



HAL
open science

Etude thermodynamique et physico-chimique de la distribution zonale de la série hubnérite-ferbérite dans les filons wolframifères

Jean Amosse

► **To cite this version:**

Jean Amosse. Etude thermodynamique et physico-chimique de la distribution zonale de la série hubnérite-ferbérite dans les filons wolframifères. Minéralogie. Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1975. Français. NNT: . tel-00691628

HAL Id: tel-00691628

<https://theses.hal.science/tel-00691628>

Submitted on 26 Apr 2012

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.

THESE

présentée

par

Jean AMOSSÉ

Docteur ès Sciences Physiques

Chargé de Recherches au C.N.R.S

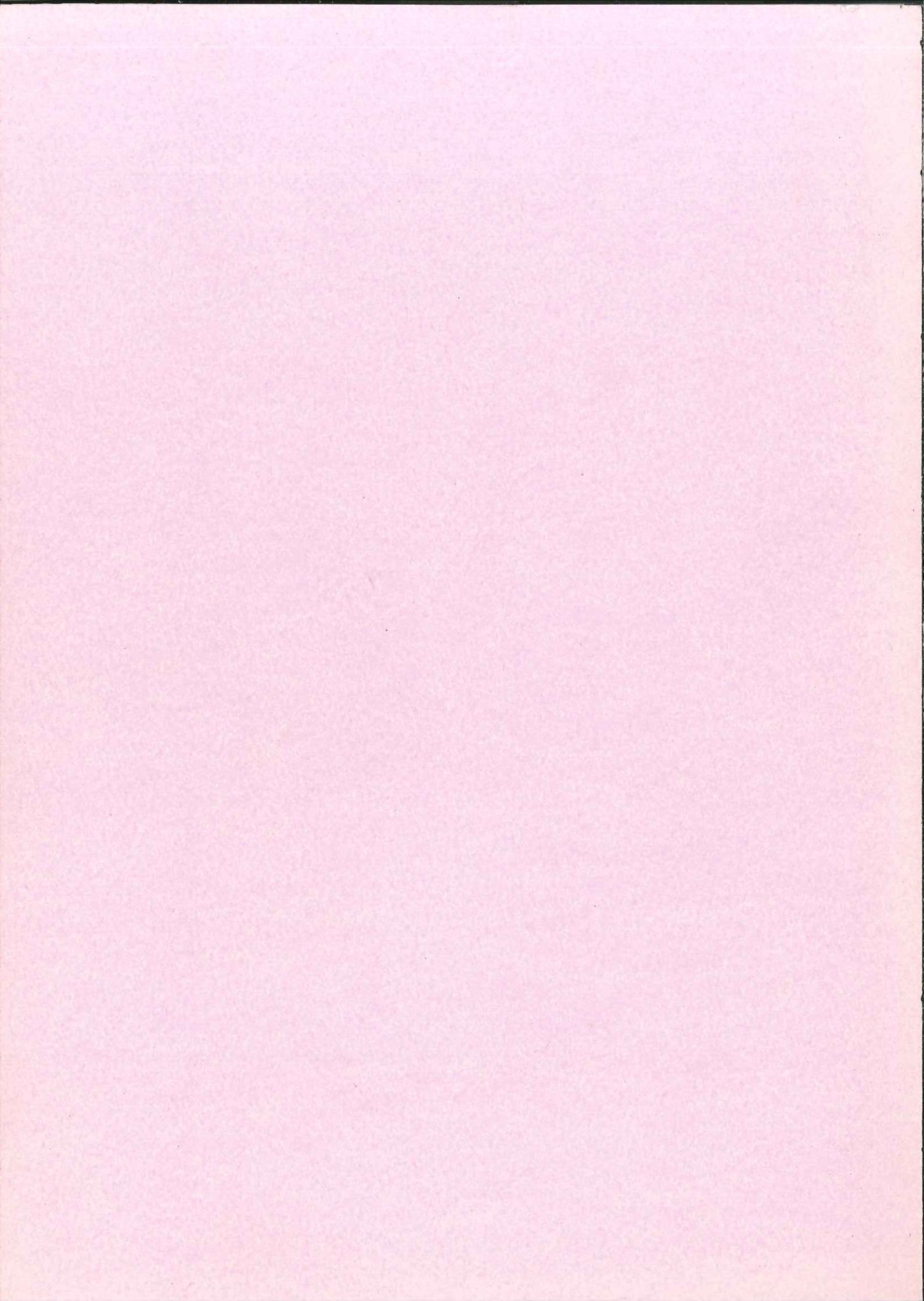
pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES NATURELLES

Etude thermodynamique et physico-chimique de la distribution zonale de la série hubnérite-ferbérite dans les filons wolframifères

Soutenue le 28 Avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. R. MICHEL , Professeur à l'USMG	Président
P. GIRAUD , Professeur à l'USMG	} Rapporteurs
P. DESRE , Professeur à l'USMG	
M. BESSON , Ingénieur en chef des Mines	
M. ROQUES , Professeur à l'université de Clermont	} Examineurs
M. CHENEVOY , Professeur à l'université de Lyon	



THESE

présentée

par

Jean AMOSSÉ

Docteur ès Sciences Physiques

Chargé de Recherches au C.N.R.S

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES NATURELLES

**Etude thermodynamique et physico-chimique
de la distribution zonale de la série
hubnérite-ferbélite dans les filons wolframifères**

Soutenue le 28 Avril 1975 devant la Commission d'Examen

MM. R. MICHEL , Professeur à l'USMG	Président
P. GIRAUD , Professeur à l'USMG	} Rapporteurs
P. DESRE , Professeur à l'USMG	
M. BESSON , Ingénieur en chef des Mines	} Examineurs
M. ROQUES , Professeur à l'université de Clermont	
M. CHENEVOY , Professeur à l'université de Lyon	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF
M. Gabriel CAU

INSTITUT NATIONAL POLY-
TECHNIQUE DE GRENOBLE

Présidents M. Louis NEEL
Vice-Présidents M. Lucien BONNETAIN
Jean BENOIT

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGLES D'AURIAC Paul
ARNAUD Georges
ARNAUD Paul
AUBERT Guy
AYAT Yves
BARBER Marie-Jeanne
BARBIER Jean-Claude
BARBIER Reynold
BARJON Robert
BARJON Fernand
BARRA Jean-René
BARRIE Joseph
BEAUDOING André
BERNARD Alain
BERTRANDIAS Françoise
BEZES Henri
BLAMBERT Maurice
BONNET Georges
BONNET Jean-Louis
BONNET-EYWARD Joseph
BOUCHERLE André
BOUCHEZ Robert
BOUSSARD Jean-Claude
BRAVARD Yves
CABANEL Guy
CALAS François
CARRAZ Gilbert
CAU Gabriel
CAUQUIS Georges
CHABAUTY Claude
CHATELON Robert
CHATELON Pierre
CHIBON André
CONTAMIN Robert
COUDERC Pierre
CRAVA Antoine
DEBELMAS Anne-Marie
DEBELMAS Jacques
DEBRANGE Charles
DESPORTS Charles
DESSÉ Pierre
DESSAUX Georges
DODU Jacques
DOLQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
DUGOS Pierre
FAY René

Mécanique des fluides
Clinique des maladies infectieuses
Chimie
Physique approfondie
Electrochimie
Physique expérimentale
Géologie appliquée
Physique nucléaire
Biosynthèse de la cellulose
Clinique chirurgicale
Statistiques
Pédiatrie
Mathématiques Pures
Mathématiques Pures
Chirurgie générale
Mathématiques Pures
Informatique (IUT B)
Electrotechnique
Clinique ophtalmologique
Pathologie médicale
Chimie et Toxicologie
Physique nucléaire
Mathématiques Appliquées
Géographie
Clinique rhumatologique et hydrologie
Anatomie
Biologie animale et pharmacodynamie
Médecine légale et Toxicologie
Chimie organique
Mathématiques Pures
Oto-Rhino-Laryngologie
Thérapeutique
Biologie animale
Pharmacie chimique et chimie analytique
Clinique gynécologique
Anatomie Pathologique
Mécanique
Matière médicale
Géologie générale
Zooologie
Chimie minérale
Métallurgie
Physiologie animale
Mécanique appliquée
Physique des plasmas
Thermodynamique
Cristallographie
Clinique de dermatologie et Syphiligraphie
Clinique neuro-psychiatrique

PROFESSEURS ASSOCIES

M. ASCARELLI Gianni
CHEERE John
SOLLESPIE John
ROCKFELLAR Ralph
MOHLFARTH Erich

M.

GAGNAIRE Didier
GALLISSOT François
GALVANI Octave
GASTINEL Noël
GAYEND Michel
GERBER Robert
GERMAIN Jean-Pierre
GIRAUD Pierre
KAHANE André
KLEIN Joseph
KOSZUL Jean-Louis
KRAVICHENKO Julien
KUNTZMANN Jean
LACAZE Albert
LACHARME Jean
LAUZERONCZ Joseph
LATREILLE René
LAURENT Pierre
LEBRUN Jean
LEBOUYR Louis
LONGOUEU Jean-Pierre
LOUP Jean
LUTZ Elisabeth
MALGRANGE Bernard
MALINAS Yves
MARTIN-NOEL Pierre
MAZARE Yves
MICHEL Robert
MOURIQUAND Claude
NEEL Louis
NEZENDA Paul
PAYAN Jean-Jacques
PEBAT-PETROULA Jean-Claude
RASSAT André
RENAUD Michel
REULOS René
RINALDI Renaud
ROGET Jean
DE ROUGEBOIT Jacques
SEIGNEURIN Raymond
SENDEL Philippe
SOUTIF Michel
TANOCHE Maurice
TRAYNARD Philippe
VAILLANT François
VALENTIN Jacques
VAUQUIS Bernard
VERAIN Alice
VERAIN André
VEYRET Paul
VIGNAIS Pierre
YOCOZZO Jean

Mlle

Chimie physique
Mathématiques Pures
Analyse numérique
Pharmacologie
Electronadiologie
Mathématiques Pures
Mécanique
Physique générale
Mathématiques Pures
Mécanique
Thermodynamique
Physique végétale
Biologie
Physiologie générale
Biochimie pharmacologique
Mathématiques Appliquées
Clinique médicale
Physique nucléaire
Géographie
Mathématiques Pures
Mathématiques Pures
Sémiologie médicale
Clinique médicale A
Minéralogie et Pétrographie
Chimie nucléaire
Physique du Solide
Botanique
Mathématiques Pures
Chimie systématique
Thermodynamique
Physique Industrielle
Physique
Clinique de pédiatrie et de puériculture
Neuro-chirurgie
Microbiologie et Hygiène
Zooologie
Physiologie générale
Chimie générale
Physique Nucléaire
Calcul électronique
Pharmacie galénique
Physique
Géographie
Biochimie médicale
Physique nucléaire théorique

Mme

DESSAUX Georges
DODU Jacques
DOLQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
DUGOS Pierre
FAY René

Chimie physique

Mathématiques Pures
Analyse numérique
Pharmacologie
Electronadiologie
Mathématiques Pures
Mécanique
Physique générale
Mathématiques Pures
Mécanique
Thermodynamique
Physique végétale
Biologie
Physiologie générale
Biochimie pharmacologique
Mathématiques Appliquées
Clinique médicale
Physique nucléaire
Géographie
Mathématiques Pures
Mathématiques Pures
Sémiologie médicale
Clinique médicale A
Minéralogie et Pétrographie
Chimie nucléaire
Physique du Solide
Botanique
Mathématiques Pures
Chimie systématique
Thermodynamique
Physique Industrielle
Physique
Clinique de pédiatrie et de puériculture
Neuro-chirurgie
Microbiologie et Hygiène
Zooologie
Physiologie générale
Chimie générale
Physique Nucléaire
Calcul électronique
Pharmacie galénique
Physique
Géographie
Biochimie médicale
Physique nucléaire théorique

Physique

Thermodynamique
I.S.N.
Mathématiques appliquées
Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELDOR Claudine
ALARY Josette
BELORIZKY Elie
BERZAKEN Claude
BERTANDIAS Jean-Paul
BIARIZ Jean-Pierre
BONNIER Jane
BRUGEL Lucien
CARLIER Georges
CONTE René
DEPASSEL Roger
GAUTHIER Yves
GAUTRON René
GIDON Paul
GLEMAT René
HACQUES Gérard
HOLLARD Daniel
HUGNOT Robert
IDELMAN Simon
JANIN Bernard
JOLY Jean-René
JULLIEN Pierre
KAHANE Josette
KUHIN Gérard
LUN-DU-CUONG
MAYNARD Roger
PELLER Jean-Michel
PERRAUD Jean-Jacques
PISTIER Jean-Claude
PIERRE Yves
REBOC Jacques
REMOND Jean-Charles
ROBERT André
SARRAZIN Roger
SARROT-REYNAUD Jean
SIBILLE Robert
SIRTOT Louis
SOUTIF Jeanne
VIALON Pierre
VAN CUTSEM Bernard

Mme

DESSAUX Georges
DODU Jacques
DOLQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
DUGOS Pierre
FAY René

M.

AMBLARD Pierre
AMBRON-THOMAS Pierre
ARNAUD Yves
BEGUIN Claude
BILLET Jean
BOUCHARLAT Jacques
BOUCHE Liane
BOUCHET Yves
BRODEAU François
BUISSON Régier
BUTEL Jean
CHAMBAZ Edmond
CHAMPETIER Jean
CHAPONNE Hervé
CHIAVERINA Jean

Mme

DESSAUX Georges
DODU Jacques
DOLQUE Jean-Michel
DREYFUS Bernard
DUCROS Pierre
DUGOS Pierre
FAY René

Maitres de Conférences Agréés

Dermatologie
Parasitologie
Chimie
Chimie organique
Pharmacodynamique
Géographie
Psychiatrie adultes
Mathématiques (CUS)
Anatomie
Mathématiques (IUT B)
Physique
Ortopédie
Biochimie médicale
Anatomie et organogénèse
Chimie papetière
Biologie appliquée (FFP)

- M. COHEN-ADDAD Jean-Pierre
COULOMB Max
CROUZET Guy
CROUZE Michel
DELOBEL Claude
DUSSAUD René
Mme ETERRADOSSI Jacqueline
M. FAURE Jacques
FONTAINE Jean-Marc
GENSAC Pierre
GIDON Maurice
GRIFFITHS Michaël
GROS Yves
GROULADE Joseph
GUITTON Jacques
IVANES Marcel
JALBERT Pierre
KRAKOWIAK Sacha
LAJZEROWICZ Jeannine
M. LEROY Philippe
LOISEAUX Jean-Marie
MACHE Régis
MAGNIN Robert
MARECHAL Jean
MARTIN-BOUYER Michel
MICHOUILLER Jean
MINIER Colette
M. MICOUX Max
NEGRE Robert
PARAMELLE Bernard
PECCOUD François
PEFFEN René
PELHONT Jean
PERRET Jean
PHILIP Xavier
RACHAIL Michel
RACINET Claude
RAYNAUD Hervé
RENAUD Maurice
RENAUDET Jacqueline
M. RICHARD Lucien
Mme RINAUDO Marguerite
M. ROMIER Guy
SHOW Jean Claude
STIEGLITZ Paul
STOEBER Pierre
VROUSOS Constantin

- Spectrométrie physique
Biochimie médicale
Radiologie
Radiologie
Physique du solide
M.L.A.C.
Mathématiques (C.S.)
Physiologie
Médecine légale
Mathématiques Pures
Botanique
Géologie
Mathématiques Appliquées
Physique (stag.)
Biochimie médicale
Chimie
Electricité
Histologie
Mathématiques appliquées
Physique
Mathématiques
Physique Nucléaire
Physiologie végétale
Hygiène et Médecine préventive
Chimie (C.S.)
Physique (L.U.T. "A")
Physique
Maladies infectieuses
Mécanique
Pneumologie
Analyse (IUT B)
Métallurgie
Physiologie animale
Neurologie
Rhumatologie
Médecine Interne
Gynécologie et obstétrique
M.L.A.C.
Chimie
Bactériologie
Botanique
Chimie macromoléculaire
Mathématiques (IUT B)
Chimie Générale
Anesthésiologie
Anatomie pathologique
Radiologie

- PROFESSEURS-TITULAIRES
M. BENOIT Jean
BESSON Jean
BONNETAIN Lucien
BONNIER Etienne
BRISONNEAU Pierre
BYLE-BODIN Maurice
COUMES André
FELICI Noël
PAUTHENET René
PERRET René
SANTON Lucien
SILBER Robert
- PROFESSEUR ASSOCIE
M. BOUDOURIS Georges
- PROFESSEURS SANS CHAIRE
M. BLIVAN Samuel
BLOCH Daniel
COHEN Joseph
DURAND Francis
MOREAU René
POLJANOFF Michel
VEILLON Gérard
ZADORNY François
- MAITRES DE CONFERENCES
M. BOUWARD Maurice
CHARTIER Germain
FOULARD Claude
GUYOT Pierre
JOURBERT Jean Claude
LACOURE Jean Louis
LANCIA Roland
LESPINARD Georges
ROBERT François
SABONNIERE Jean Claude
Mme SAUCIER Gabrièle
- MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE
M. LANDAU Ioan Doré

- Radioélectricité
Electrochimie
Chimie Minérale
Electrochimie, Electrometallurgie
Physique du solide
Electronique
Radioélectricité
Electrostatique
Physique du solide
Servomécanismes
Mécanique
Mécanique des Fluides
- Radioélectricité
Electronique
Physique du solide et Cristallographie
Electrotechnique
Métallurgie
Mécanique
Electrotechnique
Informatique fondamentale et appliquée
Electronique
- Génie mécanique
Electronique
Automatique
Chimie minérale
Physique du solide
Géophysique
Physique atomique
Mécanique
Electrotechnique nucléaire
Analyse numérique
Informatique fondamentale et appliquée
Informatique fondamentale et appliquée
- Automatique

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'IN.P.S.G.
M. ANCEAU François

C.E.R.M.O.
Mathématiques appliquées
Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
M. ANCEAU François

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
Mathématiques appliquées

Neuro-chirurgie
Chirurgie Thoracique et cardio-vasculaire
Néphrologie
Cardiologie
Hématologie
Radiatrie
Hygiène et hydrologie

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
Neuro-chirurgie
Chirurgie Thoracique et cardio-vasculaire
Néphrologie
Cardiologie
Hématologie
Radiatrie
Hygiène et hydrologie

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
Neuro-chirurgie
Chirurgie Thoracique et cardio-vasculaire
Néphrologie
Cardiologie
Hématologie
Radiatrie
Hygiène et hydrologie

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES
Neuro-chirurgie
Chirurgie Thoracique et cardio-vasculaire
Néphrologie
Cardiologie
Hématologie
Radiatrie
Hygiène et hydrologie

M. CRABEE Pierre
CABOT
CURRIE Jan

Le travail préparatoire qui m'a conduit à l'étude exposée dans le présent mémoire ainsi que les analyses chimiques et la préparation des produits ont été réalisés dans le Laboratoire de l'équipe "Transferts Electrochimiques" à laquelle j'appartiens. Je remercie particulièrement Madame Le Professeur BARBIER qui dirige cette équipe et qui m'a permis au cours des deux dernières années d'insérer ces recherches dans mon activité normale découlant de mon appartenance à ce laboratoire.

