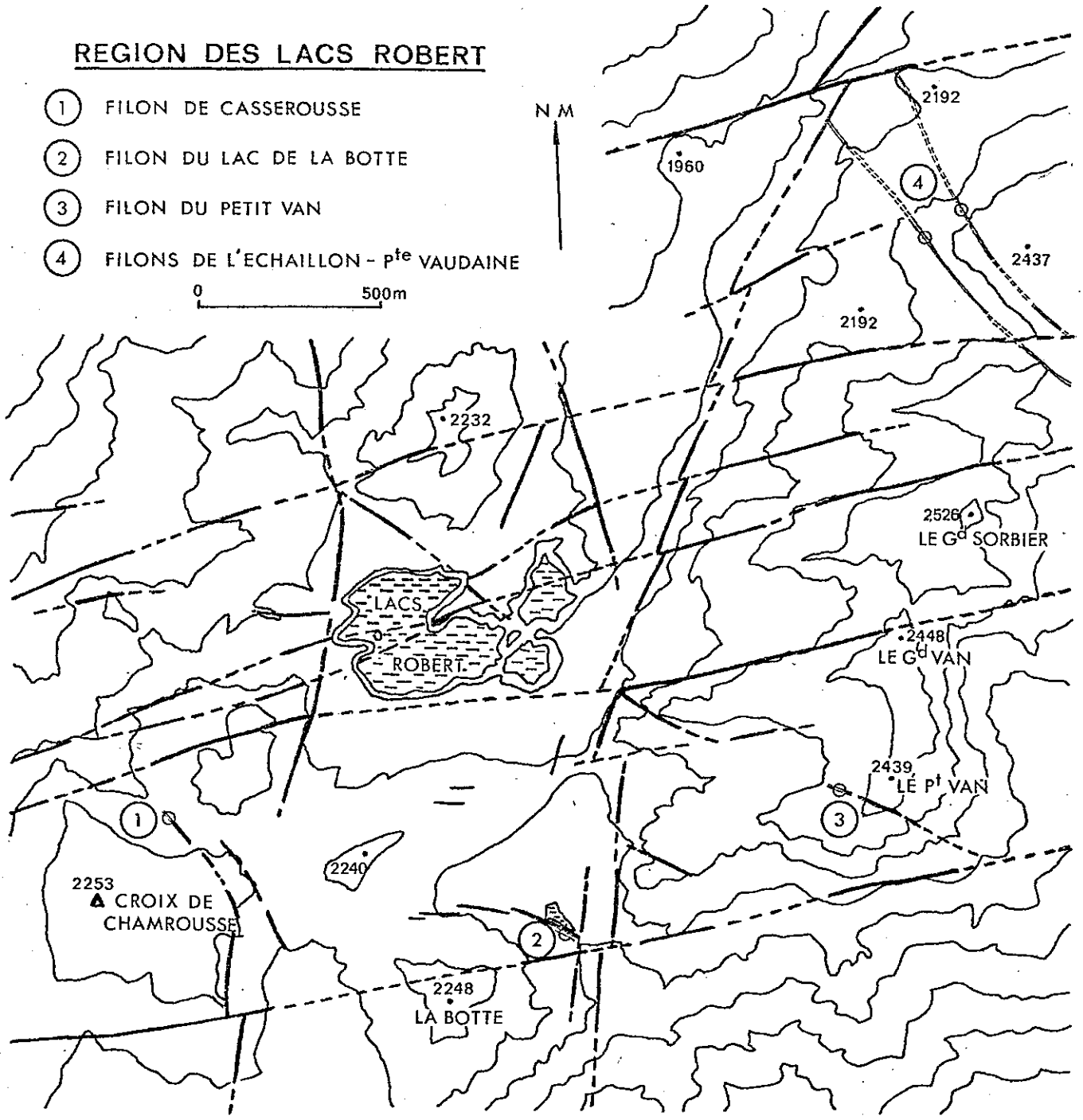
d) Les filons de l'Echaillon-Petite Vaudaine

- Le filon occidental : extrémité nord x=882,5 ; y=322,2 ; z=2080
  extrémité sud x=883 14; y=322,4 ; z=2400

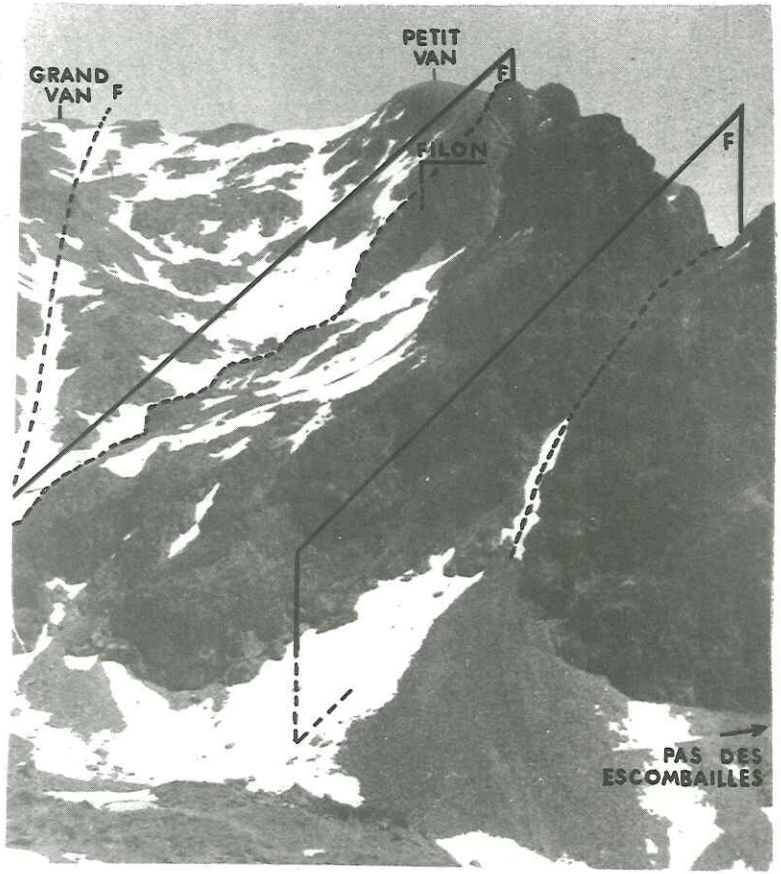
L'accès se fait par le sentier supérieur des lacs Robert à La Pra; au nord des éboulis qui descendent du col de la Petite Vaudaine et au-dessus d'un replat herbeux, haldes ferrugineuses. Ces haldes correspondent à des travaux qui ont vidé le filon occidental dans sa partie médiane.

La fracture de 2,50m de large ne montre pas de minéralisation en place, mais dans les haldes, de nombreux blocs de gabbros ont subi un processus d'altération: silicification en profondeur de la brèche d'encaissant, altération des plagioclases, parfois jusqu'à leur destruction complète.

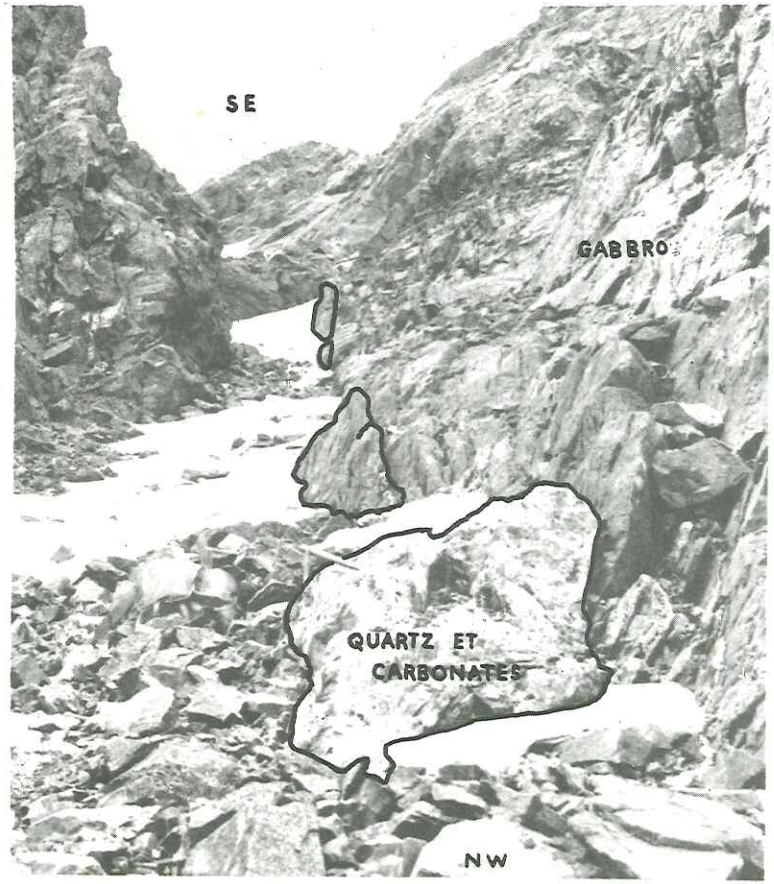
Le filon se poursuit vers le NE et montre un faciès bréchique caractéristique, l'encaissant y est entièrement décoloré.


REGION DES LACS ROBERT
1 FILON DE CASSEROUSSE
2 FILON DU LAC DE LA BOTTE
3 FILON DU PETIT VAN
4 FILONS DE L'ECHAILLON - Pte VAUDAINE
0 500m
N M
1960
2192
2437
2192
2232
2526
LE Gd SORBIER
LACS
ROBERT
2448
LE Gd VAN
2439
LE Pt VAN
2240
2253
CROIX DE CHAMROUSSE
2248
LA BOTTE

FILON DU PETIT VAN



VUE
VERS L'E-N-E DEPUIS LE COL DE LA BOTTE



VUE DE DETAIL

Depuis les épontes et jusqu'au coeur du filon,on note la succession:

+ quartz en petits cristaux automorphes,
+ sidérite brune en petites lames,partiellement altérée,
+ carbonate à patine rouille clair,ivoire en cassure (calcite ferrifère),
+ calcite,très irrégulièrement répartie.

Si on suppose une venue minéralisatrice unique,on observe donc une évolution au cours de la mise en place des carbonates,évolution qui se fait dans le sens du dépôt des termes les plus calciques en fin de cristallisation.

- Le filon oriental : extrémité nord x=882,65 ;y=322,27 ;z=2100
  extrémité sud x=883,25 ;y=321,4 ;z=2270

Il est grossièrement parallèle au premier,visible également dans sa partie médiane et se termine apparemment dans un ressaut au SE du lac Léama;la minéralisation,comparable à celle du filon voisin,passe au SE à un faciès plus quartzeux,avec de rares mouchetures de pyrite et de chalcopyrite.Après avoir franchi le col 100m au sud de celui-ci,le filon se perd dans les pentes de la Petite Vaudaine.

- Les relations avec la tectonique

Ces deux filons,qui peuvent se suivre sur 1000m de longueur et 300m de dénivelée,se situent dans le contexte d'un accident N 30°E décalé par des fractures N 70°E.Leur prolongation vers le nord est possible (blocs ferrugineux au sommet des éboulis en rive est du lac Léama).Ils ne sont pas affectés d'un décrochement senestre comme l'accident sub-méridien et sont donc postérieurs au jeu (ou au rejeu) des accidents N 70°E,sans qu'il soit possible de préciser davantage.
Notons que ces filons,s'ils sont de puissance moyenne,ne sont pas comparables aux lentilles minéralisées de la région de Vizille qui ne dépassent pas 100m.

1.3.2) Groupe des filons de la Sitre (x=884,1
y=326,35 coordonnées de la
z=2070 base du filon central)

a) Accès et description

A partir de Saint Mury-Monteymont,on accède au col de Prélong à partir duquel une route forestière (qui ne figure pas sur le 1/25000e) se dirige vers le NE,et permet l'accès au col de Pré Mollard;partant de là,une piste dabord très pentue passe à un sentier bien tracé jusque vers la cote 1858,au NNE du Mont Saint Mury.On se dirige ensuite vers l'échine qui se dessine au sud (très vague sentier);en suivant la crête,on retrouve le chemin qui amène sous la Pointe de la Sitre d'où on domine le lac.

Bien qu'il ne subsiste aucune archive au Service des Mines,les travaux d'extraction semblent avoir été importants (Pl.24):le lac est entouré au sud et à l'est par un cirque rocheux dans lequel des saignées N 60°E et sub-verticales ont été faites,et qui correspondent à d'anciens filons vidés.Ceux-ci,au nombre de trois,ont une puissance de 1,50m à 2m;les épontes en sont nettes et ne présentent pas de traces de brêche de faille.
En bas du filon central,entrée de galerie bouchée.

b) Minéralisation

La sidérite,à grands cristaux centimétriques,non déformés,est brun noir,même en cassure fraîche (ce faciès est rare dans Belledonne et n'existe par ailleurs qu'au col de la Mine de Fer et en quelques points de la

région d'Allevard).Le carbonate massif,très pur,est recoupé par un quartz associé à des cristaux de pyrite millimétriques.

Dans les éboulis au SE du lac,quelques blocs présentent un faciès bréchique à petits éléments de gneiss albitique,cimentés par un carbonate jaunâtre en petits cristaux avec de la rare oligiste.Ce carbonate,à patine rouge,possède de toute évidence une origine autre que celle de la sidérite décrite précédemment;il n'a pas été retrouvé en place.

L'extension de la minéralisation paraît improbable vers le NE (aucun indice par-delà la crête Pointe de la Sitre-Rocher Boulon).Vers le nord,au lieu-dit Les Sabottes (x=883,90 ;y=327,25 ;z=1810),des travaux (non visités) signalés par Méloux (BRGM) ont atteint un autre filon de sidérite du même type avec oligiste.

c) Contexte tectonique

Cette région du lac de la Grande Sitre se situe en bordure de l'accident sub-méridien de La Pra,tel qu'il a été défini par P.Bordet (1961);il correspond sur le terrain à une série de fractures N 10°E à N 15°E,verticales et séparées par quelques dizaines à centaines de mètres,présentant entre elles des zones plus ou moins broyées;cela est particulièrement net au nord du lac où on peut voir une belle brêche de faille cimentée par une calcite impure,mais bien cristallisée.Ces accidents longitudinaux sont recoupés par des fractures N 70°E qui les affectent peu ou pas dans ce secteur.

Notons que les accidents transverses ne sont pas minéralisés et ne semblent pas en relation avec les filons à l'est du lac.

1.3.3) Filon du col de la Mine de Fer (x=886,85 ;y=328,32 ;z=2400)
(ou de Crop,ou des Crots)

a) Accès et description

Depuis la route du Pré de l'Arc,au-dessus de Prabert,on accède au lac de Crop (1900m) par un sentier bien tracé.Depuis le lac,on se dirige vers le sud pour contourner une première barre d'amphibolites par l'ouest et pour remonter les éboulis sur le flanc du Grand Replomb.Ces éboulis montrent quelques blocs de brèches d'amphibolites à ciment carbonaté,analogues à ceux trouvés au sud du lac de la Grande Sitre.On passe ensuite une seconde barre rocheuse (névé glacé sur versant nord) avant d'arriver au col.

Le filon a une puissance maximale de 1,50m,dirigé N 15°E et penté 75°E; vers le nord,sa puissance diminue rapidement et,à 50m du col,il se réduit à quelques filonnets centimétriques qui se perdent dans la falaise.

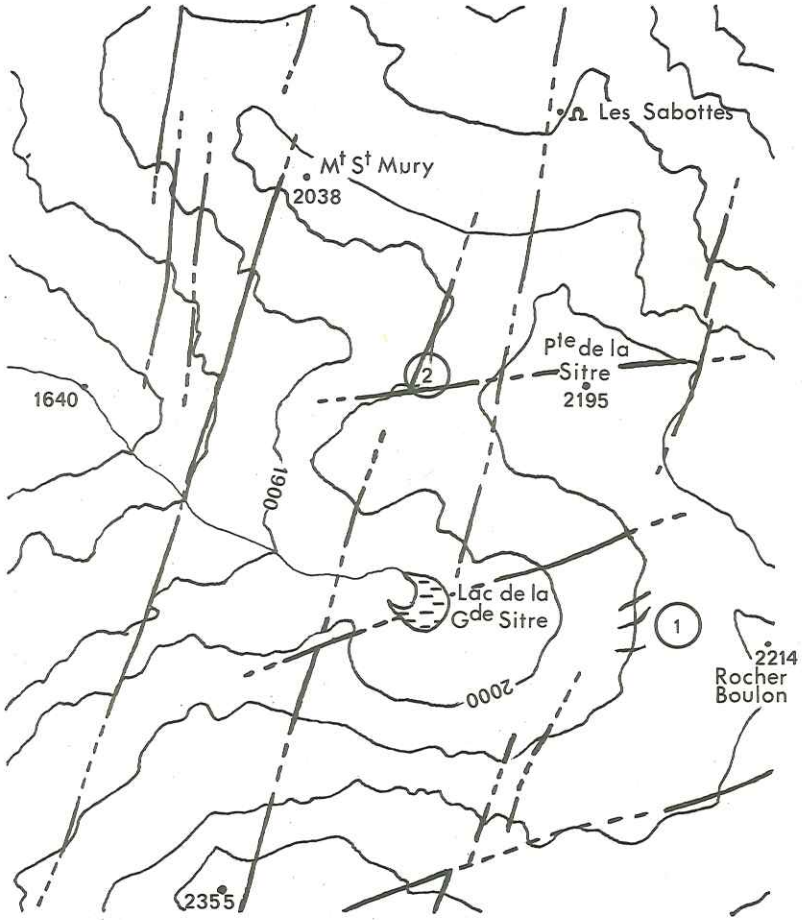
b) Minéralisation

L'exploitation faite par tranchée a donné une sidérite à grands cristaux brun noir en grande partie (plus de minéralisation en place,mais restes de minerai à demi grillé près d'un bas-fourneau à l'est du filon).Un autre faciès,plus rare,se présente sous forme de cristaux millimétriques, enchevêtrés,grisâtres;il est englobé ou recoupé en veinules par le faciès grossier,de toute évidence plus récent.

c) Contexte tectonique

La tranchée s'interrompt brusquement au niveau du col;la raison en est que le filon se situe dans un contexte tectonique (et pétrographique) particulier:au col passe un accident transverse N 80°E qui longe à l'ouest le pied de Jas Mouton et du Roc de la Mine de Fer,et passe par la Brèche de l'Homme à l'est.Le panneau sud est constitué d'amphibolites de structure massive,sans litage apparent;le panneau nord est divisé par un acci-

FILONS DU LAC DE LA SITRE

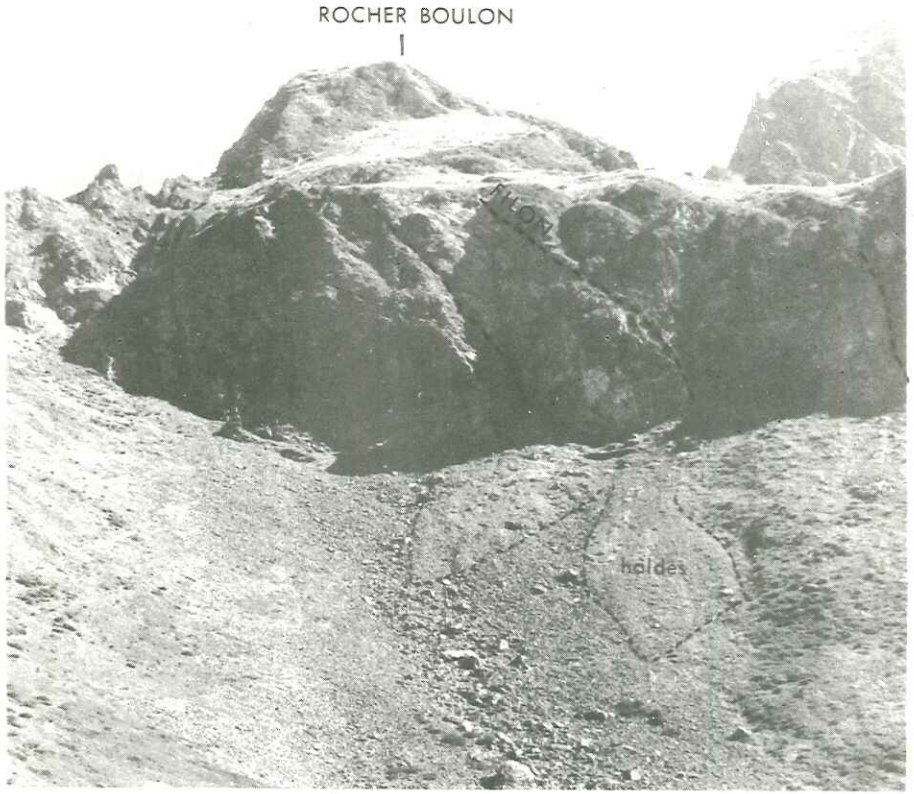


N M

0 250m

(1) filons

(2) brêche à ciment calcique



VUE VERS L'EST

PL 24

dent N 25°E qu'on peut suivre en direction jusqu'à l'est du lac de Crop:

- le panneau est,également constitué d'amphibolites massives est au contact,par l'intermédiaire du filon,avec

- le panneau ouest,constitué de micaschistes à biotite et grenat, tectonisés,redressés à la verticale sur une dizaine de mètres de largeur à l'ouest du filon,de direction NS et pentés 10°E vers le Roc de la Mine de Fer;il est donc abaissé,la variation de pendage des micaschistes correspondant à un crochon de faille.

Ce filon apparaît donc en relation directe avec de grands accidents, cas rare dans Belledonne;l'accident transverse probablement de type coulissant dextre n'est pas minéralisé,mais l'identité de faciès entre les sidérites de la Mine de Fer et de la Grande Sitre,ainsi que la relative proximité des gîtes laisse supposer une liaison entre les deux zones minéralisées.

1.3.4) Filons en rive droite de l'Eau d'Olle (Pl.25)

En amont du confluent Romanche-Eau d'Olle existe un certain nombre de gîtes métallifères,tant au niveau de la vallée qu'au niveau des crêtes qui s'allongent du Grand Pic de Belledonne au massif du Ferrouillet et au Pas de la Coche.Cette région d'Allemont fut le siège d'exploitations minières au Moyen-Age et jusqu'à la fin du XVIIIe siècle;à part les mines des Challanches,bien connues pour leur paragenèse à cobalt,nickel et argent unique dans les Alpes,il ne subsiste le plus souvent aucun témoignage écrit de l'activité de ces mines.Tous les gîtes,même les plus insignifiants,ont été travaillés,soit en galerie,soit par simples grattages superficiels.

1.3.4.1) Pas du Bessey (x=889,26 ;y=324,33 ;z=1940)

a) Accès et description

Depuis La Traverse,au-dessus d'Allemont,une nouvelle route (non portée sur le 1/25000e) mène au point coté 1265;de là,on accède au chalet de Chazeau,puis au Pas du Bessey à l'est duquel,juste sur l'échine que franchit le sentier,d'anciens travaux sont visibles dans les amphibolites.Pas de galerie,mais grattage très localisé avec bas-fourneau.

b) Minéralisation

Elle est constituée d'une sidérite gris clair en petits cristaux fusiformes et de quartz broyé;l'ensemble est recimenté par une calcite qui a fortement contaminé la sidérite jusqu'à produire un agrégat très intime de carbonates de fer et de calcium.

Depuis la cote 1265,la route forestière se dirige vers le nord et recoupe,à 2 km,les haldes des travaux de Grand Bois.La paragenèse est du type BPG dans une gangue de sidérite à petits cristaux,de dolomite,de quartz et de calcite.

1.3.4.2) Trois Laux (x=888,4 ;y=329,2 ;z=2230)

On y accède depuis le Rivier d'Allemont,en remontant le Ruisseau Bruyant jusqu'à 2000m d'altitude;on arrive alors au pied d'un tapis d'éboulis qui enrobe un éperon rocheux;sur celui-ci arrivent des haldes. Les travaux,apparemment une seule galerie,n'ont pas été visités,car d'accès dangereux,à mi-hauteur d'une barre d'amphibolites.

L'ankérite et la dolomite sont dominantes,avec de la sidérite en petits cristaux,de la calcite et du quartz.

1.3.4.3) Malpourchie (x=889,18 ;y=328,42 ;z=2050)

a) Accès et description

Depuis les Trois Laux,en suivant le fond du cirque,on se dirige vers l'arête des Delarets qu'on passe près de sa terminaison est,au niveau d'un filon de quartz blanc stérile;on recoupe alors les haldes en descendant vers les chalets de Malpourchie.Le filon,N 65°E,penté 80°E,puissant de 0,30m à l'entrée et de 0,50m en galerie,a été exploité sur 20m de long; l'encaissant est constitué de micaschistes à grenat.

b) Minéralisation

La sidérite,rare,est de type classique dans la région,mais très altérée ou contaminée par la calcite,avec ankérite,dolomite et quartz rare. L'ensemble est broyé par le rejeu de l'accident N 65°E à la faveur duquel s'est mise en place la minéralisation.

1.3.4.4) Col du Sifflet (x=889,34 ;y=332,33 ;z=2160)

a) Accès

Depuis le Pas de la Coche,on suit la crête qui mène a la pointe du Sifflet.A la cote 2160,là où la crête se resserre,d'anciens travaux très réduits sont visibles sur le versant sud.

b) Minéralisation

Signalé comme "filon de sidérose" (Domène 1/50000e),ce gîte est en fait un amas carbonaté essentiellement dolomitique,sans direction ni pendage apparents,d'extension latérale n'excédant pas 8m;la minéralisation et son mode de mise en place constituent,à notre connaissance un cas unique dans Belledonne.

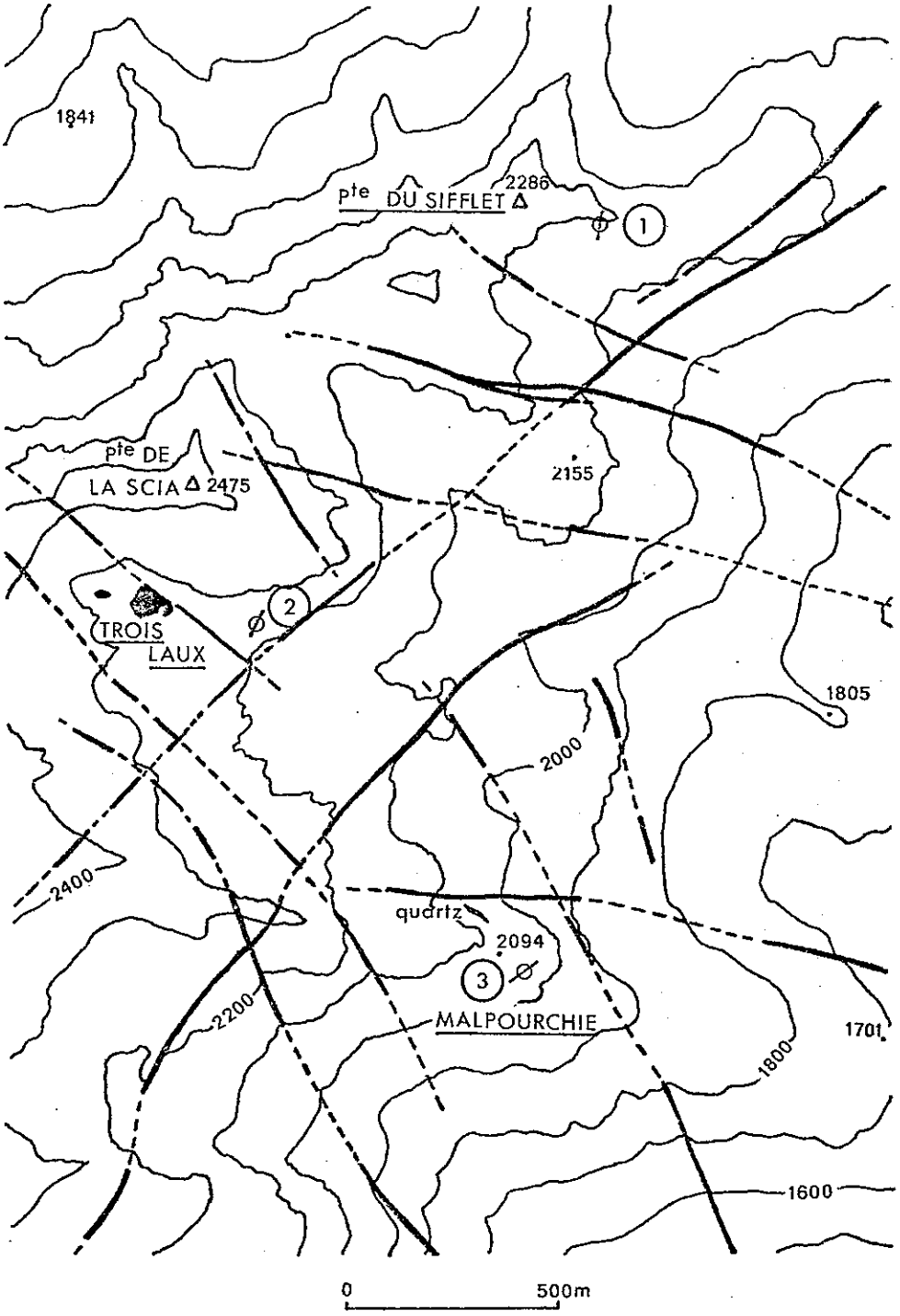
Le carbonate se présente comme un véritable stockwerk dans les amphibolites;celles-ci,finement litées,ont été injectées et ont subi un processus d'altération hydrothermale poussé allant jusqu'à la disparition locale du matériel leucocrate de l'encaissant.

Aucun accident visible ne paraît conditionner la mise en place du carbonate,l'affleurement évoquant plutôt un phénomène d'éclatement de la roche par injection brutale,déterminant ainsi une structure bréchique typique.Dans l'amas carbonaté le plus important,situé à l'extrémité est de l'affleurement,on note (Pl.26) des fragments d'amphibolite entourés par un matériel carbonaté bien cristallisé,marqué à sa périphérie par un fin liseré d'oligiste;l'ensemble est cimenté par un carbonate plus finement cristallisé;les vides restants sont remplis par une belle calcite blanche automorphe.Dans l'entassement de blocs laissés en place à l'extrémité ouest de l'affleurement (le "minerai" n'était pas exploitable),des phénomènes de récurrence sont visibles:le carbonate le plus fin est recoupé par des veines centimétriques de carbonate grossier au coeur desquelles a enfin cristallisé le matériel le plus fin.Il semble donc qu'une sorte de rythmicité ait conditionné la mise en place de la minéralisation.

Compte tenu du fait que la formation de gros cristaux nécessite un refroidissement lent,on peut invoquer le processus suivant en ce qui concerne la mise en place de l'amas:

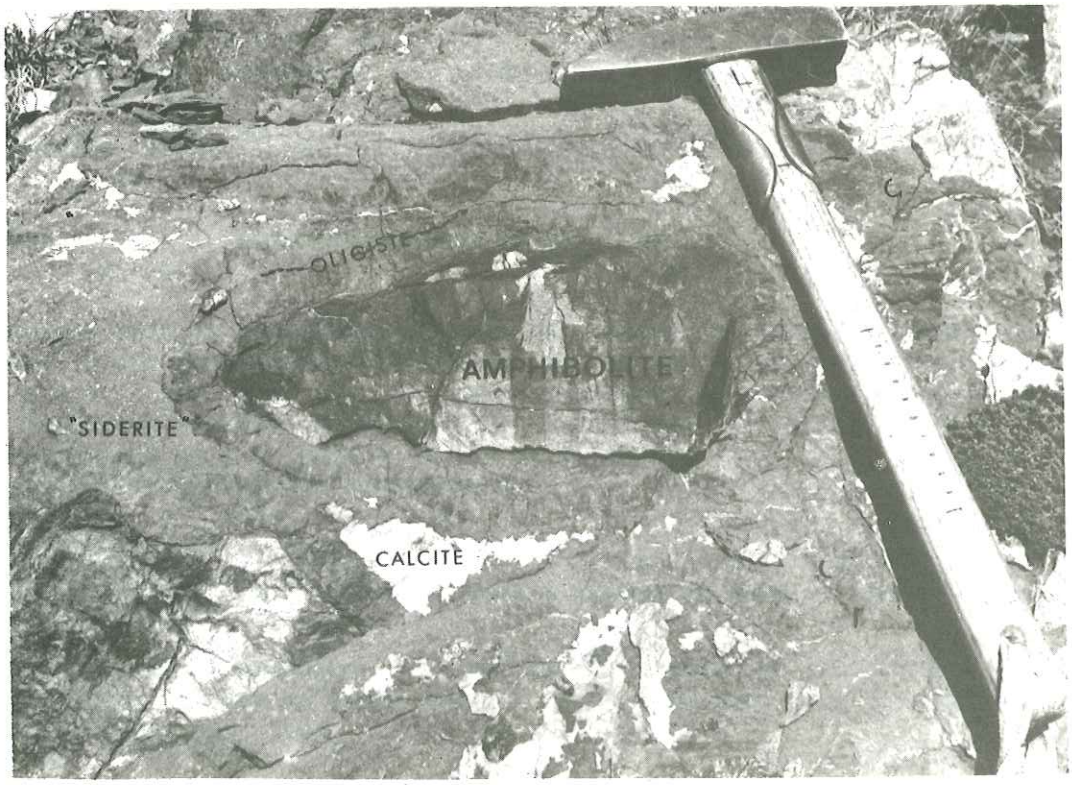
- mouvements tectoniques avec formation de brèche de faille (laquelle faille ne se voit pourtant pas en surface),

EAU D'OLLE - RIVE DROITE -



COL DU SIFFLET

AMAS BRECHIQUE



VUE DE DETAIL

- première manifestation carbonatée à cristallisation grossière suivie d'une oxydation à chaud? (liseré d'oligiste),

- deuxième manifestation soit d'un matériel plus froid (cristallisation rapide),soit d'un matériel identique,mais qui aurait remonté la brèche de départ,et dont l'ascension peut-être rapide accompagnée de phénomènes de détente aurait provoqué une cristallisation également rapide,

- phénomènes de récurrence,très réduits,

- enfin,individualisation de l'oligiste,qu'on trouve répartie en veinules dans tout l'amas,et postérieure à la cristallisation de la calcite.

Le carbonate,rouge en altération,blanc ivoire en cassure,parsemé de pyrite automorphe,s'est révélé être une dolomite très pure (identification par spectre de diffraction des rayons X);le quartz est très rare, contrairement aux paragenèses carbonatées normales.

L'étude des éléments traces,et particulièrement des profils de répartition des lanthanides,confirmera le caractère anomalique de cette minéralisation.

1.3.4.5) Tectonique de ces gîtes

Nous avons essayé de replacer ces gîtes de l'Eau d'Olle dans un cadre tectonique;si cette partie du versant est du massif de Belledonne est d'un accès parfois difficile,les accidents qui l'affectent sont surtout visibles dans la zone des crêtes:là,l'absence de couverture végétale et la nature même de la roche y contribuent;dans les amphibolites en effet, les failles sont soit accompagnées de ressauts à flanc de massif (accidents longitudinaux),soit marquées par des ravins ou des brèches,véritables entailles dans les lignes de crête (accidents transverses).Malheureusement,le danger que présente la progression dans les couloirs d'éboulis et à flanc de falaise ne permet pas toujours d'en préciser la continuité.Ces accidents sont de plusieurs types (Pl.25)

- N 50 à N 60°E,
- N 110°E,
- N 140 à N 150°E.

Aucun d'entre eux n'est minéralisé;le filon de Malpourchie,qui correspond pourtant à la première direction,ne se prolonge pas vers le nord ou le sud,l'accident qui est visible en galerie ne l'est d'ailleurs pas en surface.Du fait du nombre très réduit de gîtes de cette région,il est impossible de définir la(ou les)direction suivant laquelle la minéralisation se serait mise en place.D'autre part,un seul faciès est présent, celui de la sidérite à petits cristaux,et qui appartient comme nous le verrons par la suite à l'ancienne paragenèse;la mise en place dans un vieux contexte tectonique qui aurait peu ou pas rejoué n'est pas à exclure.

Remarquons par ailleurs que ce faciès de sidérite disparaît au sud de la basse vallée de l'Eau d'Olle où il est remplacé par le faciès à grands cristaux.

1.4) REGION D'ALLEVARD

Cette région constitue un district minier particulièrement bien individualisé dans le massif de Belledonne;plusieurs caractères y contribuent:

- le cadre géographique:relativement restreint,sa partie sud est constituée par un chaînon d'altitude moyenne,qui s'abaisse progressivement vers Allevard au nord (Crêt Luisard 1803m,Crêt de Bens 1406m)et,à

l'est d'Allevard,par la Montagne du Collet;

- le cadre géologique:pratiquement tous les gîtes sont encaissés dans les ectinites du "rameau externe".

1.4.1) Historique

L'activité minière de la région est très ancienne;lespremiers témoignages écrits remontent au XI^{e}siècle (travaux des Chartreux de Saint Hugon).L'exploitation a été sporadique par la suite et ce n'est qu'en 1812 que les permis sont institués.

La production,de 2287t de minerai de fer en 1814,atteint un maximum en 1885 (55000t);en 1919,elle n'est plus que de 8200t;en 1929,les mines d'Allevard ferment définitivement devant la concurrence du minerai de Lorraine.Le grand nombre de concessions instituées (une trentaine) et leur superficie (plus de 3000ha) témoignent de l'intense activité qui a pu régner dans la région.

L'intense prolifération des filons excluait la reconnaissance de tous les anciens travaux,de même que l'échantillonnage systématique (d'ailleurs incompatible avec la technique analytique utilisée);nous emprunterons donc à Ducros (thèse "Etude géologique et gîtologique du massif d'Allevard",1974) les traits dominants de la minéralisation carbonatée et de la tectonique qui a conditionné sa mise en place.

1.4.2) Minéralisation

La distinction entre deux types de sidérite est classique,les anciens mineurs leur avaient attribué les noms de Rives et de Maillat:

- la sidérite Rives,comparable à celle des gîtes de l'Eau d'Olle (Malpourchie,Grand Bois) est constituée de petits cristaux millimétriques,fusiformes,engrenés,donnant au carbonate une grande compacité,

- la sidérite Maillat,ou fer spathique,correspond à un faciès bien défini du point de vue cristallographique;elle s'est déposée soit sous forme de cristaux rhomboédriques (certains specimen sont donnés comme pouvant atteindre 10 cm d'arête),soit sous forme de grandes lames,typiques d'une cristallisation de type géodique.

Nous étendrons le nom de Rives à toute sidérite présentant des caractères identiques à celle décrite précédemment et le nom de Maillat à toutes les sidérites à grands cristaux,ayant ou non subi des effets de tension.

1.4.3) Relations dans l'espace et dans le temps

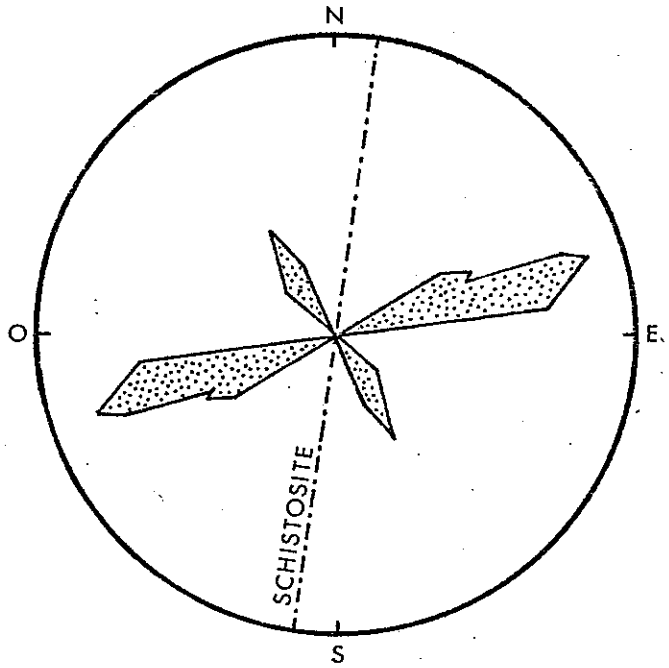
Les deux faciès sont régulièrement répartis dans la région d'Allevard du point de vue zonéographique,les filons Rives voisinant fréquemment avec les filons Maillat;cependant,la tectonique et l'âge de mise en place des deux faciès permettent,d'après Ducros,de différencier nettement deux venues minéralisatrices.

1.4.3.1) Age des minéralisations

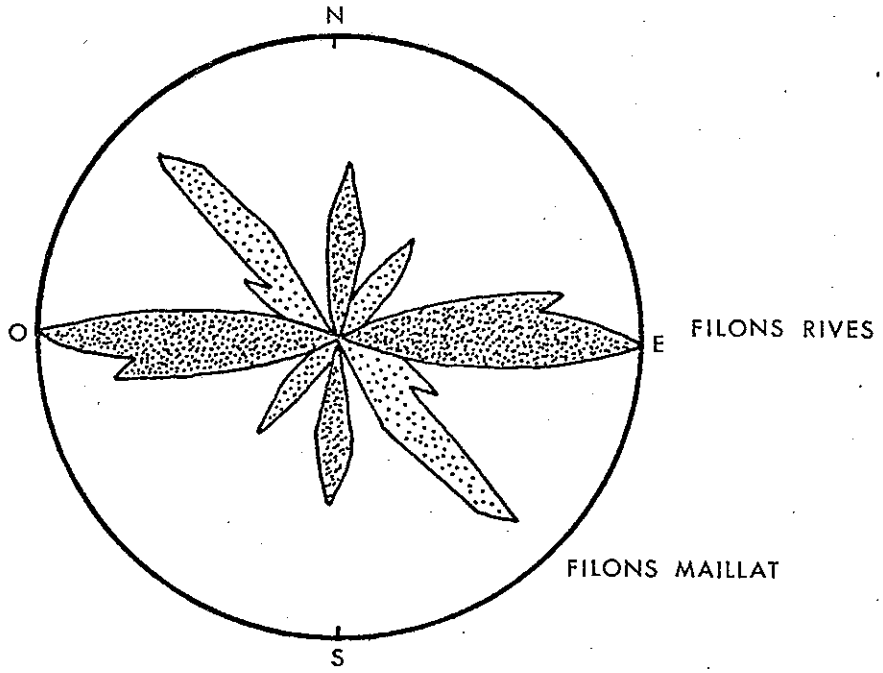
- Le Rives est uniquement encaissé dans les micaschistes et ne pénètre jamais dans le Houiller;il serait donc anté-Houiller;

- le Maillat traverse indifféremment les schistes cristallins et les grès de l'Autuno-permien (plus connus sous le nom de grès d'Allevard).Ce phénomène est visible (observation personnelle) à l'est du col de Barioz

DIRECTIONS FILONIENNES



VIZILLE



ALLEVARD
(D'APRES DUCROS)

situé au NE de Theys,au niveau des travaux du Merle (x=890,18 ;y=342,10 ; z=1200) où une sidérite de type Maillat s'est déposée en filonnets centimétriques dans l'Autuno-permien.

1.4.3.2) Contexte structural

Les secteurs minéralisés correspondent toujours à des zones très fracturées.Deux grandes directions,N 80°E et N 140°E conditionnent la répartition de la minéralisation,chaque direction correspondant à une venue de carbonate. (Pl.27)

- "la venue la plus ancienne (Rives),mise en place dans des failles N 80°E est en relation avec des grands accidents méridiens..."

- "la seconde venue (Maillat),dans des fractures N 140°E est par contre en relation avec des accidents N 50°E qui ont rejoué au moins jusqu'au Bajocien.."

Cela confirme les observations faites au col de la Mine de Fer où un Maillat brun-noir recoupait un Rives plus clair.

1.5) REGION D'AIGUEBELLE

C'est la continuation vers le NE du district minier d'Allevard;la plus grande partie des gîtes est concentrée dans la chaîne des Hurtières, limitée au nord par la vallée de l'Arc;d'autres (Bonvillard) se situent sur le versant occidental du massif du Grand Arc.

1.5.1) La chaîne des Hurtières

a) Cadre géologique

Comme dans le sud de Belledonne et dans la région d'Allevard,l'encaissant est constitué par les ectinites de la série satinée.Ces ectinites sont bordées à l'est par le granite d'Epierre,terminaison nord du granite des Sept-Laux;elles en sont séparées par le synclinal médian.

b) Les minéralisations

La trentaine de mines qu'on rencontre dans le secteur présente des paragenèses diverses:

- les filons à sidérite,qu'on peut subdiviser en
  + filons à sidérite Rives : Saint Georges,les Gorges,Fruithiers Noguilan,la Richesse,Mont Dondon,
  + filons à sidérite Maillat :le Molliet,le Reveyret;

- les filons sans sidérite,type BPGC,dont une phase mésothermale avec cubanite :Remoud,Perellaz,Crochet,Clou de Masse,Grand Bois;

- les filons à mispickel :le Clapier,Arbarétan (type de minéralisation qu'on retrouve à St Paul-sur-Isère,en bordure sud du Beaufortin);

- d'autres filons enfin,montrent une nette tendance téléthermale, avec quartz chalcédonieux et oligiste :le Grand Leyat,col de Champet, Aiguebelle,le Sommet des Revaux.

Trois de ces filons ont particulièrement retenu notre attention:

- St Georges des Hurtières,à 4 km au SW d'Aiguebelle,à cause de son important développement vertical (plus de 400m),de sa facilité d'accès et de la possibilité d'échantillonnage à des niveaux régulièrement espacés;

- le filon de Noguilan :d'un développement vertical moindre,son intérêt réside dans le fait qu'il est entièrement visible à l'affleurement et que des paragenèses très différentes y voisinent;

- le filon du Reveyret,à cause de sa situation tectonique particulière.

1.5.1.1) Saint Georges des Hurtières (Pl.28)

Entrée Grande Fosse : x=907,72
y=364,82
z=1152

Cet énorme filon,situé à l'entrée de la Maurienne,en rive gauche de l'Arc,se suit en affleurement discontinu depuis la Minière (916m) jusqu'à la crête (1438m);entièrement encaissé dans les micaschistes,il bute à sa partie supérieure contre les grès de base du Trias.

D'une puissance moyenne de 5 à 10m,ce filon est orienté EW et penté 25 à 50°S.

a) Minéralisation

- La gangue

+ La sidérite:uniquement de type Rives,elle est gris verdâtre en cassure fraîche,d'aspect analogue à celui d'un calcaire saccharoïde;par altération,elle devient noire à cause de l'apparition d'oxydes de manganèse par suite du phénomène de décarbonatation.Un autre faciès, très fin,gris verdâtre clair,existe en de rares points du filon:en particulier,à la cote 1253 (point Q6) est visible une brèche de cette sidérite fine cimentée par celle décrite précédemment;chaque faciès semble correspondre à une venue distincte,le plus fin étant le plus ancien.Le contact entre les deux sidérites est soit franc,soit souligné par une auréole réactionnelle millimétrique.

+ La calcite:elle est blanche quand elle est associée au quartz,ou apparemment impure,grisâtre,à rhomboèdres plus ou moins tordus. Au lieu-dit le Pichet,un des derniers affleurements connus avant le fond de la vallée,un amas de quartz et calcite montre deux faciès de cette dernière:l'un grisâtre,l'autre plus impur,presque noirâtre;cet amas de carbonates et quartz pourrait correspondre à la terminaison vers le bas du filon de sidérite.

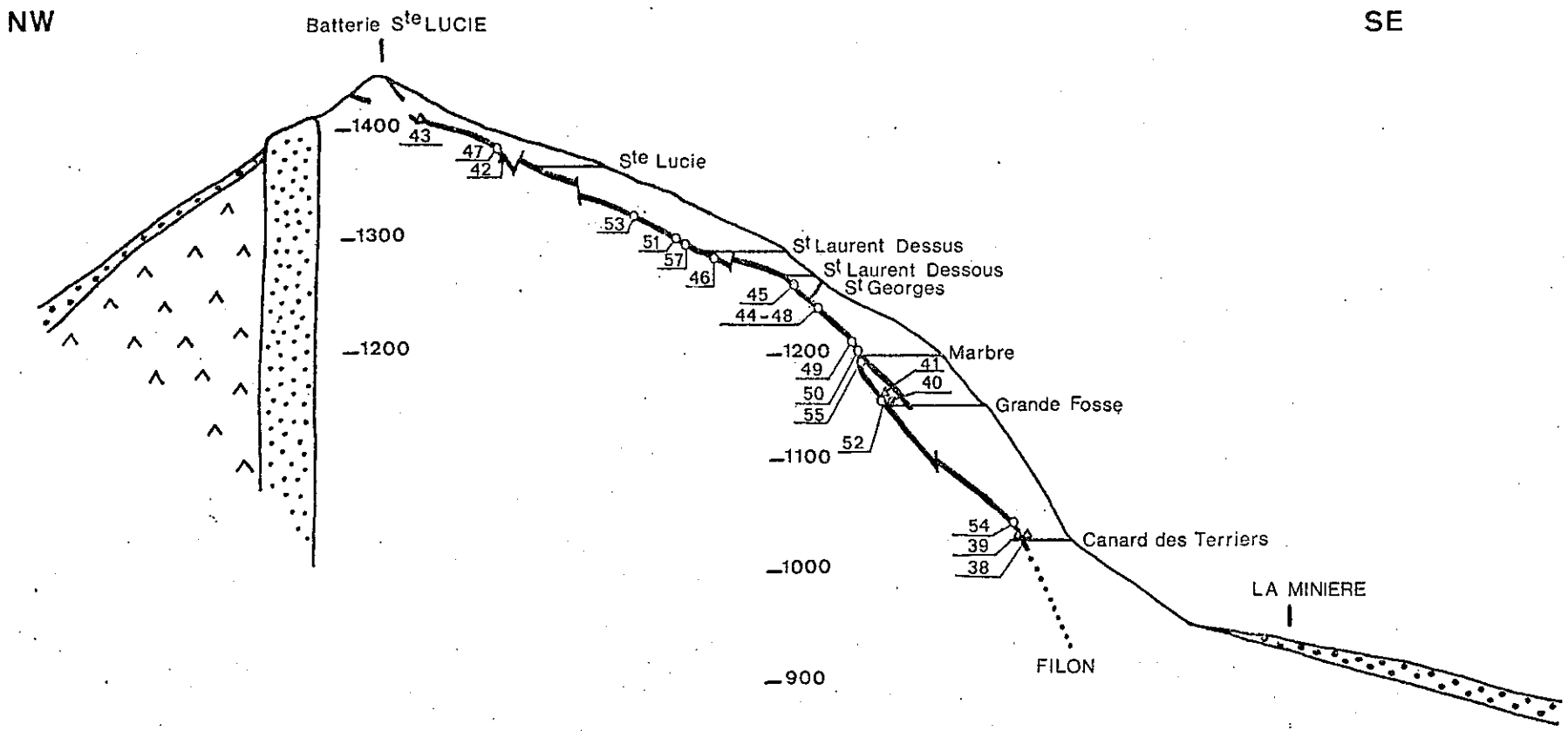
+ Le quartz:laiteux,très fracturé,il est l'objet de dépôts différents comme la sidérite;quelques points du filon montrent en effet une brèche de quartz gris recimentée par un quartz blanc laiteux. Il y a donc deux venues séparées par un stade de fracturation.

+ La barytine:présente seulement dans la moitié supérieure du filon,elle forme des amas plus ou moins discontinus qui cimentent la sidérite.Elle est très blanche,non radiée et contient de la rare chalcopyrite.Sa genèse et le processus de sa mise en place constituent des problèmes.

+ Signalons enfin l'ankérite,rare,et se présentant en mouchetures centimétriques.

- Les minerais métalliques

+ La galène et la blende sont accidentelles;la blende de couleur brun clair est contemporaine de la minéralisation principale.



Quaternaire : moraines, éboulis

Calcaires dolomitiques, cargneules du Trias

Base du Trias : Grés, conglomérats

Micaschistes de la "série satinée"

o Points de prélèvement des sidérites et références analytiques

Δ " " " quartz " "

SAINT GEORGES DES HURTIERES

VUE EN COUPE DU GISEMENT (D'après CABROL)

0 100m

PL 28

+ Les cuivres gris ont le même caractère de rareté;selon Cabrol (1967),ils accompagnent la chalcopyrite (paragenèse de relativement basse température?) et se localisent dans les zones écrasées.

+ La chalcopyrite:elle se présente soit sous forme d'un minerai granuleux et clair quand elle est associée à la pyrite,soit sous forme très pure,en véritables filons (0,15m).Les conditions de sa mise en place sont en étroite relation avec la tectonique:les panneaux tranquilles qui présentent de la belle sidérite ne sont pas minéralisés en cuivre;celui-ci se localise préférentiellement dans les zones de charnières du filon.Ce sulfure est donc de venue tardive.

b) Considérations sur la mise en place de la minéralisation

La succession des dépôts peut être la suivante:

- venue de la sidérite très fine,gris verdâtre clair et quartz gris (localement?),correspondant à un premier stade d'ouverture de la fracture,vraisemblablement de faible amplitude si l'on en croit la rareté de ce faciès de carbonate;

- bréchification et mise en place de la sidérite gris verdâtre,prépondérante dans le filon,avec quartz et calcite,

- venue minéralisatrice sulfurée,avec pyrite et surtout chalcopyrite,

- minéralisation en blende et dépôt de la barytine.

On est tenté d'attribuer à ce filon une période d'activité relativement longue du fait des phénomènes de bréchification et de réarrangement à l'échelle centimétrique tels que ceux qui peuvent se produire dans les dépôts syncinématiques.

c) Age de la minéralisation

La minéralisation carbonatée est encaissée dans les micaschistes,de même que les sulfures;seule la barytine (de venue tardive) a minéralisé la tête du filon jusque dans le Trias.En ce qui concerne donc l'époque de mise en place des carbonates,les travaux de Cabrol (1967) montrent qu'elle est anté-houillère,le filon étant plissé dans un encaissant affecté d'une schistosité constante (N 168°E,pentée 47°E) de part et d'autre;cette schistosité étant anté-houillère,le filon est donc antérieur à celle-ci.

Le faciès Rives,s'il est unique dans Belledonne,ferait donc partie d'une ancienne paragenèse.

1.5.1.2) Noguilan (x=904,60 ;y=359,31 ;z=1510)

a) Accès et description

Le filon affleure en forêt sur le versant est du Pic de la Loze; l'accès est possible depuis la route du col du Cucheron,en empruntant, au niveau du premier lacet sous le col,la route forestière qui se dirige vers le SW.Toute la minéralisation est distribuée sur une seule structure N 110°E,pentée 60°E,qui recoupe les micaschistes N 25°E,pentés 40°E. Elle se suit en continuité sur 200m de longueur et 110m de dénivellée.

b) Minéralisation

- La sidérite;comme à St Georges des Hurtières,deux faciès sont présents:un échantillon prélevé dans les déblais,au niveau de la galerie inférieure (1430m) montre des fragments de sidérite très finement cristallisée cimentés par une sidérite légèrement plus grossière,comparable à la seconde venue de St Georges.

Localement,elle fait place à un carbonate de type dolomitique qui, par altération,prend une couleur brun clair;les relations sidérite-dolomite sont de deux types:

+ dolomite recoupant ou englobant la sidérite de l'ancienne paragenèse,

+ sidérite de type Rives,brune en cassure fraîche,de toute évidence de venue tardive car recoupant la dolomite.

Tout ce contexte carbonaté,plus ou moins bréchéifié,est recimenté par de la blende.

- La blende:très finement cristallisée,elle est brun foncé à noir, de type mésothermal chaud,et parcourue par de fines veinules de chalcopyrite;de minces filonnets de quartz recoupent l'ensemble.

Les deux paragenèses carbonatées et sulfurées sont complétées par la présence de mispickel,soit en baguettes de quelques millimètres,trapues,soit en petits amas centimétriques.Ce minéral,caractéristique des dépôts de température relativement haute,prend deux habitus:

+ à la périphérie de la sidérite de deuxième venue,de l'ancienne paragenèse,donc antérieure à la dolomite;

+ dans cette sidérite même,au coeur des orbicules de carbonates qui flottent parfois dans la blende foncée,évoquant ainsi un processus de différenciation in situ dans le carbonate.Dans ce cas,la sidérite ne paraît que peu altérée,légèrement"recuite",en tout cas non déstabilisée par la température indispensable à la formation du mispickel (supérieure à 400°).

En résumé,le filon de Noguilan a été le siège d'une reprise avec venue de haute température (blende noire,mispickel),reprise qui s'est accompagnée d'une nouvelle manifestation carbonatée.

Si apparemment les derniers carbonates sont classiques,leur chimisme est très particulier comme le montrera leur profil de répartition des lanthanides.

On s'explique cependant mal pourquoi le filon de St Georges n'a pas été le siège d'un tel processus de reprise (pas de blende foncée ni de mispickel,pas plus que de carbonates"jeunes").

1.5.1.3) Tectonique des gîtes de la chaîne des Hurtières

a) Les filons Maillat

- Le Molliet:ce gîte,qu'on peut d'ailleurs rattacher au district d'Allevard,est particulier du fait de son développement au contact socle cristallin-Trias;le filon principal,encaissé dans les micaschistes,est dirigé N 80°E et penté 30°S.

- Le Reveyret:la minéralisation jalonne une structure N 64°E,pentée 35°SE qui recoupe le Trias très laminé par le chevauchement des micaschistes.

Comparativement à la direction moyenne des filons Maillat d'Allevard (N 140°E),ces deux gîtes ne s'inscrivent pas dans le même et simple schéma tectonique.

b) Les filons Rives

Le plus puissant d'entre eux (St Georges) est le plus septentrional (est-ce une coïncidence?).Vers le sud,on note pour Bordier:N 110°E;pour les Gorges:N 165°E;pour Noguilan:N 110°E;pour Fruithiers:EW.

Une tendance,mis à part les Gorges,se manifeste donc pour une direction moyenne EW qui,compte tenu de la similitude des faciès de sidérites et de l'âge donné au filon de St Georges,serait une des directions de la tectonique anté- houillère.

Cette tectonique n'est pas visible sur le terrain,tout au moins en surface;cette particularité est générale pour les filons de type Rives, elle a déjà été notée pour ceux de la vallée de l'Eau d'Olle (Pas du Bessey,Grand Bois,Trois Laux,Malpourchie).

1.5.1.4) Gîtes de Bonvillard

Situés sur le versant est du Grand Arc,le principal d'entre eux est le filon du Longeray (entrée Pont des Mules: x=912,50 ;y=373,10 ;z=1030). La paragenèse est proche de celle de St Georges,bien quela sidérite y prenne une importance relative moindre;elle est du type BPGC avec une barytine massive,très blanche,et des cuivres gris.Toutefois les sulfures comme la blende et la galène (souvent très fine) y sont plus développés. La barytine prend quelquefois un aspect fluidal caractéristique,la galène est alors contemporaine,et antérieure à la blende.

2) LE BEAUFORTIN

2.1) Les minéralisations

Un des caractères les plus frappants de ce massif réside dans le type de ses minéralisations:les gangues carbonatées n'y présentent pas une diversification aussi grande que dans le massif de Belledonne;en particulier,les sidérites,telles qu'on les trouve vers le sud en tant que Rives et Maillat,n'existent pas dans le Beaufortin.

Seul le filon du lac des Fées (à l'est du lac St Guérin) montre un carbonate de type sidéritique,en rhomboèdres centimétriques mais qui, après identification (diffraction des rayons X) se révèle être une calcite ferrifère.

En général,les minéralisations sont du type BPGC dans une gangue de quartz et de calcite (filon du Grand Rognioux).Au col du Grand Pré,la gangue calcique est dominante;au NE du col,le gîte du Tartey montre l'association calcite-pyrrhotine.

En dehors de l'aspect purement filonien,notons la présence de carbonates de type bréchique,recimentant les fragments d'encaissant (micaschistes de la galerie de Beaufort-l'Ami);ce ne sont pas des calcites franches,bien blanches,mais ivoire clair,finement cristallisées et non minéralisées.

Signalons pour mémoire le mispickel de la Chapelle St Clément et de St Paul-sur-Isère à la bordure sud du massif.

2.2) Age des minéralisations

Le filon des Rognioux s'est mis en place à la faveur d'un accident N 40 à N 45°E,fortement penté vers le sud (80°) et qui affecte à la fois le socle et la couverture sédimentaire (argilites,grès et calcaires dolomitiques triasiques).Cet accident longitudinal a rejoué à l'alpin;son tracé supposé passe au sud par les indices du Crozat,au NE du col de la Madeleine;vers le NE,il passe par les minéralisations du col du Grand Pré.

3) MASSIF DU MONT BLANC

La région comprise entre le col du Bonhomme au sud et la vallée de l'Arve au nord comporte un certain nombre d'indices minéralisés;ils ont fait l'objet de travaux,la plupart au siècle dernier.

3.1) Sainte Marie du Fouilly (x=945 à 945,2 ;y=109,51 à 109,62 z= 920 à 980)

a) Accès et description

La mine est située dans la colline du Châtelard,sur la rive gauche de l'Arve,sous le viaduc emprunté par la voie ferrée le Fayet-Chamonix.
Le système filonien est interstratifié dans les schistes cornés, quartzites et leptynites du "complexe de Pormenaz".Le filon le plus important,d'une puissance de 1m à 1,50m est dirigé N 170°E,penté 55°E et recoupe un filon de barytine N 50°E.

b) La minéralisation

Le coeur du filon est occupé par une veine (20 à 25 cm) d'un minerai constitué de cuivres gris,de blende et de galène;de part et d'autre, le quartz de remplissage blanc laiteux et saccharoïde est minéralisé en galène et chalcopyrite.
Les carbonates sont pratiquement absents de ce gîte,que ce soit la sidérite ou la calcite,la manifestation carbonatée qui précédait le dépôt des sulfures dans le massif de Belledonne n'est pas visible.

3.2) Notre Dame de la Gorge Entrée de "l'Oratoire": x=940,81 ;y=97,83 ;z=1210

a) Accès et description

Les travaux s'alignent sur 800m de part et d'autre de la chapelle située dans la vallée du Bon Nant,à 4 km au SW des Contamines-Montjoie. Une des entrées se trouve sur la rive gauche du Bon Nant,200m au nord de la chapelle de Notre Dame de la Gorge,au bas des pentes descendant des Granges.
L'entrée,ménagée dans les calcaires triasiques,donne accès au filon.

b) La minéralisation

Elle est constituée par de la galène et de la blende miel,massive, dans une gangue quartzeuse à cristaux de calcite.Des fissures dans les calcaires sont remplies de calcite de recristallisation accompagnée d'une fine minéralisation à base de galène.

Les autres travaux (Les Rieux,Nant de l'Arête,l'Anery) sont alignés sur les précédents,sur un contact anormal N 25°E qui sépare les migmatites de la série satinée à l'ouest des ectinites de la série satinée à l'est.

La minéralisation est pratiquement constante,la barytine pouvant s'associer au quartz de la gangue et à la calcite,le seul carbonate présent.La paragenèse est relativement froide;les cuivres gris (Les Rieux) sont de fin de dépôt.

3.3) Vaudagne (x=943,43 ;y=109,955 à 110,130 ;z=1070 à 1170)

a) Accès et description

Les premiers travaux sont visibles,à ciel ouvert,en bordure de la route

départementale menant de Vaudagne aux Houches,à 400m au SSE de Vaudagne. Le filon,reconnu en surface sur 200m de long est dirigé N 165°E,penté 60°E et interstratifié dans les schistes houillers.

b) La minéralisation

Elle est composée de pyrite en filonnets centimétriques,avec blende, chalcopyrite et petits cristaux frais de mispickel (donc paragenèse chaude).Les rares cuivres gris paraissent associés à la galène,et de fin de dépôt.Il n'y a pas de carbonates.

L'évolution se fait ici depuis les termes de haute vers ceux de basse température.

3.4) La Maisonnette (Indices du Lac, x=943,60 ;y=112,515 ;z=800)

a) Accès et description

Au bord même de l'Arve,sur la rive gauche,à la hauteur du hameau du Lac au sud de Servoz,le système filonien est encaissé dans les schistes chloriteux.Le travers-bancs de la Maisonnette voisine avec la galerie du Puits Noyé et les travaux de la chapelle Saint Jean.

b) La minéralisation

Le filon (0,80m) comporte une veine de quartz (0,20m) avec carbonate brun clair en altération,très clair en cassure,et galène,surmontée au toit par une barytine parcourue de filonnets de galène.La paragenèse est complétée par les cuivres gris (Puits Noyé).

3.5) La Bérangère (x=943,48 ;y=99,725 ;z=2100)

a) Accès et description

Depuis la Frasse (au-dessus des Contamines),on gagne le lac d'Armancette,puis le Val d'Enfer,profonde entaille creusée par le torrent issu du glacier de Covagnet;la mine se trouve dans la paroi ouest de l'entaille,à 80m au-dessus des éboulis.L'ascension (par des vires) amène aux travaux inférieurs.

Le filon N 95°E est sub-vertical,mis en place à la faveur d'un accident séparant des gneiss cataclastiques et des micaschistes à biotite.

b) La minéralisation

Les travaux inférieurs,seuls visités (les autres sont trop dangereux d'accès),montrent un filon de 0,40m avec galène en filonnets dans une gangue quartzeuse.

Dans les travaux moyens et supérieurs,Dumas (1964) signale la présence d'une "masse métallique de couleur gris bleu,lourde, à grain fin"..., "galène abondante,blende claire très fraîche,et petits cristaux très frais de mispickel,...,la gangue est quartzeuse".

Selon lui,il sagit d'une paragenèse unique de haute température,"l'allure fraîche des minéraux ainsi que l'absence de traces d'une action mécanique indiquent qu'il sagit d'un dépôt post-orogénique".

Notons toutefois l'incompatibilité entre les températures de formation de la galène,de la blende claire et du mispickel.

De nouveau,les carbonates sont absents.

3.6) Indice du col de Tricot (x=944,84 ;y=100,94 ;z=2455)

Ce petit indice,non signalé jusqu'à présent,est situé près du col de Tricot auquel on accède depuis La Gruve et les chalets de Miage.Depuis le col,on se dirige vers l'ESE en direction de la pointe de Tricot. A la cote 2400,on contourne une barre rocheuse par le sud et on remonte un petit thalweg N 70°E;à son sommet,depuis la ligne de crête,et à 150m vers l'ENE,un filonnet de quartz prédominant et fluorine blanche est encaissé dans des micaschistes à passées gneissiques N 35°E,pentés 45°E.La longueur de l'indice n'excède pas 6 à 8m pour une puissance de 0,30m;pas de carbonates.

Parmi les autres indices (non visités) du massif du Mont Blanc,

- La Gruve — x=941,778 y=103,600 z=1040
  pyrite,blende,chalcopyrite, galène,rare calcite.
- Très-les-Chosals — x=942,195 y=96,560 z=2100
  blende,galène,chalcopyrite, mispickel,quartz,calcite.
- Indice du Miage — x=943,48 y=102,42 z=1650
  barytine,quartz, rare chalcopyrite.

3.7) Conclusion à l'étude des indices du Mont Blanc

La bordure occidentale du massif du Mont Blanc constitue un district métallogénique extrêmement bien individualisé.La minéralisation est surtout plombo-zincifère,dans une gangue de quartz et de rare calcite;elle est surtout caractérisée par l'absence de sidérite,qu'on retrouve pourtant presque toujours dans Belledonne où elle précède les sulfures dans l'ordre des dépôts.

Là aussi,comme dans les divers districts miniers de Belledonne,la paragenèse ne semble pas unique,on peut noter principalement des venues de type mésothermal avec mispickel,puis blende et chalcopyrite,suivies d'un type plus froid (galène,cuivres gris).

On remarque cependant que dans le même gîte (Notre Dame de la Gorge),la blende peut comporter deux faciés:

- blende miel clair au Nant de l'Arête,
- blende sombre à grain fin aux Rieux,et qui a injecté l'ancien filon aux épontes,témoignant donc d'une activité hydrothermale de plus haute température à laquelle on pourrait associer le mispickel présent par ailleurs.

Il est surtout important de retenir que les carbonates de type sidéritique ne sont pas présents dans aucun des deux stades supposés.

L'âge des minéralisations ne peut être que vaguement précisé grâce à certains gîtes soit encaissés dans le Houiller (Vaudagne),soit recoupant les dépôts triasiques (Notre Dame de la Gorge).

4) ZONEOGRAPHIE DES CARBONATES DANS LES MASSIFS DE BELLEDONNE,DU BEAUFORTIN ET DU MtBLANC

Mis à part quelques gîtes,les espèces carbonatées sont toujours présentes dans les filons hydrothermaux des Alpes externes françaises et,

s'il nous a été impossible de visiter tous les filons susceptibles de présenter un intérêt,il ressort cependant que les gangues carbonatées font partie des différentes paragenèses qu'on y trouve.

En général,ces paragenèses sont du type BPG ou BPGC ~~et~~,sauf cas particulier,on observe l'antériorité de la mise en place des carbonates sur celle des sulfures;il n'en est pas de même si on considère les carbonates de type calcique.Ces derniers,à cause de cette particularité, sont plus difficiles à interpréter du point de vue relations dans l'espace.

4.1) Répartition d'après les faciès

Du sud au nord,et indépendamment des districts miniers qui ont été inventoriés précédemment,le matériel carbonaté sidéritique prend des faciès différents:

a) dans le substratum cristallin du Dôme de La Mure et de la région de Vizille,ainsi que dans les rares filons de Belledonne Centre, seul le type Maillat existe;qu'ils soient déformés ou qu'ils aient conservé leurs caractéristiques cristallographiques intactes,les grands cristaux sont toujours reconnaissables.
Bien que la coloration soit variable depuis les sidérites très claires (Côte Belle,Mésage),les sidérites brunes (Les Halles),les sidérites presque noires (Grande Sitre,col de la Mine de Fer),ce faciès Maillat est bien individualisé dans les parties méridionale et centrale de Belledonne;

b) dans la région d'Allevard,deux types sont présents:

- le type Rives,à petits cristaux et à cristallisation un peu désordonnée,
- le type Maillat,macroscopiquement identique au type "frais" de Vizille;

c) par extension vers le nord et le sud,des limites peuvent être fixées pour ces deux faciès:

- le Rives est encore prépondérant dans la chaîne des Hurtières (St Georges),mais il disparaît pratiquement à la hauteur de la vallée de l'Arc et n'existe plus qu'en quelques points du filon du Longeray (Grand Arc).Vers le sud,son extension maximale ne dépasse pas la basse vallée de l'Eau d'Olle (gîtes d'Articol,Grand Bois).
Il est alors frappant de constater la coïncidence entre la zone d'extension du Rives et la position du granite d'Epierre Sept-Laux:la terminaison de cette bande granitique,vers Epierre (Pl.16 et 17) coïncide avec les gîtes du massif du Grand Arc,de même que la disparition vers le sud du granite des Sept-Laux correspond à la limite sud de ce faciès.
Cependant,si ce type de sidérite avoisine la masse granitique,on ne connaît pas de sidérites en relation directe avec le granite;cela est d'ailleurs un phénomène très général qui fait poser le problème de l'origine des sidérites;

- le Maillat,comme le Rives existe dans le filon du Longeray (Le Fuzeret) mais,par contre,son extension vers le sud en direction de La Mure est plus importante,et une relation possible avec le même granite est moins évidente.

d) au nord de Belledonne,la transition est brusque et au-delà du Grand Arc qui marque donc la limite septentrionale de la "province sidéritique",les gangues filoniennes prennent un caractère plus calcique, avec des gîtes à pyrrhotine et à mispickel.

A la bordure ouest du massif du Mont Blanc,le district plombo-zincifère qui s'y est individualisé marque une évolution dans le sens d'un appauvrissement des gangues carbonatées.

4.2) Relations entre la tectonique et la répartition des carbonates

a) Les Rives

Ils font partie de l'ancienne minéralisation et la tectonique qui a conditionné leur mise en place n'est pas visible en surface.Ainsi,pour Saint Georges des Hurtières,le plus puissant des filons Rives,rien dans la topographie ne permet de soupçonner son existence;pourtant les petits cristaux qui caractérisent ce faciès sont très fréquemment étirés et fusiformes,résultant d'un dépôt syntectonique.

Les directions filoniennes ne forment pas un tout cohérent:la chaîne des Hurtières qui contient des filons Rives de direction moyenne EW à N 110°E et la région d'Allevard avec une direction principale moyenne de N 80°E sont comparables,mais les gîtes de l'Eau d'Olle ont une orientation anarchique comme résultant de conditions tectoniques locales.

b) Les Maillats

Ils présentent la même particularité que les Rives à savoir que les structures minéralisées ne sont que très rarement marquées dans la topographie.Si les caisses filoniennes sont parfois puissantes (Pierre Plate, la Taillat),l'allongement est réduit et correspondent au remplissage de joints de tension en relation,pour la région de Vizille,avec des accidents NW-SE,et pour la région d'Allevard,avec des accidents N 50°E.

c) Les carbonates du Beaufortin et du Mont Blanc

La prédilection qu'ont les minéralisations à se mettre en place suivant de grandes structures parallèles à l'allongement du massif a déjà été notée;cependant l'apparition de noeuds tectoniques favorise l'activité hydrothermale,principalement au croisement de deux grandes directions (SW-NE et N 110°E).

5) CHIMISME DES GANGUES CARBONATEES

Ypma (1963) s'est le premier intéressé aux filons carbonatés du massif de Belledonne et ses travaux ont servi de référence aux études qui ont fait suite (Thèse Ducros -1974-).Outre l'étude des températures d'homogénéisation du contenu des inclusions des quartz filoniens,il s'est livré à de nombreuses analyses chimiques sur les carbonates associés à ces quartz.Son échantillonnage,portant sur 110 carbonates de la chaîne de Belledonne a permis de mettre en évidence des caractères géochimiques intéressants.

5.1) Les sidérites (formule théorique $FeCO_3$)

a) Région de Vizille (Pl.29)

- Le premier type,composé de cristaux présentant des signes de tension,est caractérisé par un fort pourcentage de Mn et peu de Mg;le rapport Fe/Mn (qu'Ypma donne comme significatif) est de 32.

- Le deuxième type,qui a conservé ses caractéristiques cristallographiques intactes (l'axe c des rhomboèdres est parfois perpendiculaire aux épontes) a peu de Mn;rapport Fe/Mn = 60.

b) Région d'Allevard (Pl.29)

Les deux venues, macroscopiquement différenciables en tant que Rives et Maillat, diffèrent également dans leur composition chimique:

- le premier type (Rives), appartenant à l'ancienne minéralisation, riche en Mn et pauvre en Mg, rappelle à cet égard le type 1 de Vizille, bien que le faciès en soit différent; cependant il se manifeste un glissement dans la composition chimique (Fe/Mn = 22)

- le deuxième type (Maillat) est riche en Mg; le rapport Fe/Mn = 40 marque une variation du chimisme comparable à celle notée auparavant.

c) Vers Aiguebelle (Pl.30), les anciennes sidérites de St Georges, Montgilbert, Bonvillard ont un rapport Fe/mn respectivement de 6,9 ; 10,2 ; 6,6 ; elles sont donc relativement riches en manganèse.

Si on suppose que l'ancienne paragenèse est unique dans Belledonne, une évolution générale se dessine à l'échelle du massif: les solutions hydrothermales carbonatées s'enrichissent en manganèse vers le nord et en magnésium vers le sud.