Toutes les mesures par calorimétrie de dissolution ainsi qu'une partie importante des calculs sur ordinateur rapportés dans ce travail ont été effectués au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-chimie Métallurgique dirigé par Monsieur Le Professeur BONNIER.

Les mesures de températures d'homogénéisation des inclusions fluides ont été réalisées grâce à un dispositif existant au Laboratoire de Géologie de l'Université Scientifique & Médicale de Grenoble dirigé par Monsieur Le Professeur GIRAUD.

Monsieur Le Professeur BLOCH a eu l'obligeance de mettre à ma disposition l'appareillage Hautes-Pressions du Laboratoire de Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble qui m'a permis d'effectuer les mesures de compressibilité de la wolframite.

Que les Directeurs de ces différents Laboratoires veuillent trouver ici l'expression de mes vifs remerciements pour m'avoir accordé toutes les facilités d'accès à des appareillages qui m'ont été indispensables à la poursuite de cette étude.

Monsieur Le Professeur MICHEL m'a fait l'honneur de s'intéresser à mon travail et de présider mon jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Pour la confiance qu'il m'a témoignée en acceptant de prendre la direction de ce travail, j'exprime toute ma gratitude à Monsieur Le Professeur GIRAUD qui m'a constamment manifesté sa bienveillante sollicitude et n'a cessé de me prodiguer son aide et ses encouragements.

Par ses conseils, Monsieur Le Professeur DESRE m'a fait bénéficier de sa haute compétence dans le domaine de la thermodynamique chimique. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour ses encouragements et son aide amicale.

Par ses compétences simultanées dans les domaines de la métallurgie et de la physicochimie, Monsieur BESSON, Ingénieur en Chef des Mines m'a permis par ses critiques avisées d'explicitier certains points de ce mémoire. Je l'en remercie

vivement ainsi que d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Messieurs Les Professeurs ROQUES et CHENEVOY pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes recherches et pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à mon jury.

Je voudrai remercier tout particulièrement mon collègue et ami Monsieur J.C. MATHIEU, Maître de Recherches au C.N.R.S., Monsieur MATHIEU a en effet mis à ma complète disposition l'appareillage de calorimétrie du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique. De plus, il m'a fait bénéficier de sa compétence toute particulière dans les domaines délicats des mesures de calorimétrie. Son aide constante et ses conseils en ce domaine m'ont été indispensables pour l'acquisition des grandeurs thermodynamiques que j'ai été obligées d'utiliser au cours de ce travail.

A Mademoiselle DI CRESENZO de l'Institut de Mathématiques Appliquées et à Madame AUDEMARD du Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgique, je tiens à adresser mes remerciements pour les conseils et l'aide qu'elles m'ont fournies pour la résolution des problèmes mathématiques, en particulier les problèmes de programmation sur ordinateur.

Je remercie aussi, Monsieur PECHER, Assistant à l'Institut Dolomieu, qui m'a très obligeamment initié aux mesures de températures d'homogénéisation des inclusions fluides.

Messieurs FAURE, BERNARD, JEYMOND, PELLOZI et BELIN, collaborateurs techniques des différents laboratoires où a été réalisé ce travail ne m'ont jamais ménagé leurs nombreux et obligeants services. Qu'ils trouvent ici avec mes remerciements l'assurance de ma sympathie.

Je dois aussi remercier spécialement la Direction de la Société Minière et Métallurgique du Châtelet, ainsi que la Direction de la Société des Mines de Borralha et particulièrement son Secrétaire Général Monsieur SEVEGRAND, qui m'ont accordé toutes les facilités nécessaires pour accéder aux gisements de tungstène qu'elles exploitent.

Je suis également très obligé à l'égard de Messieurs PROUHET et BONNICI, Ingénieur au Bureau de Recherches Géologiques et Minières qui m'ont conseillé l'étude du gisement de Borralha.

C'est en tant que Chercheur au Centre National de la Recherche Scientifique que j'ai pu réaliser ce travail. Que Monsieur le Directeur Général du C.N.R.S. veuille bien accepter l'expression de ma profonde reconnaissance.

INTRODUCTION

La zonalité, ou répartition spatiale des phases minéralogiques est un phénomène général qui apparaît au cours de nombreux processus pétrogénétiques, et en particulier à partir d'une source magmatique. Néanmoins, c'est dans les gisements métallifères qu'il semble le plus net, et c'est à cette occasion qu'il a été décrit initialement par EMMONS et FERSMAN^(1 et 2).

Seule l'approche physico-chimique du problème a semblé possible aux auteurs^(3,4,5) qui ont cherché à relier les paragenèses minérales observées à des constantes propres aux minéraux en cause. A ce titre on a ainsi pris en considération le point de fusion du métal, sa volatilité, la dureté du minéral ou sa stabilité thermique liée à sa chaleur de formation à partir de ses éléments. A cet égard, la démonstration la plus probante a été obtenue nous semble-t-il par les métallogénistes qui ont tenté d'expliquer la précipitation des paragenèses oxydées carbonatées ou sulfurées en solution aqueuse à l'aide de considérations d'électrochimie des solutions résumées essentiellement par les diagrammes potentiels -pH^(6,7).

Le caractère des résultats obtenus par cette démarche suggère qu'une explication plus complète puisse être élaborée à partir de concepts physico-chimiques plus généraux. Aussi, nous sommes nous attachés pour notre part à étudier le phénomène de zonalité à l'aide des données de la thermodynamique métallurgique⁽⁸⁾.

Considérons la réaction formelle suivante conduisant à la formation du minéral MX:



Si la variation ΔG de l'enthalpie libre correspondant à cette réaction, et fonction des conditions de température, de pression et d'activité des espèces est négative, la réaction (1) s'effectuera bien dans le sens indiqué, en admettant évi- que sa cinétique soit suffisamment rapide. Donc, pour les conditions physico-chimiques qui existent lors de la mise en place d'une minéralisation, à partir d'un fluide porteur des éléments de cette minéralisation, les produits déposés à la température et à la pression les plus élevées seront ceux pour lesquels la variation d'enthalpie libre de formation ΔG sera la plus négative, tous les autres paramètres étant égaux par ailleurs. Pour la même raison, un métal se déposera sous sa forme minéralogique qui possède l'enthalpie libre des formations ΔG la plus négative. C'est ce fait qu'a exprimé KRAUSKOPF⁽⁹⁾ quand il a montré thermodynamiquement que le tungstène devait se déposer sous la forme d'un tungstate (wolframite ou scheelite) et le molybdène, métal aux propriétés chimiques pourtant identiques à celles du tungstène, sous la forme de son sulfure MoS₂ (molybdénite).
.../...

Nous avons confronté notre hypothèse avec le schéma de la zonalité donné par FERSMAN⁽²⁾ et généralement admis à ce jour. (Fig.1)

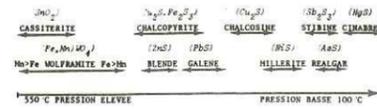


FIGURE 1

Pour cela nous avons introduit une simplification en utilisant la valeur de l'enthalpie libre standard ΔG° que nous avons calculée à partir des valeurs standards de l'enthalpie ΔH_{298} et de l'entropie S_{298} publiées à ce jour⁽¹⁰⁾ pour la formation des composés à partir de leurs éléments (Fig.2)

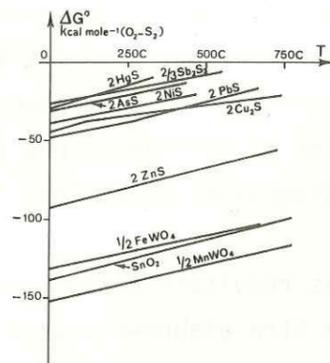


FIGURE 2

On observe ainsi que les répartitions des espèces minérales sont parfaitement parallèles entre le schéma de FERSMAN qui représente un fait purement géologique et le diagramme des enthalpie libres standards qui traduit le résultat de mesures exclusivement calorimétriques.

On constate ainsi qu'aux minéraux de haute température correspondent des valeurs de ΔG° très négatives et inversement. On comprend par exemple que le cinabre HgS ne puisse se déposer conjointement avec la cassitérite à une température de l'ordre de 550°C. A cette température la molécule HgS se dissocie suivant ses éléments:



conséquence de la faible affinité qui existe entre les atomes en cause et qui est traduite par la faible valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta G^\circ_{\text{HgS}}$ relevée sur la figure 2.

Toutefois, de nombreuses inversions à la zonalité

dite "normale" (ou zonalité d'après FERSMAN), ont été relevées dans la littérature⁽⁴⁾. Ces écarts peuvent aisément s'expliquer par des considérations thermodynamiques. En effet le diagramme de la figure 2 est fondé sur des valeurs standards de l'enthalpie libre de formation, alors qu'il faut tenir compte des valeurs réelles de ΔG . Celles-ci sont fonction en premier lieu et de la valeur standard et de l'activité des éléments en cause. Pour la réaction (1) nous avons:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \frac{a_{\text{MX}}}{a_{\text{M}} a_{\text{X}}} \quad (2)$$

Si l'activité a_{M} du métal M est faible la valeur de ΔG accompagnant la réaction (1) sera moins négative que la valeur standard et la droite représentative du diagramme de la figure 2 pour le minéral considéré sera repoussée vers le haut laissant ainsi la possibilité à un composé M'X pour lequel l'activité a_{M} du métal est élevée d'avoir une valeur de ΔG plus négative et par conséquent de se déposer avant lui.

De même une réaction telle que:



pourra se produire au détriment de la réaction (1) si l'activité de X' est très élevée dans le fluide originel. C'est ainsi que le tungstène qui précipite généralement sous forme de tungstate peut exceptionnellement, si l'activité du soufre dans la solution minéralisante est très élevée (ou, ce qui revient au même, l'activité de O(II) faible) précipiter sous forme de sulfure (tungsténite).

Un paramètre physico-chimique important en métallogénie peut également influencer sur la valeur de ΔG ; il s'agit de la pression. On a en effet:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$$

d'où:

$$\Delta G_{p=p} - \Delta G_{p=1} = \int_{p=1}^{p=p} \Delta V(T) dp$$

où ΔV est la variation du volume molaire au cours de la réaction (1):

$$\Delta V_T = V_{\text{MX}(T)} - V_{\text{M}(T)} - V_{\text{X}(T)}$$

La prise en considération du paramètre pression nécessite donc la détermination préalable des équations d'état $V=f(P,T)$ des phases mises en jeu.

On remarquera toutefois que l'accord entre le schéma de FERSMAN (fig.1)...

et le diagramme de variation en fonction de la température des enthalpies libres standards des minéraux correspondants sont en bon accord, ce qui permet de penser que les termes correctifs ainsi introduits ont peu d'influence sur les phénomènes de zonalité et ne sont utiles que pour expliquer d'éventuelles inversions au schéma de la "zonalité normale".

Cette "zonalité normale" ne semble pas toutefois avoir été précisée dans le cas de la série isomorphe hubnérite-ferbélite. Observée initialement lors de l'étude des gisements de l'Erzgebirge, par LEUTWEIN⁽¹¹⁾ et OELSNER⁽¹²⁾, l'augmentation en fonction de la profondeur atteinte par le filon, du coefficient h/f (hubnérite/ferbélite) a fait l'objet depuis lors de nombreuses déterminations.

La possibilité d'application de cette méthode a été contestée par certains expérimentateurs qui ont noté pour ce rapport h/f des phénomènes d'inversions inexplicables par les données géologiques relevées sur les gisements en cause^(13,14,15,16). Aussi nous sommes nous proposés, au cours de ce travail, d'étudier théoriquement les conditions de formation de la solution solide $WO_4Fe_{(1-X)}Mn_X$ et d'appliquer les équations obtenues à l'étude des filons wolframifères.

La solution du problème passe par la détermination préalable de l'enthalpie standard ΔH_{298} de la solution solide $WO_4Fe_{(1-X)}Mn_X$. L'application de la théorie de la zonalité que nous avons développée pour le schéma de FERSMAN requiert le calcul de la variation d'enthalpie libre ΔG en fonction de la température, puis la détermination des paramètres température, pression de mise en place, etc... du filon étudié. Ce dernier doit en outre constituer un système thermodynamique fermé, exempt de reprises ultérieures à caractère thermique ou chimique.

Le compte-rendu de notre étude comportera quatre chapitres.

- Dans le premier chapitre nous exposerons le principe de la détermination de l'enthalpie standard ΔH_{298} de formation de la wolframite par une méthode de calorimétrie de dissolution en bain de sels fondus à haute température, que nous avons mise au point à cette occasion. Les résultats obtenus seront ensuite mis en équation en fonction de X, valeur molaire du manganèse dans le minéral.

- Le deuxième chapitre abordera l'étude métallogénique des deux gisements wolframifères que nous avons choisis pour vérifier la théorie que nous nous proposons de développer. Une esquisse géologique sera présentée et l'étude géochimique de ces deux gisements sera détaillée par la mise en évidence de la répartition spatiale du rapport h/f dans le plan des filons retenus pour notre étude. .. / ...

- La détermination de deux paramètres fondamentaux, température et pression, caractéristiques des gisements étudiés fera l'objet du troisième chapitre. Nous terminerons par la méthode des inclusions fluides la température de consolidation des quartz filoniens. Toutefois, l'équation donnant la température dans le plan d'un filon en fonction de la distance sera déterminée par voie purement mathématique, les valeurs relevées expérimentalement ne servant alors que de conditions aux limites pour l'intégration de la deuxième équation de Fick.

La détermination de la pression de formation des wolframites étudiées sera obtenue par une méthode que nous avons mise au point à cette occasion, et qui consiste en la mesure aux rayons X des contraintes résiduelles des minéraux étudiés, et en la mesure des coefficients de compressibilité suivant les différentes orientations cristallographiques.

- Enfin le quatrième chapitre sera consacré au développement de la théorie qui aboutira à une équation générale donnant la variation de la valeur molaire en manganèse de la wolframite en fonction de la distance X entre un point quelconque d'un filon et la source magmatique chaude.

La solution analytique de l'équation obtenue étant impossible, nous chercherons une solution numérique par une méthode "self-consistent" qui nous permettra un ajustement précis des fonctions arbitraires introduites dans l'équation au cours du développement de la théorie. La solution numérique obtenue dans ces conditions nous permettra alors de comparer les résultats obtenus à partir de notre théorie avec les données expérimentales acquises par l'étude des filons wolframifères. .. / ...

Ce chapitre est consacré à la détermination de l'enthalpie ΔH_{298} de la solution solide monoclinique $WO_4Fe_{(1-X)}Mn_X$ en fonction de X, valeur molaire en manganèse du composé.

- Nous justifierons tout d'abord le choix de la réaction chimique conduisant à la wolframite que nous avons retenue et nous indiquerons le principe de la mesure.

- Nous donnerons ensuite une description de l'appareillage et nous détaillerons la méthode de mesure.

- Puis nous indiquerons le mode de préparation des produits utilisés lors de ces mesures.

- Enfin, nous rapporterons les résultats obtenus et nous calculerons l'équation générale $\Delta H_{298} = f(X)$.

I - CHOIX D'UNE REACTION DE FORMATION DE LA WOLFRAMITE

Déterminer la valeur de l'enthalpie de formation ΔH_{298} d'une wolframite $WO_4Fe_{(1-X)}Mn_X$ suppose connue la réaction de formation de ce minéral. Or à cet égard, les réactions les plus diverses ont été avancées par les métallogénistes: hydrolyse de composés tels que halogénures de tungstène en présence d'ions Fe^{2+} et Mn^{2+} , de tungstates, sulfotungstates, fluotungstates, silicotungstates. Il n'existe aucune preuve physico-chimique précise permettant d'avancer l'existence d'une réaction donnée. Il est même permis de penser que plusieurs réactions ont pu prendre part au processus de précipitation. Le problème se complique encore d'avantage si l'on tente de séparer le processus du transport de la matière (sous la forme souvent avancée d'un composé gazeux) du processus même de formation du minéral à partir de ses constituants.

Nous pouvons tourner la difficulté en remarquant que nous recherchons en fait la valeur de l'enthalpie libre ΔG . Aussi nous pouvons prendre arbitrairement une réaction chimique quelconque conduisant à la wolframite à partir des espèces oxydées des métaux constitutifs de ce minéral, et pour lesquelles nous poserons une activité égale à l'unité. La valeur ΔG obtenue sera donc une valeur standard ΔG° . Puis au cours de notre

../..

calcul de la valeur de ΔG nous pourrions éventuellement introduire un terme correctif tenant compte de l'existence d'une réaction réelle différente de celle retenue.

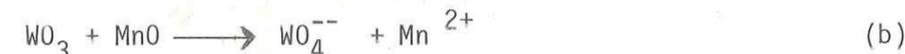
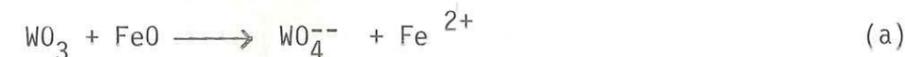
Nous avons choisi d'étudier la réaction suivante:



et pour laquelle la mesure de ΔH est d'accès relativement aisée par l'utilisation d'une méthode par calorimétrie de dissolution en bain de sel fondu à haute température.