Il en est de même pour les sidérites de la récente paragenèse, qu'Ypma considère comme le résultat d'un phénomène de reprise de l'ancienne. Si ce rajeunissement est probable dans les districts de Vizille et d'Allevard qui tous deux appartiennent au "rameau externe", il n'en demeure pas moins que bon nombre de filons du "rameau interne", en particulier ceux de l'Eau d'Olle, voire quelques filons du "rameau externe" (St Georges) n'ont pas été affectés par ce processus de reprise.

5.2) Les ankérites (formule théorique $(CO_3)_2CaFeMgMn$)

Elles sont présentes dans beaucoup de filons, indépendamment des paragenèses. L'ankérite est considérée en général comme le produit du remplacement de la sidérite par des solutions calciques; cependant, ce remplacement ne s'effectue jamais à l'échelle d'un filon entier.

Quelques ankérites du "rameau interne" sont massives, d'une puissance décimétrique (Trois Laux), du moins d'après les échantillons présents dans les haldes, mais au sein même du filon, la répartition semble aléatoire car il n'y a pas de continuité entre les zones ankéritisées (Malpourchie). D'autres ankérites se présentent sous une forme plus dispersée, en mouchetures centimétriques (St Georges).

Le processus d'ankéritisation est mal connu; il est en tout cas limité dans l'espace car, même dans les gîtes faisant l'objet d'une reprise par des solutions calciques, l'apport de Ca CO_3 ne suffit pas à provoquer l'ankéritisation. On peut supposer qu'il y a

- soit concentration, à la fin de la cristallisation des fluides carbonatés, de solutions résiduelles plus calciques.

- soit métasomatose calcique (et magnésienne?) et remplacement du fer de la sidérite pré-existante par Ca (et Mg).

Pour que de tels arrangements soient possibles à l'échelle du réseau cristallin, la compatibilité des rayons ioniques des principaux éléments en présence (Fe, Ca, Mg) doit être suffisante: ainsi, pour la valence 2 et la coordination 6 (uniquement prise à titre comparatif), on note pour Fe: 0,69 Å, pour Mg: 0,66 Å, pour Ca: 1,08 Å; on voit donc que l'introduction du calcium dans le réseau cristallin d'une sidérite, avec remplacement de Fe par Ca est peu probable; il faudrait plutôt invoquer une recristallisation locale.

Les quelques analyses faites sur les ankérites du massif d'Allevard (Ypma) montrent des teneurs très fortes en calcium,non comparables avec celles des sidérites des mêmes gîtes.Le manganèse est relativement plus concentré dans les sidérites,alors que le magnésium a un comportement plus incertain.

	(1)		(2)		(3)		(4)	
	ank.	sid.	ank.	sid.	ank.	sid.	ank.	sid.
FeO	15,2	25,66	11,74	28,70	16,26	46,50	21,00	40,64
MnO	0,58	1,01	0,41	0,50	0,89	2,50	1,77	2,21
MgO	9,79	5,56	12,00	10,54	6,62	5,46	5,98	7,04
CaO	28,20	0,49	26,68	0,57	22,30	0,49	26,04	5,01
Fe_2O_3	2,16	15,32	2,09	2,39	1,52	7,52	2,23	4,60
CO_2	40,46	19,30	38,18	26,24	35,34	31,40	38,70	33,20
H_2O	1,11	2,90	2,10	1,29	1,16	1,36	1,09	1,18
rés.	1,74	29,42	6,48	29,02	16,44	5.20	2,34	6,70
total	99,24	99,66	99,68	99,25	100,53	100,43	99,15	100,58

(1) : Remoud x=900,66 ; y=355,3
(2) : Molliet x=898,04 ; y=355,7
(3) : Ravoire x=894,15 ; y=349,85
(4) : Taillat x=892,5 ; y=347,2

On peut donc supposer,pour l'origine de l'ankérite,un processus analogue à celui qui fait cristalliser parfois la calcite au sein de la sidérite,seul le chimisme de la solution serait différent.

La composition de l'ankérite est représentée comme solution solide de $CaCO_3$; $CaMg(CO_3)_2$ et $(Mg,Fe)CO_3$ (Pl.30).Plusieurs groupes sont proposés par Ypma:

- groupe 1

De fortes teneurs en Fe et Mn le caractérisent,ainsi qu'une structure plus ou moins imbriquée de cristaux tendus.Les ankérites de ce groupe existent aussi bien dans le "rameau interne" que dans le "rameau externe",caractérisant l'ancienne minéralisation (Malpourchie,Taillat Rives,St Georges,Bonvillard);

- groupe 2

Ces ankérites se distinguent difficilement des précédentes;le caractère de tension est moins marqué et elles peuvent être le résultat d'une recristallisation partielle qui n'aurait que peu affecté leur composition chimique (légère perte de Fe et de Mn);

- groupe 3

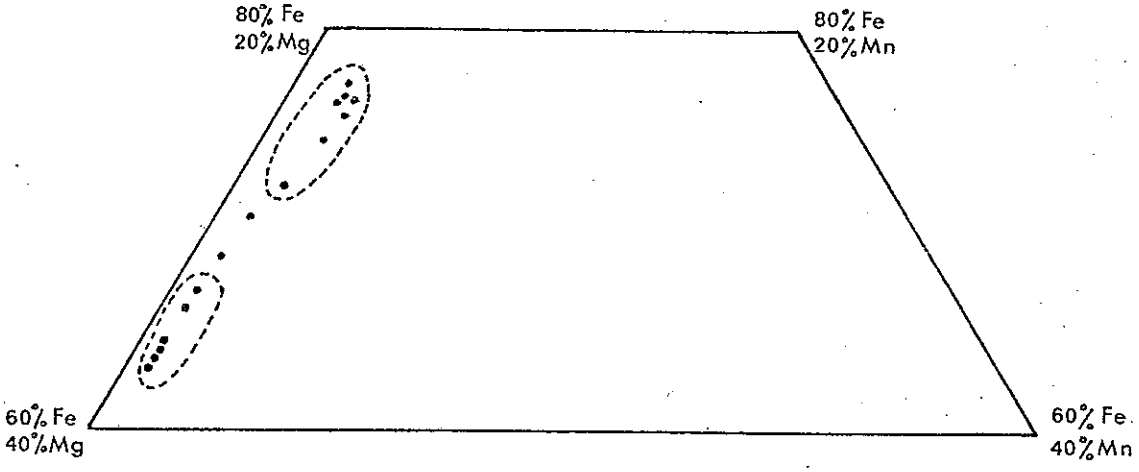
Leur caractère est transitionnel entre les ankérites du groupe 1 et les ankérites jeunes de la phase minéralisante tardive;ces dernières auraient incorporé des ankérites plus anciennes ou de la sidérite;

- groupe 4

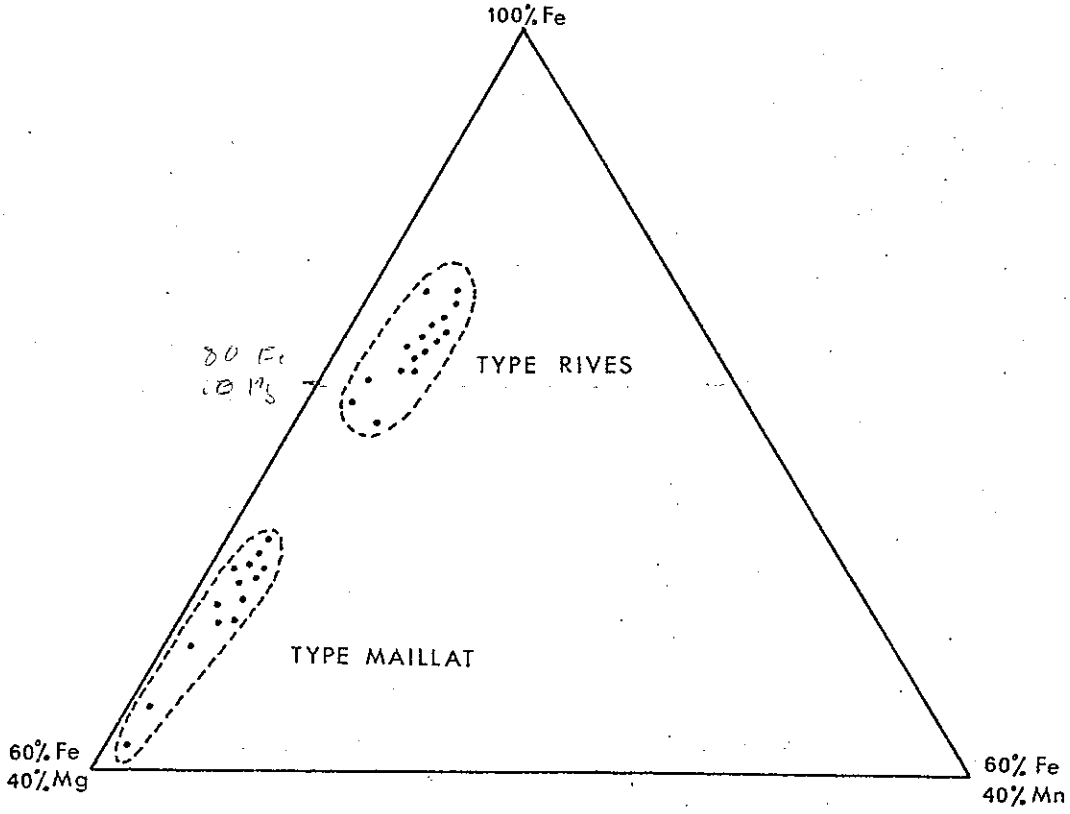
Il est uniquement présent dans la zone interne (région d'Allemont); l'origine serait la même que celle proposée pour le groupe 3;

COMPOSITION CHIMIQUE DES SIDERITES

(D'APRES YPMA)



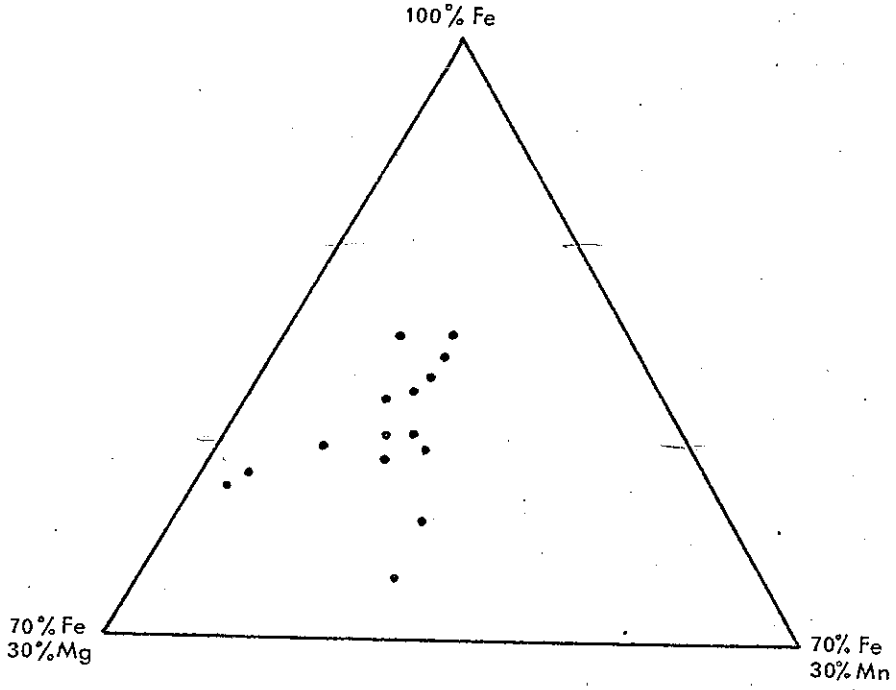
REGION DE VIZILLE



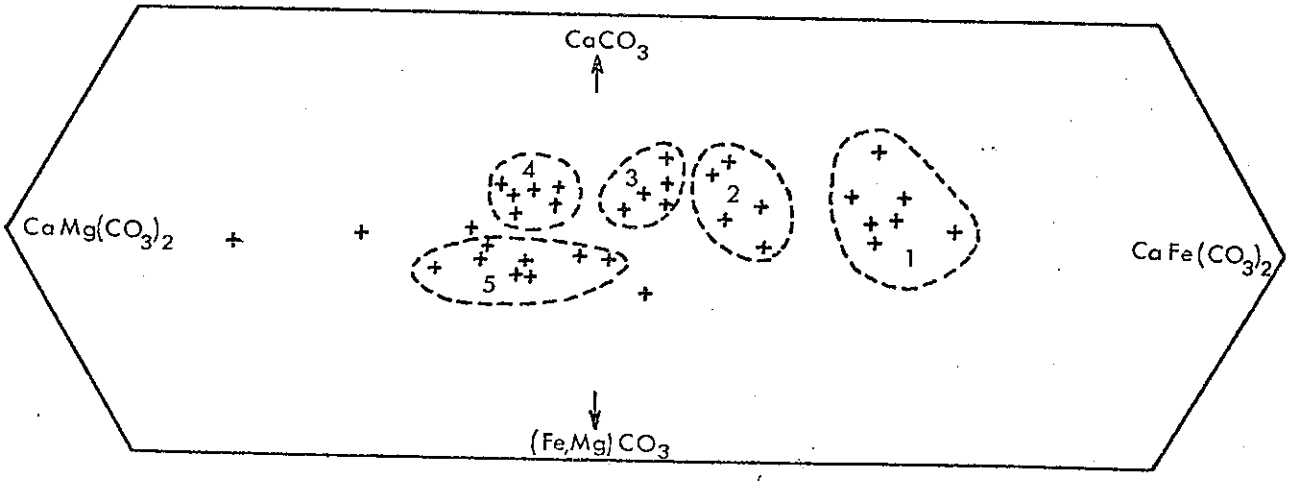
REGION D'ALLEVARD

COMPOSITION CHIMIQUE DES SIDERITES

REGION D'AIGUEBELLE



COMPOSITION CHIMIQUE DES ANKERITES



- groupe 5

Ces ankérites ne se trouvent que dans la zone externe de Belledonne, à l'ouest du synclinal carbonifère de Montjean, dans la région de Vizille. Leur déficit en Ca est net et leur teneur basse en Fe et Mn. Ces caractères chimiques sont satisfaisants en ce qui concerne leur genèse supposée, à savoir des produits de remplacement de sidérites à faible teneur en Mn et à forte teneur en Mg.

Dans l'ensemble donc, les ankérites de la chaîne de Belledonne possèdent un chimisme mal défini; elles demanderaient une étude plus complète, les relations avec les venues minéralisatrices n'ayant jusqu'à maintenant pas été précisées suffisamment. Cependant, leur mode de gisement nous amène à penser que leur formation doit être fortement conditionnée par des conditions locales de cristallisation (c'est ainsi qu'à St Georges, dans une zone à venue sulfurée tardive, il s'est produit une véritable imprégnation d'ankérite).

5.3) Les calcites

Plusieurs types peuvent être distingués d'aprés leur mode d'apparition:

a) calcites des filons non minéralisés des roches basiques

D'extension très réduite (quelques mètres) sur une puissanc décimétrique, ces filons sont encaissés dans les roches gabbroïques et amphiboliques de la région de Chamrousse. L'épidote et la chlorite qui y accompagnent la calcite (souvent bien cristallisée) seraient produites par la rétromorphose des roches basiques, la calcite résultant de l'altération des plagioclases (Tobi -1958-), et l'épidote et la chlorite de celle des hornblendes et des pyroxènes.

Ce type de filon est visible à l'est du lac des Pourettes et au NE de la Barraque de l'Echaillon; la calcite (dans laquelle flottent des cristaux d'épidote) des éboulis au NW du lac de la Botte est probablement de la même origine;

b) calcites des filons minéralisés

- calcites manganésifères: celles de la région d'Allemont sont caractéristiques à cet égard et se distinguent ainsi des calcites de genèse rétrométamorphique. Leur chimisme est contemporain de l'ancienne paragenèse car les déformations qu'ont subies ces calcites sont si fortes qu'il en est résulté des cristaux très tordus (Chalanches 1, Roche Noire, Malpourchie, Trois Laux); de plus, les sidérites de cette région étant riches en Mn (3 à 5%), ces calcites leur sont génétiquement liées dans les mêmes fluides carbonatés particulièrement manganésifères;

- calcites non manganésifères: elles constituent un des termes principaux des gangues des minéralisations des Chalanches (calcite 2), mais la situation particulière de ces gîtes et les paragenèses complexes qu'on y trouve empêchent toute relation avec une phase minéralisatrice bien définie. Ypma suggère une association avec l'argent, l'arsenic, l'antimoine, le cobalt et le nickel.

On la trouve également en tant que constituant de la gangue; elle peut être

+ soit dispersée dans la gangue sidéritique principale, auquel cas elle se présente en amas centimétriques; sa position au coeur de la sidérite (Petitchet) fait supposer qu'elle s'est individualisée en fin de cristallisation. Elle peut alors avoir un contenu en éléments traces différent de celui du milieu environnant;

+ soit constituant principal,avec le quartz,de la base des filons (St Georges).Elle peut être dans ce cas le résultat d'une différenciation verticale lors de la mise en place des fluides carbonatés (et explicable par les solubilités différentes de Fe et de Ca),ou encore le résultat d'une venue minéralisatrice postérieure.

Quelques données concernant les calcites:

	Chalanches calcite 1	Chalanches calcite 2	Roche Noire 90% calcite 5% ankérite	Malpourchie 80% calcite 5% sidérite 5% ankérite
FeO	4,75	trace	2,59	6,35
MnO	2,06	0,32	5,40	3,96
MgO	0,25	trace	1,04	1,31
CaO	49,58	55,72	40,74	34,34
Fe_2O_3			7,38	5,64
CO_2	42,36	43,96	36,12	34,76
résidu			4,94	9,64
total	100,00	100,00	99,19	98,56

5.4) Les dolomites (formule théorique $(CO_3)_2CaMg$)

En tant que remplissage filonien,la dolomite est présente dans les gîtes de Pont Rouge (bas des Chalanches) et de Grand Bois (Eau d'Olle). Sa liaison paragénétique avec les ankérites de cette région d'Allemont est possible car elle pourrait expliquer les grandes variations dans la composition chimique de ces dernières,cette composition dépendant des quantités relatives de sidérite et de dolomite présentes au cours du phénomène d'ankéritisation.

Dans la région d'Allevard,Ducros signale la prédilection de la dolomite à marquer une nette zonalité verticale avec la sidérite et la calcite dans les filons de sidérite Rives,c'est-à-dire pauvres en Mg,et envisage la possibilité d'une relation avec le contenu en CO_2 et en H_2O des inclusions des quartz associés:

- quartz avec sidérites Rives : $CO_2/H_2O = 0,25$
- quartz avec sidérites Maillat : $CO_2/H_2O = 0,5$ à 1

Dans la mesure où les conditions de cristallisation de la sidérite et du quartz associé sont identiques,la diminution du rapport CO_2/H_2O entraîne une baisse de la solubilité de Ca et de Mg (ce qui est en accord avec les travaux de Glover);inversement,les sidérites Maillat,plus riches en Mg,font progressivement place,en profondeur,à du quartz,sans passer par le stade dolomite.

6) CONDITIONS DE MISE EN PLACE DES GANGUES CARBONATEES

6.1) Etude des inclusions dans les quartz

Lors de la montée des fluides hydrothermaux,une différenciation a lieu,sur une échelle verticale,entre les termes sidéritique,calcique et dolomitique;le quartz qui accompagne ces dépôts,s'il marque une tendance générale à constituer le remplissage principal dans le bas du filon, est cependant présent à tous les niveaux.

Mis à part les quartz automorphes qu'on observe parfois aux épontes, le quartz blanc filonien est postérieur aux carbonates en général,et à la sidérite en particulier.Lors de sa cristallisation,ce quartz piège dans les défauts de son réseau cristallin une infime partie des fluides originels sous forme d'inclusions.

Sorby (1858) et Zirckel (1876) furent les premiers à s'intéresser à ces inclusions qu'on considère comme les témoins

- de la composition chimique des fluides minéralisateurs,
- des conditions moyennes de cristallisation (température,pression),
- des mouvements tectoniques postérieurs (un quartz cataclasé perd une grande partie du contenu de ses inclusions).

La phase fluide originelle (qu'on suppose homogène) se dédouble au refroidissement en au moins une phase liquide et une phase vapeur.Par chauffage,on peut rétablir l'homogénéité du contenu de l'inclusion et évaluer ainsi la quantité de CO_2 et d'H_2O,la pression et la température moyennes de cristallisation.

6.1.1) Différents types d'inclusions

Deux catégories de quartz sont ainsi discernables dans les districts de Vizille et d'Allevard:

a) le quartz 1 ,caractérisé par

- un faible intervalle des températures d'homogénéisation (260 à 280°),
- un contenu en CO_2 faible (aucune phase de CO_2 de condensation),
- une pression de mise en place supposée forte (dans la région d'Allevard,les filons situés à 400 et 1200m d'altitude ont des contenus d'inclusions peu différents malgré une différence de pression lithostatique de 250 kg/cm^2),mais il reste à savoir si la pression lithostatique est la seule à prendre en compte pour la mise en place de la minéralisation,
- beaucoup d'inclusions vides (donc mouvements postérieurs),
- prédominance d'inclusions secondaires;

b) le quartz 2 ,avec

- des températures d'homogénéisation élevées,variant dans un grand intervalle (de 260 à 360°),
- une grande quantité de CO_2 (30% du volume à 31°C,la température critique du CO_2),
- une pression variant de 350 à 450 kg/cm^2,
- des inclusions de grandes dimensions,
- peu d'inclusions vides,
- l'absence d'effets de tension dans les cristaux.

Ce type de quartz se trouve dans le "rameau interne" à des altitudes de 2000 à 2500m,alors qu'il se situe entre 700 et 1400m dans le "rameau externe";les mouvements verticaux du socle cristallin ont donc une amplitude non négligeable et sont en tout cas postérieurs à la phase minéralisatrice récente.

Dans la région d'Aiguebelle,les deux types ne sont pas aussi facilement discriminables;une recristallisation a fait disparaître les caractères chimiques et minéralogiques originels.Nous retrouverons les traces probables de cette recristallisation dans quelques profils anomaliques de répartition des lanthanides.

6.1.2) Conclusion à l'étude des quartz

On peut apporter des restrictions quant à la représentativité du contenu des inclusions vis à vis des fluides minéralisateurs:

- les travaux d'Ingerson (1954) montrent en fait qu'il ne s'agit que d'un résidu de cristallisation et que la composition des inclusions peut varier au cours de la cristallisation d'une même espèce minérale,

- les possibles réactions avec les minéraux de l'encaissant sont négligées,

- il en est de même pour les possibles phénomènes de contamination par une ancienne minéralisation,

- en outre,il est probable que les solutions contiennent,en plus des éléments piégés dans l'inclusion,des quantités de volatils et de sels solubles qui ont circulé à travers les cristaux en voie de formation en laissant peu ou pas de traces (Roedder-1967-).

Néanmoins,et dans la mesure où on peut relier les conditions de cristallisation de la sidérite à celles du quartz associé,on note avec intérêt la présence dans les inclusions,outre H_2O et CO_2,de chlorures de Na,K,Ca,éléments que nous retrouverons dans les sidérites.

En liaison directe avec les sidérites,on peut remarquer que le quartz 1 est contemporain du type Rives,donc appartient à la minéralisation ancienne,alors que le quartz 2 est associé au Maillat de la paragenèse récente.

Par manque de données complémentaires,et malgré les restrictions qui peuvent être faites,on doit donc considérer que les conditions de cristallisation des quartz sont comparables respectivement à celles des sidérites,c'est-à-dire en résumé

	température moyenne de cristallisation	contenu en CO_2	pression
venue 1	270°C	pauvre	240 kg/cm^2
venue 2	310°C	riche	400 kg/cm^2

6.2) Le CO_2 dans les fluides hydrothermaux

Le CO_2 est considéré comme le deuxième constituant,après l'eau,de la phase aqueuse qui s'est différenciée dans le magma au cours de la cristallisation.A côté de CO_2 et de H_2O,l'étude des inclusions fluides montre la présence constante de chlorures,pricipalement Na Cl et KCl.

L'ancienne théorie suivant laquelle le CO_2 serait retenu dans les profondeurs pendant la période d'activité magmatique et métamorphique, et libéré dans les derniers stades de cette activité n'est plus fondée; les études récentes sur les aires d'activité hydrothermale naturelle montrent que le CO_2,le H_2S et H_2O s'échappent continuellement à la surface,et un phénomène analogue se produit vraisemblablement au cours de la mise en place d'un magma comportant une phase fluide exprimée.

A côté de H_2O et CO_2 existent des solutions ("brines") de type saumure, à très fortes concentrations en Cl, Na, K, Ca, contenant en outre des quantités notables de métaux de base (Zn, Pb, Cu) (Travaux de Hall et Frieman -1963- et de Roedder -1967-)

Dans la zone principale d'activité hydrothermale, les températures sont supposées suffisamment élevées et les pressions suffisamment basses (White-1967-) pour permettre l'apparition d'une phase vapeur enrichie en CO_2 et en H_2S qui monterait vers les niveaux supérieurs; ainsi cette phase gazeuse pourrait se séparer des fluides chargés en Cl, Zn, Pb, Cu; la plus grande partie de ces fluides recirculant ensuite dans les zones profondes par des phénomènes de convection, une fraction réduite devant cependant pouvoir atteindre la zone intermédiaire enrichie en CO_2 et H_2S. Les sulfures métalliques précipiteraient donc dans un premier stade au niveau de cette zone grâce à la baisse de température, au caractère moins salin des solutions et au fait que le soufre y est relativement concentré.

On envisage donc la possibilité de la séparation d'une phase fluide enrichie en CO_2, et comportant en outre des éléments comme l'hydrogène et le chlore; l'action des ions H^+ (sous forme de H_2O) est envisagée en dessous des conditions critiques de l'eau (450°) car au-dessus de cette température H_2O et CO_2 ne peuvent avoir de rôles indépendants puisqu'ils sont miscibles et interviennent comme une phase binaire sauf pour les pressions de Pf (pression fluide) supérieures à 3,5 kb (Holland -1967-).

Au cours de la circulation de ces fluides dans le magma ou de leur migration dans les terrains encaissants, des réactions mettant en jeu un métasomatisme de l'hydrogène sont possibles (Hemley et Jones -1964-) et peuvent jouer un rôle dans la constitution et le dépôt des carbonates en faisant varier le pH des solutions: ces réactions sont envisagées avec le départ d'ions H^+ de la solution et leur échange avec les ions K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++}. Une telle réduction de la concentration en ions H^+ amène l'augmentation de la concentration en ions carbonates et peut alors provoquer la précipitation de minéraux carbonatés.

Les réactions les plus importantes sont celles de l'hydrolyse des minéraux de la masse intrusive et de l'encaissant (Meyer et Hemley -1967-)

a) Chloritisation de la biotite:

$$2K(Mg,Fe)_3Al\,Si_3\,O_{10}\,(OH)_2 + 4H^+ \longrightarrow Al(Mg,Fe)_5Al\,Si_3\,O_{10}(OH)_8 + (Mg,Fe)^{2+} + 2K^+ + 3SiO_2$$

b) Séricitisation de la chlorite

$$2Al(Mg,Fe)_5\,Al\,Si_3\,O_{10}(OH)_8 + 5Al^{3+} + 3Si(OH)_4 + 3K^+ + 2H^+ \longrightarrow 3KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 10(Fe,Mg)^{2+} + 12H_2O$$

c) On peut aussi invoquer la réaction suivante pour la formation de la calcite et du quartz:

$$2Ca^{++} + 2HCO_3^- + KAl_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 + 4H_2O \longrightarrow 4H^+ + K^+ + 3Al(OH)_4^- + 2CaCO_3 + 3SiO_2$$

Ces réactions ne doivent pouvoir se faire que dans des conditions bien précises de solubilités relatives entre les phases en présence.

Certains auteurs pensent que ce processus d'altération peut se faire aprés que la majeure partie de l'eau et du CO_2 se soit échappée:ainsi le calcium,qui au cours des processus de cristallisation est largement stocké dans les plagioclases,peut être enrichi dans les fluides résiduels par la réaction d'albitisation de ces plagioclases,de même que les éléments métalliques concentrés dans les ferro-magnésiens peuvent être remis en solution par un processus d'altération comparable (Mackin, Ingerson-1960).

En ce qui concerne les relations carbonates-encaissants qui sont visibles dans le secteur étudié,elles ont été interprétées jusqu'alors comme une altération hydrothermale del'encaissant par le contenu filonien, spécialement dans le cas d'encaissants basiques (gabbros,amphibolites), mais la ferruginisation alors observée peut correspondre à la remobilisation des constituants des minéraux de ces roches basiques.

Dans les micaschistes du "rameau externe",de telles relations ne sont pas visibles,le contact aux épontes étant généralement franc,hormis les phénomènes de contamination d'ordre mécanique (brèches de faille).Par contre,dans le "rameau interne",ces relations sont plus fréquentes (Van,Echaillon,col du Sifflet) et le filon de la Chevrette,encaissé dans les micaschistes de ce "rameau interne",montre une décoloration de l'encaissant par le matériel carbonaté.

Dans l'hypothèse d'un lien génétique entre les granites deBelledonne et les filons avoisinants se posent les problèmes suivants concernant

- le stade (ou les stades) auquel,au cours de la mise en place de la masse intrusive,s'est produite la mobilisation de la phase légère carbonatée,
- la vitesse de migration de cette phase fluide à travers les terrains encaissants,vitesse directement en relation avec la pression fluide Pf au sein de la masse intrusive et la pression lithostatique Pl,
- la possibilité de cette phase fluide de migrer plus ou moins loin de la roche mère.

Ces questions sont primordiales en ce qui concerne la genèse des carbonates,car l'éventuel enrichissement des fluides carbonatés en éléments comme Ca,Fe,Mn,Mg ne doit pas pouvoir se faire à n'importe quel niveau structural,mais dans des conditions particulières de température et de pression.

+ En ce qui concerne le premier point,le CO_2 doit être considéré comme conjointement lié aux autres composants de la phase fluide,et à H_2O en particulier.Si l'eau est plus soluble dans le magma que les autres constituants,P_{H2O} va décroître durant la fusion,mais si sa solubilité baisse,P_{H2O} va augmenter.

Les travaux de Tuttle et Wyllie (1959) ont montré que le CO_2 est relativement moins soluble que H_2O dans un magma de composition granitique,et on peut penser que P_{H2O} baisse au cours des phénomènes de fusion partielle,au moins dans ses premiers stades;une telle baisse de P_{H2O},à une pression totale Pt constante,est probablement accompagnée par une augmentation de la pression partielle des autres composants volatils de la phase fluide comme CO_2(Burnham-1967). A un tel stade,et pour des valeurs correspondantes de P_{CO2} et de Pl,la possibilité de la libération de la phase carbonatée est à envisager.

+ L'expansion des fluides:

Les fluides hydrothermaux issus des profondeurs et atteignant la surface subissent de toute évidence une expansion du fait de la

baisse de pression.Au cours de l'ascension,des phénomènes d'échanges thermiques entre la phase en mouvement et l'encaissant, la conformation des fractures (éventuels étranglements) peuvent compliquer le processus d'expansion.

Le phénomène est cependant assimilé (Toulmin,Clark-1967-) à une détente adiabatique,c'est-à-dire sans échanges thermiques avec l'environnement,soit sous forme de détente adiabatique réversible avec montée lente (cas d'un système continu de fractures ouvertes),soit sous forme d'expansion adiabatique irréversible,avec montée rapide (cas d'un système de fractures étroites avec serrées) quand le gradient de Pf est élevé.

Par ailleurs,on conçoit que le volume de la phase fluide en mouvement,la pression qui y règne,le mode de fracturation,vont conditionner les possibilités de migration à une distance plus ou moins grande la roche mère.

Au cours de cette migration,et particulièrement dans le transport des lanthanides sous forme de complexes,la précipitation de ceux-ci peut être affectée par des conditions locales comme l'expansion brutale dans des cavités et risquer de perturber le profil de répartition caractérisant initialement la phase fluide carbonatée.

QUATRIEME PARTIE

RESULTATS DES ANALYSES

Du fait de la zonalité qui a pu être mise en évidence dans les gangues carbonatées des massifs étudiés,on gardera son caractère régional à chaque type de minéralisation.Les résultats sont donc présentés région par région,particulièrement en ce qui concerne les profils de répartition des lanthanides;en ce qui concerne les résultats numériques,ils ont été regroupés en annexe et portent tant sur les constituants principaux des carbonates (Fe,Ca,Mg,Mn) que sur les éléments traces.

Un mode de représentation uniforme a été adopté pour les profils des lanthanides:en abscisses ont été portés les numéros atomiques;chaque profil (normalisé aux chondrites) a été positionné en ordonnées en fonction de la teneur réelle en cérium de façon à rendre plus perceptibles l'aspect quantitatif et les variations des teneurs observées.

1) LES PROFILS DE REPARTITION DES LANTHANIDES

1.1) CHAINE DE BELLEDONNE

1.1.1) Région de Vizille - Dôme de La Mure

Dans ces secteurs,seul le faciès Maillat est présent,sous deux aspects dont nous rappellerons les caractères principaux:

- Maillats à cristaux ayant subi des effets de tension,et appartenant à la paragenèse ancienne,
- Maillats à cristaux frais et à faces planes de la paragenèse récente.

1.1.1.1) Maillats anciens (Pl.1,fig.1)

Ils correspondent aux gîtes de Petitchet,Pierre Rousse et Les Halles;les profils sont d'un type particulier,marqué par un appauvrissement relatif en terres légères.Deux caractéristiques méritent d'être retenues:

- une rupture dans la forme de ces profils qu'on peut situer dans la zone de transition entre les deux sous-groupes de terres cériques et yttriques (Eu au Tb).Cette rupture est significative du comportement géochimique différent de ces deux sous-groupes qui a été signalé antérieurement.Le domaine des terres yttriques est caractérisé par une allure plate du profil de répartition,phénomène particulièrement bien visible à Pierre Rousse et aux Halles,et reflétant la stabilité d'ensemble des terres lourdes au cours des processus de fractionnement qui ont présidé à la formation de ces sidérites.Quant aux terres cériques,leur teneur marque une décroissance nette et continue;
- des teneurs globales variant dans l'intervalle de 17,2 à 44 ppm.

La forme particulière de ces profils pose naturellement le problème de représentativité vis-à-vis de la roche-mère.Si on se réfère uniquement à la forme des profils et aux teneurs trouvées,on est tenté de les comparer au profil type des roches basiques,voire ultrabasiques.Cependant,il faut envisager l'hypothèse que les fluides hydrothermaux différenciés au cours de la cristallisation d'un magma peuvent avoir des caractéristiques différentes de celles de la roche-mère;de même,on ne peut considérer la phase solide comme globale:ainsi,au cours de la cristallisation d'un magma de type granitique,les minéraux ferromagnésiens premiers formés ont un profil de répartition des lanthanides différent de celui du jus résiduel à partir duquel s'individualiseront les plagioclases.

1.1.1.2) Maillats récents (Pl.31,fig.1)

Les teneurs globales sont basses et atteignent une valeur minimale dans le Dôme de La Mure (4,4 ppm),et l'appauvrissement relatif en terres légères est si extrême (La et Pr n'ont pu être dosés) que le problème du rattachement de ces sidérites à un type donné de roche est encore plus difficile que pour les Maillats anciens.

Notons que le côté quantitatif ne constitue pas ici un critère suffisant pour différencier les deux paragenèses,mais que l'allure des profils doit être davantage prise en considération.Il est difficile en effet au vu de cinq échantillons de caractériser la minéralisation d'une région, de même qu'il est difficile de définir avec précision les facteurs de concentration des lanthanides,celle-ci pouvant être due à des conditions locales.

La composition chimique des carbonates eux-mêmes affecte les concentrations relatives des lanthanides:un noyau calcique qui s'est différencié au sein d'une sidérite (Petitchet,Pl.31,fig.2) montre un enrichissement relatif en terres légères bien significatif de l'"effet calcium";déjà net au niveau des profils non normalisés aux chondrites,il s'avère très régulier après normalisation et peut être corrélé avec

- le rayon ionique du Ca,très voisin de ceux des terres légères,
- les valeurs comparables des électronégativités.

Cette particularité de concentration préférentielle des terres légères dans la calcite se retrouvera dans d'autres gîtes de Belledonne,du moins dans les cas où la calcite est paragénétiquement liée aux autres carbonates.

1.1.2) Belledonne Centre

1.1.2.1) Filons du Van,Echaillon-Vaudaine (Pl.32,fig.1)

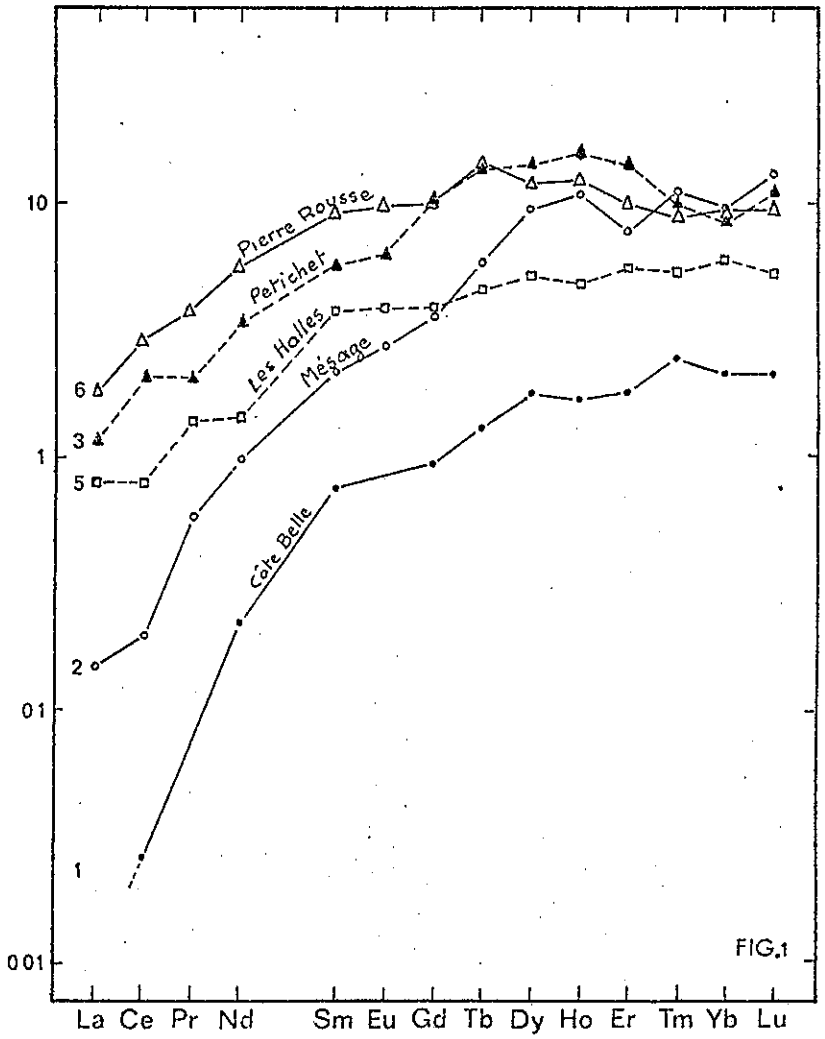
Les échantillons prélevés dans ces filons comportent deux sidérites franches dont les profils sont comparables,tant du point de vue allure que teneurs,aux plus anciennes sidérites Vizille;cependant elles ne se présentent pas sous un faciès Maillat aussi développé,particulièrement au Petit Van.

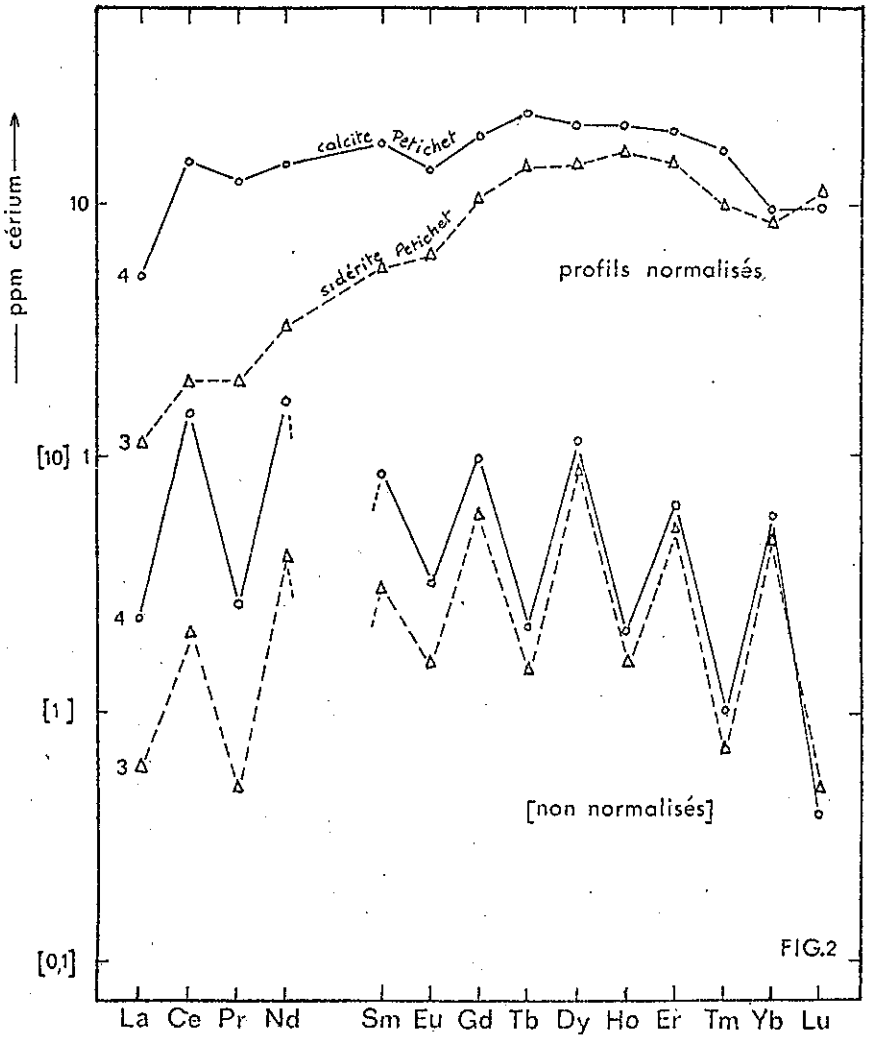
L'ankérite (Van) et la calcite ferrifère (Echaillon),identifiées par diffraction des rayons X,possèdent des caractéristiques lanthanides comparables à celles des sidérites franches,ce qui plaide en faveur de l'hypothèse d'une seule paragenèse pour tous ces carbonates;seule la calcite possède un profil plat,avec un enrichissement relatif en terres légères comme à Petitchet.

La comparaison des rapports La/Yb (rapport qui permet de chiffrer l'intensité du fractionnement entre les termes extrêmes cériques et yttriques) donne pour la calcite 2,25 contre 0,35 et 0,33 pour la sidérite et la calcite ferrifère.

1.1.2.2) Filons de la Sitre(Pl.32fig 2)-Col de la Mine de Fer (Pl.33,figl)

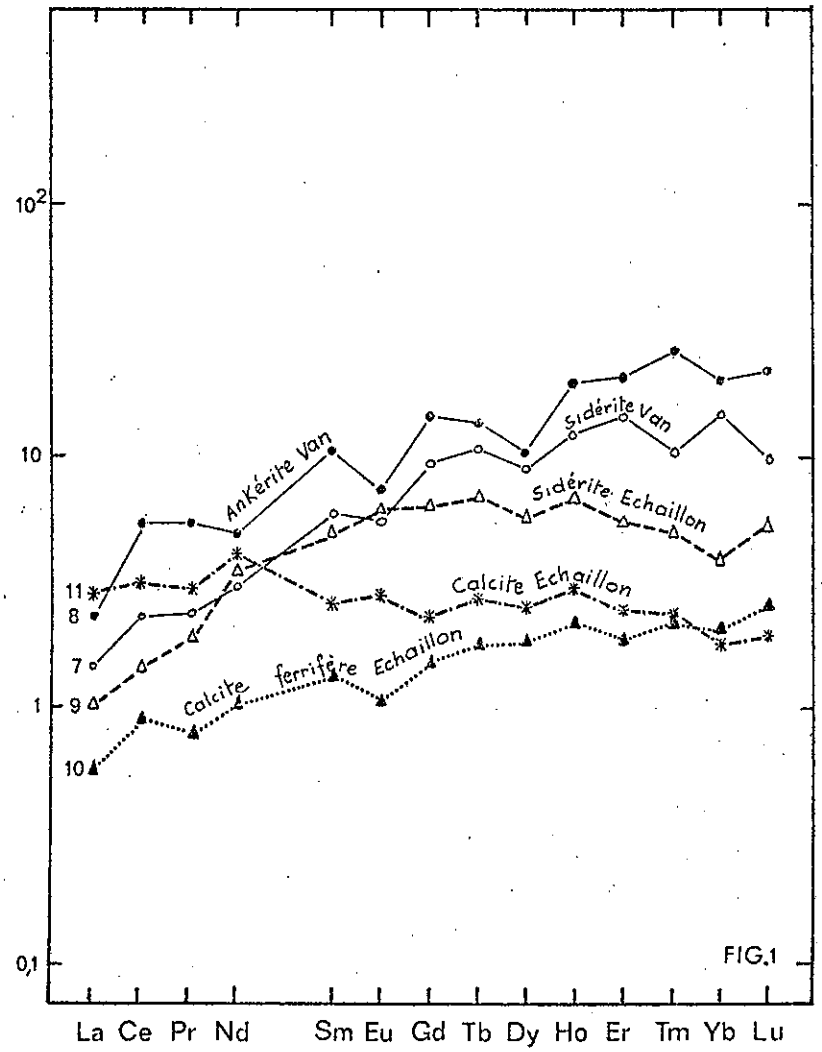
La sidérite de type Maillat noir et d'aspect frais qui caractérise ces gîtes est extrêmement comparable aux Maillats récent de Vizille;les teneurs globales sont sensiblement plus élevées (77 et 66 ppm contre 4,4 et 21,8 ppm),mais l'ampleur du fractionnement est la même (La/Yb =0,009 et 0,0084 contre 0,011).Cette constance indique probablement un seul et même processus à l'origine des sidérites Maillat.



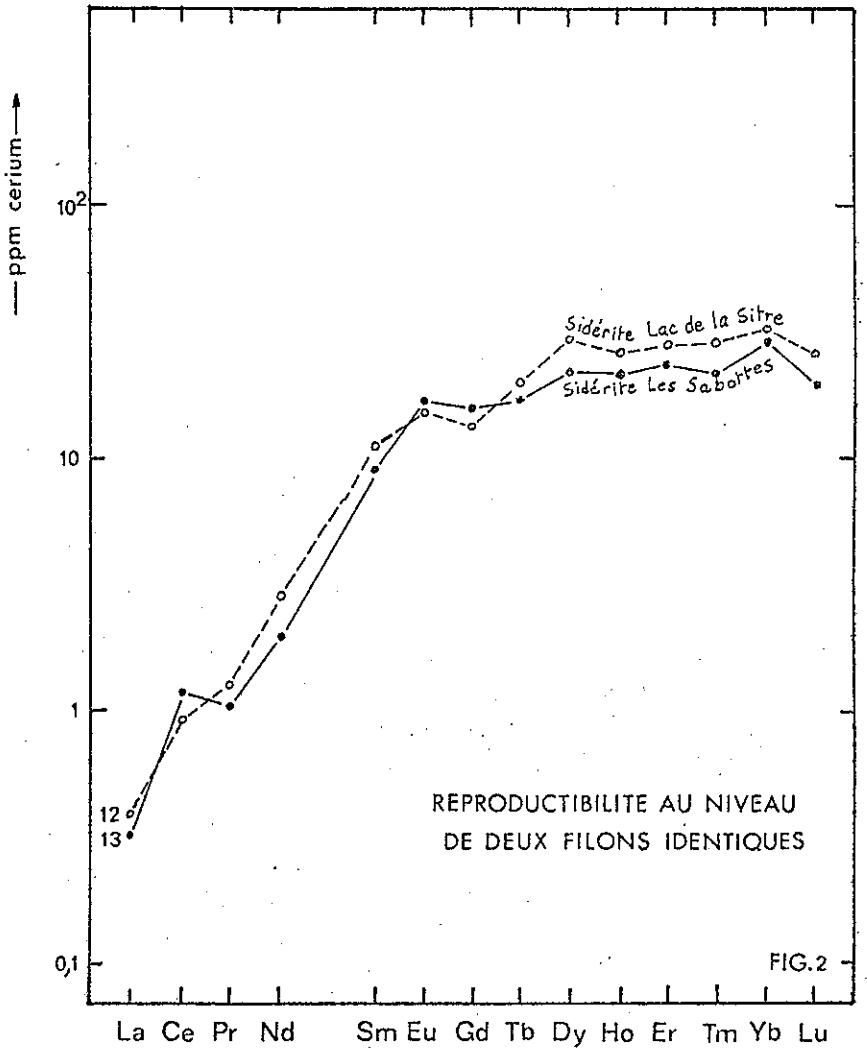


DOME DE LA MURE-VIZILLE

PL 31



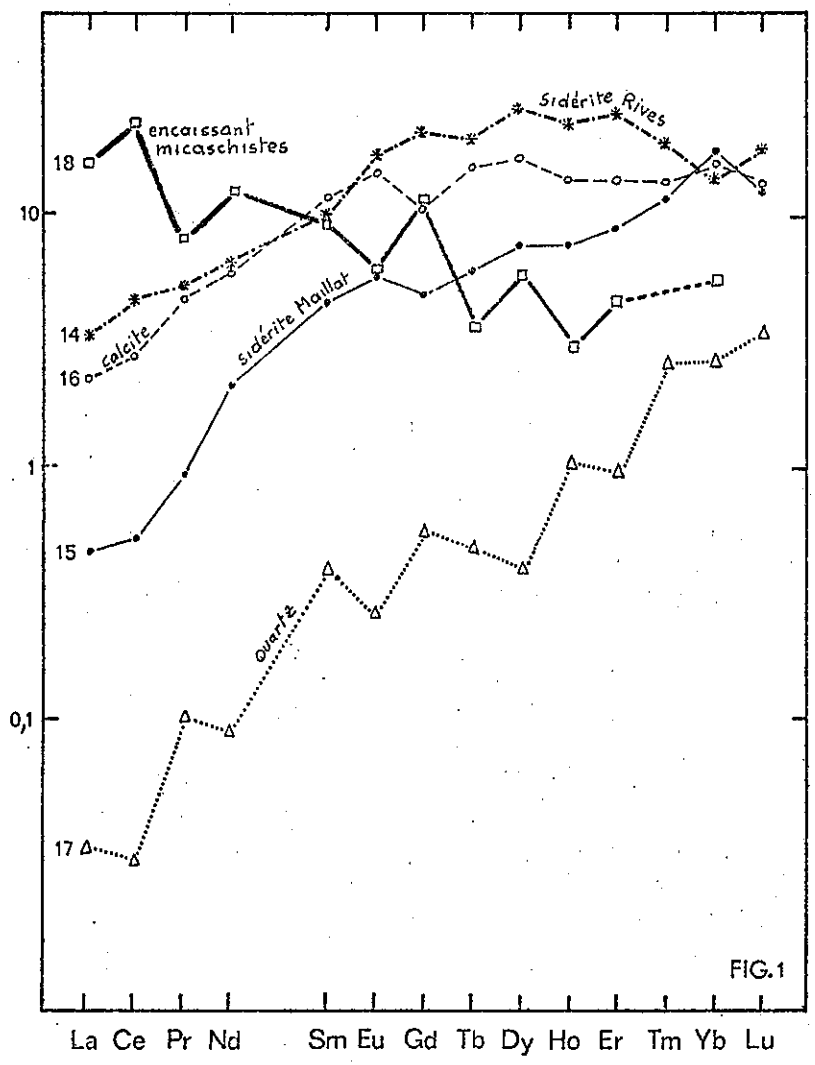
VAN - ECHAILLON



SITRE

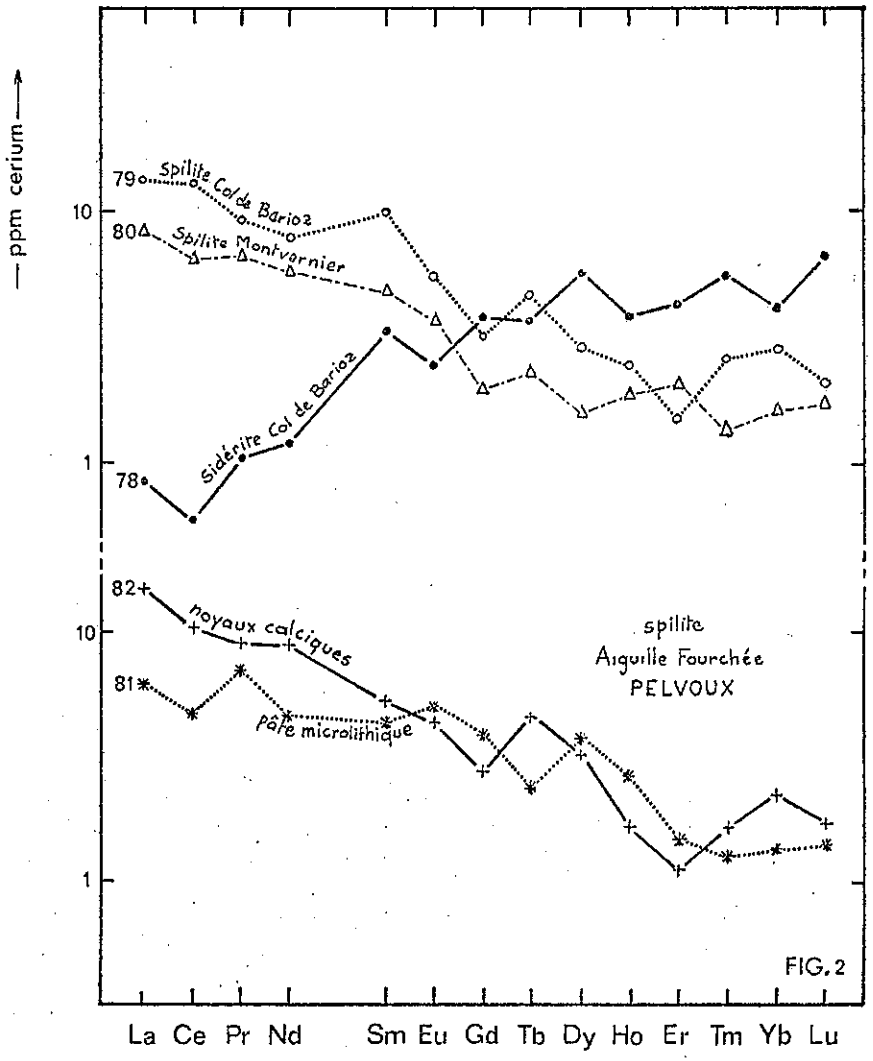
BELLEDONNE CENTRE

PL 32



COL DE LA MINE DE FER

BELLEDONNE CENTRE



RELATIONS SPILITES CARBONATES

PL 33

Par opposition à cette minéralisation récente,les témoins de l'ancienne paragenèse Rives du col de la Mine de Fer sont moins affectés du point de vue intensité du fractionnement (La/Yb = 0,32) et peuvent à ce titre être comparés aux anciens Maillats de Vizille (La/Yb =0,1 ; 0,4 et 0,15).

Notonsen outre que dans le filon de la Mine de Fer,la calcite analysée est probablement de jeune génération,compte tenu de son enrichissement relatif en terres légères,phénomène qui serait incompatible avec une éventuelle liaison avec le Rives.Il est par contre plus difficile de préciser à quelle paragenèse appartient le quartz;le profil de répartition n'est pas aussi régulier que pour les carbonates,néanmoins La/Yb est plus proche du fractionnement qui a affecté le type Maillat que de celui qui a affecté le type Rives.Il convient surtout de retenir le fait que le quartz peut contenir des lanthanides,en quantités faibles dans ce cas précis,répartis soit régulièrement dans le réseau cristallin (mais R_{Si} = 0,40 Å est faible comparativement aux rayons ioniques des lanthanides),soit irrégulièrement (inclusions?).

Un profil de répartition a été établi,à titre comparatif,dans l'encaissant de micaschistes:il est totalement inversé par rapport à ceux de la minéralisation,ce qui tendrait à montrer que la contamination de la minéralisation par l'encaissant (ou l'inverse) est nulle.

1.1.2.3) Gîtes de l'Eau d'Olle (Pl.34,fig.1)

Les filons de Grand Bois,Trois Laux,Malpourchie appartiennent à l'ancienne paragenèse et sont tous trois caractérisés par les mêmes abondances relatives en lanthanides,à savoir un profil montant avec un appauvrissement en éléments légers,quel que soit le type de carbonate considéré (sidérite,dolomite ou ankérite).Par contre,les phénomènes de contamination par la calcite s'affirment nettement;ce carbonate n'est probablement pas lié à la vieille paragenèse comme en témoignent les profils de répartition,ou alors il faudrait supposer la remobilisation d'un ancien matériel calcique très enrichi originellement en terres légères (ce n'est pas le cas dans cette zone).

Ces profils typiques des roches acides pourraient témoigner d'une activité hydrothermale avec un caractère très différent de celle qui a amené la mise en place de la paragenèse ancienne.

1.1.2.4) Col du Sifflet (Pl.34,fig.2)

Le caractère particulier de cet amas carbonaté a déjà été signalé (rappelons que sa mise en place s'est faite avec une altération hydrothermale des amphibolites encaissantes),et l'analyse confirme ce caractère anomalique.

Les profils obtenus ne correspondent à aucun processus de fractionnement géochimique connu.

Trois échantillons ont été prélevés à l'affleurement,tous dans un bon état de fraîcheur:une dolomite finement cristallisée et constituant la majeure partie de l'amas,une dolomite plus grossièrement cristallisée et la calcite de fin de cristallisation.Tous trois ont un profil calqué sur le même modèle,avec des abondances relatives plus fortes au niveau des terres moyennes (Sm,Eu,Gd) et des rapports La/Yb relativement voisins (0,71 ; 0,31 ; 0,5).

Il faut donc envisager à l'origine de l'amas,du fait du double appauvrissement relatif en terres cériques et yttriques,soit un matériel carbonaté avec un profil originel descendant de type acide,soit un matériel à profil montant.

a) l'hypothèse d'une origine similaire à celle des carbonates de l'ancienne paragenèse de l'Eau d'Olle,et qui reflèterait une certaine unité se heurte au fait

- que l'affleurement est très frais,non tectonisé,et non comparable à ce titre aux autres gîtes de la région,
- de l'absence de toute manifestation sulfurée (hormis la rare pyrite) fréquente par ailleurs,
- de l'impossibilité d'un éventuel départ en terres lourdes,car ces dernières sont issues de complexes plus stables que ceux des terres légères et que,si un éventuel départ en lanthanides devait se produire,les terres cériques en seraient les premières affectées.

b) l'hypothèse d'un matériel avec profil originel descendant nécessiterait

- soit un processus d'altération sur place (mais celle-ci est très superficielle et différente de celle qui peut affecter dans la masse même de ses cristaux une sidérite classique),
- soit un processus d'altération plus général et qui pourrait être directement lié au mode de mise en place particulier de l'amas.L'altération de l'encaissant,telle qu'on la voit à l'affleurement peut avoir été identique ou même plus poussée en profondeur.L'assimilation d'un matériel relativement plus appauvri en terres légères pourrait expliquer la forme particulière des profils observés.

1.1.3) Région d'Allevard (Pl.35,fig.1)

La distinction classique entre sidérites Rives et Maillat ne suffit pas pour caractériser cette région;en effet,on distingue,non pas deux types de profils de répartition,mais quatre,très différents les uns des autres.

a) Premier groupe (filons de la Taillat,du Gros Chêne et du Molliet)

Ces sidérites sont les plus riches en lanthanides (66,7 ; 56 et 40 ppm de teneurs globales).Cette uniformité se retrouve dans les valeurs des rapports La/Yb (0,15 ; 0,18 ; 0,21) et les fait rattacher à une seule et même venue,celle correspondant au type Rives,le plus ancien.

Un phénomène sensible se manifeste cependant au niveau des terres yttriques,marqué par une décroissance continue des abondances relatives depuis le gadolinium jusqu'au lutétium.

b) Deuxième groupe (filons de Grande Balme,de Grand Gorgeat et Etelier)

Outre des teneurs globales moins fortes (15,8 ; 14,4 et 17 ppm),ce groupe est caractérisé par des profils montants d'une façon constante et, bien que les valeurs de La/Yb soient moins cohérentes que celles des Rives précédents (0,1 ; 0,07 et 0,035),ces sidérites sont à rattacher à la paragenèse récente Maillat.

Une remarque est à faire en ce qui concerne les éventuelles relations entre les sidérites du premier et du deuxième groupe:la fourchette de variation des teneurs en lanthanides lourds est etroite (0,2 ppm à 0,55 ppm pour le lutétium) et beaucoup plus large pour les légers (0,2 ppm à 1,5 ppm pour le lanthane).

c) Troisième groupe

Nous y avons regroupé les filons du Merle et du Reveyret,bien que ce dernier appartienne géographiquement à la chaîne des Hurtières;ces sidérites sont toutes deux dans un exceptionnel état de fraîcheur,à grands cristaux bien formés et,comme tous les Maillats,contiennent peu de lanthanides (1,63 ppm et 1,27 ppm en tout),avec un enrichissement relatif

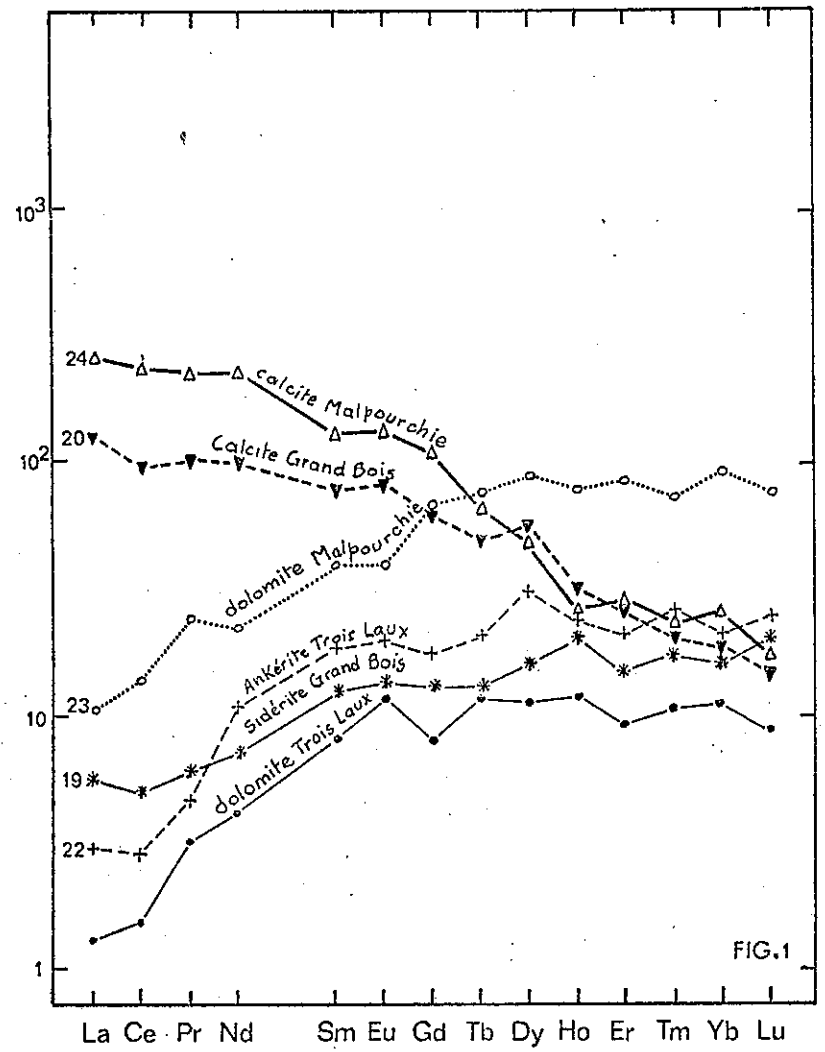


FIG.1

EAU D'OLLE

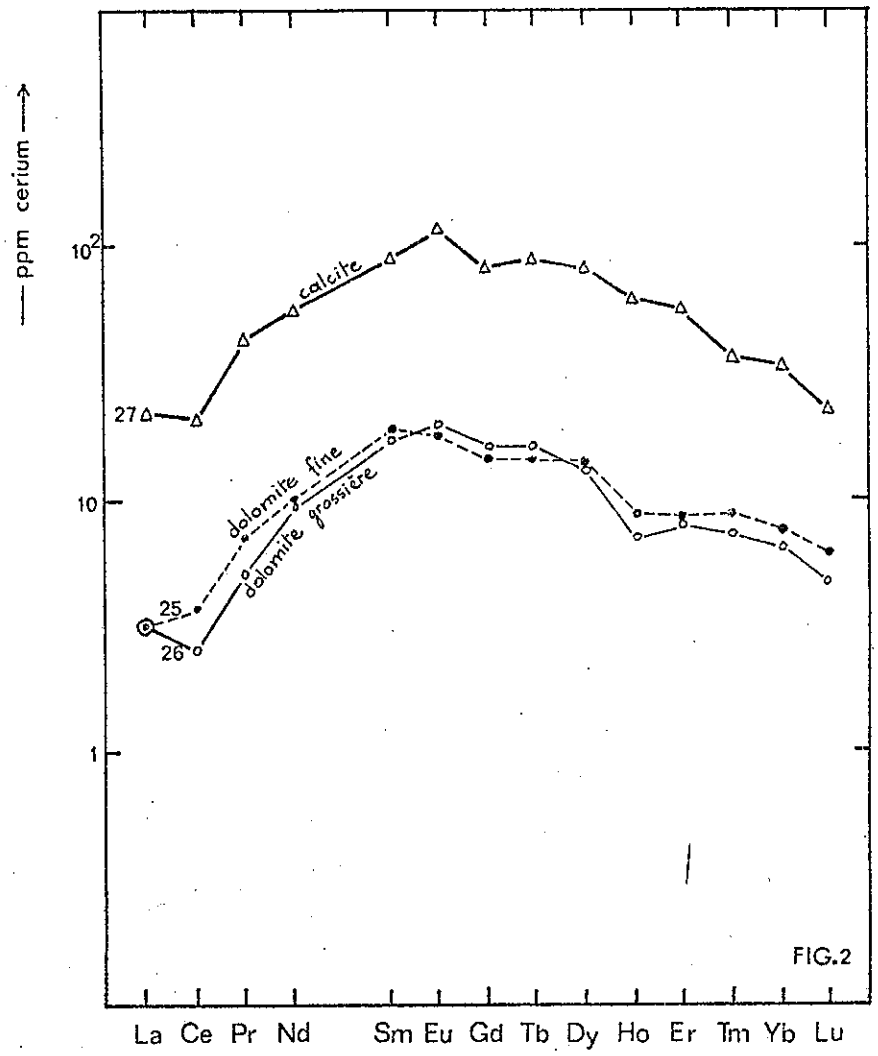
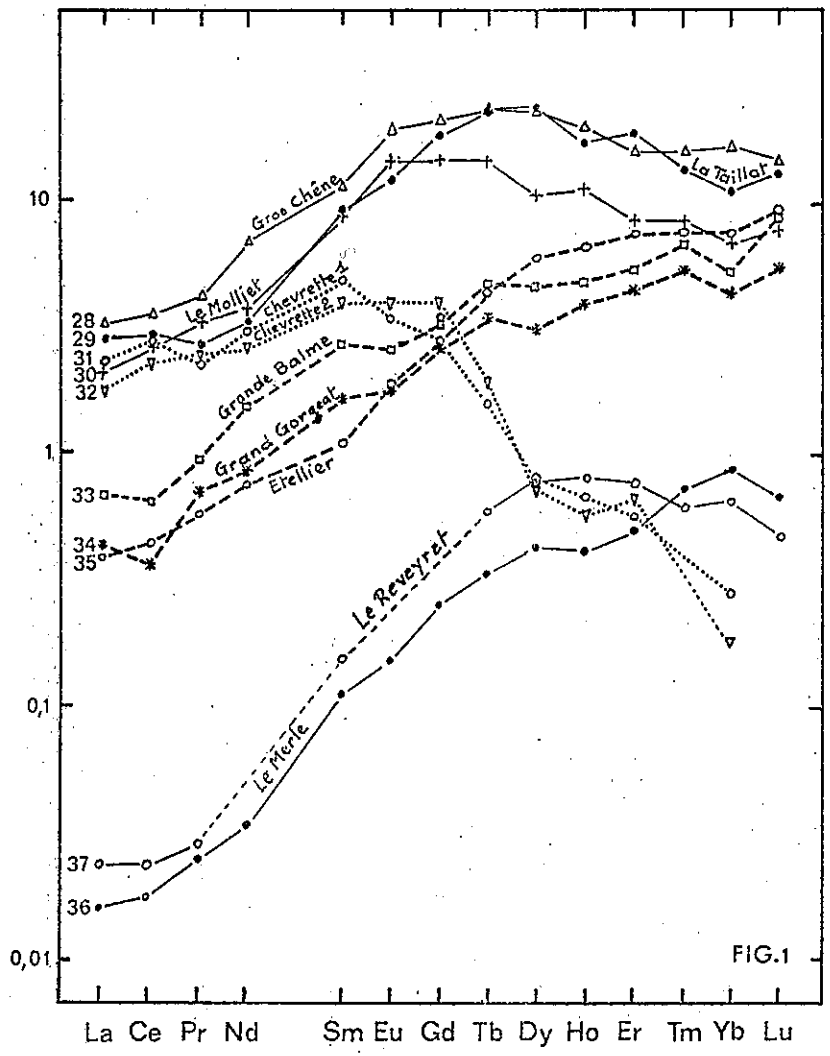


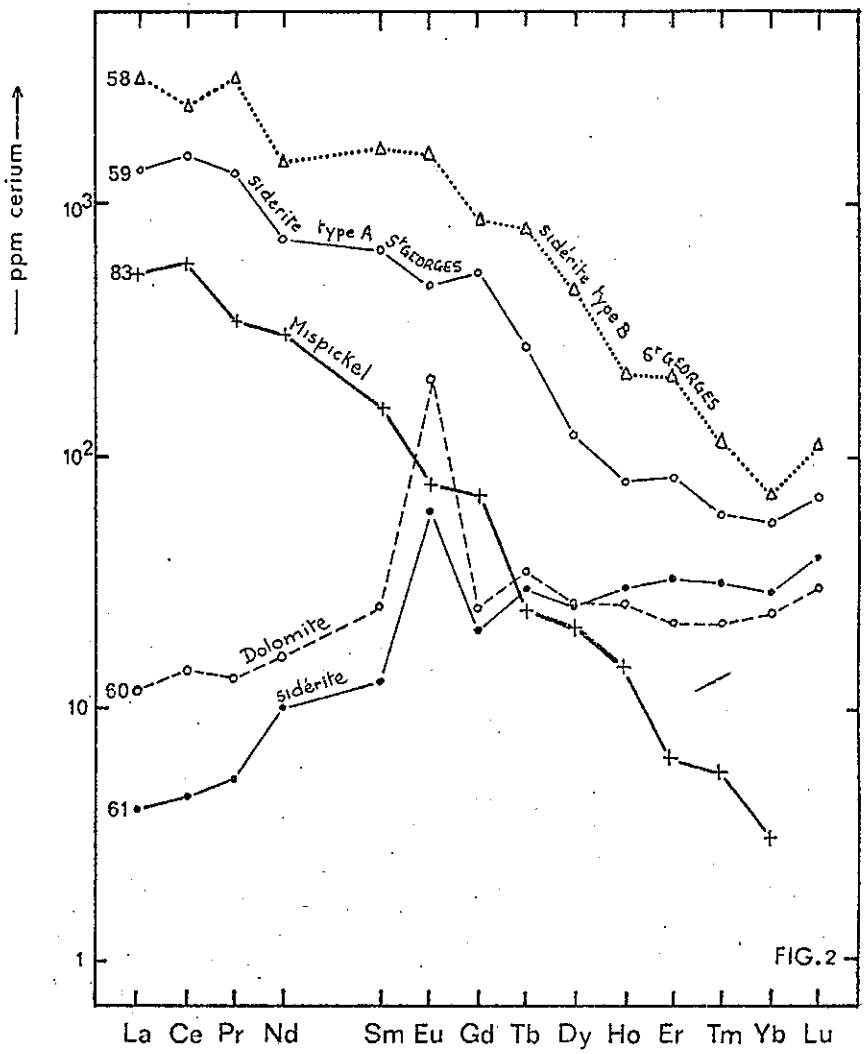
FIG.2

COL DU SIFFLET

BELLEDONNE CENTRE



REGION D'ALLEVARD



NOGUILAN

très net en terres yttriques (La/Yb =0,012 et 0,04).Elles ne sont de toute évidence pas comparables à celles des groupes précédents,car elles ont été affectées par un processus de fractionnement très sévère;elles ne peuvent être corrélées avec quoi que ce soit dans la région d'Allevard.

d) Quatrième groupe

Ce type de profil est visible à la Chevrette et constitue une anomalie dans le massif d'Allevard.Il est caractérisé par un excès relatif des terres moyennes (Sm,Eu,Gd).Deux échantillons prélevés dans le même filon (afin de contrôler l'anomalie) ont des profils reproductibles.

Il faut noter que cette sidérite appartient au type Rives tel qu'on peut le définir macroscopiquement,que les teneurs en terres cériques (La, Ce,Nd,Pr) sont comparables à celles des sidérites du premier groupe,avec une amorce de profil identique.Ce n'est qu'à partir du samarium que l'appauvrissement se manifeste et va en augmentant très rapidement jusqu'aux terres lourdes (le thulium et le lutétium n'ont pas été détectés).

Il est certes difficile de conclure au vu d'une telle anomalie décelée sur un seul filon,de même qu'il est difficile d'imaginer que dans un champ filonien comme celui du massif d'Allevard un seul filon ait pu être minéralisé indépendamment des autres.

La cohésion qu'on trouve au sein des autres groupes ne permet pas d'imaginer que des processus d'altération sur place aient pu provoquer le départ des éléments lourds;cette forme particulière de profil nous apparaît plutôt liée à un mode génétique particulier,peut-être en relation avec la position plus orientale de ce filon (le seul qui ait été échantillonné à l'est du synclinal médian à proximité du granite d'Epierre Sept-Laux - voir Pl.16-),ou bien en relation avec l'encaissant (les micaschistes sont décolorés sur plusieurs mètres de part et d'autre du filon)

1.1.4) Région d'Aiguebelle

1.1.4.1) Saint Georges des Hurtières (coupe du filon Pl.28)

a) Les sidérites

Les deux types présents dans le filon sont,rappelons le,des Rives,à petits cristaux enchevêtrés,fusiformes,correspondant à un dépôt syntectonique.L'échantillonnage a été opéré,dans la mesure du possible,à des niveaux régulièrement espacés,dans le but initial de trouver d'éventuelles variations dans la composition chimique de la minéralisation (l'idée a été avancée précédemment que la migration des fluides hydrothermaux carbonatés pouvait s'accompagner de variations des conditions thermodynamiques,soit une baisse de pression liée à des phénomènes de détente, soit une baisse de température liée aux échanges thermiques entre le remplissage filonien et l'encaissant).