Cette réaction fait intervenir les espèces dans lesquelles les éléments W, Fe, Mn, se trouvent sous les valences respectives de 6, 2, 2, valences qu'ils possèdent dans la wolframite.

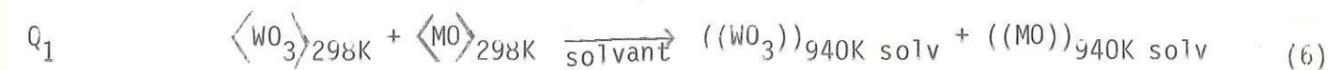
Nous devons d'abord remarquer que l'enthalpie de mélange de WO_4Fe et de WO_4Mn n'est pas fonction de l'espèce qui prend place dans la réaction initiale. Si nous supposons comme l'admettent les auteurs que la réaction qui prend place dans le gisement est une réaction ionique, il est possible de calculer un terme correctif pour l'enthalpie libre accompagnant la réaction de formation de la wolframite. On considère alors les deux équations:



Le calcul de la variation d'enthalpie libre à partir des valeurs standards relevées dans la littérature (6), (10), (17) conduit aux valeurs suivantes:

0,1 Kcal.mole⁻¹ pour la réaction (a), et
3,5 Kcal.mole⁻¹ pour la réaction (b).

Compte-tenu de la précision des données de la littérature ces valeurs peuvent être considérées comme négligeables dans l'étude du problème qui nous intéresse ici. Nous étudierons la réaction(5) à l'aide du cycle thermodynamique suivant:



où Q_1 et Q_2 sont les effets thermiques accompagnant les deux réactions. La valeur de ΔH_{298} est alors donnée par:

$$Q_2 - Q_1 = \Delta H_{298}$$

../...

II - APPAREILLAGE

Le calorimètre utilisé pour nos mesures a déjà été décrit antérieurement par MATHIEU et al. ⁽¹⁸⁾ et mis au point et utilisé par cet auteur pour des mesures de chaleur de mélange d'alliages. Mais les nouvelles conditions d'utilisation nous ont contraint à apporter des modifications à la cellule de mesure ⁽¹⁹⁾. Celle-ci est constituée d'un creuset de platine de 32mm de diamètre et de 60mm de hauteur, destiné à recevoir le sel fondu utilisé comme solvant des oxydes. Ce creuset est ajusté à frottement doux dans un support de graphite dense et cet ensemble est introduit dans le bloc isotherme du calorimètre. L'agitateur est constitué d'une tige d'alumine dont l'embout est un élément d'acier inoxydable choisi pour sa résistance à la corrosion. Le bloc isotherme est un bloc de nickel "Mond" (fig.3) qui en raison de sa masse possède une grande capacité calorifique par rapport à la cellule de mesure disposée en son centre.

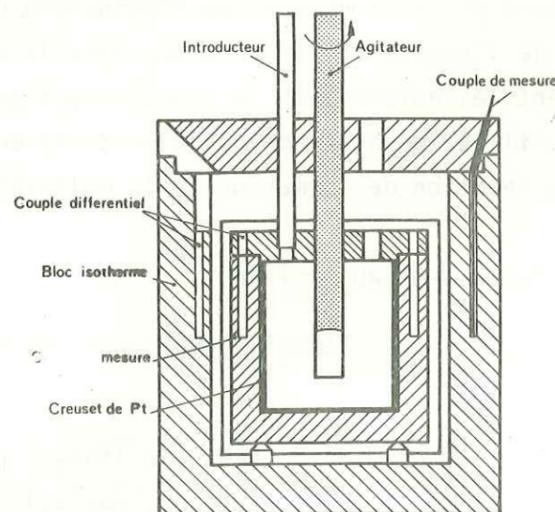


FIGURE 3

La température du bloc isotherme est maintenue constante à l'aide d'un dispositif d'écrans amortisseurs (système TIAN).

Si la régulation du corps de chauffage est périodique et d'amplitude E, la température T du corps chauffant sera:

$$T = T_0 + \frac{E}{2} \sin 2\pi vt$$

.. / ...

Après le nⁱ écran l'amplitude E_n est d'autant plus faible que:

- la fréquence de régulation est plus grande,
- la capacité calorifique des écrans est plus grande,
- la constante de transfert d'un écran à l'autre est plus petite.

Pour ces raisons, le nickel a également été choisi pour la construction des écrans. En se fixant un rapport

$$\frac{E_n}{E} = \frac{1}{1000}$$

d'écrans et leurs dimensions.

Le corps chauffant entourant les écrans est constitué de deux viroles et de deux flasques en nickel sur lesquelles sont enroulés quatre résistors "Thermocoax". Chaque élément du corps chauffant est régulé indépendamment par un régulateur "Pyrectron" et la tension d'alimentation est stabilisée à 1%. Les résistors sont alimentés par l'intermédiaire d'un autotransformateur qui permet d'ajuster la fréquence de régulation et par conséquent de l'amortissement.

L'ensemble cellule de mesure-corps isotherme-écrans- corps chauffant est introduit dans une enceinte étanche qui permet de travailler sous vide ou sous atmosphère contrôlée. Le volume de l'enceinte est de 80 litres. Une pompe à palettes de $25m^3 \cdot \text{heure}^{-1}$ et une pompe à diffusion de $600 l \cdot s^{-1}$ assurent un vide de 10^{-6} torr.

La mesure de l'effet thermique produit dans la cellule de mesure est assurée par huit couples "chromel-alumel" montés en différentiel entre le bloc isotherme et la paroi du creuset. La force électromotrice ainsi constituée est amplifiée et enregistrée.

Pour diminuer le transfert thermique entre la cellule et le thermostat, un écran d'acier inoxydable poli entoure le creuset. La calorimétrie de dissolution oblige à rechercher un solvant des produits étudiés. Nous nous sommes donc attachés à la mise au point d'un solvant des oxydes WO_3 , FeO , MnO . Ce solvant doit posséder un point de fusion faible ainsi qu'une fluidité élevée, condition d'une dissolution rapide des produits. L'acide borique et les orthoborates, bons solvants des oxydes ont un point de fusion trop élevé et possèdent en outre une forte viscosité. En revanche, les métaborates alcalins sont très fluides à l'état fondu et le choix d'un eutectique permet de disposer d'un solvant à bas point de fusion. Aussi nous nous sommes tournés vers l'eutectique $0,5 B_2O_3Li-0,5 B_2O_3Na$ dont le point de fusion est approximativement de 930K. Nous avons vérifié d'autre part que la tension de vapeur de ce sel était faible dans les conditions opératoires retenues pour nos manipulations: 940K et 10^{-2} torr.

.. / ...

La quantité d'eutectique utilisée pour chaque manipulation est de 50,000g. Après introduction du sel dans le creuset l'ensemble du calorimètre est remonté. On effectue alors plusieurs balayages de l'enceinte par un courant d'argon U, suivis d'un vide secondaire à 10^{-6} torr. Un dernier balayage est réalisé avant la mise en service d'une pompe primaire qui abaisse la pression à 10^{-2} torr, maintenue durant toute la durée de l'expérience.

Les corps chauffants du calorimètre sont alors mis sous tension. L'équilibre thermique n'est atteint qu'après trois jours. Il est contrôlée par la mesure de la température entre le creuset et le bloc isotherme.

L'étalonnage du calorimètre est réalisé par additions successives de billes d'or dont la variation d'enthalpie avec la température est déduite de la compilation de HULTGREN⁽²⁰⁾. Nous effectuons sept étalonnages par manipulation.

On peut alors procéder aux additions des oxydes et des tungstates schématisées par les réactions (6) et (7). Les courbes obtenues sont enregistrées sur papier millimétré. A titre d'exemple un thermogramme est donné figure 4.

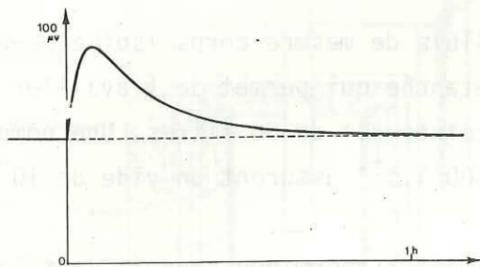


FIGURE 4

Toutes les additions sont réalisées avec des échantillons qui ont séjourné dans un sas thermostaté à 298°C et que l'on fait tomber dans le bain liquide à 940 K.

Les effets thermiques ainsi provoqués donnent naissance à une température différentielle ΔT qui est l'écart entre la température de la cellule et celle du bain isotherme thermostaté.

Les thermogrammes obtenus (fig.4) se divisent en deux périodes.

La première qui traduit l'absorption de chaleur au niveau de la cellule.

La seconde qui correspond au retour à l'équilibre initial.

La quantité de chaleur dQ fournie à la cellule pendant le temps dt s'exprime à l'aide de la constante de transfert K entre la cellule et le bloc isotherme, et de la capacité calorifique C du calorimètre:

$$dQ = C d(\Delta T) + k\Delta T dt \quad (8)$$

Au cours de la deuxième période il n'y a plus d'absorption de chaleur donc $dQ = 0$, et l'intégration de l'équation différentielle (8) conduit à la loi de NEWTON de retour à l'équilibre. On a:

$$\text{Log } \Delta T = \frac{K}{C} t + \text{cst}$$

Lors des étalonnages les effets thermiques sont instantanés, et les thermogrammes obtenus suivent effectivement cette loi. Elle permet de calculer par régression linéaire le coefficient $\frac{k}{C}$ qui intervient dans la détermination du quotient $\frac{Q}{C}$

$$\frac{Q}{C} = \Delta T + \frac{K}{C} \Delta T dt = \Delta T$$

La différence de température ΔT est indépendante du temps pour tous les points de la deuxième période. Les calculs nécessaires à son obtention sont effectués à l'aide d'un ordinateur 360/67 IBM 1024 K.

En revanche les thermogrammes obtenus lors des dissolutions des éléments et composés étudiés ne suivent pas la loi de NEWTON en raison d'effets de dissolution retardés. L'exploitation de ces thermogrammes est faite par intégration à l'aide d'un planimètre de précision à disque (0,1%).

Le calcul final de l'effet thermique produit par un oxyde est réalisé par comparaison directe de l'aire du thermogramme correspondant avec l'étalonnage effectuée à l'aide de billes d'or dont l'effet thermique est connu.

III - PREPARATION DES PRODUITS SOUMIS A L'ETUDE

Par nos mesures nous avons dû disposer d'anhydride tungstique WO_3 , d'oxyde manganéux MnO , d'oxyde ferreux FeO ou "wüstite", et d'un certain nombre de termes intermédiaires $WO_4Fe_{(1-x)}Mn_x$. L'anhydride tungstique commercial à 99,96 pour cent utilise pour nos mesures a été chauffé dans un four à moufle à une température de 773K avant pastillage à la presse. L'oxyde manganéux est obtenu par décomposition thermique à 900K et sous atmosphère d'argon hydrogène de l'oxalate manganéux pur pour analyses du commerce. La stoechiométrie du produit a été contrôlée par analyse chimique gravimétrique. Le composé obtenu répond bien à la formule MnO aux erreurs d'analyses près.

La préparation de l'oxyde ferreux est plus délicate. Nous avons à cette intention construit un dispositif qui permet d'effectuer successivement la réduction de l'oxyde Fe_2O_3 et la trempe de l'oxyde ferreux obtenu. Ce dispositif est constitué d'un long tube d'acier inoxydable dont le dernier tiers est introduit dans un four électrique "KANTHAL". A l'intérieur du tube, peut coulisser, fixée à l'extrémité d'une tige creuse une gaine à circulation d'eau supportant les nacelles de porcelaine emplies de Fe_2O_3 . La réduction de l'oxyde ferrique est effectuée à $730^\circ C$ par un courant d'argon hydrogéné chargé d'une quantité adéquate de vapeur d'eau par barbotage du gaz dans un humidificateur maintenu à une température constante. Ce dispositif assure un rapport de pressions partielles $\frac{H_2}{H_2O}$ permettant d'après le diagramme de CHAUDRON la réduction de l'oxyde Fe_2O_3 en FeO . Après réduction, le support des nacelles est vivement repoussé dans la zone froide du four et un courant d'eau est injecté à l'intérieur de la gaine, ce qui assure une trempe de l'oxyde FeO .

Cette opération est indispensable en raison de la cinétique élevée à haute température de la réaction de décomposition de FeO suivant:



L'analyse chimique par voie volumétrique de la "wustite" obtenue conduit à une formule $Fe_{0,95}O$.

Les différents tungstates sont préparés par synthèse à haute température à partir des oxydes WO_3 , MnO et FeO . La non-stoechiométrie de ce dernier composé est compensée par une addition calculée de fer métal de pureté "spectro". Les tungstates WO_4Fe et WO_4Mn sont obtenus sous forme pulvérulente et doivent être pastillés à la presse puis frités à haute température avant introduction dans le calorimètre. Toutes ces préparations sont réalisées dans des tubes de quartz scellés sous vide.

En revanche les termes $WO_4Fe_{(1-x)}Mn_x$ sont relativement fusibles ($1100^\circ C$ à $1250^\circ C$) et peuvent être fondus directement dans le tube de quartz. Ils sont introduits dans le calorimètre après concassage.

Dans tous les cas nous avons vérifié par radiocristallographie que nous étions en présence d'une seule phase.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous décrirons pour le cas du tungstate de manganèse l'exploitation des résultats donnés par les thermogrammes enregistrés.

Après dépouillement de ces thermogrammes suivant le procédé décrit dans

le premier paragraphe de ce chapitre nous portons sur un diagramme les effets thermiques Q_1 et Q_2 accompagnant les réactions (6) et (7) en fonction de la concentration du solvant en WO_3 (figure 5).

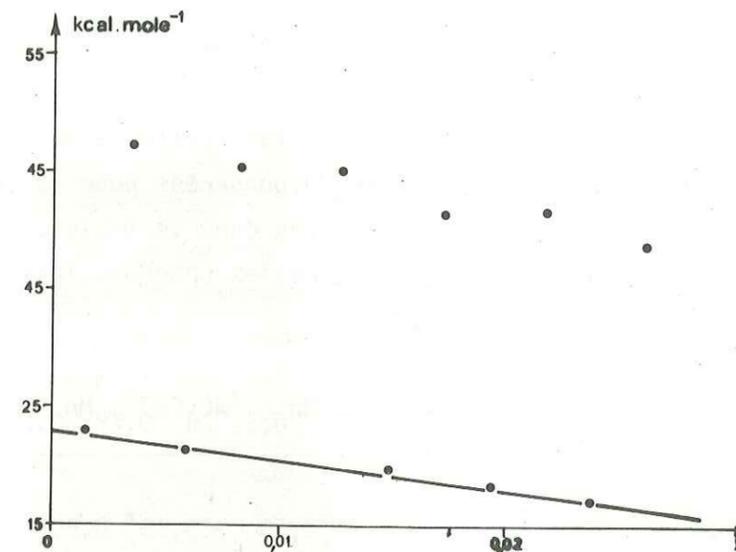


FIGURE 5

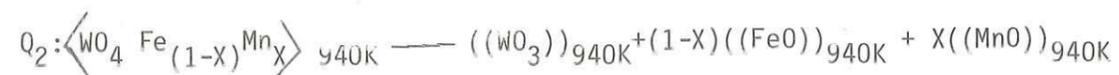
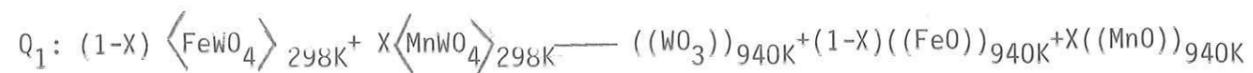
Il est possible alors de déduire la chaleur de formation du tungstate de manganèse selon la réaction:



A l'aide de la méthode des moindres carrés, nous traçons la droite représentative de la variation de Q_1 en fonction de la concentration puis nous effectuons la différence entre les effets thermiques Q_2 et la droite précédente pour une même concentration du solvant. Cette méthode d'analyse des résultats est illustrée par la figure 5. Il faut remarquer que dans ce cas la valeur proposée correspond à la moyenne de six déterminations et est de $-24,8 \pm 1,6 \text{ Kcal.mole}^{-1}$, où 1,6 représente l'écart maximal.

Nous avons opéré de même pour la détermination de la chaleur de formation du tungstate de fer qui est donné par rapport à une wüstite non stoechiométrique ($FeO_{0,95}$)

Pour les tungstates doubles de formules: $WO_4Fe_{0,75}Mn_{0,25}$, $WO_4Fe_{0,5}Mn_{0,5}$, $WO_4Fe_{0,22}Mn_{0,78}$, nous avons utilisé un cycle différent du cycle indiqué dans les équations (6) et (7) et qui consiste à mesurer seulement la valeur ΔH_m ou enthalpie de mélange des termes WO_4Fe et WO_4Mn . On aura:



L'enthalpie totale est obtenue en ajoutant cette valeur de l'enthalpie de mélange à la somme des enthalpies de WO_4Fe et WO_4Mn pondérées pour la valeur correspondante de X . Les résultats expérimentaux sont reportés dans le tableau suivant (les erreurs données pour les termes intermédiaires sont celles obtenues lors de la mesure des enthalpies de mélange).