- La sidérite type A (Pl.36,fig.1)

Du fait de la rareté de ce faciès dans le filon,quatre échantillons seulement ont pu être prélevés et analysés (44,45,46 et 47).Un des profils montre un enrichissement extrêmement net en lanthanides légers,avec un rapport La/Yb = 45 ,et des teneurs globales de loin supérieures à celles rencontrées dans les sidérites présentes plus au sud (3370 ppm). Les autres échantillons possèdent au contraire des profils plats ou légèrement montants.

On ne peut établir de zonalité verticale pour ce type A.

-La sidérite type B (Pl.36,fig.2)

Les analyses portent sur dix échantillons prélevés depuis la Thouvière (niveau 900m,un des points les plus bas d'affleurement du filon) jusqu'à 1320m (Ste Lucie).On note:

+ des teneurs fortes,voires exceptionnelles (jusqu'à 2,8%poids) pour l'échantillon 48,
+ un ensemble de profils très comparables et caractérisés par un enrichissement en terres légères et définissant ainsi un profil moyen (49,50,51 et 53) à teneurs globales allant de 1200 à 4400 ppm,
+ des profils soit plats (57),soit descendants (54,55,56) correspondant à des échantillons renfermant les teneurs les plus faibles (775 à 62 ppm).

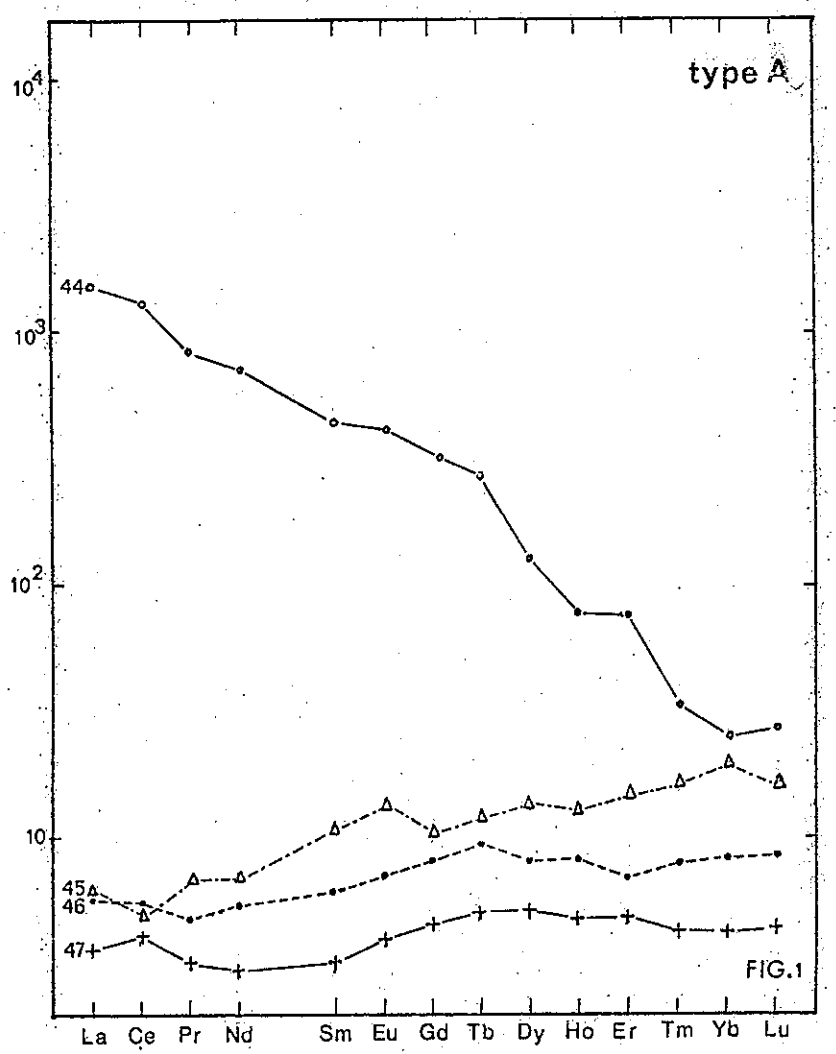
Ce filon de Saint Georges des Hurtières nous apparaît donc comme très différent de tous ceux rencontrés dans les parties sud et centrale de Belledonne ainsi que de ceux de la région d'Allevard.Alors que jusqu'à présent une certaine constance caractérisait les profils de répartition des lanthanides (profils montants,teneurs globales très faibles à faibles), nous avons ici au sein d'un même filon une gamme complète de profils de répartition,depuis l'allure pseudo-chondritique jusqu'à l'enrichissement extrême en lanthanides légers,cette dernière caractéristique étant très significative des processus de fin de différenciation magmatique.

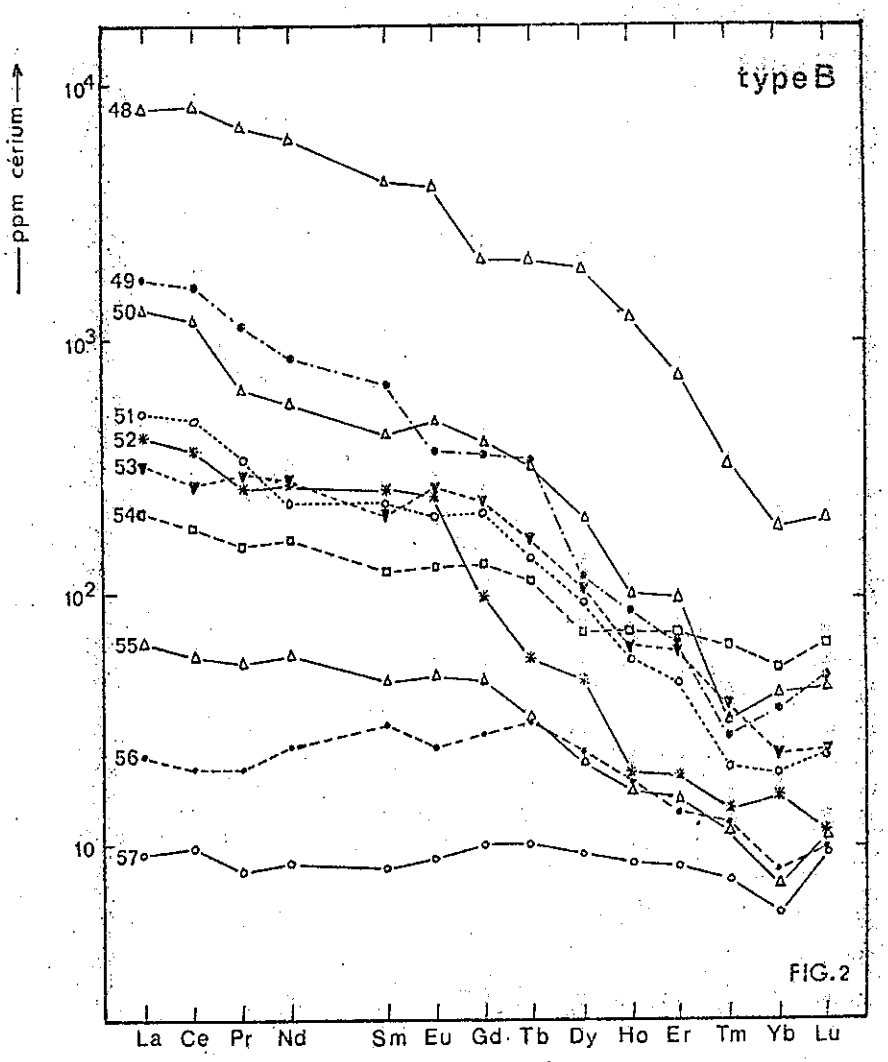
L'interprétation d'un tel éventail de profils n'est pas aisée car il est impossible de considérer chacun d'entre eux comme caractérisant un type donné de manifestation carbonatée.Plusieurs hypothèses peuvent être avancées:

- la sidérite type A a été contaminée par la sidérite type B,hypothèse qui serait confirmée par le fait que les échantillons 44 et 48 présentant les teneurs les plus élevées pour les deux types ont été prélevés sur le même bloc,le type B étant postérieur au type A.La surconcentration en lanthanides de la minéralisation récente aurait pu amener une contamination chimique de la minéralisation ancienne.Cette contamination se manifesterait alors,à l'échelle du filon tout entier,par toute la gamme de profils observés,en liaison avec le degré de contamination;
- la deuxième hypothèse consiste à envisager l'activité hydrothermale avec une évolution dans le temps de la composition chimique des fluides minéralisateurs.

  Ainsi,les lanthanides légers sont connus comme étant plus solubles que les lourds,et leur enrichissement relatif au cours de l'individualisation et de la circulation des fluides carbonatés est probable (cette différence de comportement,déjà évoquée,est particulièrement nette dans le type B où,entre les profils 57 et 49,le lutétium s'enrichit d'un facteur moyen de 5,alors que le lanthane est affecté d'un facteur proche de 20).

  La mise en solution de ces terres cériques,plus facile que celle des terres yttriques,se manifesterait donc,pour chaque type, dans la première mise en place de sidérites enrichies en éléments légers puis progressivement et en liaison avec une activité hydrothermale relativement longue,les sidérites de venue postérieure marqueraient un appauvrissement de plus en plus important en ces mêmes éléments légers.





SAINT GEORGES DES HURTIERES : SIDERITES

PL 36

L'étude de la répartition verticale des différents types de profils ne permet pas d'établir de corrélation valable;il semble plutôt,dans le cadre de cette hypothèse,que les fluides minéralisateurs précoces ou tardifs ont rempli indifféremment les parties basse,moyenne ou haute du filon.Si on note des teneurs maximales aux environs de la cote 1200 (ce qui correspond au changement de pendage du filon),on remarque aussi qu'un profil plat (57) se rencontre aussi bien à la cote 1300 qu'à 900m (La Thouvière-56-).

Il y aurait donc deux phases minéralisatrices A et B,avec une période "d'inactivité" hydrothermale suffisamment longue pour permettre une reconcentration relative des lanthanides légers;

- la troisième hypothèse consisterait à voir dans le métamorphisme qui a affecté le filon l'agent perturbateur d'un profil originel,qu'on peut supposer être le profil moyen du type B,et qui aurait amené,en fonction des conditions locales de recristallisation,un appauvrissement plus ou moins important des éléments les plus mobiles.

Notons en ce qui concerne les sidérites à teneurs exceptionnellement fortes en lanthanides,que leur réseau n'est pas affecté par la présence de ces ions "larges",et que le spectre de diffraction des rayons X est remarquablement constant,qu'on considère un Maillat très pauvre en lanthanides ou un Rives très riche.

b) Les quartz (Pl.37)

Les analyses portent sur six échantillons prélevés à des niveaux divers (voir Pl.28).Deux d'entre eux présentent un intérêt particulier du fait de leurs relations mutuelles,le quartz 38 recimentant une brèche de quartz grisâtre 39.

Contrairement aux résultats obtenus pour les sidérites,les quartz sont nettement différenciés par leur seul profil de répartition des lanthanides:

- le type 1 (fig.1) possède des caractéristiques qui,si elles sont anomaliques,n'en sont pas moins très marquées:

  + une gamme étroite de teneurs globales (de 34 à 47 ppm),
  + un "pic" samarium très affirmé,ainsi que des abondances relatives fortes en ce qui concerne l'europium et le cérium,
  + une absence de terres lourdes (thulium,ytterbium,lutétium).

- le type 2 (fig.2) possède,comme beaucoup de sidérites du type B, un profil de type acide,avec des teneurs globales plus élevées que celles des quartz 1.Toute anomalie en est exclue et il est,d'après sa venue tardive,corrélable avec la sidérite B.

Il faut toutefois souligner que si le carbonate est affecté d'une certaine variabilité dans ses profils,ceux dans le quartz récent sont remarquablement constants et superposables.Cette particularité nous a amené à penser que les lanthanides peuvent être piégés (sous quelle forme?) dans les inclusions du quartz et que le nombre de ces inclusions par unité de volume pourrait être en relation directe avec les teneurs globales.

Il reste maintenant à expliquer pourquoi le quartz 1 possède de telles anomalies;l'état actuel des connaissances sur le comportement des lanthanides au cours des processus hydrothermaux et pendant le métamorphisme ne permet d'avancer aucune hypothèse satisfaisante.Précisons toutefois

que l'idée émise par Ducros,qui invoque une stabilité plus grande du samarium à l'état bivalent (et non trivalent) ne doit pas être retenue car cette stabilité supposée s'accompagne alors d'un comportement identique de l'ytterbium,élément totalement absent dans les trois quartz analysés.

c) La barytine

L'anion SO_4^{--} est fortement soupçonné de jouer un rôle dans le transport hydrothermal des lanthanides (Ingerson-1958),et les rayons ioniques des cations Ba^{++} et Sr^{++} (Sr étant toujours présent dans la barytine) de 1,43 et 1,16 Å (donc supérieurs à ceux des lanthanides) pouvaient laisser espérer que ce minéral en contiendrait,du fait des possibilités d'isomorphisme.

Les teneurs globales rencontrées (2,5 et 4 ppm) peuvent s'expliquer par le fait que dans ce filon,la barytine s'est mise en place après la sidérite,laquelle a piégé la plus grande partie des lanthanides présents dans la phase fluide;l'origine de la barytine constituant un problème, nous n'aborderons pas son étude au cours de ce travail.Signalons toutefois que la barytine des dépôts stratiformes contient des lanthanides (communication orale de Treuil,laboratoire Pierre Sue,Saclay).

d) La chalcopyrite

Les abondances naturelles des lanthanides dans les sulfures étant très mal connues,il nous a paru intéressant d'effleurer le problème et de comparer les teneurs présentes dans le premier stade de manifestation carbonatée et dans le stade plus tardif de mise en place des sulfures.

Trois échantillons prélevés à 1100,1150 et 1300m montrent des teneurs telles qu'elles ne peuvent être fixées que par rapport à une valeur correspondant à la limite de détection de l'appareillage utilisé, c'est-à-dire $\leqslant$ à 0,05 à 0,1 ppm pour ce cas précis.

Ces faibles teneurs ne sont pas caractéristiques des sulfures en général,le mispickel de Noguilan en contenant des quantités notables,de même que les molybdénites (travaux de M.Voisset,en cours).

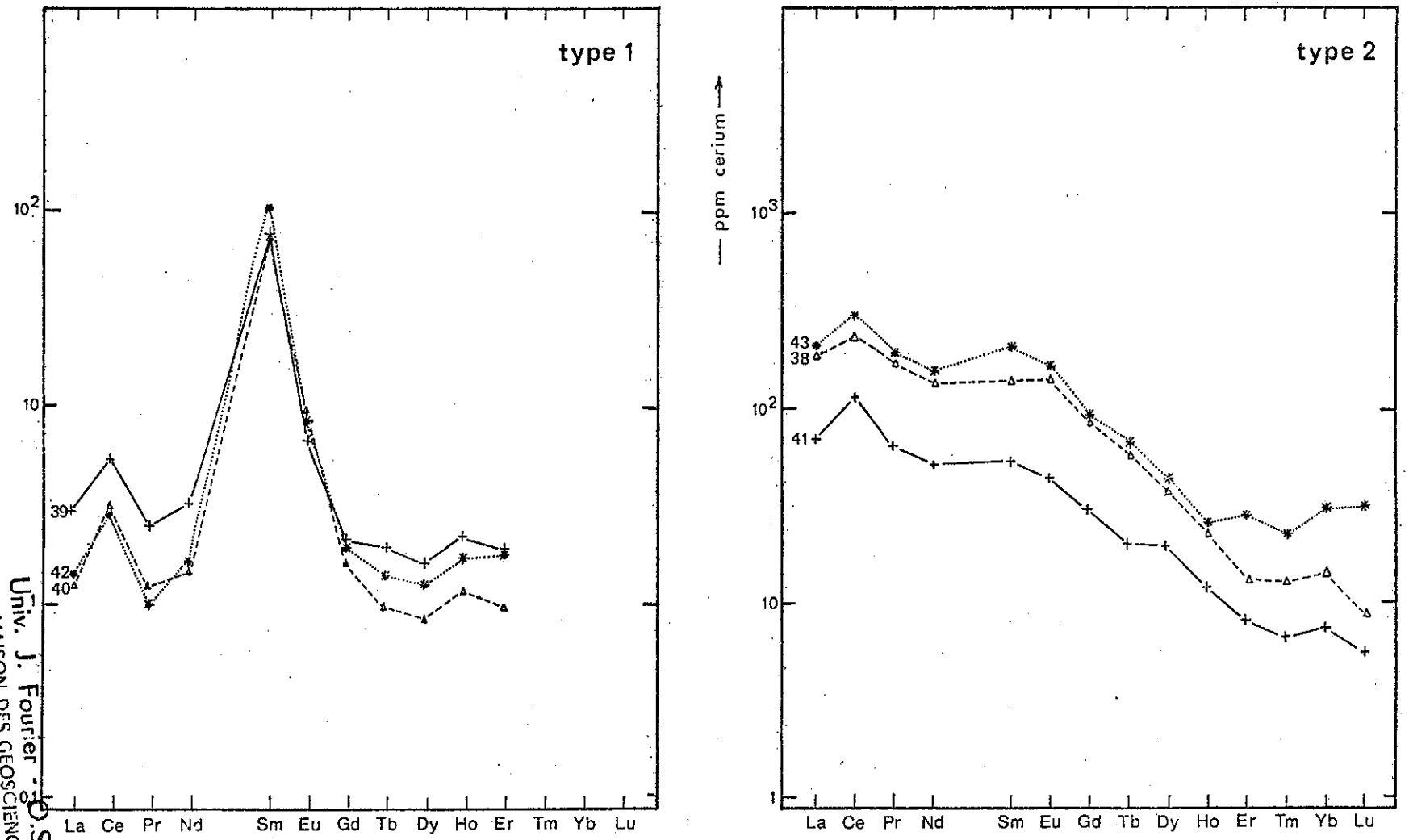
1.1.4.2) Noguilan (Pl.35,fig. 2)

On y retrouve les deux faciès A et B des sidérites de St Georges, avec des fortes teneurs (4060 et 8780 ppm),la sidérite la plus récente étant la plus enrichie.

Les deux filons sont donc contemporains,tout au moins en ce qui concerne les premières manifestations carbonatées.Par contre,postérieurement à la mise en place de ces carbonates,le filon de Noguilan a été le siège d'une nouvelle minéralisation,surtout visible dans le bas du filon et de type mésothermal chaud qui a provoqué (ou qui a été suivie d') une nouvelle venue carbonatée (dolomite et sidérite).

Ces carbonates tardifs ont des profils voisins et comparables en ce qui concerne une remarquable anomalie positive en europium.Ces carbonates peuvent être:

a) des constituants de l'ancienne paragenèse (la dolomite est signalée comme terme de passage en profondeur de la sidérite Rives dans quelques gîtes d'Allevard).Dans ce cas,la remobilisation de carbonates possédant un profil initial comparable aux Rives A et B aurait été accompagnée par un départ des lanthanides,d'autant plus sensible que ceux-ci sont plus légers et issus de complexes plus solubles.On remarquera



SAINT GEORGES DES HURTIERES : QUARTZ

Univ. J. Fourier - O.S.U.G.
MAISON DES GEOSCIENCES
DOCUMENTATION
B.P. 53
F. 38041 GRENOBLE CEDEX
Tél. 04 76 63 54 27 - Fax 04 76 51 40 58
Mail : ptalour@ujf-grenoble.fr

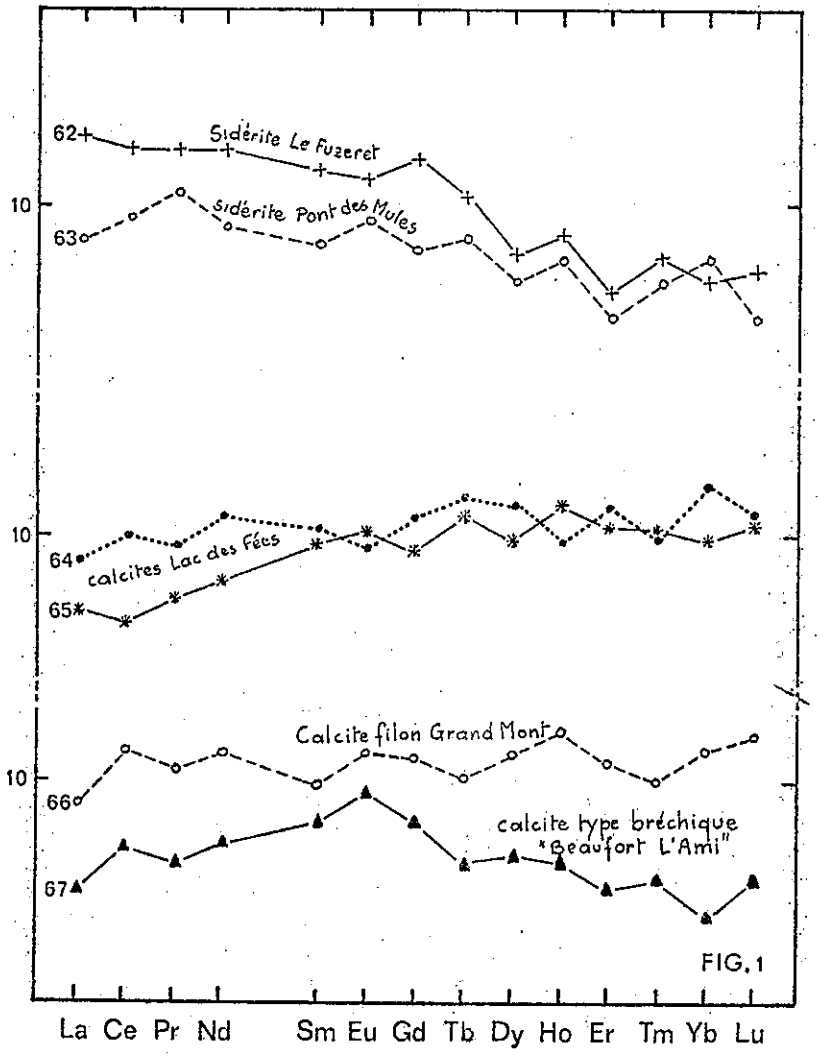


FIG. 1

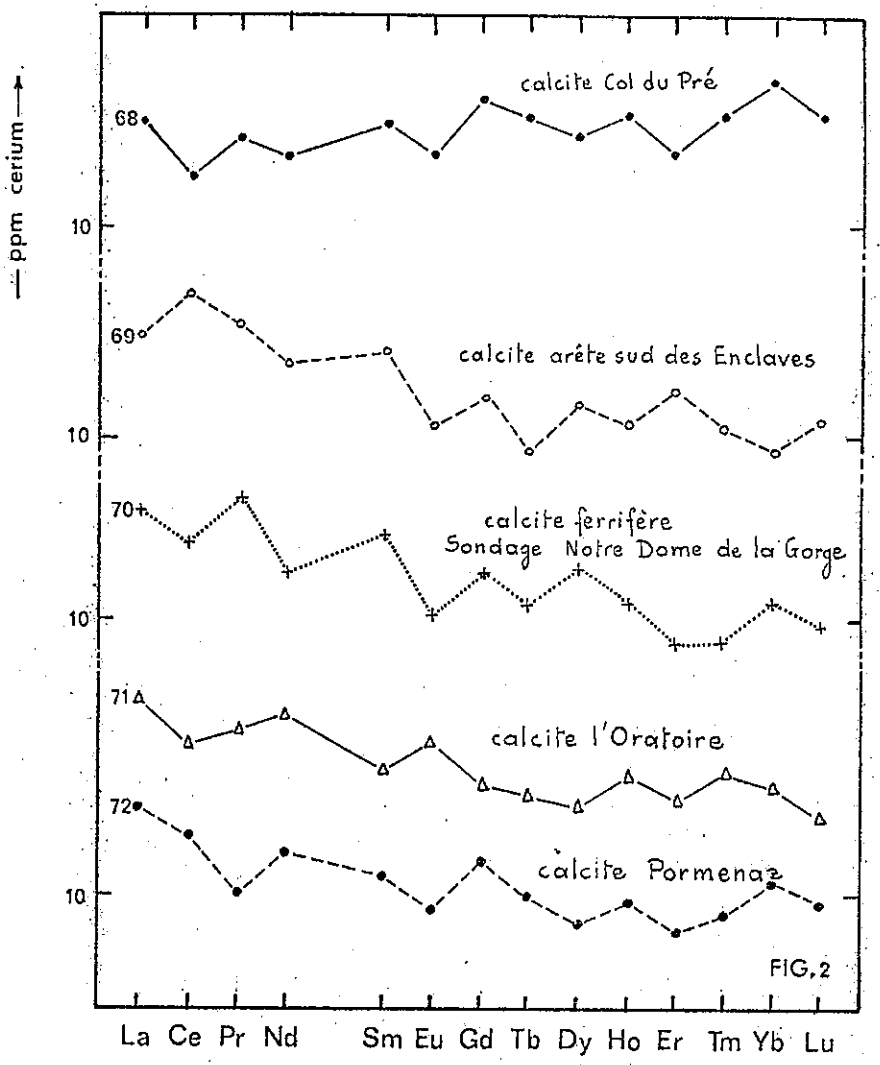


FIG. 2

MASSIFS DU GRAND ARC – BEAUFORTIN – MONT BLANC

en outre que les terres lourdes ont été peu affectées par cette remobilisation supposée (un facteur 2 en moyenne).Seul l'europium,suffisamment stable quand il existe à l'état bivalent et dans des conditions d'oxydo-réduction particulières,est resté à des concentrations plus élevées.

Ce phénomène bien particulier est d'ailleurs rencontré dans des matériaux tout à fait différents:il est signalé par Treuil (communication orale) dans des roches volcaniques ayant subi une surchauffe locale.

Cette anomalie positive semble en tout cas à exclure de tout processus de fractionnement naturel puisque les abondances non normalisées aux chondrites montrent que l'europium ne respecte pas la loi d'Oddo-Harkins.

b) ils peuvent être des carbonates récents à profils montants, mais qui au cours de leur ascension,auraient été exceptionnellement enrichis en europium.Rien ne permet d'étayer cette hypothèse,aucun des filons étudiés par ailleurs ne présentant des caractéristiques géochimiques comparables.

L'analyse du mispickel associé à la blende noire de la paragenèse récente montre d'ailleurs qu'il est anormalement enrichi en lanthanides légers (Pl.35).Il peut donc avoir cristallisé antérieurement aux carbonates de"remaniement"en captant une partie des terres légères remises en solution.Les résultats figurant en annexe et concernant le mispickel ne doivent être considérés que du point de vue semi-quantitatif car calculés par rapport à la formule"idéale"FeAsS.La forme du profil obtenu est davantage à prendre en considération.

1.1.4.3) Filon du Longeray (Pl.38,fig.1)

Les deux sidérites Maillat analysées montrent des profils de répartition plats ou légèrement montants.
Les teneurs en éléments lourds sont voisines de celles observées pour le même faciès d'Allevard (2ème groupe),mais l'enrichissement en terres légères y est net.
Ces profils sont cependant difficiles à corréler avec ceux d'Allevard du fait de l'absence de sidérites Maillat dans la chaîne des Hurtières et qui auraient pu marquer une éventuelle évolution allant dans le sens d'un enrichissement en terres cériques au fur et à mesure qu'on se dirigerait vers le nord.

Rappelons que ce filon correspond à l'extrêmité nord de la province sidéritique de Belledonne.

1.2) MASSIFS DU BEAUFORTIN ET DU MONT BLANC

Les gangues essentiellement calciques qui caractérisent la partie nord des Alpes françaises constituent un ensemble remarquablement cohérent en ce qui concerne le mode de fractionnement qui a affecté le groupe des lanthanides.Pour les huit échantillons analysés,on note (Pl.38):

- des teneurs globales variant dans la fourchette étroite de 45 à 118 ppm,avec une valeur maximale de 221 ppm en bordure ouest du massif du Mont Blanc ("l'Oratoire"),

- des profils de répartition d'allure générale plate,aucun phénomène d'enrichissement ou d'appauvrissement extrême en terres légères ne se manifestant.

Une évolution sensible semble toutefois se dessiner vers le nord où les quelques carbonates prélevés (sondage de Notre Dame de la Gorge, l'Oratoire,Pormenaz) sont très légèrement enrichis en lanthanides légers.

Le phénomène demeure toutefois très amorti,peut-être a cause du fait que les calcites sont de moins bons témoins,par rapport aux sidérites, des phénomènes de fractionnement des lanthanides;nous avons en effet à plusieurs reprises remarqué l'enrichissement préférentiel en lanthanides légers qui se manifestait dans la calcite lors de son association paragénétique avec d'autres carbonates.

Si pour cette raison les sidérites nous ont paru plus dignes d'intérêt,grâce aux variations qu'on pouvait y noter,leur absence dans le Beaufortin et à la bordure ouest du massif du Mont Blanc pose le problème général des variations des lanthanides dans les calcites.Le petit nombre d'échantillons étudiés et l'absence de données bibliographiques font que l'interprétation des résultats demeure aléatoire.

2) LES ELEMENTS AUTRES QUE LES LANTHANIDES

Outre les éléments majeurs et les lanthanides passés en revue,les carbonates filoniens renferment de nombreux autres éléments,certains à des teneurs voisines de quelques centaines au millier de ppm (Na,Cl,K,S) et de nombreux autres à l'état de traces,depuis 1 ppm (et parfois moins) jusqu'à quelques dizaines de ppm.

Parmi les éléments traces,citons dès à présent l'yttrium qui présente un comportement calqué sur celui des lanthanides,particulièrement le dysprosium et l'holmium.

2.1) Les éléments susceptibles de jouer un rôle dans le transport des lanthanides

2.1.1) Le fluor

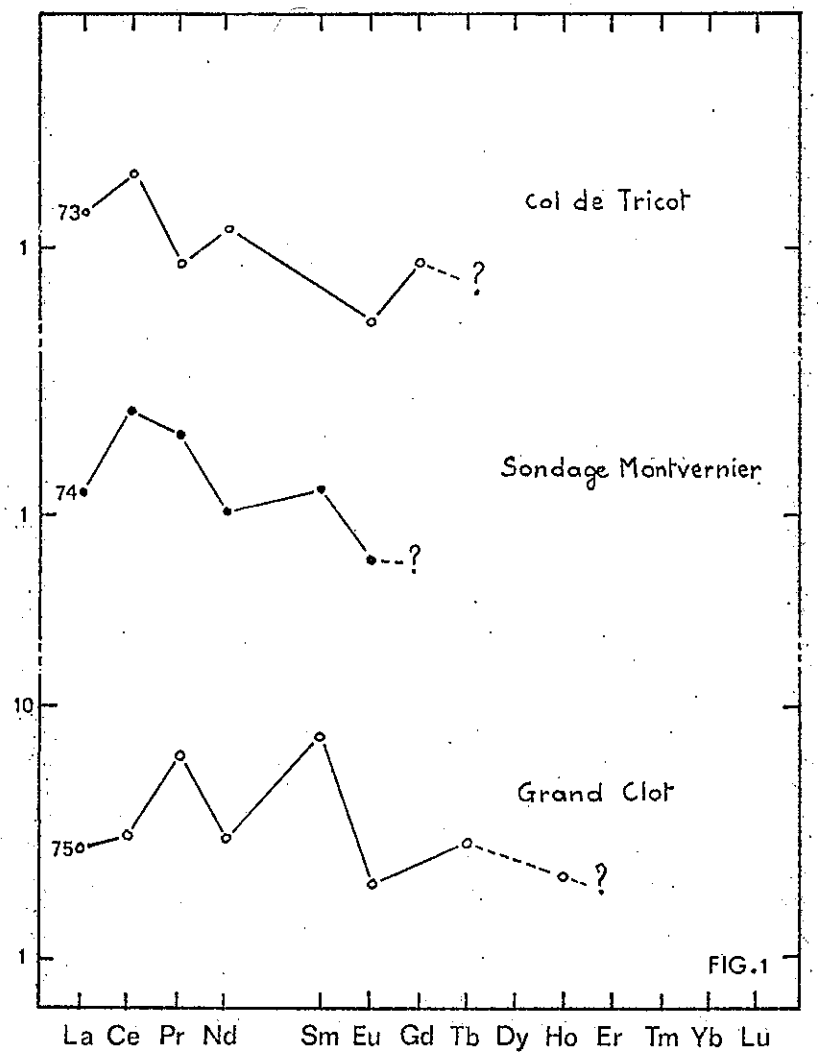
La possibilité qu'a cet élément fortement électronégatif de pouvoir se complexer avec les lanthanides est connue.De fait,la corrélation entre le fluor et la teneur globale en lanthanides est bonne,et il apparaît que plus les lanthanides sont en fortes concentrations,plus la teneur en fluor est élevée (Pl.40).Cependant,il faut noter que ces teneurs en fluor sont faibles comparativement à celles des lanthanides et que cet élément ne semble jouer qu'un rôle accessoire dans leur transport hydrothermal.

A la limite,on peut supposer que ce sont les lanthanides qui se complexent avec le fluor et contribuent à son transport,à moins que le fluor soit en très faibles concentrations dans nos fluides carbonatés alpins et que la possibilité de formation de complexes fluorés des lanthanides soit ainsi réduite au maximum.

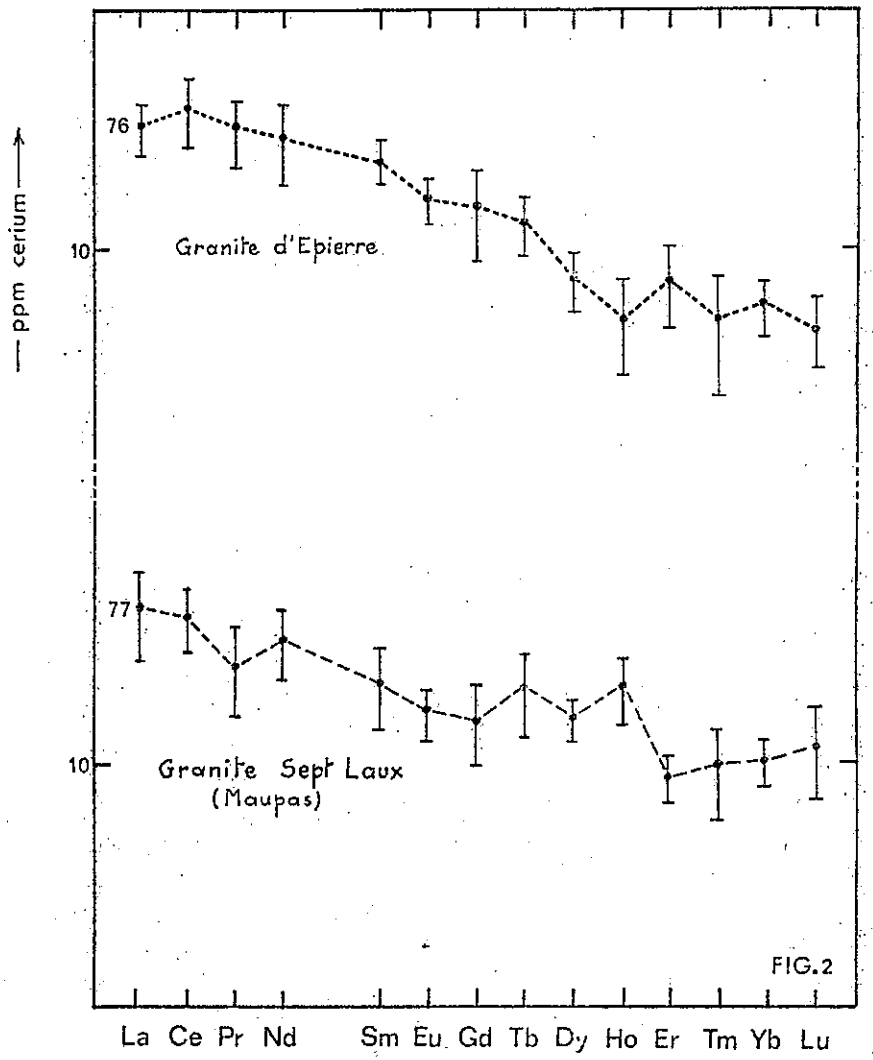
Une observation vaut d'être signalée à ce niveau:dans le district à sidérite des Pyrénées (Escaro,Pyrénées orientales),on observe le blocage de la paragenèse sidérite-fluorine,alors que ce phénomène n'existe pas dans les Alpes;si la calcite associée à la fluorine est parfois en liaison directe avec le granite (filon du Rocheray),le voisinage sidérite-granite,pas plus que sidérite-fluorine n'est connu.