	WO_4Fe	$\text{WO}_4\text{Fe}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}$	$\text{WO}_4\text{Fe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}$	$\text{WO}_4\text{Fe}_{0,78}\text{Mn}_{0,22}$	WO_4Mn
ΔH_{298}	$-17,1 \pm 1,4$	$-20,9 \pm 0,25$	$-23,96 \pm 0,50$	$-25,35 \pm 0,50$	$-24,8 \pm 1,6$
Kcal.mole ⁻¹	:	:	:	:	:

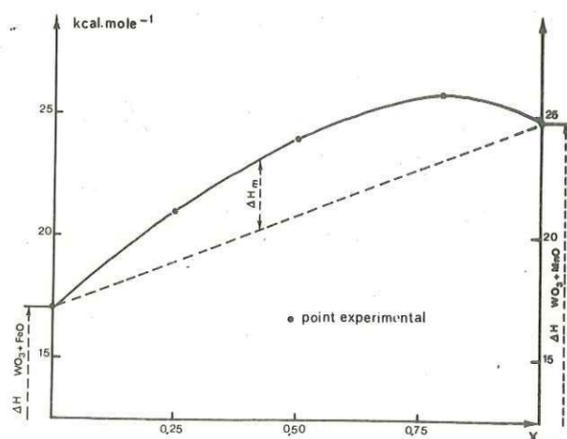
Nous cherchons alors une fonction représentative de la variation ΔH_{298} en fonction de X , du type

$$aX^2 + bX + c$$

Cette fonction est obtenue à l'aide d'un ordinateur par une méthode d'approximation numérique de moindres carrés. On obtient aisément l'équation suivante:

$$\Delta H = 12575 X^2 - 20739 X - 16854 \quad 0 < X < 1 \quad (9)$$

représentant une branche de parabole qui est schématisée avec les points expérimentaux sur la figure 6.



RESUME

Dans ce chapitre, nous avons justifié tout d'abord la mesure de l'enthalpie ΔH_{298} de formation de la wolframite à partir d'une réaction arbitraire conduisant à ce minéral.

Puis nous avons décrit l'appareillage utilisé et le principe de mesure retenu. Un eutectique $0,5 \text{BO}_2\text{Na}-0,5 \text{BO}_2\text{Li}$ pourvu d'un point de fusion faible et d'une fluidité élevée est employé pour dissoudre successivement les oxydes et les tungstates. La différence des effets thermiques enregistrés sur papier millimétré donne alors la chaleur de formation recherchée.

La préparation des produits a été explicitée dans le troisième paragraphe. Les tungstates sont préparés par synthèse directe à partir des oxydes qui sont obtenus eux-mêmes par des méthodes classiques à partir de produits chimiquement purs.

Enfin le quatrième paragraphe détaille les résultats expérimentaux obtenus et donne l'équation $\Delta H_{298} = f(X)$ calculée numériquement à partir de ces résultats.

Cette équation permettra ultérieurement le calcul de l'enthalpie libre de formation de la wolframite. Toutefois, ce calcul nécessite la connaissance du paramètre température, caractéristique des gisements, ce qui nous oblige dès maintenant à envisager leur étude détaillée.

CHAPITRE II

Dans ce chapitre, nous étudierons les deux gisements wolframifères que nous avons choisis pour étayer notre théorie et dont nous justifierons tout d'abord le choix.

Après une esquisse géologique nous indiquerons plus précisément les conditions de gisement propres à chacun des exemples retenus.

L'étude géochimique pourra alors être entreprise. Après avoir décrit le principe de la préparation des échantillons prélevés dans les filons, nous indiquerons la méthode analytique utilisée pour la détermination du rapport hubnérite/ferbérinite des wolframites.

Finalement pour chaque cas la répartition spatiale du rapport h/f calculée à partir des résultats analytiques sera reportée sur un schéma représentant le plan des filons étudiés.

I - CHOIX DES GISEMENTS DE REFERENCE

La dispersion du rapport h/f souvent notée par les auteurs (13,14,15,16), pour beaucoup de gisements wolframifères peut-être attribuée dans un certain nombre de cas à des remises en mouvement d'ordre thermique ou chimique d'une minéralisation préexistante.

L'apport d'une nouvelle venue d'éléments conduisant à une véritable métasomatose, ou tout simplement une modification thermique locale, peut en effet faire passer de nouveau en solution la minéralisation d'un filon et conduire à une nouvelle précipitation du minéral mais avec un chimisme modifié.

Ceci est évidemment très plausible pour le cas de la wolframite dont la formule est celle d'une solution solide, dont la composition est, comme nous le verrons dans le quatrième chapitre, fortement affectée par des variations du rapport Mn/Fe dans la solution minéralisante, et dans une moindre mesure par des variations de température.

Aussi le choix d'un gisement de référence doit être dicté avant toute autre chose par l'existence d'une minéralisation exempte de reprise d'ordre géochimique ou thermique et par conséquent être le résultat d'un seul processus physicochimique.

La nécessité d'effectuer un échantillonnage aussi complet que possible impliquera évidemment des contraintes d'ordre pratique, telle que la possibilité d'accès aux vieux travaux d'un filon en cours d'exploitation ainsi que l'existence d'un développe-

ment important de la minéralisation accessible par les travaux miniers réalisés.

Ces différentes considérations nous ont fait retenir deux gisements wolframifères en cours d'exploitation: le gisement de BORRALHA (Portugal) et le gisement d'ENGUYALÉS (France).

II - CONSIDERATIONS GEOLOGIQUES ET METALLOGENIQUES

A/ Gisement de BORRALHA

L'environnement géologique du gisement de BORRALHA a été décrit principalement par NORONHA (21) qui a en outre dressé la carte géologique du district minier correspondant (fig.7).

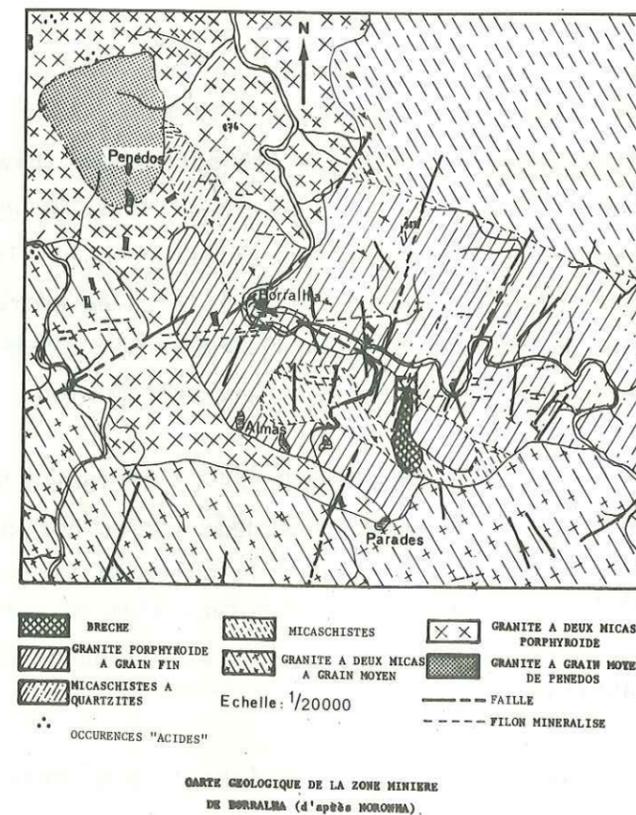


FIGURE 7

Celui-ci est situé sur le flanc nord de la Serra de Cabreira à la limite des provinces du Minho et de Tras os Montes dans le nord du Portugal et à 20km de la frontière espagnole.

Le district de BORRALHA renferme plusieurs concessions, les unes essentiellement tungstifères et les autres essentiellement stannifères. En revanche d'autres concessions présentent simultanément les deux métaux. Une certaine zonalité semble ainsi .. /.

se dessiner à l'échelle du district.

Exploité depuis 1904, il a déjà fourni plusieurs dizaines de milliers de tonnes de wolframite et par son importance se classe au deuxième rang des gisements portugais

Actuellement seules les concessions tungstifères sont en exploitation. Celle-ci est souterraine et réalisée par puit et galeries. Les minerais extraits et commercialisés sont par ordre d'importance: la wolframite, la scheelite et la chalcopryrite.

1. Environnement géologique

L'environnement géologique de la région est exclusivement constitué de roches granitiques et schisteuses, comme l'ont noté les différents auteurs qui en ont dressé l'inventaire.

a) Roches schisteuses

Le complexe "schisto-grauwackeux" a été défini par TEIXEIRA⁽²²⁾ et renferme des schistes micacés, des grauwackes, des grès, des quartzites et des schistes amphiboliques. D'après des déterminations d'âge isotopique effectuées à l'aide de la méthode rubidium - strontium sur une série volcano-sédimentaire intercalée entre l'Ordovicien et le complexe schisto-grauwackeux, cette série intercalaire serait d'âge cambrien inférieur (563 Ma), donc le complexe schisto-grauwackeux serait précambrien.

Un deuxième groupe de roches schisteuses appartient à l'Ordovicien-silurien avec passage continu entre les deux systèmes. Ces deux séries ont subi un métamorphisme important et n'ont pu être datées que récemment à la suite de la découverte des niveaux à Graptolites (RIBEIRA et al⁽²³⁾)

b) Roches granitiques

Les granites du Nord du Portugal seraient d'après NEIVA⁽²⁴⁾ subdivisés en trois groupes: un granite ancien, des granites concordant avec des structures hercyniennes et des granites discordants. Toujours d'après cet auteur les minéralisations à W et Sn seraient en rapport avec certains granites hercyniens.

Pour TEIXEIRA⁽²²⁾ il y aurait deux granites: le "granite de Porto" de type alcalin et anté-ordovicien, et souvent à faciès gneissique et des granites hercyniens plus jeunes, porphyroïdes et monzonitiques à deux micas qui seraient à l'origine des minéralisations en étain et tungstène.

Néanmoins des études fondées sur des déterminations d'âges absolus ..//..

montrent que tous les granites du nord du Portugal sont en rapport avec l'orogénèse hercynienne (MENDES⁽²⁵⁾). Il semble que cette dernière soit primordiale pour l'apparition des minéralisations tungsto-stannifères portugaises, orogénèse à laquelle sont reliées d'ailleurs les minéralisations du même type du Cornwall, de la Bretagne, du Massif Central et de l'Erzgebirge.

2/ Description pétrographique

Ces différentes roches se présentent dans le district minier de BORRALHA suivant des faciès lithologiques qui ont été explicités en détail par NORONHA⁽²¹⁾ auquel nous empruntons les conclusions.

a) Roches métamorphiques

Les micaschistes comprennent un groupe de roches schisteuses de coloration grisâtre à biotite, muscovite, chlorite, quartz d'exsudation et andalousite souvent altérée en séricite. Accessoirement on trouve tourmaline, apatite, et zircon.

Les quartzophyllades renferment quartz, muscovites, et biotite chloritisée ainsi que des minéraux accessoires dont la tourmaline relativement abondante.

Les quartzites sont généralement rubanés par alternance de lits quartzeux à texture saccharoïde avec des lits phylliteux.

Les quartzites noirs qui présentent une allure d'ardoise semblent renfermer une matière carbonnée (graphiteuse) et sont souvent imprégnés d'une minéralisation sulfurée.

b) Roches granitiques

NORONHA distingue plusieurs types de granite:

Le granite à deux micas à grain moyen présente une texture orientée due à la disposition des micas. Cette roche est formée essentiellement de quartz, de feldspath potassique et de plagioclase, ainsi que de muscovite, de biotite et d'apatite. Les cristaux de quartz à extinction roulante laissent supposer que la roche a été tectonisée.

Le granite porphyroïde à deux micas est une roche à grain grossier dont l'étude optique révèle la présence de minéraux accessoires tels que l'apatite, la chlorite, le zircon, la tourmaline et des minéraux opaques.

Le granite porphyroïde biotitique présente une structure parfois orientée riche en megacristaux de feldspath potassique et très pauvre en muscovite.

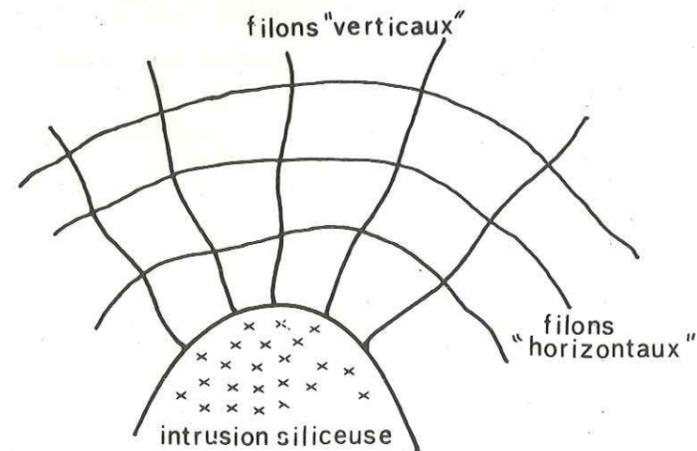
Le "granite de Penedos" est caractérisé par une abondance de quartz de forme globulaire dont les plus gros cristaux qui contiennent des inclusions de feldspath et de micas sont probablement tardifs. Ce granite présente un caractère intrusif.

Enfin on trouve dans le district un certain nombre "d'occurrences acides" tels que des granites leucocrates à grains fins, des aplites à tourmaline et grenat ainsi que des pegmatites, ces dernières pouvant renfermer de la cassitérite.

3/ Esquisse métallogénique et minéralogique

a) Système filonien

Une caractéristique du district wolframifère de BORRALHA est la présence de véritables intrusions siliceuses à caractère bréchique. Les travaux miniers ont mis ainsi en évidence deux puissants amas de quartz. Le premier est de dimensions très importantes (longueur 300 mètres, largeur 50 à 80mètres), le deuxième, plus mal connu est de dimensions plus restreintes. Ces brèches (photo 8) à large dominante quartzeuse se ramifient dans un système filonien qui comporte deux groupes de filons: un groupe de filons verticaux et sub-verticaux (radiaux par rapport à l'intrusion) et un groupe de filons horizontaux et sub-horizontaux (concentriques) (fig.9).



Disposition du système filonien dans le district de Borralha

FIGURE 9



FIGURE 8

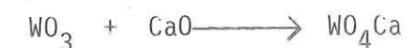
Cette disposition typique des fractures, suggère l'existence d'une pression sous-jacente à la roche en place et produisant les failles verticales. Puis une chute de cette pression aurait produit un effondrement partiel qui aurait donné naissance aux failles horizontales. Cette hypothèse pouvant être appuyée par la présence de nombreux blocs de schistes provenant de la roche encaissante dans le matériel siliceux formant l'intrusion (PROUHET (25)).

Tous les filons quartzeux issus des intrusions et dont la puissance varie de quelques centimètres à 1m5 sont minéralisés. Des filons non minéralisés coïncidant avec des zones de failles apparaissent quelquefois, mais ils sont plus tardifs car ils recourent toujours les précédents.

Une tectonique cassante accompagnée de failles avec rejets a affecté les systèmes filoniens et découpé l'ensemble du gisement en panneaux (ou groupes) de dimensions souvent importantes. Ainsi, le groupe filonien B renfermant la partie du filon San Antonio que nous avons particulièrement étudiée a-t-il une extension horizontale de plus de 600 mètres.

b) Minéralisation

Les filons minéralisés, encaissés généralement dans les schistes mais également dans des granites sont constitués de quartz blanc, rarement hyalin avec de rares géodes. La paragenèse est à wolframite dominante, accompagnée de scheelite primaire principalement localisées dans les parties les plus "chaudes" du gisement. En effet, comme le montre notre théorie, la valeur de ΔG° de la réaction:



est de $-40 \text{ Kcal.mole}^{-1}$ donc sensiblement plus négative que celle conduisant à la formation de la wolframite.

La minéralisation sulfurée est représentée principalement par la chalcoppyrite, la pyrite, la pyrrhotine, la marmatite et la molybdénite. On rencontre en outre de la bismuthinite, de la stannite, du cuivre gris (tennantite), du mispickel, de la chalcosine et de la covelline. La bismuthinite est quelquefois accompagnée de bismuth natif.

Des minéraux secondaires, tungstite ou azurite peuvent apparaître localement.

Si les roches encaissantes subissent parfois des phénomènes d'altération et de silicification, souvent au contraire les épontes schisteuses sont très franches et ne présentent aucune transformation.

Si la minéralisation des filons est abondante, en revanche la brèche ne présente pas dans son ensemble le même intérêt sur le plan industriel. Il faut toutefois noter que cette brèche a été exploitée et particulièrement au contact des roches encaissantes où elles pouvaient être localement très riches en wolframite.

B/ Gisement d'ENGUYALES

Le gisement d'ENGUYALES est situé dans la partie septentrionale du département de l'Aveyron et à quelques kilomètres au nord d'Entraygues dans le district wolframifère de la Châtaigneraie. Ce district renferme en outre les gisements antérieurement exploités de Leucamp, Tessières les Boulies, Murois-Soubeyre, ainsi que plusieurs indices à tungstène et étain découverts plus récemment. Le gisement d'Enguyales est actuellement en cours d'exploitation.

1) Environnement géologique

Le champ filonien est situé en entier dans la série des micaschistes supérieurs de la Châtaigneraie entre le massif granitique d'Entraygues et celui de Veinazès. La batholithe de granite porphyroïde d'Entraygues de type calco-alcalin et qui appartient au massif de la Margeride a été daté par VIALETTE⁽²⁷⁾ à 310 Ma. Ce granite renferme des lentilles de leuco-granite⁽²⁸⁾ ainsi que des pegmatites et des aplites, et il est accompagné par de nombreuses venues filoniennes, en particulier quartzeuses.

Les auteurs distinguent deux types de micaschistes⁽²⁹⁾ : les micaschistes supérieurs et les micaschistes inférieurs (figure 10). Les premiers présentent une gamme de roches variées souvent très riches en quartz et généralement chloriteuses. En revanche les micaschistes inférieurs sont plus homogènes et très riches en muscovite.

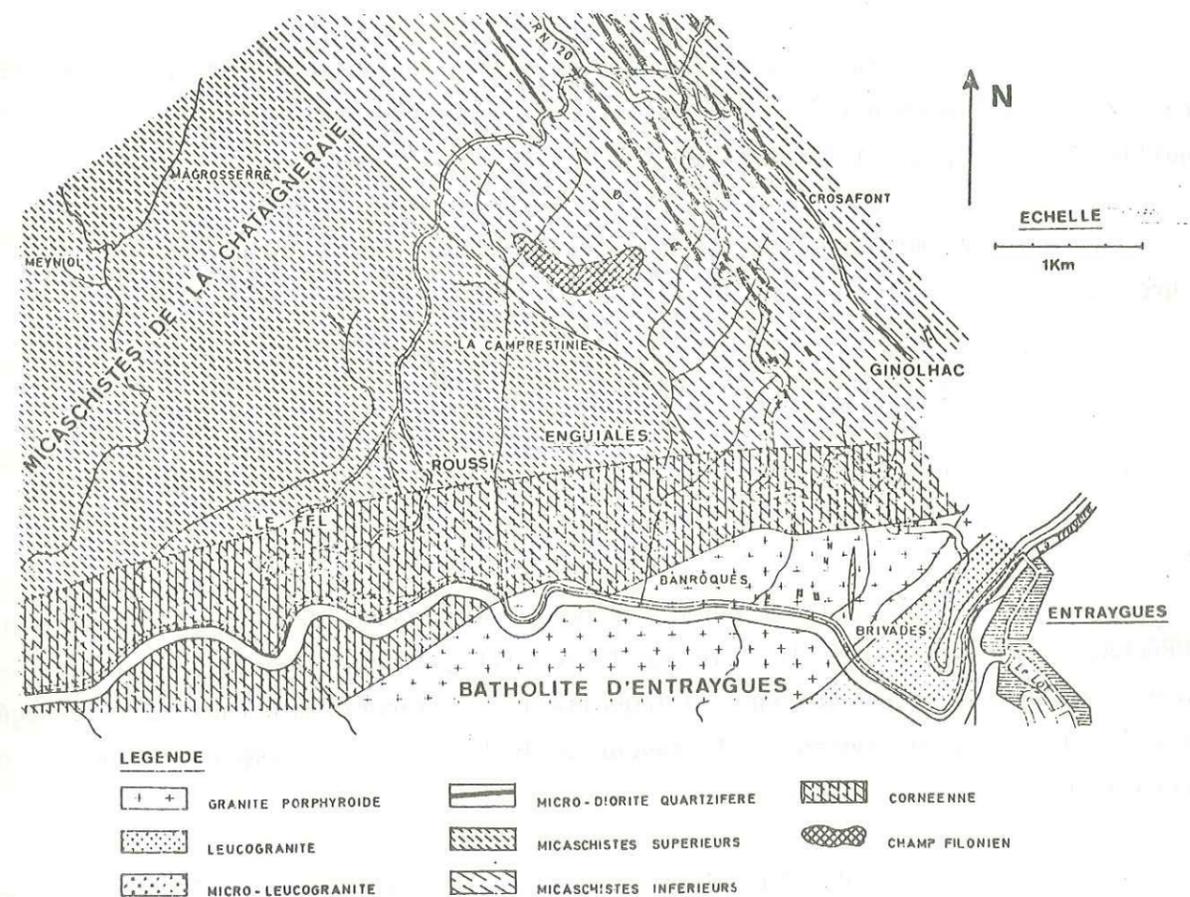
BECARIE⁽³⁰⁾ a montré que le métamorphisme de contact entre le granite d'Entraygues et les micaschistes est représenté par des cornéennes à andalousite et biotite.

2) Esquisse métallogénique et minéralogique

Le gisement d'ENGUYALES a été étudié principalement par BONNE⁽³¹⁾.

Le champ filonien renferme deux groupes de filons quartzeux :

- un groupe de filons concordants avec la schistosité principale des micaschistes supérieurs et de direction ONO-ESE et de pendage 55° ENNE;



ESQUISSE DE LA CARTE GÉOLOGIQUE DU DISTRICT D'ENGUYALES (d'après BONNE)

FIGURE 10

- un groupe de filons recoupant la schistosité de direction SSO-NNE de pendage 70° 0.

Ce deuxième groupe qui constitue la partie médiane du gisement, et qui renferme les filons les plus puissants (jusqu'à 80 cm) semble le plus richement minéralisé.

La minéralisation est constituée principalement de wolframite. Nous avons noté la présence de scheelite primaire (contemporaine de la cristallisation de la wolframite) dans certaines parties basses du gisement. En revanche la scheelite secondaire, d'altération, est localisée aux affleurements.

Les sulfures sont représentés par le mispickel et la pyrite, et les minéraux non métalliques par la fluorapatite et la tourmaline, cette dernière, en fines aiguilles noires, pouvant être abondante dans certains filons.

Les micaschistes au contact des épontes sont tourmalinisés silicifiés et greisenifiés.

D'après BONNE, il y aurait eu deux phases de minéralisation:

- une phase avec fluorapatite, tourmaline, quartz et wolframite,
- une phase ultérieure qui aurait mis en place les sulfures.

En fait, il est permis de penser que, comme dans le cas du gisement de BORRALHA, et en accord avec les lois de la zonalité, il n'y a eu en fait qu'une seule phase de minéralisation, au cours de laquelle les différents minéraux de la paragenèse ont cristallisé successivement à la faveur de la baisse de la température de la solution minéralisante

Au sujet de l'origine de la wolframite des gisements situés sur le pourtour du granite de la Châtaigneraie certains semblent envisager qu'elle puisse être trouvée dans des horizons de schistes cristallins à scheelite analogues à ceux signalés par BOYER et ROUTHIER⁽³¹⁾, dans la zone axiale de la Montagne Noire.

Dans cette éventualité, il faudrait concevoir non pas une simple transformation "in situ" de la scheelite en wolfram avec le cas échéant une certaine remobilisation, mais une fusion totale de la série métamorphique renfermant le tungstène. Ceci est évidemment concevable, mais comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ce processus suppose un apport de Fe+Mn ayant une activité très élevée par rapport à celle du calcium. Si tel était le cas, il n'en demeure pas moins que la mise en place des filons d'ENGUYALES résulterait d'un processus magmatique, le magma étant alors d'origine anatectique.

III - PRINCIPE DE L'ETUDE GEOCHIMIQUE

Cette étude consiste tout d'abord à prélever dans le plan d'un filon et à différents niveaux des échantillons de wolframite qui seront soumis à l'analyse en vue de la détermination du rapport hubnérite/ferbérinite par dosage du manganèse et du fer contenu. Les échantillons doivent être prélevés autant que possible au voisinage des épontes, partie du filon qui correspond à la première consolidation.

Les cristaux de wolframite montrent quelquefois un phénomène de zonage peu fréquent toutefois, caractérisé par la présence de couches alternées, à l'échelle microscopique, de wolframite riche en fer. Dans ces conditions l'analyse d'un petit fragment du minéral pourrait conduire à un résultat erroné. Aussi pour pallier cette difficulté, nous avons effectué sur chaque prélèvement un échantillonnage grossier qui permet d'obtenir par analyse une teneur globale des éléments recherchés au point du filon étudié.

Toutefois, les échantillons obtenus sont souvent très impurs, ils renferment des oxydes de fer et de manganèse, de l'anhydride tungstique et des traces de scheelite ainsi que des sulfures. Nous nous sommes donc attachés à purifier préalablement les échantillons soumis à l'analyse. Le mode de purification que nous avons retenu est le suivant.

Après un tri soigné des cristaux de wolframite, ceux-ci sont soumis à un broyage fin (100 meshes) dans un mortier à bille en agate. Puis la poudre obtenue est traitée à l'ébullition par HNO₃ concentré qui, possède la propriété d'éliminer les sulfures présents (chalcopryrite, pyrite). Après plusieurs rinçages par centrifugation, le résidu est traité à chaud par HCL 3N. Les oxydes de fer et de manganèse passent en solution et la scheelite est attaquée en donnant un résidu de WO₃ insoluble. Après de nouveaux rinçages, l'anhydride tungstique est éliminé par l'ammoniaque diluée.

La wolframite ainsi purifiée peut alors être soumise à l'analyse.

Une prise de 20mg est attaquée en creuset de platine par du bisulfate de potassium fondu. Après refroidissement, on reprend H₂O additionné d'une trace de H₃PO₄ qui permet de complexer sous forme d'acide phosphotungstique soluble l'anhydride tungstique.

La solution obtenue est mise en ballon jaugé. Une aliquote est diluée de telle sorte que la concentration en wolframite soit de 20mg.l⁻¹. Cette solution est réservée au dosage du manganèse par absorption atomique en flamme air-acétylène. La/..

raie de résonance retenue est située à 2795 \AA et l'étalonnage de l'appareil est réalisé par la méthode des additions standards. Les signaux obtenus sont enregistrés sur papier millimétré et dépouillés.

Le dosage de fer est effectué de la même façon mais sur une solution renfermant 10mg.l^{-1} de wolframite. La longueur d'onde adoptée pour ce dosage est de 2483 \AA .

La précision obtenue par cette technique est estimée à 0,5 %.

La somme Mn + Fe d'un échantillon de wolframite doit être proche de 18,4 %. Un chiffre sensiblement supérieur serait l'indice de la présence d'une impureté minérale renfermant du fer ou du manganèse.

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A/ Gisement de BORRALHA

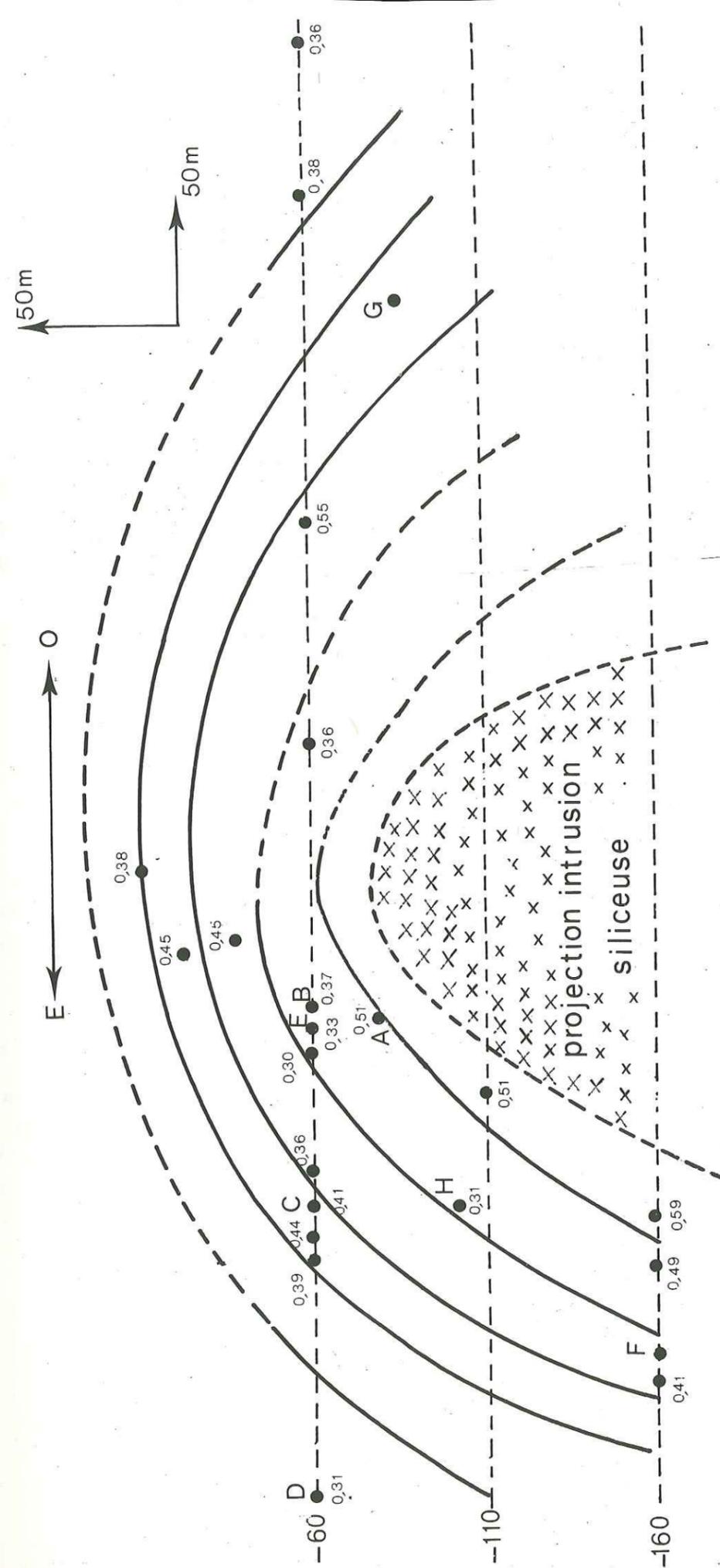
Nous avons retenu pour notre étude le filon de San Antonio groupe B et le filon Venise groupe BD. Ces deux filons, et particulièrement le premier possèdent un développement et des possibilités matérielles de prélèvement d'échantillons en nombre suffisant.

Toutefois, il est souvent difficile d'accéder dans certains travaux, en particulier dans les niveaux intermédiaires qui pour la plupart en raison de la richesse du gisement ont été dépilés. Il en est de même des stots de certaines galeries d'accès aux niveaux d'exploitation principaux. L'échantillonnage présentera donc des lacunes.

Les résultats obtenus pour le filon de San Antonio sont donnés figure 11 le plan de la feuille représentant le plan du filon. Nous avons reporté sur ce schéma la projection supposée de la brèche, car les travaux miniers ne l'ont pas recoupée. Les zones du filon proches de la brèche n'ont pas été tracées en raison probablement de la teneur trop faible du minerai contenu.

Les différents points expérimentaux relevés sur le schéma sont accompagnés de la valeur correspondante du rapport hubnérite/ferbérite; cette valeur étant liée à la valeur molaire du manganèse dans la wolframite par l'équation:

.../...



rapport $\frac{h}{f}$, filon San Antonio, groupe B

mine de Borralha - (Portugal)

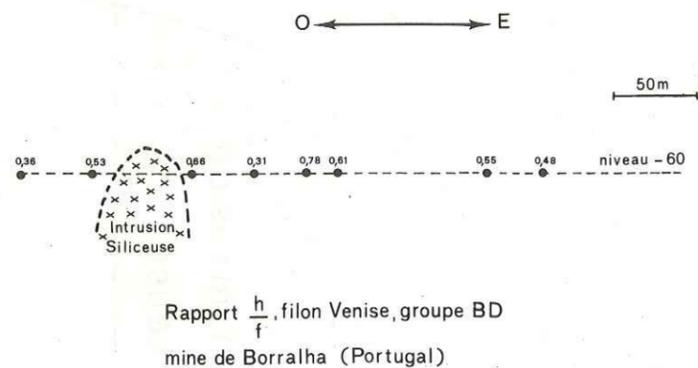
FIGURE 11

$$\frac{h}{f} \approx \frac{X}{1-X} \quad (10)$$

Nous noterons que pour toutes les directions tracées à partir de l'intrusion siliceuse, la valeur du rapport h/f élevée au voisinage de l'intrusion, diminue tout d'abord rapidement. Puis à une distance de l'ordre de 80 mètres de l'intrusion on observe une brusque augmentation de ce rapport, suivi de nouveau d'une lente diminution.

Nous avons étudié particulièrement à cet égard le niveau -60, secteur ouest qui en raison de son accessibilité nous a fourni le plus d'échantillons et dont nous retiendrons le profil géochimique pour vérifier notre étude.

Le filon Venise schématisé fig.12 n'a pu être étudié qu'au niveau -60. Ce filon est lié à la deuxième brèche du district minier. On remarque que le profil géochimique caractéristique du filon San Antonio se retrouve pour ce filon avec d'ailleurs un rapport h/f maximal plus élevé.



B/ Gisement d'ENGUYALES

Nous n' avons retenu pour ce gisement qu'un seul filon, le filon Barbara orienté SSO --- NNE et dont la coupe suivant un plan vertical est représentée fig.13.

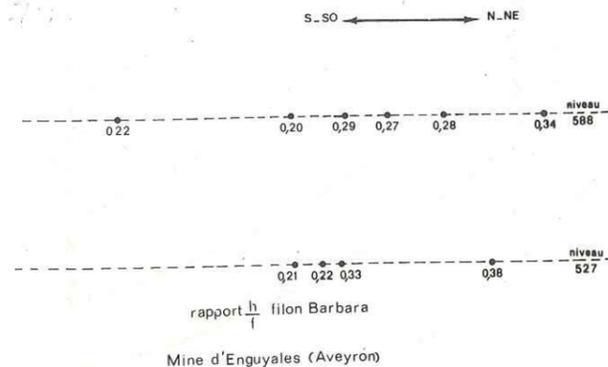


FIGURE 13

L'extension des travaux miniers du gisement d'ENGUYALES est actuellement limitée en direction horizontale, et il ne nous a pas été possible de prélever des échantillons à l'extrémité la plus "chaude" du filon considéré.

On remarquera toutefois sur la figure 13 et pour les deux niveaux étudiés, une diminution du rapport h/f de la wolframite dans la direction NNE — SSO ; La faible valeur de ce rapport permet de supposer sous toutes réserves que la partie exploitée actuellement correspond à une zone externe du gisement.

Les résultats recueillis n'auront pour nous qu'une valeur qualitative dans la mesure où ils confirment l'allure général du profil géochimique observé pour le gisement de BOURRALHA. Toutefois, leur caractère fragmentaire ne nous permet pas d'envisager l'application de nos équations à ce gisement, les données numériques obtenues étant insuffisantes pour effectuer le calcul théorique du profil géochimique.

Dans ce chapitre, nous avons étudié les conditions de gisement et les caractéristiques géochimiques des deux dépôts de wolframite que nous avons retenus pour notre étude.

Après avoir justifié le choix des gisements par des critères d'ordre thermodynamique et d'ordre pratique, nous avons décrit l'environnement géologique des districts miniers considérés.

Une esquisse métallogénique et les paragenèses minérales trouvées dans ces filons ont été présentées.

Puis après avoir décrit le procédé d'échantillonnage et la méthode d'analyse utilisée pour le dosage du rapport manganèse-fer des wolframites, nous avons exposé les résultats obtenus pour deux filons du gisement de BOURRALHA et un filon du gisement d'ENGUYALES.

CHAPITRE III

Dans ce chapitre nous relaterons en détail l'établissement de l'équation reliant la température T à l'abscisse x mesurée le long du filon San Antonio de BORRALHA au niveau -60, profil que nous avons retenu pour la vérification de notre théorie.

Nous rappellerons tout d'abord le principe de la détermination de la température de formation d'un minéral par la mesure de la température d'homogénéisation des inclusions fluides existant au sein du cristal. Puis nous donnerons les résultats obtenus par les mesures effectuées sur les quartz liés au wolfram étudié.