Cherchant une explication à ce phénomène,et débordant du cadre des carbonates,nous avons échantillonné trois fluorines dans trois régions distinctes:

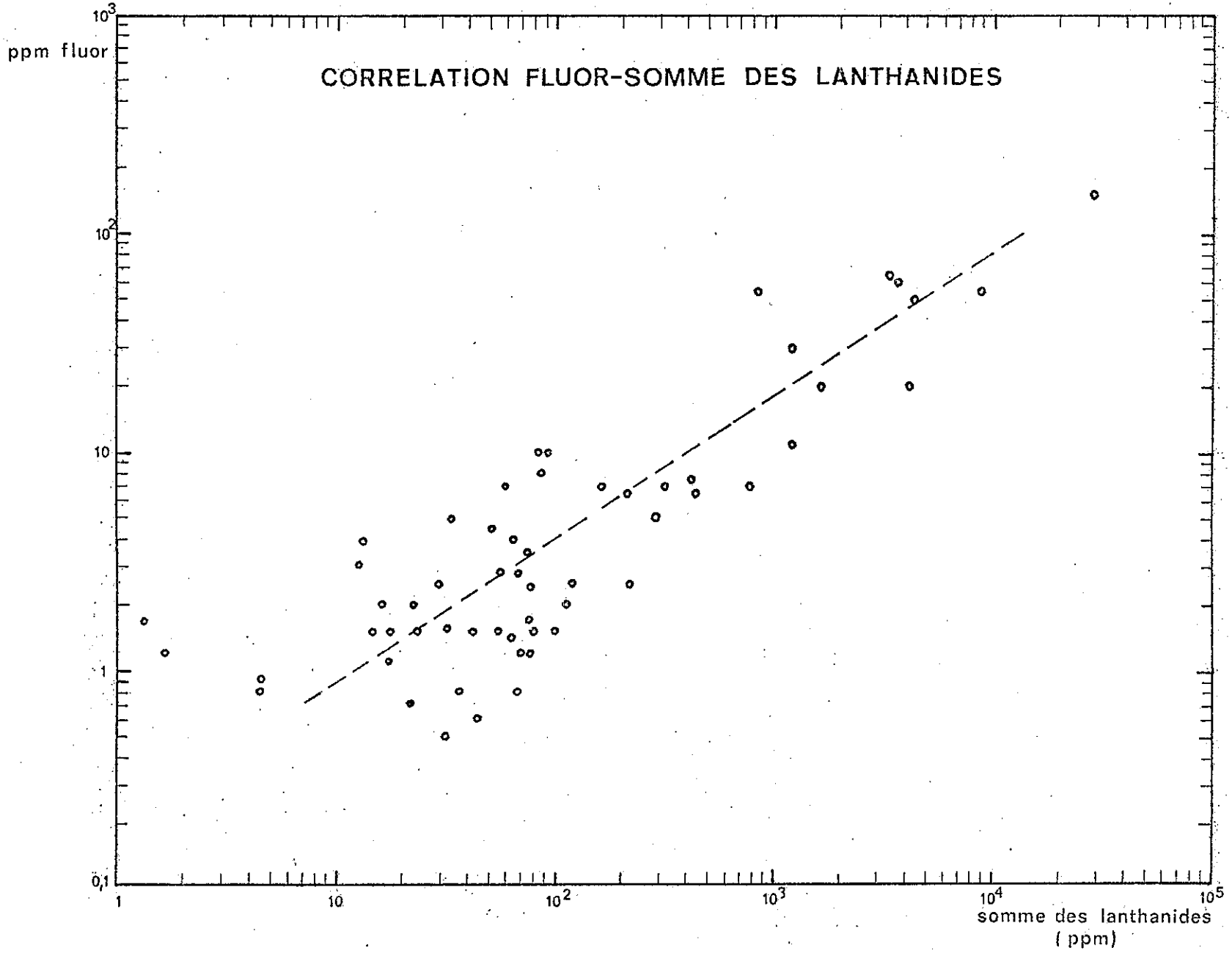
- dans le massif du Mont Blanc (Col de Tricot,échantillon 73),
- à Montvernier (massif du Rocheray,échantillon 74),
- au Grand Clot(à la bordure septentrionale du Pelvoux,échantillon 75).



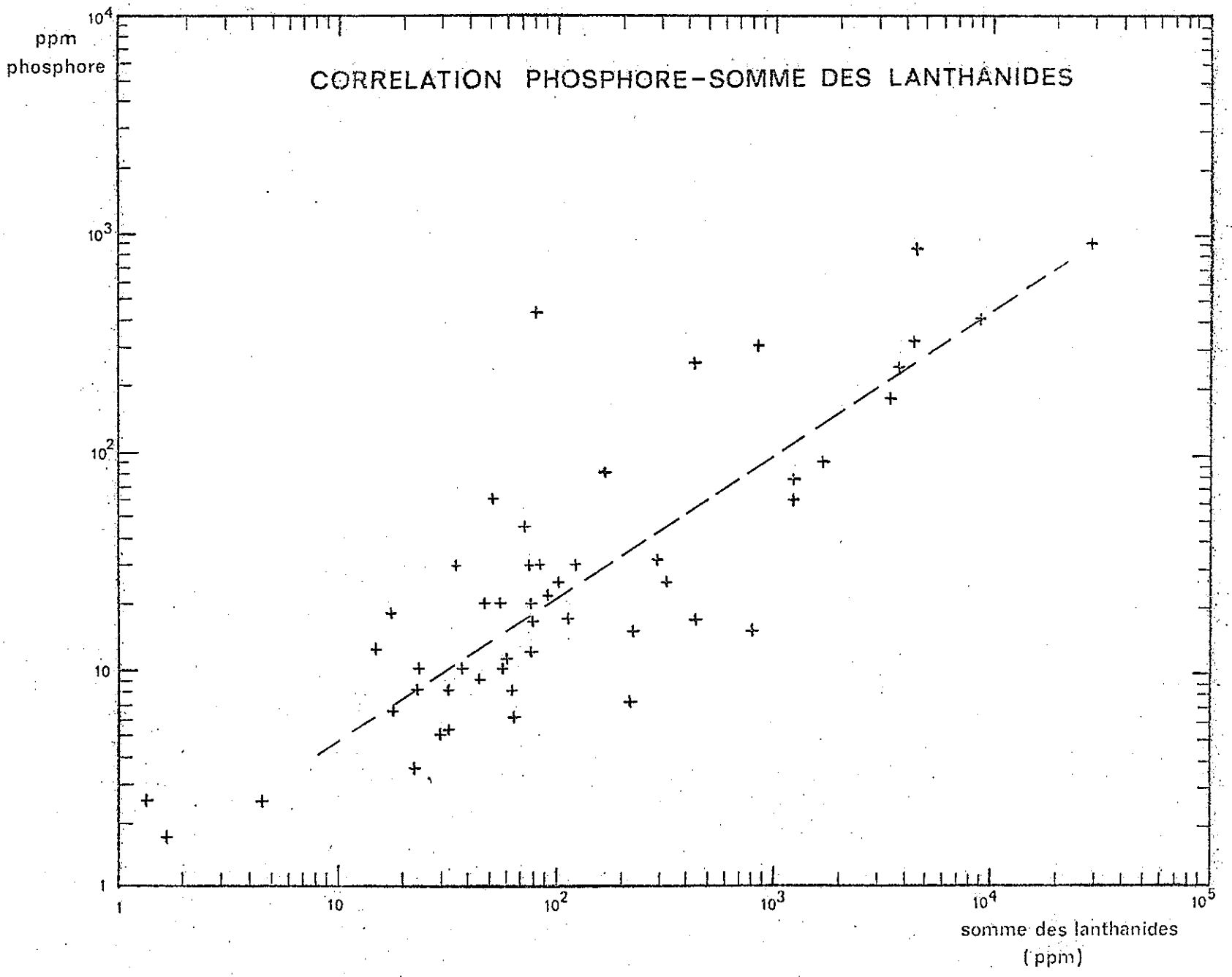
FLUORINES



GRANITES


CORRELATION FLUOR-SOMME DES LANTHANIDES
ppm fluor
10^3
10^2
10
1
0,1
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
somme des lanthanides
(ppm)

PL 40


CORRELATION PHOSPHORE-SOMME DES LANTHANIDES
ppm
phosphore
10^4
10^3
10^2
10
1
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
somme des lanthanides
(ppm)

PL 41

Ces fluorines (blanches) renferment des lanthanides à des teneurs telles (Pl.39) qu'elles n'ont rien de comparable avec ce qu'on connaît par ailleurs,surtout pour les fluorines colorées (plusieurs milliers de ppm).Seuls les lanthanides légers sont décelables.

On ne peut donc que poser le problème de la genèse de ces fluorines.

2.1.2) Le phosphore

Le rôle de l'anion PO_4^{3-} qui favorise la fixation des lanthanides dans certains minéraux (apatite) méritait qu'on étudie son comportement dans les carbonates.

Comme pour le fluor,sa corrélation avec les lanthanides est bonne (Pl.41),mais là encore les teneurs respectives ne sont pas comparables et le rôle de cet élément ne peut être que mineur.

2.2) Les alcalins

2.2.1) Le sodium et le potassium

Ces deux éléments sont toujours à des teneurs notables,jusqu'à plusieurs centaines de ppm,ce qui se conçoit si on admet l'hypothèse de la séparation de la phase carbonatée à partir d'un milieu fortement concentré en chlorures de Na et de K.

L'étude des fréquences des teneurs de ces deux éléments et du chlore (Pl.42) portant uniquement sur les sidérites (soit une quarantaine d'échantillons) montre

- des teneurs comparables pour Na et Cl et des répartitions similaires,ce qui laisse supposer que l'association de ces deux éléments est probable,
- une gamme de teneurs différente pour K,avec une répartition montrant une prédominance nette des faibles teneurs (de 0 à 200 ppm).Cet alcalin aurait donc un comportement bien individualisé dans les fluides carbonatés,avec en tout cas aucune corrélation avec le chlore.

2.2.2) Le rubidium et le césium (Pl.43)

Eléments traces par excellence,ces deux alcalins apparaissent dans une gamme de très faibles teneurs (de 0,1 à 3 ppm) et leur distribution est analogue à celle du potassium avec une fréquence maximale dans le domaine des plus faibles teneurs.

Si le comportement géochimique de K et de Rb est connu,celui de Cs l'est beaucoup moins et c'est un des éléments traces qui soit une source potentielle d'information.Son abondance moyenne dans la croûte terrestre (3ppm) ou dans le granite (5ppm) est à la limite de détection des méthodes d'analyse courantes,si bien que peu de données sont disponibles;on sait toutefois que son introduction,avec le rubidium,dans le réseau cristallin des micas est possible et pourrait constituer un indicateur des conditions de cristallisation (Heier-1969-).

Le comportement identique de K,Rb et Cs s'explique par des rayons ioniques (respectivement 1,33 ; 1,47 et 1,67 Å) et des électronégativités comparables (0,8 ; 0,8 ; 0,75).

2.3) Les alcalino-terreux

2.3.1) Le strontium (Pl.43)

Cet élément est toujours présent et ses variations de teneurs ne sont pas significatives d'un type donné de roches (roches acides :280 à 450 ppm; basaltes :460 ppm) sauf les roches ultrabasiques qui en sont presque dépourvues (1 ppm).Au cours des processus hydrothermaux,il se concentre préférentiellement dans les dépôts de basse température comme la barytine.

Dans les carbonates étudiés,on note la particularité qu'ont les calcites à contenir des teneurs notables en Sr (jusqu'à 3500 ppm),phénomène dû à la grande similitude des caractéristiques géochimiques (spécialement en ce qui concerne le rayon ionique),alors que les teneurs présentes dans les sidérites sont plus basses (de 3 à 90 ppm).

2.3.2) Le baryum

Toujours présent au même titre que le strontium dans les sidérites, le baryum a un comportement différent dans les calcites:on ne note en effet dans ces dernières aucune augmentation de la teneur en Ba,l'ion Ba^{++}étant trop volumineux pour que la diadochie soit possible avec le calcium.

Alors que Sr peut exister à l'état d'ions libres dans un magma,Ba est préférentiellement fixé dans les minéraux potassiques premiers formés et est susceptible d'être concentré à la fin des processus de différenciation (Nockolds,Allen-1953-).

Les teneurs du baryum dans les sidérites ne peuvent être retenues comme caractéristiques du fait de la paragenèse sidérite-barytine qui est parfois observée (St Georges des Hurtières).

2.4) Les autres éléments

2.4.1) Les métaux de base (Cu,Zn,Pb)

Ils ont été dosés à l'état d'éléments traces dans les sidérites dans la mesure où les inclusions de sulfures ont pu être décelées.

On remarque ainsi que le cuivre est toujours présent,mais à des teneurs telles qu'on peut conclure que la montée des carbonates est bien séparée dans le temps des venues sulfurées et que la migration de la phase légère enrichie en CO_2 se fait sans transport notable d'éléments métalliques.

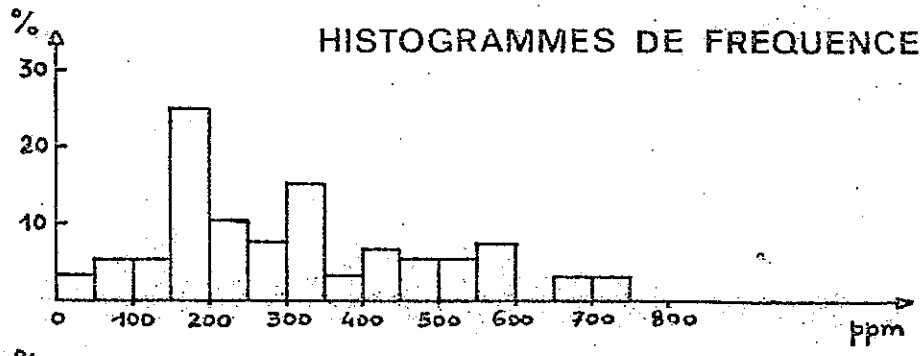
Notons en outre que Zn et Pb sont très rarement détectés et que le soufre qu'on pourrait supposer uniquement associé sous forme de sulfures métalliques est à des teneurs plus constantes et plus élevées (plusieurs centaines de ppm);il participerait donc,comme le pensent certains auteurs, à la montée des carbonates ,et vraisemblablement sous forme de H_2S.

2.4.2) Le zirconium (Pl.43)

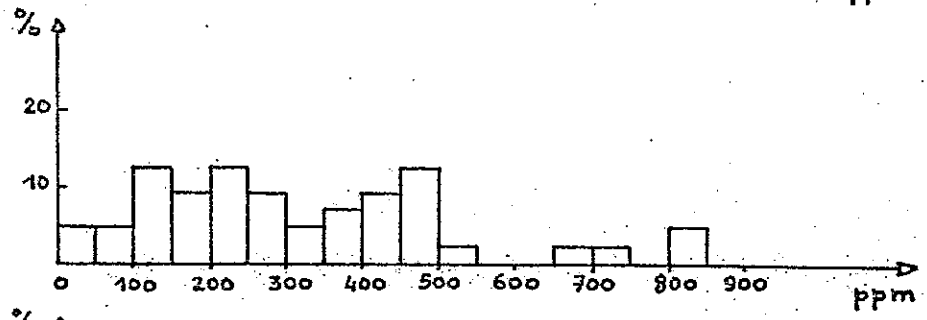
Dans les sidérites,sa présence est générale,à des teneurs variant dans la fourchette relativement large de 0,5 à plus de 20 ppm,mais l'association zirconium-hafnium n'a pu être mise en évidence,probablement à cause des faibles teneurs auxquelles doit apparaître Hf.

HISTOGRAMMES DE FREQUENCES

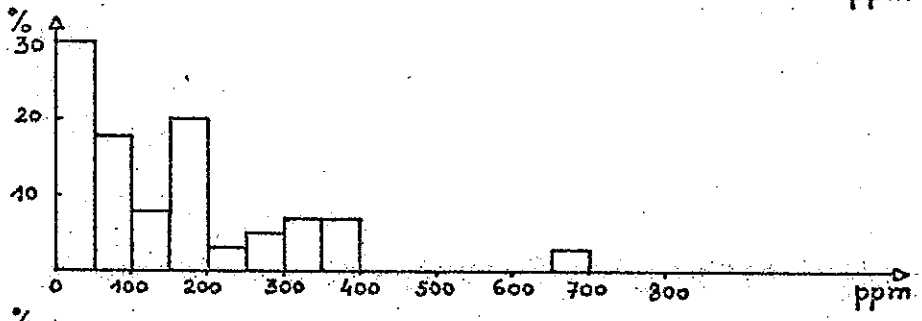
PL 42



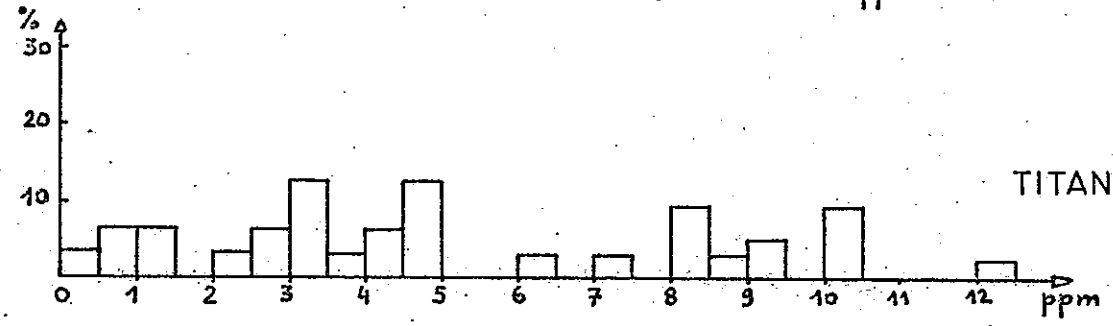
CHLORE



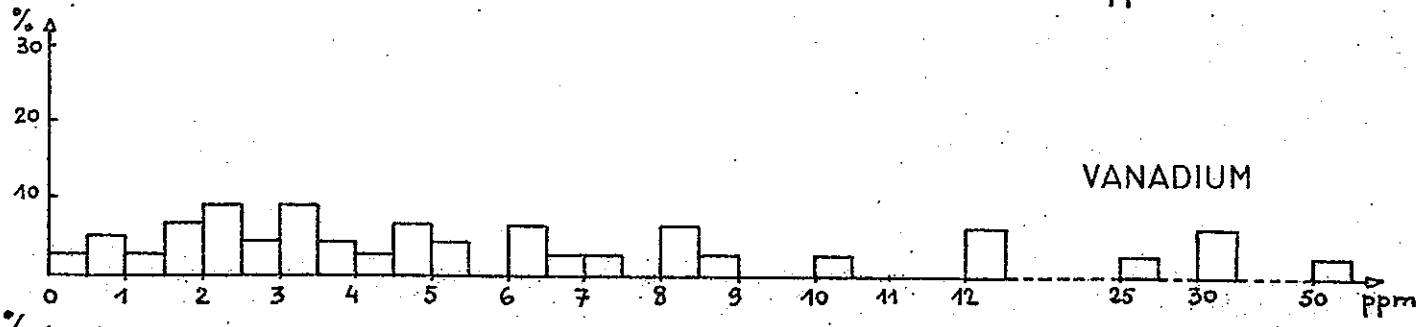
SODIUM



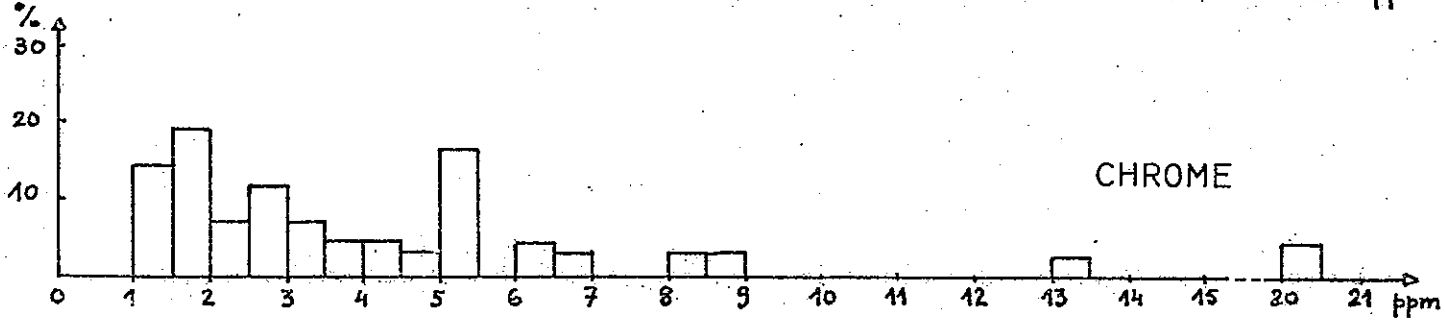
POTASSIUM



TITANE

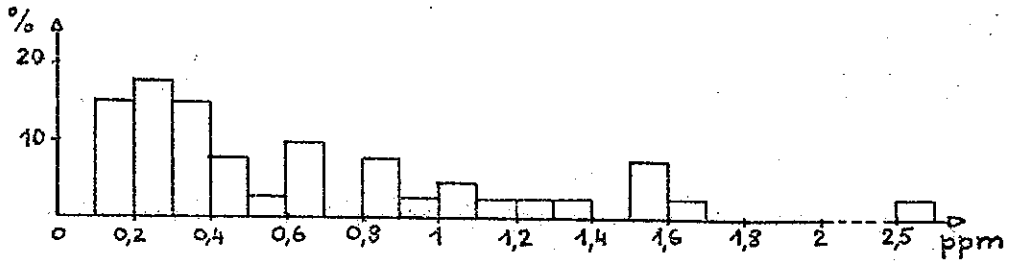


VANADIUM

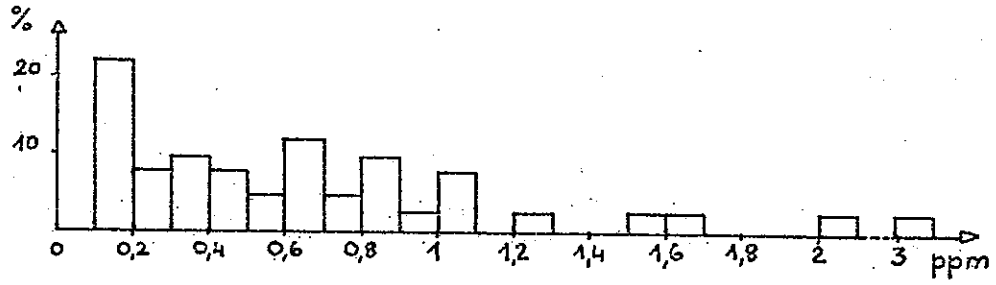


CHROME

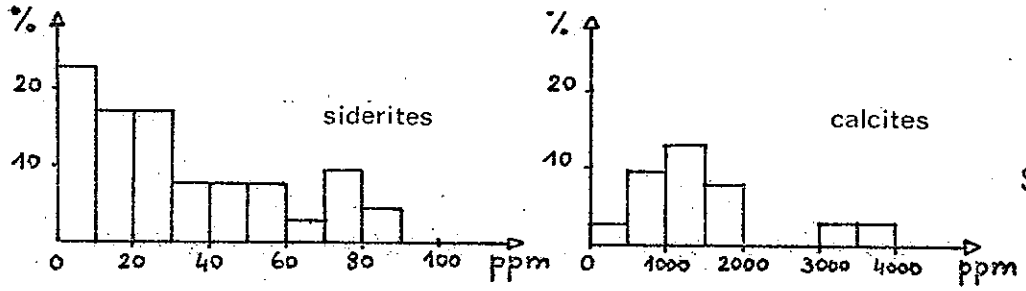
HISTOGRAMMES DE FREQUENCES



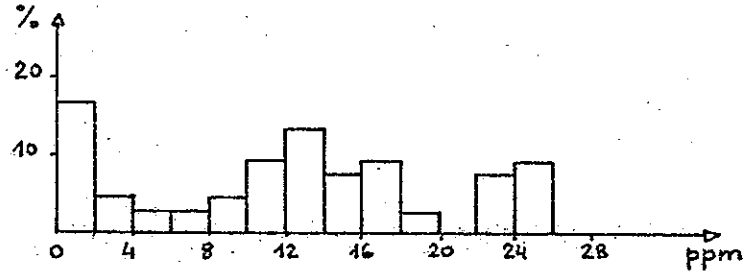
RUBIDIUM



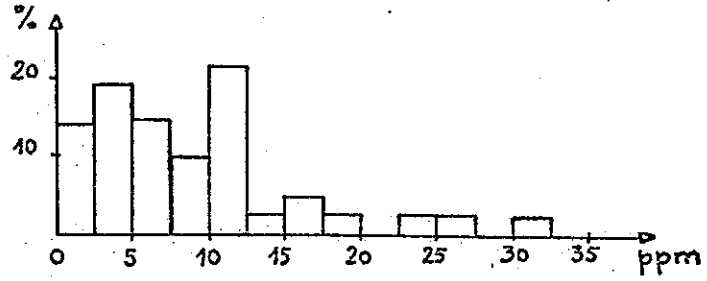
CESIUM



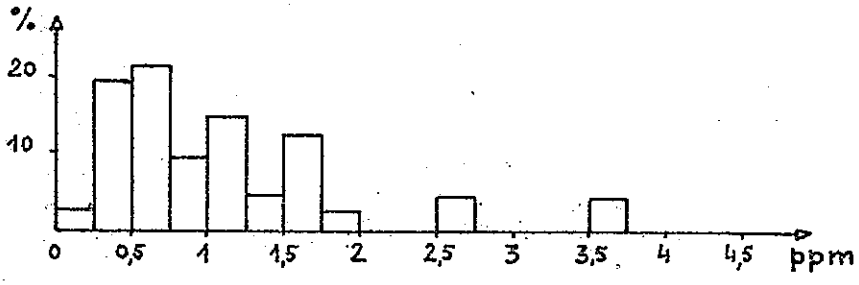
STRONTIUM



ZIRCONIUM



COBALT



GALLIUM

L'étude des fréquences des teneurs fait apparaître une répartition de type bimodal qui s'explique à l'échelle du massif de Belledonne:la coupure a lieu au niveau des faibles teneurs qui caractérisent les sidérites du sud de la chaîne,alors qu'elles sont maximales dans le filon de St Georges des Hurtières,dans la partie nord.Malgré l'absence de données concernant le comportement du zirconium au cours des processus hydrothermaux,remarquons

- la similitude entre les fortes teneurs en lanthanides de St Georges et les teneurs maximales en Zr (25 ppm),
- les teneurs voisines dans les anciens Rives d'Allevard et les Maillats récents du type Grande Balme,Grand Gorgeat,Etelier (possibilité d'un même matériel carbonaté initial?),
- l'absence de Zr dans les filons du Merle et du Reveyret et les faibles teneurs dans les sidérites comparables de l'extrême sud de Belledonne (Côte Belle,Mésage),faibles teneurs qui coïncident avec les plus basses valeurs du rapport La/Yb.

Dans les calcites présentes au nord de Belledonne,un phénomène analogue se produit:les teneurs en Zr sont en hausse sensible à l'approche du massif granitique du Mont Blanc;elles passent de 4 ppm (Beaufort l'Ami) à 25 ppm (Pormenaz,Notre Dame de la Gorge).Cette variation va donc à l'encontre du caractère plus monotone mis en évidence pour les profils de répartition des lanthanides.

2.4.3) Le groupe titane,vanadium,chrome (Pl.42)

Ces trois éléments sont variants dans la mesure où les teneurs s'étalent de 0,5 à 50 ppm,mais leurs fréquences ne montrent aucun caractère particulier si ce n'est pour le chrome (maximum de fréquence de 1 à 2 ppm).

Les teneurs maximales rencontrées correspondent aux carbonates encaissés dans les roches basiques (donc contamination probable) ou à des valeurs trop ponctuelles (la Chevrette,le Merle,le Reveyret) pour être significatives d'une évolution quelconque,d'autant plus que ces trois gîtes sont soit de caractère anomalique (profil de répartition des lanthanides de la Chevrette),soit dans un encaissant sédimentaire (Autuno-permien pour le Merle,Trias pour le Reveyret).

Il est par contre important de noter qu'il n'y a aucune concordance entre les profils de lanthanides d'"allure ultrabasique" du sud de Belledonne et appartenant aux gîtes encaissés dans les micaschistes (Côte Belle,Mésage) et les faibles teneurs correspondantes en Ti,V,Cr,ces éléments si caractéristiques des roches basiques.

2.4.4) Le platine

Cet élément très rare dans les carbonates a été décelé à Allevard (Grand Gorgeat) et à St Georges des Hurtières où un échantillon de sidérite (54) a révélé,au cours de l'étincelage,la présence d'une inclusion de magnétite platinifère dont l'origine est inconnue.Si la présence de magnétite est explicable en tant que produit de déstabilisation de la sidérite au-dessus de 400°,celle du platine ne l'est pas et constitue un problème (qui n'est d'ailleurs pas nouveau puisque Gueymard signalait déjà le platine dans les résidus de grillage de la sidérite).

2.4.5) L'arsenic et l'antimoine (Pl.44)

Ils sont pratiquement toujours présents,mais à des teneurs très faibles (fréquences maximales de 1 à 1,5 ppm),tous deux pouvant s'associer sous forme de sulfosels en fin de dépôt de basse température.

2.4.6) L'étain (Pl.44)

Cet élément caractéristique des paragenèses de haute température ne marque pas d'évolution sensible dans les sidérites;la répartition gaussienne montre qu'il est peu ou pas affecté par les processus d'individualisation de la phase carbonatée.

2.4.7) Le molybdène (Pl.44)

L'abondance moyenne trouvée dans les sidérites (0,5 à 1,5 ppm) correspond à celle des roches granitiques et granodioritiques (1 et 2 ppm), alors qu'elle est de 0,3 ppm dans les roches ultrabasiques.

Cet élément ne se concentre pas dans les premières manifestations hydrothermales,mais dans les phases résiduelles riches en volatils,où l'anion $(MoO_4)^{--}$ peut exister à l'équilibre avec les complexes de la forme $(MoO_4)^{4-}$ (Taylor-1966-).

Le tungstène a un comportement équivalent,confirmé par les travaux de M.Voisset (en cours) sur les molybdénites,mais il n'a pas été décelé dans les carbonates,sauf cas exceptionnel,en tout cas toujours à de faibles teneurs.

2.4.8) Le cobalt (Pl.43)

Les fréquences sont maximales pour les valeurs voisines de son abondance moyenne dans les roches acides (1 à 10 ppm) et non comparables avec celles présentes dans les roches basiques (50 à 150 ppm).

Le nickel,qui a des caractéristiques comparables,n'a pas été dosé.

2.4.9) Le gallium (Pl.43)

Son comportement géochimique est mal connu;tout au plus sait-on qu'il est présent dans la blende (mais il a été décelé dans de nombreuses sidérites alors que Zn n'y était pas présent,et la plus forte teneur en Zn trouvée -échantillon 35- ne correspond pas à la teneur maximale en gallium).Cet élément classé dans les chalcophiles présente donc ici un comportement particulier.

Notons que les valeurs trouvées (jusqu'à 3,5 ppm) sont très inférieures aux abondances moyennes dans les roches acides (18 à 20 ppm).

2.4.10) L'indium (Pl.44)

On remarque à son sujet

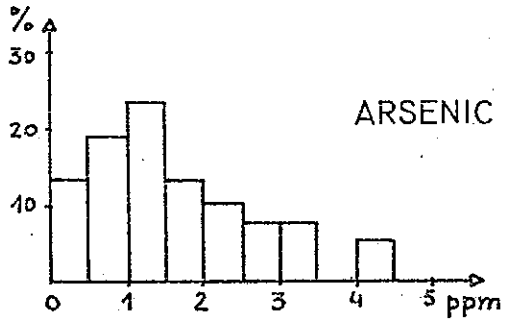
- que ses teneurs les plus faibles (0,15 ppm) sont voisines de celles des roches acides (0,1 ppm),
- qu'il existe une variation entre les teneurs observées dans le sud de Belledonne et le nord (St Georges);en ce point,les valeurs sont maximales (jusqu'à 4,7 ppm),ce qui explique l'allure particulière de l'histogramme de fréquences.

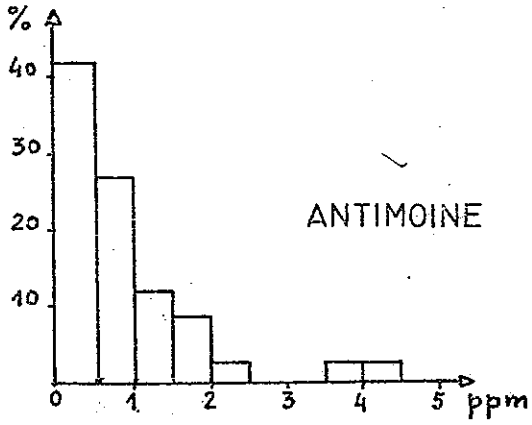
On peut avancer l'hypothèse qu'au cours d'une activité hydrothermale caractérisée par la surconcentration des lanthanides,l'indium marque lui aussi un relatif enrichissement.

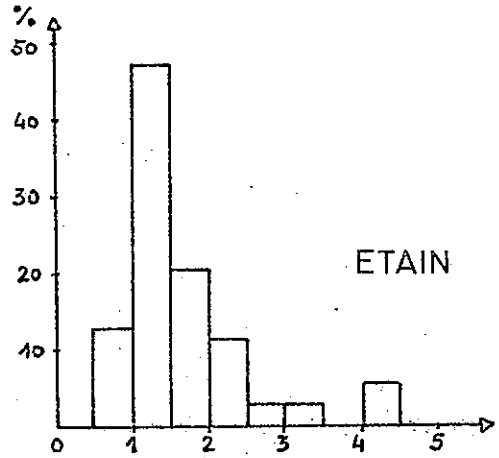
2.4.11) Le bismuth (Pl.44)

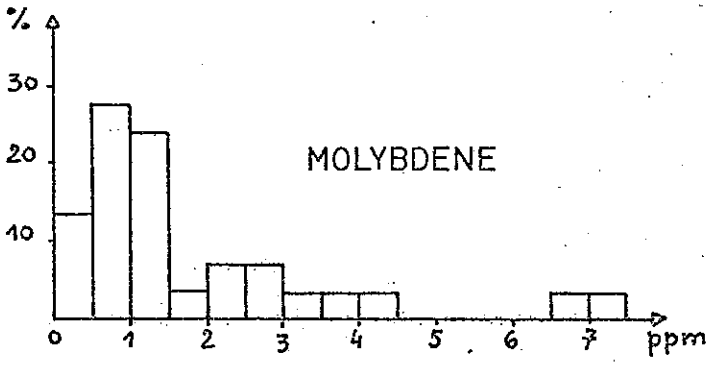
On dispose de peu de données sur cet élément;quelques valeurs obtenues sont anormalement fortes (3,8 et 3,3 ppm pour les échantillons 12 et 13),mais ces valeurs sont reproductibles pour un même type de filon.

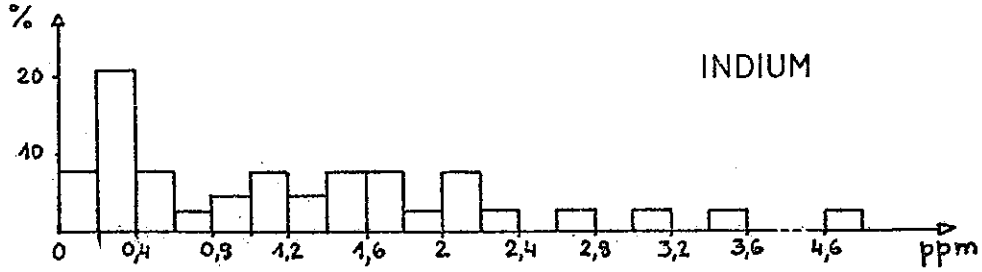
HISTOGRAMMES DE FREQUENCES

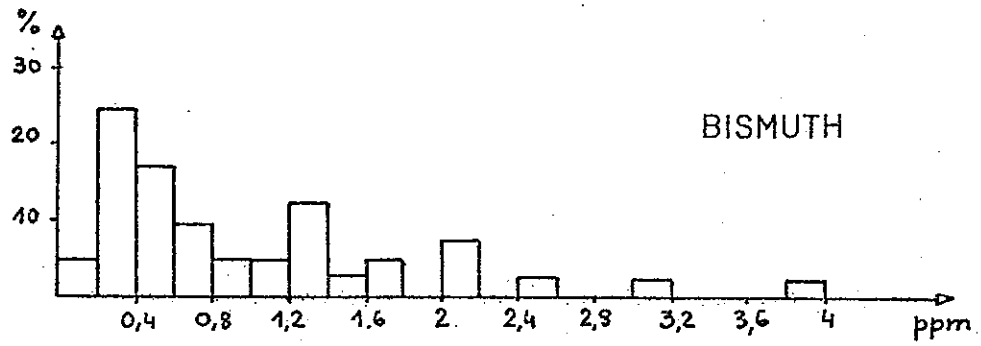












Elles sont pratiquement toutes supérieures aux abondances dans les granites (0,1 à 0,2 ppm) ou les roches basiques (0,05 à 0,15 ppm).

2.4.12) L'uranium

Il n'a jamais été décelé dans les carbonates des Alpes externes, que ce soit les sidérites de Belledonne ou les calcites du Beaufortin et du Mont Blanc.

Par contre, un échantillon prélevé en Vanoise (à la Dhuis, près de la source de l'Arc) a donné une teneur de 50 ppm. Cet indice est trop ponctuel pour être significatif, mais il doit être retenu.

CINQUIEME PARTIE

INTERPRETATION DES RESULTATS

L'interprétation des divers fractionnements dont les lanthanides ont été le siège dans les sidérites se heurte essentiellement au double problème des relations dans l'espace et dans le temps

1) AGE ET ZONALITE DES SIDERITES

1.1) Age

Ce n'est qu'en présence de niveaux repères qu'on peut dater les sidérites;malheureusement,les filons traversent très rarement les formations sédimentaires et le caractère monotone des micaschistes de la série satinée,l'encaissant le plus fréquent,empêche toute datation.On peut cependant préciser plusieurs points:

a) le faciès Rives est à rattacher à la minéralisation ancienne,que l'on considère les filons de St Georges,de Noguilan ou de la région d'Allevard;l'âge des filons de Belledonne Centre n'est pas possible à déterminer avec certitude,mais il est probablement le même du fait de la similitude des faciès;

b) les Maillats:leur âge est plus diversifié;on doit y distinguer

- les Maillats d'Allevard dont certains (Grande Balme,Grand Gorgeat,Etelier) sont dans les micaschistes,alors que d'autres sont au moins post-permien (le Merle) ou post-triasique (le Reveyret),
- les Maillats noirs de Belledonne Centre,de datation impossible,mais postérieurs aux Rives (col de la Mine de Fer),
- les Maillats avec effets de tension de Vizille:ils sont antérieurs aux Maillats plus frais,non tendus;ces derniers devant,dans le Dôme de La Mure,passer verticalement dans le Lias à un faciès à petits cristaux altérés.