Nous décrirons ensuite le procédé que nous avons mis au point pour déterminer la pression mise en jeu lors du processus de cristallisation du minéral, donnée indispensable pour le calcul de la température de formation.

Les valeurs de la température ainsi obtenues seront utilisées comme conditions aux limites pour intégrer l'équation du transfert thermique. Ce calcul ne pourra être conduit à terme qu'en posant "à priori" les conditions de remplissage de la faille filonienne. Le modèle ainsi défini pourra être considéré comme satisfaisant si l'équation donnant la température en fonction de l'abscisse x est représentative des résultats expérimentaux déterminés par la méthode des inclusions fluides.

I - DETERMINATION DES TEMPERATURES D'HOMOGENEISATION DES INCLUSIONS FLUIDES

A/ Principe de la mesure

L'utilisation des inclusions fluides présentes dans les cristaux comme thermomètre géologique a été proposée depuis longtemps⁽³²⁾. Cette méthode n'a toutefois été exploitée intensivement que plus récemment^(34, 35, 36). La présence de ces inclusions, visibles au microscope dans des lames de quartz polies est liée à l'existence de défauts d'empilement lors de la croissance du cristal. Il en résulte un emprisonnement d'une portion du liquide dans lequel baignait ce cristal lors du processus de formation. Au cours du refroidissement, un retrait ou une condensation du fluide provoque l'apparition d'une nouvelle phase. En réchauffant cette inclusion jusqu'à disparition de cette nouvelle phase, on obtient la température d'homogénéisation.

Les inclusions correspondant au premier processus de cristallisation du

minéral, sont appelées inclusions primaires, par opposition aux inclusions pseudo-secondaires ou secondaires, liées à la cicatrisation de fissures provoquées par des mouvements mécaniques postérieurs.

L'existence d'une ébullition du fluide générateur, ou simplement le dégagement dans ce fluide de bulles de gaz susceptibles d'adhérer aux parois du cristal et d'être emprisonnées au cours de la croissance, provoque l'apparition d'inclusions dont la température d'homogénéisation n'est plus représentative d'un phénomène physique simple. Il sera donc nécessaire d'éliminer par un procédé statistique les inclusions aberrantes. Pour cela on effectue la mesure de la température d'homogénéisation d'un grand nombre d'inclusions et les valeurs obtenues sont reportées sur un histogramme (fig.14).

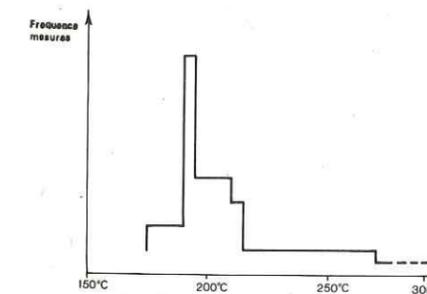


FIGURE 14

La nature du fluide contenu dans l'inclusion peut-être déterminée par analyse chimique. L'analyse effectuée avec les quartz de BORRALHA nous a montré que ce fluide est essentiellement constitué par une solution de chlorure de sodium dont la concentration est déterminée par la mesure du point de congélation observée au microscope.

Ce dernier permet d'une part le chauffage de la lame de quartz étudiée à l'aide d'une platine chauffante prévue pour atteindre une température de 350°C, et d'autre part le refroidissement jusqu'aux températures exigées pour la congélation des solutions emprisonnées dans les inclusions. Ce refroidissement est obtenu par passage dans la platine d'un courant d'azote refroidi par circulation préalable dans un serpentin de cuivre immergé dans un Dewar contenant de l'azote liquide. La température de la platine est mesurée à l'aide d'une thermistance et le dispositif est préalablement étalonné avec des substances à point de fusion bien défini.

B/ Résultats des mesures

Nos mesures ont porté sur quatre échantillons de quartz prélevés le long du niveau -60 du filon San Antonio aux points désignés par les lettres A, B, C, D. (fig.11) Les quartz sont liés aux cristaux de wolframite préalablement analysés (Chapitre II).

La figure 14 donne un des histogrammes obtenus pour l'un des quatre

échantillons mentionnés. La courbe figurée est tracée en reportant pour chaque valeur de la température, la fréquence des mesures effectuées sur l'échantillon. L'ensemble de la courbe correspond à une quarantaine de déterminations et la température lue est ici de 192°C.

Dans le tableau suivant nous avons reporté les températures d'homogénéisation que nous avons obtenues pour les quatre échantillons. Nous avons également indiqué les valeurs déterminées par NORONHA (37) pour des quartz prélevés au points E, F et G du même filon San-Antonio (voir fig.11). Nous y avons en outre reporté les températures de congélation pour ces échantillons.

Echantillon	A	B	C	D	E	F	G
Température d'homogénéisation °C	265	275	215	192	260	255	225
Température de congélation °C		-8		-5,5	-7,7	-6,1	-7,3

Nos valeurs sont en bon accord avec celles données par NORONHA, si l'on tient compte des positions respectives des échantillons étudiés. On remarquera en outre que la température de congélation est plus basse pour l'échantillon qui possède la température d'homogénéisation la plus élevée. La concentration en équivalent NaCl de la solution possédant la température de congélation de - 8°C (échantillon B) est de $11,5g.l^{-1}$ en revanche pour l'échantillon D, dont la température de congélation de la solution est de - 5,5°C la concentration n'est plus que de $9g.l^{-1}$. (Figure 15)

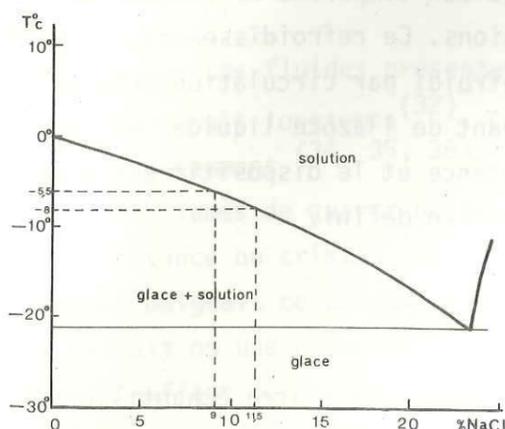


FIGURE 15

II - DETERMINATION DES TEMPERATURES DE FORMATION

A/ Principe

La température d'homogénéisation ne correspond pas le plus souvent à la température de formation, car lors de sa mesure, la solution n'est pas à la pression qui s'est exercée sur elle au moment de la consolidation du cristal. La température d'homogénéisation permet seulement de déterminer l'isochore du diagramme P, V, T de la solution saline enfermée, la figure 16 représente effectivement l'isochore de la solution saline enfermée dans l'inclusion du quartz de l'échantillon D et qui est donnée dans la littérature.

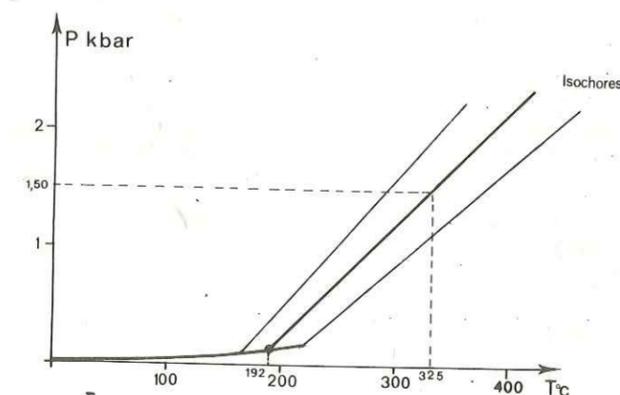


FIGURE 16

La détermination de la température de formation implique donc au préalable la connaissance de la pression qui a présidé à la mise en place de la minéralisation. La détermination de cette pression est très difficile et est le plus souvent estimée à partir d'observations géologiques.

Nous cherchons au contraire à effectuer une mesure physique donnant directement la valeur de cette pression. Nous avons imaginé pour cela la méthode suivante. Nous supposons que les contraintes qui se sont exercées sur le cristal lors de sa formation se sont conservées après leur relâchement, et cela en raison de la cinétique très lente de reconstitution du réseau cristallin à basse température.

Pour une direction cristallographique L l'équation d'état du solide s'écrit:

$$\frac{dL}{L} = \beta dp + \alpha dT \quad (11)$$

où β et α sont respectivement les coefficients de compressibilité isotherme et de dilatation thermique. Ce dernier diminue d'ailleurs sensiblement aux hautes pressions, et nous ne tiendrons pas compte du deuxième terme du deuxième membre de l'équation (11). Si nous connaissons le coefficient de compressibilité, il nous suffira d'évaluer la variation $-\frac{dL}{L}$ pour obtenir la pression de formation.

B/ Mesure du coefficient de compressibilité

1/ Principe de la mesure

Les coefficients de compressibilité peuvent être déterminés par différentes techniques expérimentales. On peut ainsi mesurer la variation de maille par diffraction de rayons X⁽³⁸⁾, ou le calculer à partir des constantes élastiques déduites de la vitesse de propagation des ultrasons dans le solide⁽³⁹⁾.

Nous avons retenu la méthode par jauges de contraintes proposée par TIKHOMIROVA et al⁽⁴⁰⁾ et utilisée ultérieurement par MAURY⁽⁴¹⁾.

Les jauges de contrainte sont constituées d'un fil très fin (25 μ) obtenu par photogravure d'une couche de métal sur un support isolant. Ce fil affecte la forme d'une grille (figure 17)

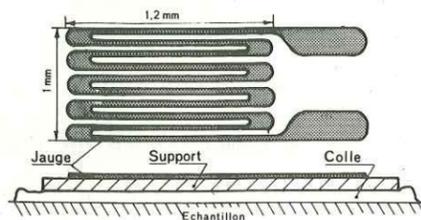


FIGURE 17

Cette disposition permet d'obtenir une longueur active importante sous une faible superficie. La jauge est collée sur la surface de l'échantillon de façon que l'ensemble suive les déformations de celui-ci.

Quand ce fil subit un allongement Δl sa résistance varie de ΔR :

$$\frac{\Delta R}{R} = K \frac{\Delta l}{l} = \Delta_p \beta_i G$$

où G est le coefficient de jauge. Il suffira de mesurer la variation de résistance de la jauge pour déduire la variation de longueur du solide.

Le coefficient de compressibilité est obtenu par une méthode différentielle, en comparant la variation de la résistance de la jauge collée sur l'échantillon avec la variation de la résistance d'une jauge identique collée sur un échantillon témoin de cobalt, de compressibilité β_o connue. Soit R_i la résistance de la jauge collée sur l'échantillon de compressibilité β_i et R_o celle de la jauge collée sur la cobalt de compressibilité β_o . On a à l'équilibre du pont:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta R_i}{R_i} = \frac{\Delta R_o}{R_o} = \Delta p(\beta_i - \beta_o) G \quad (12)$$

2/ Appareillage haute-pression

Nous avons utilisé pour nos mesures l'appareillage du Laboratoire de physique des Hautes Pressions de l'Université de Grenoble. Ce dispositif utilisé initialement par BLOCH⁽⁴²⁾ puis BARTHOLIN⁽⁴³⁾ pour des études de caractéristiques magnétiques de métaux sous hautes pressions est composé de deux étages. Le premier étage est un compresseur à membrane Aminco qui permet de comprimer de l'hélium à une pression de 2kbar. Le deuxième étage, composé d'un multiplicateur de type Basset est formé d'une chambre dans laquelle coulisse un piston: la chambre alimentée avec l'hélium préalablement comprimé voit son volume réduit par le mouvement du piston et la pression peut alors atteindre 10 kbar.

La chambre d'expérience où sont introduits les deux échantillons est constituée par la zone neutre du multiplicateur qui se trouve au dessus du piston de celui-ci. Elle est fermée par une culasse en bronze au béryllium équipée de sorties électriques isolées permettant le branchement des jauges au pont d'extensométrie.

3/ Résultats-

La wolframite est monoclinique, mais l'angle β étant de $90^\circ 24'$ ⁽⁴⁴⁾ le prisme est quasi orthorombique.

Nous avons déterminé la valeur du coefficient de compressibilité suivant les trois axes cristallographiques \vec{a} , \vec{b} , et \vec{c} soit perpendiculairement aux faces 100, 010, 001.

D'après l'équation (12) on a:

$$\beta_i = \beta_o + \frac{\frac{\Delta R}{R}}{\Delta P G}$$

.../...

Les résultats de nos mesures sont consignés dans le tableau suivant :

Orientation	\vec{a}	\vec{b}	\vec{c}
β_i en bar^{-1}	$3,01 \times 10^{-7}$	$3,07 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-7}$

C/ Mesure de la variation de maille

La mesure de la variation de maille est effectuée au diffractomètre à rayons X par comparaison entre un échantillon de wolframite brute et un échantillon soumis au préalable à un recuit destiné à relâcher les contraintes. Nous avons effectué ce recuit en portant le minéral, placé dans un tube de quartz scellé sous vide, à 700°C pendant huit jours dans un four Kanthal.

La mesure de la variation de maille est réalisée uniquement pour la raie 020, correspondant à la direction cristallographique \vec{b} . Le diffractomètre utilisé est préalablement étalonné avec du silicium. Les "pics" sont tracés point par point par enregistrement sur papier millimétré à raison d'une mesure par centième de degré lu sur le goniomètre de l'appareil.

Nous avons reporté figure 18 les pics tracés suivant cette méthode pour un échantillon prélevé au point H du filon de San Antonio (figure 11). L'abscisse du maximum du pic est obtenu par la détermination du barycentre de la courbe. Le principe même de cette mesure est sujet à caution, car le positionnement de la plaque supportant la poudre peut ne pas être rigoureusement reproductible entre chaque essai, compte-tenu de la faiblesse des écarts que nous cherchons à mesurer. Aussi, nous a-t-il paru nécessaire d'introduire dans chaque poudre soumise à l'étude un même étalon interne. Nous avons choisi pour cela le chlorure de potassium dont une raie intense possède un angle $2\theta = 28^\circ 38'$ c'est à dire proche de celui étudié pour la wolframite ($31^\circ 29'$). La figure 19 donne les résultats obtenus par cette méthode pour un échantillon prélevé au point E du filon San-Antonio. On constate que pour cette manipulation l'étalon interne permet de corriger très légèrement la différence d'angle mesurée pour les deux échantillons de wolframite.

D/ Calcul de la pression de formation

Le coefficient de compressibilité pour la direction cristallographique considérée étant de $3,07 \text{ bar}^{-1}$, on obtient aisément la pression de formation à l'aide de l'équation:

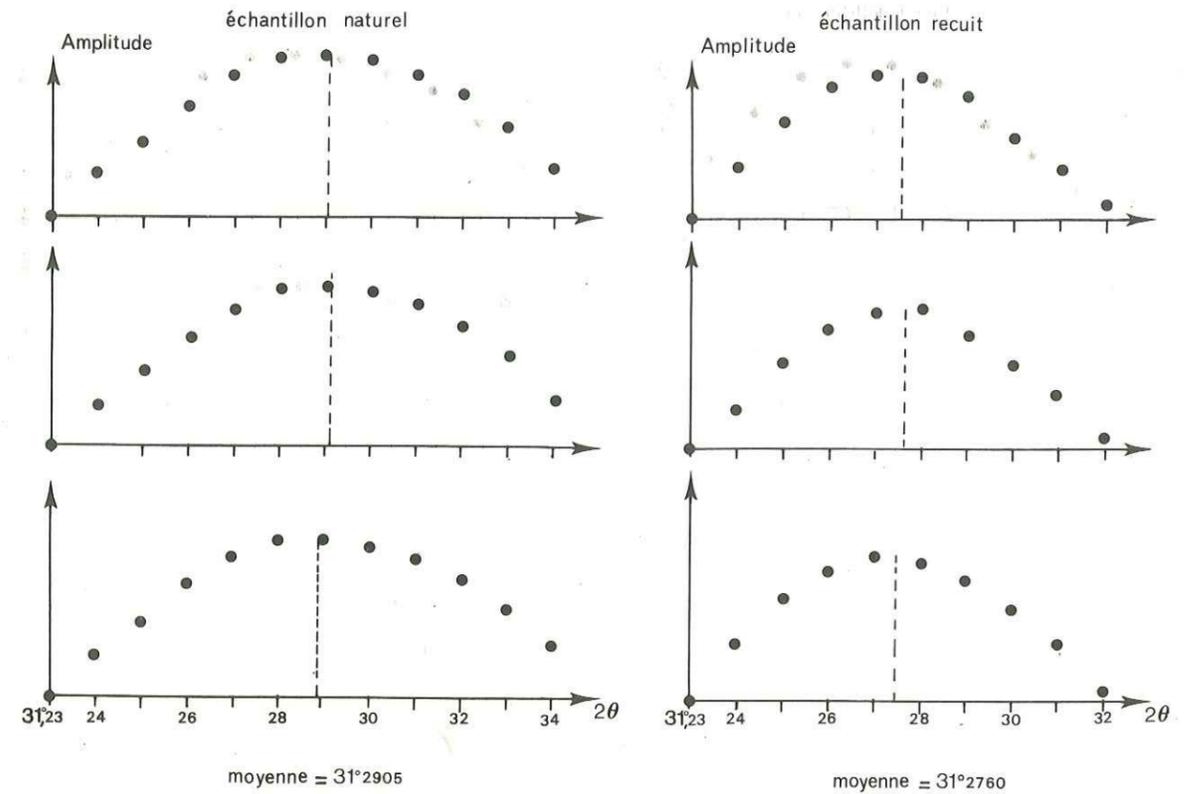


FIGURE 18

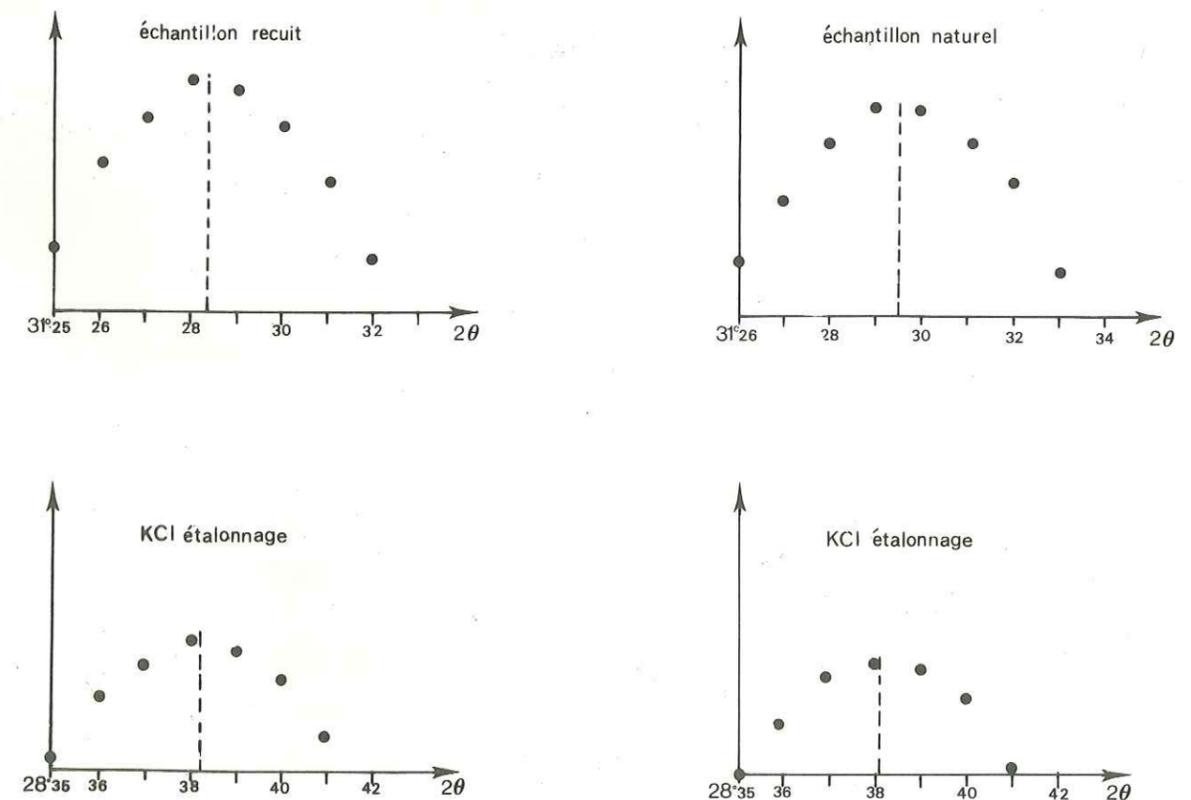


FIGURE 19

$$\frac{dL}{L} = \beta dp$$

d'où l'on tire pour le point H:

$$\frac{0,0004634}{3,07 \times 10^{-7}} = 1509 \text{ bars}$$

et pour le point E:

$$\frac{0,0004474}{3,07 \times 10^{-7}} = 1457 \text{ bars}$$

Il ne nous est pas possible de fixer une limite d'erreur à cette valeur. Nous remarquerons seulement que cette pression est de l'ordre de grandeur de celle estimée par NOROHNA ⁽³⁷⁾ et comprise d'après cet auteur entre 1000 et 1500 bars. Les deux mesures que nous avons effectuées sont d'autre part parfaitement concordantes.

E/ Détermination des températures de formation

En supposant que la pression est identique en chaque point du filon, on peut déterminer la température de formation de la wolframite en se reportant au diagramme P, V, T de la solution saline emprisonnée dans l'inclusion.

La figure 16 montre le principe de cette détermination et le tableau suivant donne les résultats obtenus par les points A, B, C, D du filon de San Antonio.

Echantillon	A	B	C	D
Température de formation	417	430	350	325
°C				

Les points expérimentaux précédents ont été reportés figure 20.

III - EQUATION RELIANT LA TEMPERATURE A LA DISTANCE

Nous nous proposons maintenant d'établir l'équation analytique reliant la température à l'abscisse mesurée le long du filon étudié à partir du "centre chaud".

Les valeurs des températures dont la mesure a été décrite dans le paragraphe précédent nous serviront de conditions aux limites pour intégrer l'équation différentielle du transfert thermique.

En revanche, les conditions initiales, c'est à dire le processus de

remplissage de la faille filonienne par le fluide chaud nous est inconnu. Nous sommes donc obligé de choisir, à priori, un mécanisme. Si l'intégration conduit avec de telles conditions initiales à une solution $T = f(x)$ en bon accord avec le profil expérimental (fig 20) nous pourrions supposer que le mécanisme choisi possède une bonne probabilité de représenter la réalité du phénomène. C'est cet essai qui sera explicité en détail dans le calcul suivant.

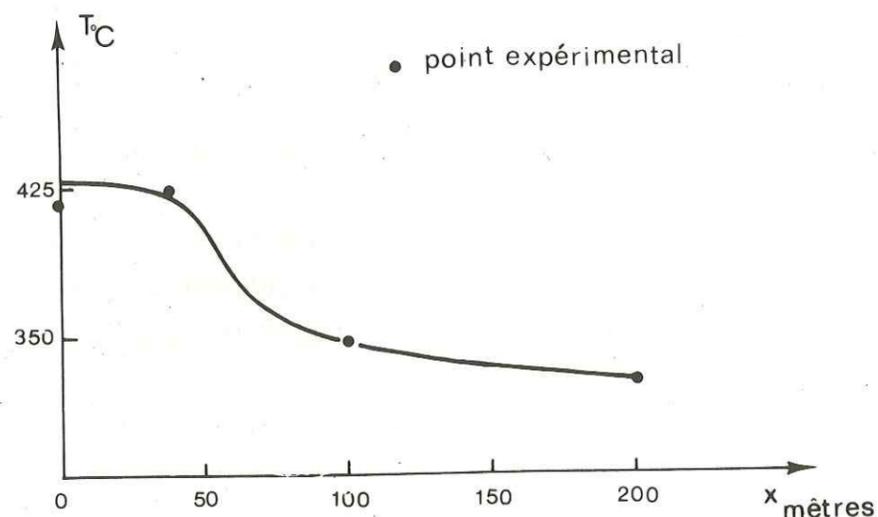


FIGURE 20

Il faut tout d'abord remarquer l'ampleur du phénomène responsable de la mise en place du gisement. En effet, une estimation rapide montre, d'une part que la seule intrusion siliceuse renferme une dizaine de millions de tonnes de quartz, ce qui laisserait supposer une circulation de fluides exceptionnelle, et d'autre part que le système filonien proprement dit ne représente qu'une très faible partie de cet ensemble.

La courbe de la figure 20 suggère, après examen du gradient de température que la faille filonienne s'est emplie en deux étapes. Il y aurait eu tout d'abord une injection rapide du fluide chaud à forte pression jusqu'à une distance de l'ordre de 60m, point de pseudo-équilibre entre la pression de l'intrusion et celle existant alors dans la faille. Puis on assisterait à un remplissage plus lent correspondant probablement à un processus d'élimination du fluide résiduel de la partie encore libre de la faille.

Le problème présente une certaine analogie avec celui des échangeurs de chaleur^(45,46,47). On pose que le fluide se déplace avec une vitesse $v(t)$ (fig.21) suivant la direction de l'axe des x , et perpendiculairement à la direction y . On suppose pour rendre le problème mathématiquement soluble, qu'il n'y a aucune conduction thermique dans le fluide dans la direction du flux. Cette hypothèse est valable dans le cas d'une faille ouverte sur une grande longueur. Soit m la masse du fluide en contact avec l'unité de surface du solide, c sa chaleur spécifique, k la conductivité du solide dont nous supposons la conductivité de surface très grande, ce qui signifie que la température de surface du solide est égale à la température du fluide en chaque point.

Si T est la température du fluide, la variation de température dans un élément de section unitaire bordé par les plans x et $x + dx$ sera:

$$\Delta T = - \frac{1}{\Delta x} \left[(v(t)T)_{x+dx} - (v(t)T)_x \right] \Delta t = - \frac{\partial}{\partial x} (v(t)T) \Delta t \quad (13)$$

La perte de calories à l'interface fluide solide est proportionnelle à la différence de température:

$$\frac{h}{mc} (T - T_s) \quad (14)$$

où h est la conductance de surface.

L'équation différentielle régissant le régime thermique sera, en considérant (13) et (14):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = - v(t) \frac{\partial T}{\partial x} - \frac{h}{mc} (T - T_s) \quad (15)$$

On pose en outre que le flux dans le solide est proportionnel à la différence de température fluide-solide et l'on a:

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = - h (T - T_s) \quad \text{pour } y = 0 \quad (16)$$

De (15) et de (16) il vient:

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = mc \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v(t) \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (17)$$

pour $x > 0, t > 0$ et $y = 0$

On doit avoir en outre d'après les hypothèses initiales:

$$T_s = T \quad \text{pour } x > 0, t > 0 \text{ et } y = 0$$

A

Enfin le flux thermique dans le solide obéira à l'équation de

Fick:

$$\nabla^2 T_s - \frac{1}{k} \frac{\partial T_s}{\partial t} = 0$$

.../..

qui se réduira ici à :

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} - \frac{1}{k} \frac{\partial T_s}{\partial t} = 0 \quad (19)$$

la diffusivité k est reliée à la conductance k_s par la relation :

$$k = \frac{k_s}{\rho c}$$

où ρ est la densité et c la chaleur spécifique des matériaux.

Afin de pouvoir intégrer aisément l'équation différentielle (19) avec les conditions (17) et (18), nous supposons que la vitesse d'écoulement v n'est pas fonction du temps. Aussi, serons nous obligé de scinder la solution en deux parties; l'une faisant intervenir une vitesse v_1 correspondant au remplissage rapide de la faille jusqu'à la distance x_1 , l'autre, une vitesse v_2 correspondant à la dernière phase du remplissage.

Le calcul, dont le détail est donné en annexe conduit à la solution :

$$T(x) = \text{erfc} \frac{Kx}{2v\sqrt{k(t - \frac{x}{v})}}$$

avec $\text{erfc} u = 1 - \text{erf} u$ où $\text{erf} u = \int_0^u \exp(-\xi^2) d\xi$

Avec les conditions aux limites définies par les mesures de température on a en posant T_i la température au début, et T_f la température à la fin de la section considérée, la solution :

$$T(x) = (T_i - T_f) \text{erfc} \frac{Kx}{2v\sqrt{k(t - \frac{x}{v})}} + T_f \quad (20)$$

Nous supposons que le dépôt de wolframite s'effectue à partir de la solution minéralisante au fur et à mesure que celle-ci pénètre dans la faille; elle s'appauvrit donc en tungstène au cours de son cheminement et le point de la colonne de fluide à partir duquel s'effectue le dépôt s'éloigne progressivement du front de cette colonne, soit $a(x)$ cette distance (Figure 21)

En remarquant que $\frac{x}{t} = v$, nous pourrions déduire de (20)

l'équation :

$$T = (T_i - T_f) \text{erfc} \frac{K(x-a)}{2\sqrt{Kav}} + T_f \quad (21)$$

L'équation (21) est une équation paramétrique dont la résolution implique la connaissance de K , a , k , et v . Pour simplifier nous poserons $a = \text{Cst}$.

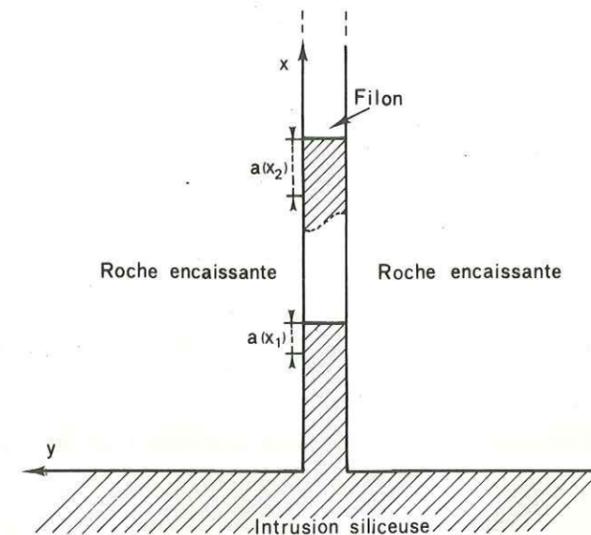


FIGURE 21

La courbe représentative de (21) tracée à partir de valeurs approchées des paramètres et pour deux valeurs de v a l'allure de la courbe représentée figure 20.

Ce fait suggère que le mécanisme que nous avons imaginé a une probabilité satisfaisante de représenter le mécanisme réel.

Nous remarquerons également que l'équation (21) possède une allure mathématique assez proche de celle proposée antérieurement par LAFFITTE^(48,49).

RESUME

La mesure de température de formation des quartz du filon San Antonio de BORRALHA par l'étude des inclusions fluides et la détermination de la pression de formation ayant présidé à la mise en place de la minéralisation, nous a fourni les données nécessaires à l'intégration de l'équation de transfert thermique.

Nous avons proposé pour cela un mécanisme de remplissage de la faille filonienne et l'équation obtenue nous a permis de constater que le calcul théorique que nous avons effectué pour déterminer le profil thermique du filon était en bon accord avec la mesure expérimentale.

Introduite dans l'équation thermodynamique de la formation de la wolframite que nous allons établir, cette loi va nous permettre de retrouver le profil géochimique du filon.

L'objet du quatrième chapitre sera tout d'abord d'établir dans un premier paragraphe l'équation générale donnant la valeur molaire du manganèse de la wolframite en fonction de la température et du rapport d'activités du manganèse et du fer dans la solution minéralisante.

Dans un deuxième paragraphe nous poserons arbitrairement la forme analytique de l'équation approchée donnant la valeur du rapport manganèse/fer dans la solution minéralisante, en fonction de x , distance exprimée en mètres pour une direction filonienne donnée. Cette équation sera établie numériquement pour le niveau -60 du filon San Antonio de BORRALHA.

Puis nous résoudrons l'équation générale pour ce même profil en utilisant en outre pour ce calcul l'équation $T = f(x)$ établie au chapitre précédent. Nous utiliserons pour cela une méthode "self-consistent" qui permettra de trouver une équation donnant avec plus de précision la valeur du rapport Mn/Fe dans la solution minéralisante.

Enfin, nous comparerons les valeurs numériques fournies par nos calculs avec la répartition géochimique déterminée par analyse et décrite chapitre II. Puis nous discuterons en détail ces résultats.

I - ETABLISSEMENT DE L'EQUATION DE FORMATION DE LA WOLFRAMITE

L'équation donnant, pour la formation de la wolframite, la variation d'enthalpie ΔH_{298} en fonction de X valeur molaire en manganèse, s'écrit (chapitre I)

$$\Delta H_{298} = 12575 X^2 - 20739 X - 16854 \quad (22)$$

La variation d'enthalpie libre s'écrira donc:

$$\Delta G_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X} = (1-X)\Delta G_{\text{WO}_4\text{Fe}} + X \Delta G_{\text{WO}_4\text{Mn}} + \Delta G_m \quad (23)$$

où ΔG_m est l'enthalpie libre de mélange, et où:

$$\Delta G_{\text{WO}_4\text{Mn}} = \Delta G^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}} + RT \text{Log} \frac{a_{\text{WO}_4\text{Mn}}}{a_{\text{W(VI)}} a_{\text{Mn(II)}}}$$

.. / ...

$$\Delta G_{\text{WO}_4\text{Fe}} = \Delta G^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}} + RT \text{Log} \frac{a_{\text{WO}_4\text{Fe}}}{a_{\text{W(VI)}} a_{\text{Fe(II)}}}$$

avec $a_{\text{WO}_4\text{Fe}}$ et $a_{\text{WO}_4\text{Mn}} = 1$

et avec: $\Delta G^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}} = \Delta H^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}} - T \Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}}$

$$\Delta G^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}} = \Delta H^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}} - T \Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}}$$

On a donc:

$$\Delta G^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X} = \Delta H^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X} - T \Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X}$$

et l'on a en outre: $\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m$

Le terme ΔH_m est inclus dans la valeur de l'enthalpie totale donnée par l'équation (9).

Nous supposons que la variation d'entropie de mélange est celle d'une solution régulière:

$$\Delta S_m = R \left[(1-X) \text{Log} (1-X) + X \text{Log} X \right]$$

$\Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X}$ est calculée de la façon suivante d'après les données de la littérature (10) (17):

$$\Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}} = S^\circ_{\text{WO}_4\text{Mn}} - S^\circ_{\text{WO}_3} - S^\circ_{\text{MnO}} = 1,16 \text{ cal.deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}} = S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}} - S^\circ_{\text{WO}_3} - S^\circ_{\text{FeO}} = 0,25 \text{ cal.deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

d'où:

$$\Delta S^\circ_{\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-X)}\text{Mn}_X} = (1,16 - 0,25X) + 0,25 = 0,91 X + 0,25 \quad (24)$$

D'après notre théorie (Introduction) nous posons que la wolframite précipitée tend à avoir la valeur la plus négative possible de ΔG . Nous devons alors avoir:

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial X} \Big|_T = 0 \quad (25)$$

avec

$$\Delta G = 12575 X^2 - 20739 X - 16834 - T(0,91 X + 0,25) + RT \left[(1-X) \text{Log} (1-X) + X \text{Log} X \right]$$

$$+ RT \text{Log} \frac{1}{a_{\text{W(VI)}} a_{\text{Fe(II)}} a_{\text{Mn(II)}}} \quad (26)$$

.. / ...

de (25) et (26) il vient:

$$25150 X - 20739 - 0,91 T + RT (\text{Log } X - \text{Log } (1-X)) - RT \text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}} = 0 \quad (27)$$

Cette équation donne donc la composition de la wolframite déposée en fonction de la température et du rapport d'activité du manganèse et du fer dans la solution mineralisante.

L'utilisation de cette équation ne peut se faire que si l'on peut exprimer T et $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$ en fonction de x , distance mesurée le long du filon soumis à l'étude.