1.2) Répartition spatiale des sidérites

Elle ne correspond pas à un schéma simple:

a) la zonalité des Rives par rapport à l'axe granitique des Sept-Laux Epierre est cependant nette,et dans l'hypothèse d'un lien génétique,ainsi que du fait de l'âge de ces sidérites,se posent les problèmes de l'époque à laquelle ce granite s'est mis en place et du stade (ou des stades) durant lequel les carbonates se sont individualisés;

b) les Maillats ont une extension considérable,depuis le filon du Longeray (massif du Grand Arc) jusqu'au Dôme de La Mure;

c) le seul fait de voir côte à côte dans la chaîne des Hurtières des Rives extrêmement riches en lanthanides légers (St Georges,Noguilan) et un Maillat très appauvri en ces mêmes éléments (le Reveyret) est significatif de toute l'histoire des sidérites de Belledonne.On peut donc penser que les profils et les teneurs intermédiaires qu'on observe par ailleurs marquent les différents stades de cette histoire.

2) LE DIAGRAMME La/Yb = f(somme des lanthanides)

Les données sur les profils de répartition des lanthanides ont été regroupées sur la Pl.45.Nous en avons volontairement exclu les répartitions anomaliques (la Chevrette,col du Sifflet).

Il ressort de ce diagramme que

- les calcites du Beaufortin et du Mont Blanc sont cantonnées dans un domaine très étroit, avec toutefois un rapport La/Yb plus élevé pour les échantillons les plus septentrionaux, (témoins d'une différenciation plus poussée?);

- les sidérites du filon de St Georges couvrent un domaine très vaste du fait de la grande diversité de leurs profils de répartition;

- la "vieille paragenèse" est caractérisée par un ensemble de points qu'il est possible de regrouper; elle recouvre

  + les Rives d'Allevard,
  + les Rives de Belledonne Centre, vallée de l'Eau d'Olle comprise,
  + les Maillats anciens de Vizille;

- la "jeune paragenèse" a des caractéristiques plus lâches, et si trois des Maillats de la région d'Allevard sont bien individualisés, les deux gîtes du Merle et du Reveyret sont nettement anomaliques et ne sont pas comparables aux Maillats récents de Belledonne Centre et de Vizille à cause de leurs trop faibles teneurs en lanthanides.

Ce diagramme appelle plusieurs remarques:

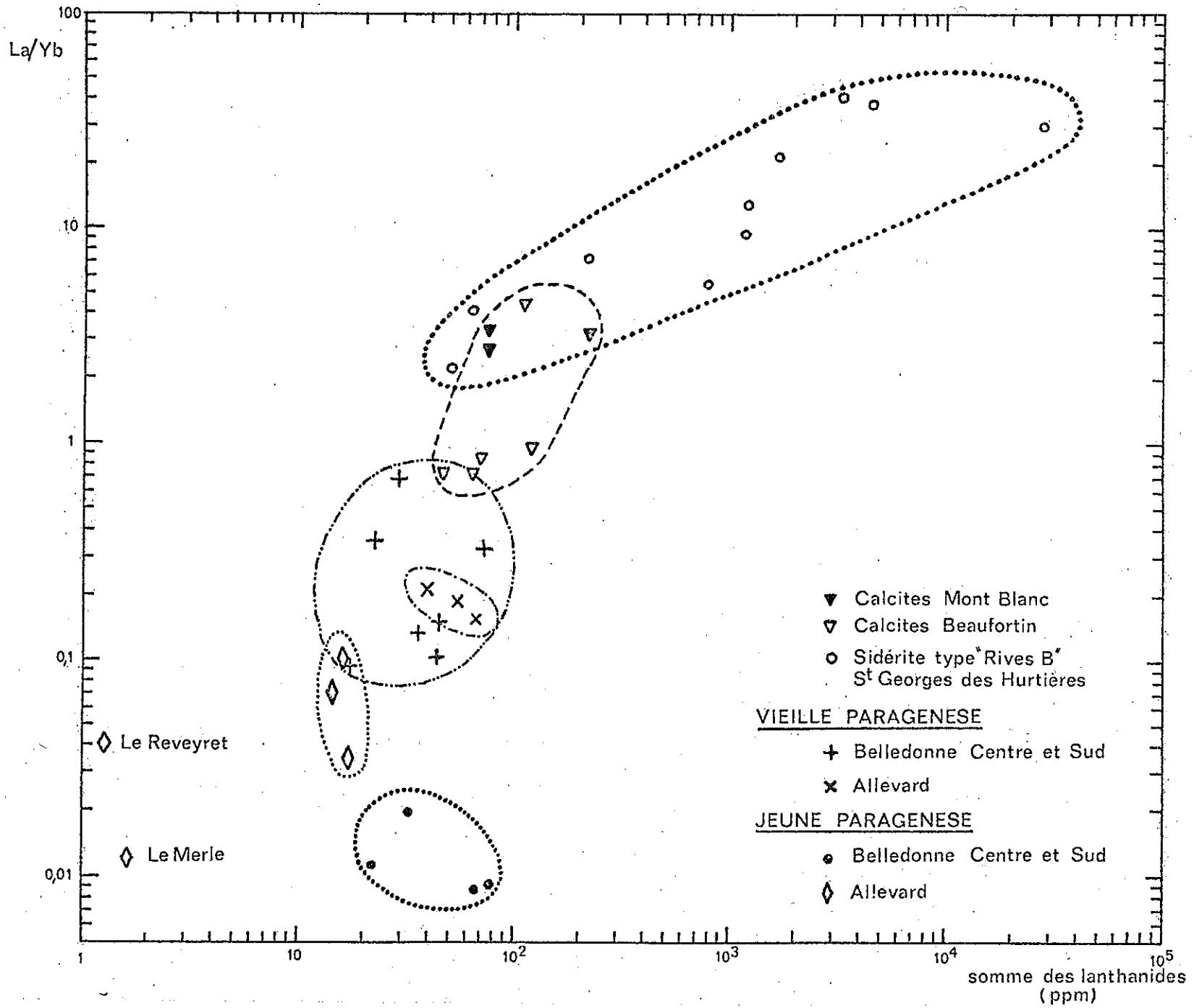
a) <u>l'activité hydrothermale qui s'est manifestée à St Georges est bien particulière</u>

- à cause des concentrations exceptionnelles qu'on y rencontre (qu'on adopte l'hypothèse de la variation dans le temps de la composition chimique des solutions minéralisantes ou celle de l'action perturbatrice du métamorphisme).
  Ces teneurs ne peuvent être interprétées que dans le cadre d'un "développement maximal du processus hydrothermal" (correspondance personnelle avec Y.A.Balashov), c'est-à-dire avec phénomènes de concentration et de reconcentration successives.
  Ce phénomène n'est possible qu'en liaison directe avec un matériel ayant à l'origine un profil de lanthanides enrichi en éléments légers, comme un granite;

- à cause de son extension géographique très limitée.
  Il n'est sans doute pas à exclure la possibilité de caractéristiques identiques dans d'autre filons de la région, mais cette concentration de lanthanides est localisée à la partie nord de la chaîne des Hurtières. Cette faible extension dans l'espace ne l'est peut-être pas dans le temps, mais on peut affirmer que cette région a constitué un centre d'activité hydrothermale bien particulier à l'époque anté-houillère;

b) <u>les minéralisations anciennes</u> s'étendant d'Allevard à l'Eau d'Olle peuvent être considérées comme faisant partie d'une même manifestation, de même que les Maillats anciens de Vizille qui seraient alors le résultat d'une "variation latérale de faciès" des Rives d'Allevard.
La cristallisation en gros cristaux imposant un mode de refroidissement plus lent et donc des solutions minéralisantes plus chaudes, on peut invoquer une origine plus profonde pour ces Maillats (ce qui expliquerait l'enrichissement en magnésium qu'on y note?).

Remarquons en outre que la coupure est nette entre les profils du groupe St Georges-Noguilan et ceux des Rives d'Allevard qui sont les premiers vers le sud à marquer un appauvrissement en terres légères;


La/Yb
100
10
1
0,1
0,01
1
10
10^2
10^3
10^4
10^5
somme des lanthanides (ppm)
Calcites Mont Blanc
Calcites Beaufortin
Sidérite type "Rives B" St Georges des Hurtières
VIEILLE PARAGENESE
Belledonne Centre et Sud
Allevard
JEUNE PARAGENESE
Belledonne Centre et Sud
Allevard
Le Reveyret
Le Merle

PL 45

c) les sidérites récentes:

-"Maillats 1" d'Allevard (Gros Chêne,Taillat,Molliet):
S'ils appartiennent à une phase minéralisatrice particulière,homogène,leur origine pose néanmoins un problème:s'agit-il d'une venue carbonatée nouvelle qui aurait trouvé son origine ne dans de nouveaux processus de manifestation hydrothermale au niveau de la roche-mère,ou bien s'agit-il d'une simple reprise locale de la minéralisation ancienne?
Ducros (1974) les différencie nettement des Rives de la même région à cause de leur teneur en magnésium plus forte et de leur mise en place dans un contexte tectonique différent (il donne les filons Maillats comme étant croiseurs des Rives, mais cela ne concorde avec aucune observation personnelle,et nous avons signalé le cas du filon du col de la Mine de Fer où les deux faciès sont présents côte à côte);

+ on peut cependant invoquer en faveur d'une reprise le comportement particulier des lanthanides qui,à partir d'un profil type Rives,auraient été remis en solution,les éléments lourds étant peu ou pas affectés compte tenu de leur plus grande stabilité,à l'inverse des éléments légers plus solubles(le problème est alors de savoir où ont migré les terres cériques qui manquent au bilan);

+ on peut également envisager la reprise d'un matériel profond,contemporain du Rives,mais qui aurait initialement un profil plus appauvri en terres légères;cette hypothèse est peu probable,les Rives d'Allevard passant en profondeur à l'association dolomite-quartz puis quartz seul.

-"Maillats 2" d'Allevard et Maillats sans tension de Belledonne Centre et sud:
Leur bon état de fraîcheur correspond à un appauvrissement extrême en lanthanides légers,et le problème de leur origine se pose au même titre que pour les "Maillats 1" d'Allevard.

+ A Allevard,le rapport La/Yb varie de 0,18 (valeur moyenne) pour les Rives à 0,07 pour les "Maillats 1",soit un facteur de 2,6;

+ à Vizille,il passe de 0,12 pour les Maillats à effets de tension à 0,01 pour les Maillats récents,soit un facteur supérieur à 10.

Si on admet l'hypothèse d'une reprise de la minéralisation ancienne d'Allevard,on peut l'admettre également dans le sud de la chaîne,les conditions de recristallisation ou de remaniement ayant été telles qu'elles ont amené une remise en solution des carbonates,avec un appauvrissement sévère en lanthanides légers.

Un problème nouveau se pose alors en ce qui concerne l'âge des deux reprises;elles ne sont probablement contemporaines car les"Maillats 1" d'Allevard sont tous dans les micaschistes et localisés dans cette seule région,alors que les Maillats les plus récents (Mésage?, Côte Belle,Sitre?,Mine de Fer?,le Merle,le Reveyret) avec La/Yb variant de 0,009 à 0,0035 ont une zonéographie très vaste,marquée pour les gîtes les plus septentrionaux par un caractère anomalique (ils ne s'inscrivent pas dans la corrélation La/Yb = f(somme des lanthanides), ou fluor = f(somme des lanthanides),ou encore phosphore = f(somme des lanthanides).

3) VALIDITE DES PROFILS ISSUS DES PROCESSUS DE REPRISE

Les phénomènes de rajeunissement des filons à gangue carbonatée semblent donc fréquents dans Belledonne,mais ils sont le plus souvent localisés,probablement parce que les solutions minéralisatrices d'origine secondaire ne migrent pas suivant les mêmes directions tectoniques: ainsi dans la région de Vizille,les maillats anciens voisinent avec les Maillats récents,parfois même dans le même filon (Pierre Plate);le phénomène est comparable dans la chaîne des Hurtières où seul le filon de Noguilan,témoin de l'ancienne minéralisation,a été le siège de la mise en place d'une paragenèse méso à catathermale.

Chaque reprise correspond vraisemblablement à un processus bien localisé,mais qu'il faut inclure dans un cadre plus général,soit avec la seule action d'un gradient thermique croissant,soit par la convergence tectonique-gradient thermique avec création de "points chauds".

En conséquence,il est difficile de considérer les profils de répartition des lanthanides des produits de remaniement comme les témoins directs d'un mode de fractionnement géochimique donné (de même qu'on ne peut conclure que l'anomalie en europium notée à Noguilan ait son origine dans l'activité hydrothermale "primaire").

Nous pensons donc que seules les anciennes sidérites qui n'ont pas été affectées par des actions "secondaires" doivent être retenues à des fins d'interprétation,c'est-à-dire:

- les Rives de St Georges et ceux de Noguilan,
- les Rives d'Allevard et ceux de Belledonne Centre,
- les Maillats anciens de Vizille.

4) PROBLEME DE L'ORIGINE DES SIDERITES

4.1) Les lanthanides dans les spilites et carbonates associés

Jusqu'ici,on n'a fait qu'évoquer la possibilité d'une liaison granite-sidérites étant donné le caractère indispensable du CO_2 dans la genèse des sidérites et le contexte géologique général.

Il faut cependant soulever le problème d'une liaison génétique possible avec les spilites,cette idée ayant été plus ou moins développée par ailleurs (Aumaître et Buffet-1973-;Ducros-1974-) .Les deux manifestations sont de type hydrothermal et présentent toutes deux:

- un caractère acide,avec silice en solution aqueuse,exprimée dans la mise en place des sidérites par le quartz filonien,
- un caractère basique,se manifestant sous forme de vacuoles de calcite dans certaines spilites,et dans les carbonates liés aux sidérites,et plus ou moins riches en Ca,Fe,Mg,Mn.

Il nous a semblé intéressant de comparer les deux matériaux,et pour cela ont été opérées quatre analyses:

- la première portant sur une spilite homogène,sans carbonates exprimés,prélevée dans le sondage de Montvernier (Pl.16),échantillon 80;
- la deuxième sur une spilite du col de Barioz (échantillon 79),au NE de Theys;l'affleurement très tectonisé est caractérisé par la présence de sidérite brune en filonnets de quelques centimètres (échantillon 78),et apparamment recoupants (donc d'origine secondaire supposée);

- enfin sur une spilite à vacuoles de calcite, communiquée par Buffet et provenant du complexe spilitique de l'Aiguille Fourchée, dans le massif du Pelvoux. Une analyse a porté sur la pâte microlithique (81), une autre sur les noyaux calciques (82).

Les profils de répartition des lanthanides dans ces différents échantillons sont rapportés Pl.33, fig.2; les spilites sont caractérisées par:

+ des teneurs globales de 37,8 ; 25,5 ; 24,2 ppm, donc avec une fourchette étroite (ces teneurs sont calculées par rapport à SiO_2),
+ des rapports La/Yb de 7,45 ; 7,27 ; 5,6 , témoignant ainsi d'un mode de fractionnement comparable.

Pour les carbonates, on note

+ un profil d'allure comparable, mais plus enrichi en terres légères pour les vacuoles de calcites de l'échantillon du Pelvoux (c'est vraisemblablement l'"effet calcium"),
+ un profil très différent pour la sidérite par rapport à son encaissant spilitique du col de Barioz; on peut attribuer cette sidérite au produit de rajeunissement d'un Rives.

Il semble donc qu'un carbonate génétiquement lié à une spilite ait un profil de répartition comparable à celui de la roche-mère; bien qu'il soit difficile de conclure au vu d'une observation ponctuelle, la liaison spilite-sidérites paraît peu probable.

4.2) Les lanthanides dans les granites

Les profils de répartition des lanthanides ont été déterminés dans deux échantillons de granite du massif d'Epierre Sept-Laux:

- granite d'Epierre (76): prélevé à Epierre, sur la rive gauche de l'Arc. C'est une roche à grain moyen, gris clair, avec une légère orientation soulignée par les biotites;
- granite des Sept-Laux (77): prélevé au défilé du Maupas (vallée de l'Eau d'Olle), entaillé dans un granite grenu très clair, à grosses enclaves de biotite (plusieurs centimètres).

Les profils de répartition (Pl.39, fig.2) peuvent être considérés comme identiques, avec des teneurs globales caractéristiques des roches granitiques (146 et 125 ppm) et des rapports La/Yb voisins (5,8 et 7,15). (NB.: Les résultats figurant en annexe ne sont valables que du point de vue semi-quantitatif, les teneurs étant données en ppm poids par rapport à SiO_2; d'autre part, du fait de la grande hétérogénéité du matériau, les causes d'erreurs sont multiples, bien que l'homogénéisation ait été maximale pour la quantité de roche broyée (1 kg); c'est pourquoi nous avons porté sur les profils les fourchettes des valeurs obtenues pour chaque élément).

La forme des profils obtenus ne permet donc pas de différencier les spilites des granites, l'intensité du fractionnement étant la même, mais les teneurs plus élevées dans les granites peuvent davantage favoriser l'enrichissement des fluides carbonatés en éléments légers.

4.3) Comparaison des éléments autres que les lanthanides

De nombreux éléments traces sont à des teneurs comparables dans les sidérites et les granites; les données plus fragmentaires des éléments traces dans les spilites ne permettent qu'un comparaison partielle, mais significative (voir tableau suivant).

	sidérites (résultats personnels)	granites (valeurs moyennes)	spilites (Aumaître, Buffet, 1973)
V	0 à 9	20	150 à 200
Cr	1 à 5,5	4	300 à 400
Co	0 à 12	1 à 10	40 à 50
Ga	0,25 à 1,25	18	non connu
As	1 à 1,5	1,5	non connu
Sb	0 à 0,5	0,2	non connu
Sn	0 à 1,5	3	non connu
Mo	0,5 à 1,5	1 à 2	non connu
In	0,2 à 0,4	0,1	non connu
Bi	0,2 à 0,6	0,1	non connu

Outre des considérations d'ordre géochimique, il faut noter que:

- les carbonates associés aux spilites n'ont jamais, à notre connaissance, été identifiés comme sidérites franches, ou même comme simples termes de transition entre les sidérites et les calcites;
- les manifestations spilitiques dans la chaîne de Belledonne sont uniquement triasiques, alors que les sidérites sont beaucoup plus anciennes;
- on ne connaît pas de sidérites d'âge triasique, les filons les plus récents étant vraisemblablement les résultats d'une réjuvénation.

Il faut donc admettre les sidérites comme produit de différenciation du magma granitique, et si on ne connaît pas de sidérites dans les granites, c'est que la phase fluide légère, enrichie en CO_2, a été totalement expurgée de la roche au cours de la mise en place des massifs intrusifs.

5) LA MISE EN PLACE DES GRANITES DE BELLEDONNE ET LES MANIFESTATIONS SIDERITIQUES

5.1) La mise en place des granites

Dondey (1960) l'envisage en plusieurs stades:

- à l'époque anté-houillère
  + ascension du granite de St Colomban, syntectonique, avec déversement vers l'WNW; puis ébauche d'un style isoclinal qui se manifeste par des plans de rupture à fort pendage est;

+ dans l'axe synclinal ainsi individualisé à l'ouest,et broyé par l'ascension du granite de St Colomban,mise en place du granite des Sept-Laux Epierre;

- dépôt des sédiments carbonifères,

- rajeunissement du relief puis pénéplanation avec dépôt des sédiments secondaires,

- à l'oligocène:phase tectonique oblique du socle,puis phase tectonique isostatique verticale avec surrection de la partie axiale du Groupe des Sept-Laux et effondrement de la région axiale du Groupe de St Colomban.

5.2) Les sidérites

- Du fait de leur âge,leur venue n'est concevable qu'au cours du stade précoce de la mise en place des granites;

- la grande concentration des filons dans le "rameau externe" (chaîne des Hurtières,Allevard) et dans la portion du "rameau interne" située à l'ouest du granite des Sept-Laux (gîtes de Belledonne Centre),ainsi que l'absence de sidérites à l'est du massif de St Colomban tendent à montrer que les sidérites du type St Georges-Noguilan se sont localisées dans les zones apicales de l'intrusion granitique,là où les fluides carbonatés ont pu concentrer au maximum les lanthanides légers ("développement maximum du processus hydrothermal" de Y.A.Balashov);leur position géographique faisant opter pour leur appartenance au granite des Sept-Laux Epierre plutôt qu'au granite de St Colomban;

- pour les sidérites plus méridionales d'Allevard et de l'Eau d'Olle deux âges sont possibles:

+ soit un âge contemporain de celui des sidérites riches en lanthanides,mais qui du fait de leur appauvrissement comparable en terres légères,pourraient correspondre à un départ de carbonates d'une zone structuralement plus basse dans le granite, seules les terres yttriques marquant une homogénéité d'ensemble dans leurs teneurs pour l'ensemble de tous les fluides carbonatés;

+ soit un âge plus récent,avec concentration moindre en éléments les plus solubles qui manqueraient par effet de bilan du fait de leurs concentrations élevées dans les premiers stade de l'activité hydrothermale.

- les sidérites anciennes de Vizille présentent des caractéristiques aux Rives d'Allevard (Pl.45) en ce qui concerne le fractionnement des lanthanides,et,du fait de la continuité observée entre les anciens gîtes des deux régions au niveau des filons de Belledonne Centre (Mine de Fer,Echaillon,Van),elles ne peuvent être rattachées qu'au même massif intrusif.

Cette hypothèse pose évidemment le problème de la continuation vers le sud et en profondeur du granite des Sept-Laux.

Par ailleurs,l'absence de sidérites à la périphérie des granites de la bordure occidentale du Pelvoux (granites du Rochail,de Pétarel,de Colle Blanche) permet difficilement de voir en eux un possible magma géniteur.

6) LES GANGUES CALCITES DU BEAUFORTIN ET DU MONT BLANC

La remarquable uniformité qui caractérise les profils de répartition des lanthanides des gangues carbonatées de ces deux régions ne permet pas d'envisager des phénomènes comparables à ceux mis en évidence dans le massif de Belledonne.

Là encore on se heurte au problème de l'âge des minéralisations,et donc à l'âge des massifs intrusifs:

- le granite d'Outray,dans le Beaufortin,donne un âge de 174 MA, mais celui-ci paraît faible et il est vraisemblablement dû aux effets de l'orogénèse alpine;

- le granite de Pormenaz,à la terminaison sud du massif des Aiguilles Rouges,est recouvert en discordance par les terrains houillers (Dhelemmes en fait un granite syntectonique anté-houiller),mais il donne un âge "jeune" de 290 MA;

- l'âge de la mise en place des minéralisations dénote une activité hydrothermale plus récente:

  + dans le massif du Mont Blanc,elles traversent soit le Houiller (Vaudagne),soit le Trias (Notre Dame de la Gorge);

  + le Trias est également recoupé aux Rognioux (Beaufortin).

Le caractère monotone des profils de répartition des lanthanides laisse supposer

- soit une homogénéité d'origine primaire,c'est-à-dire contemporaine de la mise en place des granites,

- soit une homogénéité provoquée par la remobilisation des gangues calciques,parfois associées à des paragenèses de type méso à catathermal (mispickel,blende ferrifère).

CONCLUSIONS GENERALES

Les carbonates filoniens,qu'on considère classiquement comme composés de Mg,Ca,Mn,Fe,se sont révélés au cours de cette étude comme renfermant de très nombreux autres éléments.Parmi ceux-ci,les lanthanides s'avèrent très variants,particulièrement dans les sidérites,leurs concentrations globales allant de quelques ppm à plusieurs dizaines de milliers de ppm.Ces énormes variations au sein d'un même matériau n'ont jamais été mises en évidence par ailleurs,pour quelque produit de différenciation magmatique que ce soit.Parallèlement à ces variations de teneurs,les variations notées dans les formes des profils de répartition et leur caractère évolutif permettent plusieurs conclusions.

1) La genèse des carbonates associés aux sidérites

Dans de nombreux gîtes,nous avons pu montrer qu'un profil de lanthanides donné était caractéristique des diverses espèces carbonatées (sidérite,dolomite,ankérite),et que,par conséquent,la phase fluide initiale est unique,seuls rentrant en jeu des phénomènes de différenciation secondaires.

Seules les calcites présentent un comportement particulier,puisqu'elles sont susceptibles de capter préférentiellement les lanthanides légers.

2) Les contaminations dues à l'encaissant

Elles sont probablement très réduites,voire nulles,tout au moins en ce qui concerne les lanthanides:ceux-ci ne peuvent en effet être conçus que comme issus des processus de différenciation magmatique,étant donné que pour un même type d'encaissant de micaschistes,on trouve des teneurs globales très différentes et des formes de profils totalement opposées (par exemple entre les gîtes de Vizille et Noguilan-St Georges).

3) Les relations avec le magma granitique

Elles mériteraient d'être approfondies;nous avons pu en effet,au cours de ce travail,mettre plusieurs phénomènes en évidence:

- la surconcentration des lanthanides et les formes particulières des profils enregistrées dans la chaîne des Hurtières montrent qu'il y a eu là une activité hydrothermale bien particulière,uniquement compatible avec les premiers stades de mise en place du matériel granitique du massif des Sept-Laux Epierre.D'autre part,la répartition spatiale très réduite des filons possédant ces caractéristiques géochimiques nous incite à voir là,compte tenu de la possibilité qu'a la phase légère carbonatée de migrer vers les parties hautes de l'intrusion,une manifestation hydrothermale issue de la partie apicale du granite;

- dès qu'on s'éloigne vers le sud de ce "centre d'activité" hydrothermale,les profils de répartition des lanthanides changent d'allure; de descendants et très enrichis en lanthanides légers dans la chaîne des Hurtières,ils deviennent montants (et donc appauvris en ces mêmes lanthanides légers) dans les régions d'Allevard et de Vizille.

4) Les relations avec les minerais métalliques

Les relations avec les venues sulfurées sont délicates à établir du fait de la complexité des paragenèses due aux phénomènes de recristallisation ou de reprise.De plus,dans l'ordre des dépôts,les carbonates pré-

cèdent les sulfures,et on ne connaît pas les teneurs relatives des lanthanides dans la phase fluide carbonatée et dans la phase résiduelle enrichie en sulfures.Les lanthanides semblent toutefois,d'après les résultats obtenus,être"bloqués"dans la phase carbonatée,et les sulfures qui sont postérieurs en sont dépourvus (chalcopyrite de St Georges).

Cependant,à l'échelle du massif de Belledonne,il apparaît que dans la majorité des gîtes situés dans la partie septentrionale,les principaux minerais métalliques associés aux carbonates sont essentiellement la blende,la galène,la pyrite,et plus rarement la chalcopyrite (et les cuivres gris).Cette association plomb-zinc correspond,dans les sidérites,à des profils de répartition des lanthanides appauvris en éléments légers.

Vers le nord,dans le district minier d'Allevard,les manifestations cuivreuses s'affirment (la Chevrette) et atteignent leur développement maximal dans le filon de St Georges des Hurtières (cela correspond d'ailleurs à la disparition presque totale de la blende et de la galène);certes,dans ce filon de St Georges,les manifestations cuivreuses sont postérieures à la montée des carbonates,mais les profils de lanthanides qu'on y rencontre,très enrichis en éléments légers,peuvent être considérés comme le signe précurseur de la mise en place plus tardive de la chalcopyrite.

Cette étude étant la première de ce genre,nous manquons donc de données comparatives pour aboutir à des conclusions rigoureuses.Si de nombreux problèmes se sont révélés,nous espérons avoir apporté suffisamment d'éléments pour aider à résoudre quelques uns d'entre eux,en particulier l'origine des sidérites.

Il reste par contre à apporter les éléments nécessaires pour expliquer pourquoi la "province sidéritique" de Belledonne disparaît brusquement vers le nord,au profit des gangues calciques,alors que le matériel granitique subsiste (massifs du Beaufortin et du Mont Blanc).On ne peut, à ce stade de nos connaissances,qu'avancer l'hypothèse soit de magmas granitiques de compositions chimiques initiales différentes,soit d'un degré d'individualisation différent des fluides carbonatés.

BIBLIOGRAPHIE

ADAMS -1968- Distribution of the lanthanides in minerals. (7th rare earth Research Conference, San Diego, october 1968, vol.2, p.639-658)

AHRENS -1952- The use of the ionization potentials. 1) ionic radii of the elements. Geochimica Cosmochimica Acta, vol.2, p.155-169.

AHRENS -1965- Distribution of the elements in our planet. (Mac Graw Hill Book Company)

ALLEGRE, JAVOY, MICHARD -1967- Etude de l'abondance et de la distribution des éléments de transition dans l'écorce terrestre comparées à celles des terres rares. (In "Origin and distribution of the elements", p.913-918 Pergamon Press.)

AUMAITRE, BUFFET -1973- Minéralogie, pétrographie et géochimie des laves spilitiques et des filons basiques associés du Massif des Ecrins (Pelvoux). Thèse 3ème cycle, Grenoble.

BALASHOV -1963- Regularities in the distribution of the rare earths in the earth's crust. (Geokhimiya n° 2, p.207)

BALASHOV, RONOV, MIGDISOV, TURANSKAYA -1964- The effect of climate and facies environment on the fractionnation of the rare earths during sedimentation. (Geokhimiya n° 10, p.951)

BALASHOV -1966- Differenciation of the rare earths during magmatic processes. (Chemistry of the earth's crust, p.372-387, éditeur Vinogradov)

BALASHOV -1968- Factors governing the behaviour of rare earths in the carbonatite process. (Geokhimiya n° 3, p.877)

BANDURKIN -1961- Behaviour of the rare earths in fluorine bearing media. (Geochemistry International, n° 2, p.159-165)

BARNES -1967- Editeur de "Geochemistry of hydrothermal ore deposits".

BERKEY, MORRISON -1968- Distribution of trace elements in Smithsonia iron meteorite by spark source mass spectrometry. (In "Origin and distribution of the elements", p.345-357, Pergamon Press.)

BORDET C. -1957- Recherches géologiques sur la partie septentrionale du Massif de Belledonne. Thèse Docteur Ingénieur, Paris.

BURNHAM -1967- Hydrothermal fluids at the magmatic stage. (In "Geochemistry of hydrothermal ore deposits" p.34-74).

CABROL -1967- Etude géologique et minière du Massif des Hurtières, Chaîne de Belledonne (Savoie). Thèse 3ème cycle Grenoble.

CHASE, CORRYEL, WINCHESTER -1963- Lanthane, europium and dysprosium distribution in igneous rocks. (Journal of Geophysical Research, vol.68, p.567)

CHASE,CORRYEL,WINCHESTER -1963- A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns. (Journal of Geophysical Research,vol.68,p.559).

CLAVEL -1963- Contribution à l'étude métallogénique de la région d'Allemont,Massif de Belledonne,Isère. Thèse 3ème cycle,Nancy.

DEN TEX -1950- Les roches basiques et ultrabasiques des Lacs Robert et le Trias de Chamrousse,Massif de Belledonne. Thèse,Leidse Geologische Mededelingen.

DUCROS -1974- Etude géologique et gîtologique du Massif d'Allevard. Thèse 3ème cycle,Grenoble.

DONDEY -1960- Contribution à l'étude de la série cristallophylienne et de la couverture sédimentaire de la Chaîne de Belledonne méridionale. D.E.S. Grenoble.

FLAHAUT -1969- Les éléments des terres rares. (Masson éditeur).

FLEISCHER -1965- Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides. (Geochimica Cosmochimica Acta,29,755-772).

FRENCH -1971- Stability relation of siderite $FeCO_3$ in the system Fe-C-O (American Journal of Science,vol.271,p.37-78).

FREY,HASKIN -1964- Rare earths in oceanic basalts. (Journal of Geophysical Research,vol.69,p.775-779).

FREY,HASKIN -1966- Dispersed and not so rare earths. (Science,vol.152,p.299-314).

FREY -1969- Rare earth abundances in a high temperature peridotite. (Geochimica Cosmochimica Acta,33,p.1429-1447).

FROMAGE -1968- Sur les carbonates complexes des lanthanides. (Annales de chimie,tome 3,p.457-467).

FROMAGE,GOBRON -1965- Sur la constitution en solution des carbonates complexes de terres rares. (C.R.A.S.,tome 261)

GOLDBERG,KOIDE,SCHMITT -1963- Rare earth distribution in the marine environment. (Journal of Geophysical Research,vol.68,p.4209-4217).

GOLDSCHMIDT -1958- Geochemistry. (Editeur A.Muir).

GREEN,BRUNFELT,HEIER -1972- Rare earth element distribution and K/Rb ratios in granulites,mangerites and anorthosites;Lofoten, Westeraalen-Norway. (Geochimica Cosmochimica Acta,36,p.241-255).

GUEYMARD -1839- Sur la minéralogie,la géologie et la métallurgie du département de l'Isère (Statistiques de l'Isère,Grenoble).

HALL,FRIEMAN -1963- Composition of fluid inclusions. (Economic Geology,58,p.886-911).

HASKIN,GEHL -1962- The rare earth distribution in sediments. (Journal of Geophysical Research,vol.67,p.2537-2541).

HASKIN,GEHL -1963- The rare earth contents of standard rocks G1 and W1 and their comparison with other rare earth distribution patterns. (Journal of Geophysical Research,68,2037-2043).

HASKIN -1966- Rare earths in european shales.
(Science,154,p.507-509).

HASKIN,FREY,SCHMITT,SMITH -1966- Meteoritic,solar and terrestrial rare earth distributions.
(Physics and Chemistry of the earth,7,167-321).

HASKIN,WILDEMAN,FREY,COLLINS,KEEDY -1966- Rare earths in sediments.
(Journal of Geophysical Research,vol.71,p.6091-6105).

HASKIN -1968- Rare earth elements in the Skaergaard intrusion.
(Geochimica Cosmochimica Acta,32,p.433-447).

HEMLEY,JONES -1964- Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism.
(Economic Geology,59,p.538-569).

HOLLAND,BORCKSIK -1965- The solubility of calcite in water as a function of CO_2 pressure.
Symposium:"Problems of post magmatic ore deposition" ,
(Prague,3,p.364-374).

HOLLAND -1967- Gangue minerals in hydrothermal deposits.
In "Geochemistry of hydrothermal ore deposits",p.382-431.

INGERSON -1958- Symposium of the geochemistry of rare elements in igneous rocks.
(Izd.Akad.Nauk- URSS).

JENSEN,BRUNFELT -1965- Distribution patterns of rare earth elements in terrestrial matter.
(Norsk.Geol.Tidsskr.,45,p.249-283).

KAY,MORSE,HUBBARD,GAST -1968- Rare earths and K/Rb in some mid-atlantic Ridge and East Pacific dredge basalts.
(Trans.Amer.Geophys.Union,49,p.354).

LOUBET -1970- Etude des lanthanides et des éléments de transition dans les carbonatites.
(D.E.S. Faculté des Sciences,Paris).

MACKIN,INGERSON -1960- An hypothesis for the origin of ore forming fluids.
(U.S.G.S. Professionnal Paper,400B-B1,B2).

MASUDA -1966- The abundance ratios between the average basic rocks and chondrites as a function of reciprocical ionic radii.
(Tectonophysics,2,p.299-317).

MASUDA -1966- The difference in lanthanides abundances patterns between the crust and the chondrites and its possible meaning to the genesis of crust and mantle.
(Geochimica Cosmochimica Acta,30,p.239-250).

MASUDA -1967- An estimation of lanthanides partition coefficient for the "calcium effect".
(Earth and Planetary Science Letters,2,p.277-279).

MASUDA -1968- Geochemistry of lanthanides of Central Japan.
(Earth and Planetary Science Letters,4,p.284-292).

MEYER,HEMLEY -1967- Wall rock alteration.
In "Geochemistry of hydrothermal ore deposits",p.166-232.

MINEYEV -1968- Chemical differenciation of the rare earths.
(Geochemistry,12,p.1129-1149).

MORRISON,ROTHENBERG -1972- Homogeneisation of non conducting samples for spark source mass spectrometer analysis.
(Analytical Chemistry,vol.44,n° 3,p.515-520).

SCHMITT,SMITH,OLEHY -1964- Rare earths,yttrium and scandium abundances in meteoritic and terrestrial matter.
(Geochimica Cosmochimica Acta,28,p.67-86).

SCHNETZLER,PHILLPOTTS -1970- Partition coefficients of rare earths and baryum between igneous matrix materials and rock forming mineral phenocrysts.
(Geochimica Cosmochimica Acta,34,p.331-340).

SHAW -1964- Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines.(Masson).

STEFANI -1968- Théorie et technique de la spectrométrie de masse à étincelles.
(Rapport CEA n° 3445).

SVEC,CONZEMIUS -1972- Relative sensitivity factors for rare earths in spark source mass spectrométry.
(En communication).

SVEC,CONZEMIUS,GRIFFITH -1971- Determination of rare earths in selected matrices by spark source mass spectrometry.
(Talanta,vol.18,p.665-674).

TAUSON -1966- Factors in the distribution of the trace elements during the cristallisation of magmas.
(In"Origin and distribution of the elements",p.217-246).

TAYLOR -1965- Geochemical analysis by spark source mass spectrometry.
(Geochimica Cosmochimica Acta,29,p.1243-1261).

TAYLOR -1966- The application of trace elements data to problems in petrology.
(In"Origin and distribution of the elements",p.135-200).

TAYLOR -1971- Geochemical application of spark source mass spectrometry: photoplate data processing.
(Geochimica Cosmochimica Acta,35,p.1187-1195).

TOULMIN,CLARK -1967- Thermal aspects of ore formation.
(In"Geochemistry of hydrothermal ore deposits",p.440-461).

TOBI -1958- Petrographical and geological investigations in the Merdaret-Lac Crop region.(Belledonne Massif).
Leidse Geologische Mededelingen.

TOWELL,WINCHESTER -1965- Rare earth distribution in some rocks and associated minerals of the batholith of Southern California.
(Journal of Geophysical Research,vol.70,p.3485-3496).

TOWELL,VOLFOSKY,WINCHESTER -1965- Rare earth abundances in the standard granite G1 and W1.
(Geochimica Cosmochimica Acta,29 p.569).

TREUIL -1966- Géochimie des lanthanides;publication interne.
Laboratoire géochimique Louis Barrabé,Fac.Sciences,Paris.

TRIFONOV -1963- The rare earth elements.Pergamon Press.

VINOGRADOV -1962- Average contents of geochemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth's crust.
(Geochemistry International,n° 7,p.641-664).

VLASSOV -1966- Ouvrage traduit du Russe en Anglais par LERMAN (Israël Programm Scientific Translations).

Tome 1 :Geochemistry of rare elements.
Tome 2 :Mineralogy of rare elements.
Tome 3 :Genetic types of rare elements deposits.

WHITE -1967- Mercury and base metals deposits with associated thermal and mineral waters.
(In"Geochemistry of hydrothermal deposits",p.577-626).

WHITTAKER,MUNTUS -1970- Ionic radii for use in geochemistry.
(Geochimica Cosmochimica Acta,34,p.945-956).

WYLLIE,TUTTLE -1959- Effects of CO_2 on the melting of granites.
(American Journal of Science,257,p.648-655).

YPMA -1963- Rejuvenation of ore deposits as exemplified by the Belledonne metalliferous province.
Leidse Geologische Mededelingen.

YUI -1966- Decomposition of siderite to magnetite at low oxygen fugacities:a thermochemical interpretation and geological implications.
(Economic Geology,vol.61,p.768-776).

ANNEXE

RESULTATS NUMERIQUES

REF.	1	2	3	4	5	6	7	8
ELEMENT	Sidérite CÔTE BELLE	Sidérite MESAGE	Sidérite PETICHET	Calcite PETICHET	Sidérite LES HALLES	Sidérite PIERRE ROUSSE	Sidérite pt VAN	Ankérite pt VAN
B	0,5	0,4	0,8	0,25	0,5	0,4	1,7	1,2
F	0,8	0,7	0,6	10	1,5	0,9	0,8	1,5
Na	130	130	40	60	370	60	130	200
Mg	68000	$1,5.10^5$	55000	40000	80000	53000	45000	80000
Si	1400	1000	600	600	640	680	800	300
P	2,5	3,5	9	22	6,5	6	10	20
S	240	260	210	85	300	850	200	140
Cl	160	120	300	150	400	80	170	150
K	20	120	180	65	300	20	350	180
Ca	1300	2800	16000	$1,7.10^5$	3500	2700	2500	30000
Ti	0,6	1,2	0,6	0,5	1	0,4	8,5	4,5
V	3,5	7	2,5	2,5	6	4,5	1,2	1,3
Cr	1,5	1,5	1,1	2,5	1,4	1,3	4,5	2,5
Fe	$4,5.10^5$	$3,3.10^5$	$3,4.10^5$	$1,4.10^5$	$3,6.10^5$	$3,7.10^5$	$3,8.10^5$	$2,4.10^5$
Mn	25250	5800	8000	10000	4500	8750	8700	12000
Co	8	3	4	8	3	1,7	4	7
Cu	3	32	20	3	1	18	10	4
Zn								
Ga	0,8	0,6	0,25	0,5	0,4	0,6	0,4	0,6
As	1,5	0,7	3,5	3	0,4	0,3	1,5	1,7
Br	2,2	1,8	0,7	1	2	1,6	1,2	1,8
Rb	0,15	0,3	0,25	4,8	0,2	0,1	0,2	0,15
Sr	3	5	70	1700	42	12	3,5	2,5
Y	2,5	1,4	8	12,5	7,5	2,3	20	13
Zr	0,7	0,5	0,9	0,7	1,5	0,8	0,8	0,6
Mo				0,8	0,1			
In	0,15	0,25	0,25	0,2	0,2	0,1	0,2	0,15

REF.	1	2	3	4	5	6	7	8
ELEMENT	Sidérite CÔTE BELLE	Sidérite MESAGE	Sidérite PETICHET	Calcite PETICHET	Sidérite LES HALLES	Sidérite PIERRE ROUSSE	Sidérite pt VAN	Ankérite pt VAN
Sn			2	3,4	2		1,5	2
Sb	1,5	4	1,6	7	2	0,8	1,4	1
I	1,6	0,8	2	0,6	0,8	0,5	1	1
Cs	0,15	0,12	0,35	0,15	0,11		0,2	0,15
Ba	3,5	3	16	7	12	2,5	4	7
W								
Tl								
Bi	0,3	0,5	0,5	0,7	1,4	0,15	0,4	0,25
Pt								

LANTHANIDES

La		0,07	0,6	2,3	0,35	0,9	0,7	1,15
Ce	0,026	0,2	2	15	0,75	3	2,3	5,5
Pr		0,13	0,5	2,7	0,3	0,9	0,55	1,3
Nd	0,24	1,1	4,3	17	1,5	6,5	3,3	5,4
Sm	0,35	1,1	3,2	8,5	1,8	5	3,2	6
Eu	0,23	0,64	1,6	3,2	0,9	2,3	1,8	1,75
Gd	0,44	1,9	6,2	9,7	1,9	5,7	5,1	7,65
Tb	0,11	0,5	1,4	2	0,4	1,3	1	1,1
Dy	0,8	5,4	9,3	11	2,8	7	5,2	5,8
Ho	0,17	1	2	2	0,45	1,3	1,3	2
Er	0,55	2,6	5,6	6,4	1,8	3,5	5,1	7
Tm	0,15	0,7	0,7	0,95	0,35	0,6	0,7	1,7
Yb	1,3	6	6	5,8	3,7	6,4	5,2	6,9
Lu	0,08	0,54	0,5	0,4	0,2	0,4	0,4	0,9
somme	4,4	21,8	44	87	17,2	45	35,8	54,1
La/Yb		0,011	0,1	0,4	0,094	0,15	0,13	0,16

REF.	9	10	11	12	13	14	15	16
ELEMENT	Sidérite ECHAILLON	Calcite ferrifère ECHAILLON	Calcite ECHAILLON	Sidérite SITRE	Sidérite LES SABOTTES	Sidérite (RIVES) COL DE LA MINE DE FER	Sidérite (MAILLAT) COL DE LA MINE DE FER	Calcite COL DE LA MINE DE FER
B	0,8	0,6	0,4	2,3	2,8	0,2	0,6	0,8
F	2	4	7	2,4	2,8	3,5	1,5	2,8
Na	250	600	140	480	540	400	680	500
Mg	50000	8000	12000	62000	50000	60000	65000	40000
Si	650	300	25	250	360	150	1000	1200
P	8	15	17	16,5	10	30	5,2	25
S	100	40	35	150	40	120	55	40
Cl	300	480	200	650	280	480	580	400
K	250	310	120	310	340	160	250	55
Ca	3000	2.10^5	4.10^5	3000	5000	6000	2500	4.10^5
Ti	2,5	1,2	2	3,5	2,7	1,8	3,2	1,2
V	8	4	2,5	3,2	4,5	8,5	6,5	2
Cr	3	7,5	3	1,8	1,2	2,5	1,8	2
Fe	$4,2.10^5$	$1,6.10^5$	12000	$4,1.10^5$	$4,7.10^5$	$4,2.10^5$	$4,3.10^5$	5000
Mn	5500	10000	3500	30750	33750	10000	41750	13000
Co	12,5	8	15	2,3	4	10	1,3	10,5
Cu	15	3	1			3		0,5
Zn								
Ga	0,5	0,2	0,7	0,25	0,3	1,5	1,5	1,4
As	3	3	4	0,5	0,8	1	2	0,5
Br	2,5	1	1,5	1,2	1,8	1,5	5,5	1
Rb	0,2	3,5	8,5	1	0,8	0,9	1,6	0,1
Sr	4	12	600	18	13	15	17	520
Y	17	22	20	25	34	27	23	20
Zr	0,45	0,7	0,2	11	14	10		0,5
Mo				0,5	0,7	3,5		
In	0,2	0,6	1,2	1,7	1,1	0,8	1	0,3

REF.	9	10	11	12	13	14	15	16
ELEMENT	Sidérite ECHAILLON	Calcite ferrifère ECHAILLON	Calcite ECHAILLON	Sidérite SITRE	Sidérite LES SABOTTES	Sidérite (RIVES) COL DE LA MINE DE FER	Sidérite (MAILLAT) COL DE LA MINE DE FER	Calcite COL DE LA MINE DE FER
Sn	3	4,5	2,5	0,8	0,6	1,2		
Sb	3,5	7	1,5	0,6	1	0,4		
I	1,5	3	0,7	0,5	0,4	2	1	0,8
Cs	0,4	2	1,5	0,8	0,6	0,7	0,8	0,1
Ba	13	18	25	30	18	12	20	7,5
W								
Tl								
Bi	0,15	0,25	0,3	3,8	3	0,5	1,2	2
Pt								

LANTHANIDES

La	0,5	0,25	1,35	0,19	0,16	1,6	0,22	1,05
Ce	1,4	0,9	3,2	0,95	1,2	4,6	0,52	2,7
Pr	0,45	1,9	0,7	0,32	0,24	1,2	0,23	1,06
Nd	4	1,2	4,8	3,5	2,4	7,2	2,4	6,5
Sm	2,7	0,75	1,4	6,25	4,7	5,45	2,4	6
Eu	1,55	0,3	0,7	3,9	4,1	4,35	1,37	3,4
Gd	3,55	0,9	1,25	7,5	8,3	12	2,6	5,7
Tb	0,55	0,15	0,2	1,8	1,5	1,6	0,53	1,3
Dy	3,3	1,1	1,45	17,2	12,5	15,7	4,4	9,5
Ho	0,7	0,25	0,3	2,75	2,3	2,5	0,8	1,4
Er	1,9	0,7	0,8	9,5	8,2	9	3,1	4,6
Tm	0,3	0,15	0,15	1,85	1,4	1,3	0,73	0,85
Yb	1,4	0,75	0,6	20,8	18,4	4,9	11,6	10,4
Lu	0,2	0,1	0,08	1,05	0,77	0,8	0,45	0,5
somme	22,5	9,4	17,2	77,6	66	72,2	31,3	55
La/Yb	0,35	0,33	2,25	0,009	0,0084	0,32	0,019	0,1

17 18 19 20 - A5 - 21 22 23

REF.	19	20	21	22	23	24	25	27
ELEMENT	Sidérite GRAND BOIS	Calcite GRAND BOIS	Dolomite TROIS LAUX	Ankérite TROIS LAUX	Dolomite MALPOURCHIE	Calcite MALPOURCHIE	Dolomite COL DU SIFFLET	Calcite COL DU SIFFLET
B	1,6	0,3	0,5	1,2	1,1	5	0,2	0,25
F	2,5	6,5	1,5	8	5	55	1,4	7
Na	700	100	2200	2000	800	3500	1400	90
Mg	70000	600	10^5	65000	56000	24000	$1,1.10^5$	3800
Si	8000	300	850	1500	1000	100	400	70
P	5	17	14	30	32	300	8	25
S	15	100	70	40	50	70	330	35
Cl	550	130	2800	1200	850	3000	1100	110
K	700	20	580	280	290	52500	310	12
Ca	10^5	4.10^5	40000	18000	$1,5.10^5$	4.10^5	$1,8.10^5$	4.10^5
Ti	2,5	6	1,7	1	2,2	30	1,7	5
V	8	0,3	18	12	14	27	1,4	0,4
Cr	6	6	1,7	1,5	0,7	25	1,2	4
Fe	$2,5.10^5$	600	$3,3.10^5$	$2,8.10^5$	$2,6.10^5$	17000	2.10^5	6000
Mn	24000	13250	20500	17000	35000	6000	7500	4500
Co	1,5		0,6	4	6		32	
Cu	1	2	1	20	3	35	3	0,6
Zn		3				11		
Ga	1,6	0,9	0,8	1,5	3	3,5		0,7
As	0,8	1,2	0,5	3,2	3,2	1,8		1
Br	3,2	2	3,8	7,5	11	6	13	1,6
Rb	1	0,1	0,3	1,2	6	53	1,4	0,1
Sr	220	1300	50	40	110	210	300	1200
Y	20	50	40	80	70	70	20	200
Zr		4		11	6	14	2,5	2
Mo		7			4	2		
In	0,2	0,15		1,8		0,3	0,3	0,2

REF.	19	20	21	22	23	24	25	27
ELEMENT	Sidérite GRAND BOIS	Calcite GRAND BOIS	Dolomite TROIS LAUX	Ankérite TROIS LAUX	Dolomite MALPOURCHIE	Calcite MALPOURCHIE	Dolomite COL DU SIFFLET	Calcite COL DU SIFFLET
Sn				0,5				
Sb			0,2	1,2	1,8	0,6		
I	1,6	0,8	1,2	0,3	0,6	0,3	2	1
Cs	0,15		0,15	0,8	0,5	0,8	1,3	
Ba	4	3	4	17	18	25	11	1,5
W								
Tl								
Bi	1	1,5	0,7	1	10	3	3	1
Pt								

LANTHANIDES

La	2,2	62	0,63	1,4	5,2	105	1,6	10
Ce	5	95	1,6	2,8	14	225	3,7	20
Pr	1,2	23	0,77	1,1	5,7	48	1,7	9,3
Nd	5,4	108,5	4,9	13	26	240	12	60
Sm	3,2	40	4,3	10,3	21	60	10,5	45
Eu	1,55	19,5	2,85	4,8	9,8	30	4,3	27
Gd	2,3	33,5	4,35	10	39	57	8	44
Tb	0,37	4,2	1,1	1,7	6,7	5	1,25	7,5
Dy	2,5	34	6,8	18,5	52	23	7,9	43,7
Ho	0,34	3,3	1,3	2,5	8,3	2,3	0,9	5,9
Er	1,2	0,7	3,3	7,2	29,5	9	3,1	19
Tm	0,28	1,3	0,75	1,7	4,6	1,3	0,6	2,2
Yb	3,3	12	7,7	7,3	27,6	15	5,1	20,2
Lu	0,18	0,55	0,4	1	3	0,7	0,25	0,85
somme	29	438	40,7	83,3	242	821	61	315
La/Yb	0,68	5,1	0,08	0,19	0,18	7	0,31	0,5

REF.	28	29	30	31	32	33	34	35
ELEMENT	Sidérite GROS CHÊNE	Sidérite LA TAILLAT	Sidérite LE MOLLIET	Sidérite LA CHEVRETTE 1	Sidérite LA CHEVRETTE 2	Sidérite GRANDE BALME	Sidérite GRAND GORGEAT	Sidérite ETELLIER
B	0,2	1	0,6	4	5	1	0,4	4,8
F	5	4,6	3,5	3,8	3	2	1,5	1,1
Na	450	480	150	230	200	60	160	260
Mg	65000	50000	8000	50000	65000	127000	110000	100000
Si	280	4500	3700	10000	3000	2700	600	4000
P	36	25	38	34	27	30	12,5	18
S	130	190	240	100	40	560	50	85
Cl	530	580	170	300	150	85	140	280
K	160	200	45	190	65	180	38	40
Ca	12000	14000	22000	10000	8500	19000	17000	20000
Ti	8	3,4	3	10	8	9	4,5	4,8
V	3,2	2	6	3,7	2	50	30	52
Cr	6,5	5	1,5	20	13	2,5	2,5	1,5
Fe	$4,1.10^5$	$4,4.10^5$	$3,9.10^5$	$5,3.10^5$	$4,3.10^5$	$4,4.10^5$	$3,8.10^5$	$4,3.10^5$
Mn	17000	25000	24250	22750	18500	13250	10750	9750
Co	11,5	11	10	25	12	12	10	12
Cu	2,5	5	80	4,5	4	2,2	3	4,8
Zn								110
Ga	1,4	1,6	0,5	1,2	0,8	0,4	0,25	0,4
As	1,2	1,3	1,3	1	0,7	1	0,4	0,5
Br	1,5	1,8	0,9	1,3	1,5	1,5	0,85	0,9
Rb	1,1	1,3	1,5	0,4	0,6	2,5	0,1	0,2
Sr	45	70	23	4,5	8	35	7	8,7
Y	35	45	65	5	7,5	14	10	16
Zr	12	17	18	15	12	13	13	11
Mo	4,5	7	2,5			3	1,3	1,2
In	0,6	0,9	1,5	0,3	0,2	2	0,5	0,4

REF.	28	29	30	31	32	33	34	35
ELEMENT	Sidérite GROS CHENE	Sidérite LA TAILLAT	Sidérite LE MOLLIET	Sidérite LA CHEVRETTE 1	Sidérite LA CHEVRETTE 2	Sidérite GRANDE BALME	Sidérite GRAND GORGEAT	Sidérite ETELLIER
Sn	1	1,6	1,1	2	1,5	1,8	1,2	1
Sb	0,2	0,3	0,17		0,1	0,8		
I	2,5	3	0,4	1	0,6	2,5	2	1,2
Cs	0,8	0,65	1	0,15	0,1	0,75	0,6	0,9
Ba	12	65	5	2,5	3,5	40	2	10
W		1,4				1		0,7
Tl								
Bi	0,6	0,5	0,5	1,2	2	0,3	0,3	0,7
Pt							1,4	

LANTHANIDES

La	1,5	1,2	0,93	1	0,8	0,33	0,2	0,17
Ce	3,5	3	2,65	2,7	2,3	0,65	0,35	0,45
Pr	0,9	0,6	0,7	0,5	0,55	0,21	0,5	0,13
Nd	7,6	3,7	4,1	3,3	2,8	1,7	0,9	0,8
Sm	5,75	4,8	4,5	2,3	2,1	1,35	0,8	0,55
Eu	4,5	2,7	3,3	0,75	0,9	0,6	0,4	0,4
Gd	11	10,3	7,8	1,45	2	1,7	1,4	1,8
Tb	1,15	2	1,2	0,13	0,15	0,4	0,3	0,35
Dy	12,3	12	5,7	0,44	0,4	2,5	1,75	3,4
Ho	1,9	1,7	1,1	0,06	0,05	0,45	0,4	0,65
Er	5	6	2,8	0,17	0,2	1,85	1,5	2,55
Tm	0,95	0,85	0,5			0,4	3,4	0,45
Yb	10	6,7	4,3	0,17	0,06	3,25	2,7	4,8
Lu	0,55	0,5	0,3			0,35	0,2	0,38
somme	66,7	56	40	13	12,5	15,8	14,4	17
La/Yb	0,15	0,18	0,21	5,88	13,3	0,1	0,07	0,035

33 34 35 36 A9-37 38 39 40

REF.	36	37	44	45	46	47	48	49
ELEMENT	Sidérite LE MERLE	Sidérite LE REVEYRET	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B
B	0,7	0,8	1	0,6	0,3	1	0,8	0,9
F	1,2	1,7	60	7	5	1,5	150	50
Na	180	250	140	300	470	200	190	260
Mg	85000	70000	35000	38500	41000	35000	35000	64000
Si	200	120	2300	300	450	700	9500	1300
P	1,7	2,5	240	11	30	10	900	85
S	110	45	520	125	220	65	15	700
Cl	230	410	150	325	500	210	220	240
K	8	20	50	25	110	40	95	25
Ca	2600	4000	50000	32000	21000	34000	23000	22000
Ti	8	10	2,5	9	13	4,7	4	4,5
V	30	25	6	4,5	3	4	1	5
Cr	20	8	4	1,1	1,7	1,4	3,5	3
Fe	3.10^5	$3,2.10^5$	$3,2.10^5$	5.10^5	$4,6.10^5$	$3,8.10^5$	$4,7.10^5$	$3,5.10^5$
Mn	6000	7500	57500	62750	65750	49000	60000	65000
Co	2,5	6	12,5	0,9	1	7	6,5	9
Cu	0,3		1,5	0,8	5	4	3	8
Zn							2,5	
Ga	1,2	1,4	3,5	1,1	1,2	0,6	1,2	4
As	1,2	0,8	1,3	0,6	2	0,6	2,7	2
Br	2,5	3,2	1,5	4,5	8	2	4	2,7
Rb	0,4	0,6	0,1	0,3	0,6	0,2	0,2	0,3
Sr	1,7	2	25	25	35	23	75	87
Y	2	3	500	65	45	35	2500	850
Zr			16	12	25	11	22	17
Mo	0,5	0,3	1,5	2,2	2	0,4	2,7	0,5
In	0,25	0,4	1,7	2,7	3,5	1	0,15	3

REF.	36	37	44	45	46	47	48	49
ELEMENT	Sidérite LE MERLE	Sidérite LE REVEYRET	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type A	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B
Sn	1,3	0,8	1	1	4	1,2	1,2	1,5
Sb		0,15	0,2	0,15	0,8	0,15	0,5	1,2
I	0,9	0,6	0,4	2,5	0,7	1,3	1,5	0,8
Cs	0,4	0,4	0,5	0,6	0,1	0,1	0,8	0,6
Ba	0,8	10	10	13	40	13	45	20
W								
Tl					22	40		
Bi	0,5	0,3	0,3	0,8	1	0,3	1,6	0,25
Pt								

LANTHANIDES

La	0,008	0,01	720	2,8	2,5	1,7	3800	815
Ce	0,018	0,025	1300	5	5,5	4	8250	1600
Pr	0,0065	0,007	200	1,5	0,85	0,7	1600	270
Nd	0,043		850	8	4,9	3,2	7050	950
Sm	0,065	0,085	225	5,3	2,45	1,6	4200	350
Eu	0,04		105	2,3	1,4	0,9	540	90
Gd	0,15		190	5,2	4	2,4	1150	180
Tb	0,03	0,05	29	1	0,65	0,45	190	27
Dy	0,27	0,45	65	7,2	3,7	2,6	1000	65
Ho	0,05	0,08	8	1,2	0,65	0,5	130	9
Er	0,2	0,27	26	5	2,15	1,6	320	20
Tm	0,055	0,04	2	1	0,4	0,25	20	2
Yb	0,67	0,24	16	12,5	4	2,6	120	21
Lu	0,03	0,02	1,1	0,6	0,27	0,18	9	2
somme	1,63	1,27	3730	58,3	33	23	28380	4400
La/Yb	0,012	0,04	45	0,22	0,62	0,65	31,6	39

REF.	50	51	52	53	54	55	56	57
ELEMENT	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B
B	0,7	0,4	1	0,4	1,3	0,4	0,7	1
F	65	20	30	11	7	6,5	4	4,5
Na	1900	370	1300	450	200	410	140	400
Mg	42000	40 000	44000	60 000	20000	22500	22000	35000
Si	3000	2000	1500	350	1200	300	100	1100
P	175	90	60	75	15	7	6	60
S	900	230	860	80	90	2100	450	420
Cl	450	300	300	400	180	740	180	360
K	120	190	180	70	30	680	45	370
Ca	36 000	50 000	51 000	31 000	14500	11500	17000	20 000
Ti	10	12	10	4	7	3	6	1,5
V	1,7	2	1,5	1,5	2	0,7	0,5	0,4
Cr	2	4	5	2	5	5	3,5	6
Fe	$3,5.10^5$	$4,6.10^5$	$4,5.10^5$	$3,5.10^5$	$4,4.10^5$	$4,2.10^5$	$4,4.10^5$	$3,6.10^5$
Mn	63250	66250	65000	65000	58250	61500	58000	50000
Co	4,5	8	10	16	15	23	18	31
Cu	7	3,7	3	1,5	6,5	6	4	12
Zn						8		
Ga	0,5	2,5	3,5	0,8	0,6	0,6	0,4	0,6
As	1,7	1,6	3	1,5	3	2,5	1,7	2,5
Br	1,2	1,5	4	2,8	4,2	3	4	7,5
Rb	0,3	0,8	0,5	0,2	0,6	1,5	0,8	0,4
Sr	53	65	70	20	28	17	35	40
Y	640	140	120	120	100	45	20	120
Zr	25	25	22	8	23	25	17	14
Mo	0,8	1	1	1,2	6,5	0,3	0,7	0,8
In	2	1,4	2	1,5	4,7	1,3	1,6	2,5

REF.	50	51	52	53	54	55	56	57
ELEMENT	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B	Sidérite SAINT GEORGES type B
Sn	1,4	1,2	1	1,2	4	2	1,5	
Sb	0,25	0,8	0,2	0,2	0,6	0,9	1	1,6
I	1	1,2	1,2	2	2	1,2	1,4	1,5
Cs	0,15	0,2	0,3	0,3	0,2	0,5	0,4	1
Ba	26	105	50	17	20	25	4	110
W				0,8				
Tl				8,5				
Bi	0,4	0,3	2,5	0,6	1,7	0,3	1,2	2
Pt					inclusions de magnétite platinifère			

LANTHANIDES

La	610	250	190	147	95	30	11	4,3
Ce	1200	480	360	260	180	56	20	9,7
Pr	145	80	58	68,5	35	12	4,7	1,8
Nd	630	270	300	315	185	30	27,8	9,3
Sm	220	120	130	104	62	23	16,3	4,3
Eu	115	48	55	63	30	11,5	6,1	2,1
Gd	205	120	49	113	67	24,3	15,3	5,5
Tb	27	12	4,5	14	10	2,6	2,5	0,8
Dy	110	52	18	60	40	12	13,6	5,4
Ho	10	6	3,2	7	7	1,7	1,8	0,9
Er	31	15	11	20	24,5	5	4,6	2,8
Tm	2	1,3	1,9	2,4	4,3	0,7	0,75	0,45
Yb	14,5	12	15	16	33	4,3	2,8	1,9
Lu	1,6	1	1,3	1	2,7	0,4	0,4	0,4
somme	3310	1630	1200	1190	774	213	62,7	49,6
La/Yb	42	20,8	12,7	9,2	5,4	7	4	2,2

REF.	58	59	60	61	62	63	64	65
ELEMENT	Sidérite NOGUILAN (type B SAINT GEORGES)	Sidérite NOGUILAN (type A SAINT GEORGES)	Dolomite NOGUILAN ("reprise")	Sidérite NOGUILAN ("reprise")	Sidérite LE FUZERET (LONGERAY)	Sidérite PONT DES NULES (LONGERAY)	Calcite LAC DES FEES	Calcite ferrifère LAC DES FEES
B	1,6	1,4	0,8	0,4	3	2,5	1,5	0,4
F	55	20	7	1,5	15	7,5	0,8	0,6
Na	240	300	80	15	800	450	1000	1900
Mg	32000	27000	125000	12000	48000	37000	3500	2700
Si	800	1400	40	1000	500	1500	40	130
P	400	320	80	25	430	250	15	20
S	40	210	20	80	3200	25	20	50
Cl	170	180	110	40	1200	280	650	1200
K	70	85	200	150	360	250	860	1600
Ca	40000	30000	15000	6000	1500	2500	4.10^5	$2,3.10^5$
Ti	4,5	3	2	1	2	4	0,2	0,3
V	3	5,2	6	2,5	10	12	1	0,1
Cr	2,5	3	1,5	1	1,5	8,5	0,6	0,2
Fe	4.10^5	$3,7.10^5$	2.10^5	$4,2.10^5$	$3,7.10^5$	$3,8.10^5$	1200	$1,2.10^5$
Mn	56000	62000	22000	45000	40000	28500	3000	6250
Co	8	6	12	5,5	3	6	3	1
Cu	15	13	3	12	320	13		1,5
Zn			150	35				
Ga	1,8	2,6	2	1,5	1	0,8	0,7	1
As	4	2	6	4	140	6	3	1,7
Br	3,5	3	2	0,1	10	7,5	1,2	2
Rb	0,25	0,15	0,2	0,3	1,5	1,2	5	6,5
Sr	80	45	15	10	50	27	3200	3500
Y	240	80	15	8	3	4,5	2	4
Zr	8	7,5	6	3	2,7	4	7,5	4,5
Mo	1,5	1,8	0,7					
In	0,8	2	0,6	0,4	5	3,5	0,8	0,3

REF.	58	59	60	61	62	63	64	65
ELEMENT	Sidérite NOGUILAN (type B St GEORGES)	Sidérite NOGUILAN (type A St GEORGES)	Dolomite NOGUILAN ("reprise")	Sidérite NOGUILAN ("reprise")	Sidérite LE FUZERET (LONGERAY)	Sidérite PONT DES NULES (LONGERAY)	Calcite LAC DES FÉES	Calcite ferrifère LAC DES FÉES
Sn	1,5	2,5	1	1,3	1,8	11		0,5
Sb	0,8	0,3	0,2	0,1	100	250		1
I	1,2	1	1	1,2	3	2,5	0,4	1,1
Cs	1,6	1,2	2,5	3	1	0,8	0,2	0,1
Ba	16	17	20	2	35	15	10	8
W					1			
Tl								
Bi	1,3	1,2	0,7	0,2	0,8	0,6	0,25	0,6
Pt								

LANTHANIDES

La	1750	670	5,7	1,9	9	3,5	3,8	2,4
Ce	2600	1600	14	4,5	17	9	10	4,4
Pr	780	320	3	1,3	4	2,8	2,1	1,3
Nd	1700	820	19	11	19	9	13,3	7,1
Sm	920	370	13	7	7,6	3,8	6	4,9
Eu	400	120	51	15,7	3,2	2,1	2,2	2,4
Gd	370	300	13,5	12	8,7	3,6	6,8	4,6
Tb	65	22	3	2,5	1	0,6	1,1	1
Dy	250	75	16	16	3,8	2,9	7,6	7,8
Ho	25	8,5	2,8	2,8	0,8	0,6	1	1,4
Er	70	27	8	12	1,6	1,2	4,6	3,8
Tm	8	4	1,5	2,1	0,4	0,3	0,6	0,6
Yb	25	19	8,7	10,4	1,7	2,1	5,6	3,3
Lu	4	3	1,3	1,7	0,2	0,15	0,5	0,47
somme	8780	4060	160	100	78	41,6	65,2	45,5
La/Yb	62,8	35,2	0,65	0,18	5,3	1,66	0,68	0,72

57 58 59 60 61 62 63

REF.	66	67	68	69	70	71	72	
ELEMENT	Calcite GRAND MONT (LES ROGNIOUX)	Calcite bréchique BEAUFORT L'AMI	Calcite COL DU PRÉ	Calcite Arête sud des ENCLAVES	Calcite ferrifère Sondage N.D DE LA GORGE	Calcite L'ORATOIRE	Calcite PORMENAZ	
B	0,6	0,8	1,5	1	0,7	0,8	1	
F	1,2	0,5	2,5	2	1,7	2,5	1,2	
Na	1750	150	1200	150	80	200	150	
Mg	3000	7000	1700	800	2000	1100	800	
Si	850	100	30	600	4500	1300	450	
P	45	8	30	17	12	15	20	
S	15	10	3	5	15	20	30	
Cl	500	210	820	140	45	140	180	
K	600	85	900	100	50	110	85	
Ca	4.10^5	4.10^5	4.10^5	4.10^5	$2,2.10^5$	4.10^5	4.10^5	
Ti	0,1	0,2	0,4	0,3				
V	1,2	1	1,5	0,6	0,1	0,2	0,15	
Cr	0,1		0,2					
Fe	1800	2500	1500	1200	10^5	2500	1500	
Mn	3200	10000	6000	800	2700	3000	2700	
Co	0,8	0,2	1,5					
Cu	1,7						10	
Zn								
Ga	1,7		1,3	3,5	2,8	1,7	3	
As	1,6		2,5	1,3		2	3,5	
Br	0,8	0,2	2	0,8	1,5	2,5	1,8	
Rb	3,5	1,4	7	1,5	4	3	4,5	
Sr	1500	1300	1500	850	1200	1400	840	
Y	6	1,4	3,5	1,2	2	4	2,5	
Zr	8	4	12	18	25	17	25	
Mo								
In	0,4	0,1	0,25	0,1	0,15	0,2	0,15	

REF.	66	67	68	69	70	71	72	
ELEMENT	Calcite GRAND MONT (LES ROGNIOUX)	Calcite bréchique BEAUFORT L'AMI	Calcite COL DU PRÉ	Calcite Arête sud des ENCLAVES	Calcite ferrifère Sondage N.D. DE LA GORGE	Calcite L'ORATOIRE	Calcite PORMENAZ	
Sn	0,2							
Sb	1,5							
I	0,6	0,2	0,4					
Cs	0,2	0,1	0,4	0,1	0,5	0,3	0,6	
Ba	15	6	12	2	10	25	120	
W								
Tl								
Bi	0,8	0,1	0,3	0,3				
Pt								

LANTHANIDES

La	3,8	1,7	12,8	12,4	13,3	28,6	10,5	
Ce	13,5	5,4	16	38	21	40	17,5	
Pr	2,8	1,1	5,4	6,6	7,3	11	2,3	
Nd	15	6,2	21	22,2	1,8	60	16,5	
Sm	5,1	3,6	14	12	1,2	17,4	6,5	
Eu	3,3	3,2	4,8	2,9	2,6	9,7	2,1	
Gd	6,5	3,6	18	8,2	8,4	15,3	7,6	
Tb	0,8	0,37	2,2	0,7	1	2	0,8	
Dy	7,6	2,9	13,4	8,1	9,3	13,4	4,5	
Ho	1,7	0,4	2,9	1,2	1,2	3,2	1	
Er	4,1	1,3	6,9	5,2	2,7	8,2	2,5	
Tm	0,65	0,25	1,8	0,7	0,5	1,9	0,5	
Yb	4,7	1	14	3	4,2	9,4	4	
Lu	0,65	0,15	0,1	0,5	0,4	0,8	0,35	
somme	70,2	30,2	118,3	112	75	221	76,6	
La/Yb	0,80	1,7	0,91	4,1	3,16	3	2,6	

LANTHANIDES (EN SEMI QUANTITATIF)

	17 QUARTZ COL MINE DE FER	18 COL MINE DE FER MICASCHISTES	38 QUARTZ ST GEORGES	39 QUARTZ ST GEORGES	40 QUARTZ ST GEORGES	41 QUARTZ ST GEORGES	42 QUARTZ ST GEORGES	43 QUARTZ ST GEORGES	73 FLUORINE COL DE TRICOT	74 FLUORINE MONVERNIER
La	0,015	7,5	81,5	1,25	0,5	31	0,6	86	0,65	0,55
Ce	0,025	24	240	4,9	2,9	110	2,75	290	2	2,6
Pr	0,02	2	37	0,5	0,25	13,8	0,21	39	0,2	0,5
Nd	0,1	1,3	140	3,1	1,5	54	1,5	150	1,4	1,1
Sm	0,2	5	65	34	36	25,5	47	95		0,7
Eu	0,06	1,5	31	1,3	2,1	9,8	2,2	34	0,12	0,16
Gd	0,3	5,5	46	1	0,8	15,6	0,9	43		
Tb	0,04	0,3	4,5	0,15	0,075	1,7	0,1	5		
Dy	0,25	1,6	20	0,75	0,4	11	0,6	21,8		
Ho	0,10	0,3	2,2	0,2	0,1	1,2	0,15	2,3		
Er	0,35	1,5	4	0,5	0,3	2,6	0,55	8,3		
Tm	0,15		0,75			0,4		1,2		
Yb	0,45	3	8,3			4,5		17		
Lu	0,14		0,3			0,2		1,1		
somme	2,2	65	681	47,7	44,9	281	56,6	793	4,8	5,6
La/Yb	0,03	2,5	9,8			6,9		5,05		

	75 FLUORINE GRAND CLOT	76 GRANITE EPIERRE	77 GRANITE SEPT LAUX	78 SIDERITE COL DE BARIOZ	79 SPILITE COL DE BARIOZ	80 SPILITE MONVERNIER	81 SPILITE AIGUILLE FOURCHEE	82 CALCITE AIGUILLE FOURCHEE	83 HISPICKEL NOGUILAN	26 DOLOMITE COL DU SIFFLET
La	1,3	15	21	0,4	6,7	4	2,8	7,2	240	1,6
Ce	3,2	37	40	0,6	13,5	6,4	4,7	10	600	2,5
Pr	1,6	7,3	5,9	0,25	1,6	1,5	1,6	2,1	85	1,2
Nd	3,3	31	36	1,33	6,5	6,3	5,1	10	350	10,5
Sm	4,3	12	11,4	1,85	2,6	2,5	2,9	2,8	80	9,8
Eu	0,5	4	3,5	0,6	1,3	0,9	1,1	1,1	18	5
Gd		8,2	8,2	2,1	1,75	1,2	2,2	1,5	40	3,3
Tb	0,25	1	1,6	0,3	0,35	0,17	0,2	0,37	2	1,35
Dy		4,4	8,7	3,4	1,6	0,9	2,2	1,9	13	7,6
Ho	0,23	0,55	2,1	0,42	0,25	0,2	0,3	0,18	1,6	0,75
Er		2,6	3	1,5	0,5	0,7	0,5	0,4	2,5	2,75
Tm		0,35	0,65	0,35	0,16	0,08	0,08	0,11	0,4	0,45
Yb		2,1	3,6	1,5	0,9	0,55	0,5	0,8	1,2	2,25
Lu		0,2	0,5	0,3	0,08	0,07	0,06	0,07		0,2
somme	14,7	125,7	146	15	37,8	25,5	24,2	38,5	1433	55,2
La/Yb		7,15	5,8	0,26	7,45	7,27	5,6	9	200	0,71

VU;

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

R. MICHEL

VU et permis d'imprimer

Grenoble, le

Le Président de l'Université

Scientifique et Médicale

M. SOUTIF