L'établissement d'une fonction $T = f(x)$ a fait l'objet du chapitre II, nous allons examiner maintenant le cas du rapport

$$\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$$

$$\text{II - DETERMINATION DE LA FONCTION } \text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}} = f(x).$$

L'équation (27) met en évidence la dépendance du rapport Mn/Fe dans la wolframite avec celui existant dans la solution mineralisante. Nous noterons tout d'abord qu'en raison des valeurs respectives de $\Delta G_{\text{WO}_4\text{Mn}}$ et $\Delta G_{\text{WO}_4\text{Fe}}$ le rapport de Mn/Fe doit être plus élevé dans la wolframite que dans la solution qui lui a donné naissance. Par conséquent le rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ ne peut rester constant au fur et à mesure de la précipitation du minéral, c'est à dire le long de la faille en cours de mineralisation.

Or il n'est pas possible de déterminer directement la loi $\text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}} = f(x)$, car ceci supposerait le problème résolu.

Aussi nous allons utiliser une approximation linéaire et nous verrons dans le paragraphe suivant comment il est possible de trouver une fonction plus précise.

Nous posons donc arbitrairement:

$$\text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}} = C_1 x + C_2 \quad (28)$$

Les coefficients C_1 et C_2 peuvent être calculés de la façon suivante:

On pose tout d'abord $x = 0$, donc: $\text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}} = C_2 \quad \dots$

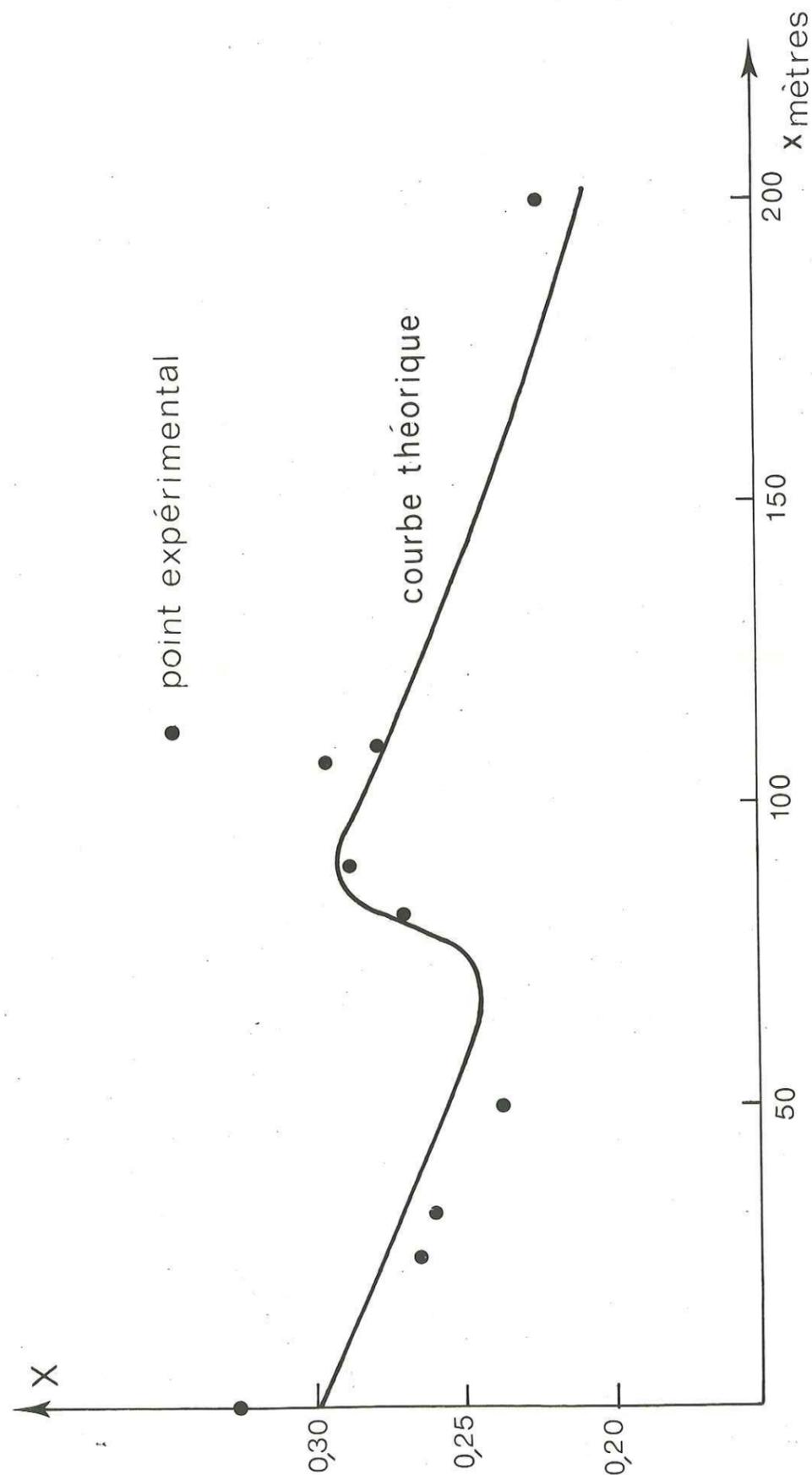


FIGURE 22

C_2 peut donc être directement déterminé à partir de (27) en remplaçant T par sa valeur au point $x = 0$. On opère de même pour déterminer C_1 en posant $x=x_1$ et en remplaçant T et X par leurs valeurs respectives pour cette abscisse x_1 .

III - RESOLUTION DE L'EQUATION GENERALE

Pour pallier la difficulté liée au choix arbitraire de l'équation (28) nous résolvons l'équation générale (27) par une méthode "self-consistent". Le principe de cette méthode est le suivant.

Au cours d'un premier calcul nous résolvons l'équation (27) en utilisant l'approximation linéaire (28). Nous obtenons alors un jeu de valeurs $X = f(x)$.

Puis nous remplaçons cette approximation linéaire par une fonction plus complète de la forme:

$$k_1x^3 + k_2x^2 + k_3x + k_4 \quad (29)$$

Les constantes k_1, k_2, k_3 et k_4 sont calculées à l'aide de l'équation (27) mais en utilisant le jeu de valeurs $X = f(x)$ obtenu précédemment. Puis nous résolvons de nouveau l'équation (27) en utilisant alors l'approximation du troisième degré, ce qui fournit une nouvelle fonction $X = f'(x)$ et ainsi de suite..

La résolution de l'équation (27) qui est une équation transcendante ne peut être poursuivie que par voie numérique. Tous les calculs sont effectués à l'aide d'un ordinateur 360/67 IBM 1024 K.

En outre, il faut noter que l'équation (27) est une équation paramétrique dont la solution mathématique exacte suppose un ajustement des paramètres par une méthode d'approximations successives.

Comme nous l'avons déjà indiqué le profil géochimique étudié est celui correspondant à la galerie d'exploitation du niveau - 60 du filon San Antonio de BORRALHA groupe B. L'équation (27) est donc résolue à l'ordinateur comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe précédent en introduisant dans le programme les caractéristiques propres à ce filon: fonction $T = f(x)$ d'une part et valeurs de X pour $x=0$ et $x=200$ d'autre part, l'origine $x = 0$ étant comptée à partir d'une verticale passant par le centre de l'intrusion siliceuse. On obtient alors les valeurs des constantes $C_1, C_2, k_1, k_2, k_3, k_4$, ainsi que le tableau des valeurs $X = f(x)$ obtenue en "self-consistent". La figure 22 donne la courbe théorique ainsi que les points expérimentaux obtenus à partir du rapport Mn/Fe (soit approximativement h/f) à l'aide de l'équation:

$$X \approx \frac{\frac{h}{f}}{1 + \frac{h}{f}} \quad \dots / \dots$$

IV - DISCUSSION

On constate que l'accord est très satisfaisant si l'on considère les erreurs qui peuvent s'introduire tant dans les déterminations expérimentales du rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$ que lors des mesures des grandeurs thermodynamiques utilisées dans le calcul. Des écarts moins importants peuvent également être dus aux approximations que nous avons faites pour élaborer la théorie.

A ce sujet nous noterons qu'en toute rigueur le problème aurait dû être traité par la thermodynamique des processus irréversibles. On a en effet une production continue d'entropie au cours de la phase minéralisante par suite du flux de chaleur qui s'établit lors du remplissage de la faille. Toutefois notre approximation par la thermodynamique classique se justifie, car le flux entre chaque point est proportionnel au gradient de température et pour le filon considéré ce gradient n'est en moyenne que de 0,5°C par mètre. Cette approximation revient donc à considérer l'ensemble du filon comme une suite d'éléments n'échangeant entre eux ni chaleur ni matière, ce qui à l'échelle du cristal de wolframite étudié est justifié.

Le calcul numérique fournit les valeurs des constantes de la fonction

$$\text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}, \text{ soit } C_2 = -10,3, k_1 = -5,2 \times 10^{-11}, k_2 = 2,1 \times 10^{-8}, k_4 = -10,3.$$

La valeur de C_2 (ou de k_4) est celle du rapport $\text{Log} \frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}}$ pour $x = 0$. On pourrait être tenté de recouper cette donnée par comparaison avec une détermination de ce rapport effectuée avec un autre minéral de la paragenèse. Il n'existe pas à BORRALHA d'autre composé permettant cette vérification. De toutes façons il faudrait supposer que cette éventuelle espèce est en équilibre avec la même solution que celle qui a donné naissance à la wolframite.

Nous remarquerons que ce rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ calculé est très faible et ne rend pas compte de l'existence d'une activité du manganèse conforme à son clarké dans la croûte terrestre.

Une première explication à cette anomalie peut-être retranchée dans l'imprécision des mesures de ΔH . Si dans le calcul nous tenons compte de la précision des mesures, c'est à dire de l'écart moyen que nous avons indiqué, le rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ passe de 10^{-10} à 10^{-6} . Si de plus nous tenons compte de la valeur de 3,5 Kcal.



réaction qui prend en considération l'existence d'un dépôt à partir des espèces .. / ...

ioniques WO_4^{--} et Mn^{2+} (Chapitre I, paragraphe 1), le rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ doit augmenter de nouveau de plusieurs puissances de 10. Or nous avons constaté par le calcul qu'une forte variation de la valeur affichée de ce rapport n'influe que très faiblement sur la forme de la courbe de la figure 21.

Une deuxième explication peut-être recherchée dans l'existence d'une réaction de précipitation de la wolframite plus compliquée que celle que nous avons proposée. L'existence d'un milieu très acide et en outre très chargé en éléments variés, peut provoquer la formation de complexes affectant en particulier l'ion Mn^{2+} . La valeur de 10^{-10} calculée pour $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ serait alors la conséquence d'un équilibre ionique conduisant à un rapport d'activités très différent de celui des concentrations.

L'observation de la courbe de la figure 22 montre que la wolframite déposée à la température la plus élevée ($x=0$) est riche en manganèse: ceci confirme l'observation de LEUTWEIN⁽¹¹⁾ et OELSNER⁽¹²⁾. Mais la diminution du rapport Mn/Fe que l'on observe quand on s'éloigne du "centre chaud" n'est pas due à une baisse de la température de formation qui entre zéro et cinquante mètres environ est peu sensible (Fig. 19). Cette diminution est la conséquence de celle du rapport Mn/Fe de la solution minéralisante, car comme nous l'avons déjà noté, à chaque instant, la wolframite déposée possède un rapport Mn/Fe plus élevé que celui de la solution qui lui a donné naissance. Au contraire une chute de la température comme celle que l'on observe au delà de l'abscisse $x = 50$, provoque un accroissement du rapport Mn/Fe de la wolframite. Ce fait est la conséquence de l'importance du terme entropique qui déplace, quand la température diminue, le maximum de la courbe $\Delta G = f(x)$ vers les valeurs de X élevées. Toutefois, après l'abscisse $x = 80$, la chute de la température n'est plus suffisamment rapide et cet effet s'estompé devant celui produit par l'appauvrissement accéléré du rapport Mn/Fe de la solution. Il en résulte, comme pour la première partie de la courbe, une diminution de la teneur en manganèse de la wolframite, qui tend pour les zones externes du gisement à passer à la ferberite.

L'appauvrissement du rapport Mn/Fe de la solution minéralisante, conséquence du rapport des valeurs $\frac{d\Delta G}{dx}$ respectives liées à la formation de WO_4Mn et WO_4Fe devrait permettre de calculer "à priori" le contenu métallique d'un gisement de wolframite. Ceci suppose toutefois l'acquisition de données géochimiques supplémentaires pour le filon considéré. Un développement ultérieur de la théorie pourrait alors être envisagé dans ce but.

.. / ...

RESUME

Au cours de ce chapitre nous avons développé une équation donnant la valeur molaire en manganèse de la wolframite précipitée en fonction de la température et du rapport d'activités $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ de la solution minéralisante.

La vérification de la théorie a pu être effectuée en comparant les données expérimentales relevées sur le filon étudié, avec la courbe $X = f(x)$ obtenue par la résolution de l'équation thermodynamique établie. Cette résolution effectuée par une méthode "self-consistent", nous a permis de trouver une équation précise donnant la valeur du logarithme du rapport $\frac{a_{\text{Mn(II)}}}{a_{\text{Fe(II)}}$ de la solution minéralisante en fonction de sa position le long de la faille filonienne.

L'accord entre la théorie et l'expérience est très satisfaisant et permet d'expliquer simplement les anomalies observées par les auteurs en ce qui concerne la répartition du rapport h/f dans les gisements de wolframite telle qu'elle a été décrite par LEUTWEIN (11) et OELSNER (12).

Enfin, nous avons montré que l'on peut envisager un développement ultérieur de la théorie qui permettrait de calculer "à priori" le contenu métallique d'un filon de wolframite à l'aide de données géochimiques complémentaires.

=====

CONCLUSION

=====

Les observations géochimiques effectuées sur les gisements de wolframite, ont conduit les auteurs à proposer l'utilisation du rapport hubnérite/ferbérîte du minéral comme thermomètre géologique. Les rapports h/f élevés correspondraient aux températures de formation les plus élevées et inversement.

Nous avons estimé intéressant de rechercher les fondements physico-chimiques de cette règle en utilisant pour cela les principes de notre théorie de la zonarité exposée dans l'introduction de ce mémoire. Nous montrons en effet qu'aux minéraux de haute température correspondent les valeurs de l'enthalpie libre de formation les plus élevées.

Ceci nous a conduit tout d'abord et comme il est décrit au cours du premier chapitre, à mettre au point une méthode de mesure de l'enthalpie ΔH de la solution solide $\text{WO}_4\text{Fe}_{(1-x)}\text{Mn}_x$ par calorimétrie de dissolution en bain de sel fondu à haute température. Nous avons obtenu ainsi l'équation $\Delta H = f(X)$ où X est la valeur molaire en manganèse du minéral.

Pour pouvoir vérifier les développements théoriques projetés, nous avons étudié les gisements de BORRALHA (Portugal) et d'ENGUYALES (Aveyron). La répartition du rapport h/f dans le plan des filons a été explicitée au deuxième chapitre. Seul le filon San Antonio de BORRALHA a pu être retenu pour la vérification de la théorie.

La détermination des températures de formation, paramètre intervenant dans les équations thermodynamiques a fait l'objet du troisième chapitre. Il a été nécessaire pour cela de faire appel à la mesure des températures d'homogénéisation des inclusions fluides des quartz filoniens. Toutefois, la détermination des températures de formation nous a obligé à mettre au point une méthode d'évaluation de la pression ayant présidé à la mise en place de la minéralisation. Cette méthode est fondée sur la présence dans le cristal de wolframite de tensions internes conservées depuis sa formation par un phénomène d'hystérésis. Un recuit à haute température permet un relâchement de ces contraintes, et l'effet obtenu sur la longueur de la maille est mesuré par diffractométrie aux rayons X entre le cristal recuit et le cristal naturel. Nous avons dû en outre déterminer le coefficient de compressibilité du minéral par la méthode des jauges de contrainte. L'application de l'équation d'état des solides nous a alors donné la pression de formation recherchée.

Après acquisitions des grandeurs thermodynamiques, nous avons pu éta-

blir l'équation caractéristique de la formation de la wolframite à partir de la solution minéralisante. La composition de celle-ci étant inconnue nous avons posé arbitrairement une équation donnant la variation du rapport d'activités Mn/Fe dans cette solution au cours du processus de minéralisation, puis nous en avons obtenu une forme analytique plus précise en résolvant l'équation thermodynamique générale par une méthode "self-consistent"

La courbe théorique liant la valeur du rapport h/f de la wolframite à sa position le long du filon tungstifère, peut-être comparée aux résultats analytiques obtenus sur les échantillons prélevés le long de ce filon. L'accord est excellent. On constate que le minéral qui se dépose à la température la plus élevée est en effet un terme riche en manganèse. Mais la diminution de la teneur en manganèse de la solution solide $WO_4Fe_{(1-x)}Mn_x$ que l'on observe quand on s'éloigne du "centre chaud" n'est pas due à une baisse de la température mais à la diminution du rapport $\frac{a_{Mn(II)}}{a_{Fe(II)}}$ dans la solution minéralisante. En effet, comme le montre notre théorie, la wolframite déposée à chaque instant possède un rapport Mn/Fe plus élevé que celui de la solution qui lui a donné naissance.

Au contraire, une diminution rapide de la température provoque une augmentation de la teneur en manganèse de la wolframite. Ce fait est dû à l'importance relative du terme entropique qui déplace vers les valeurs élevées de X le maximum de la courbe $\Delta G=f(X)$.

Il apparaît donc, après cette étude, que l'utilisation du rapport h/f comme thermomètre géologique est très discutable, car la variation de ce rapport vers de faibles valeurs, n'est pas dû à un phénomène thermique, mais uniquement à l'appauvrissement du fluide minéralisateur en manganèse le long de la faille filonienne. Il est néanmoins exact que les termes les plus riches en fer sont en principe plus éloignés de la "source chaude". Mais ce critère ne peut être utilisé que si l'on connaît la caractéristique géochimique fondamentale du gisement que constitue le rapport Mn/Fe de la solution minéralisante.

En revanche cette étude permet d'entrevoir la possibilité d'utiliser la variation du rapport h/f lié au rapport Mn/Fe de la solution pour estimer le contenu métallique d'un gisement: un développement de la théorie est cependant nécessaire à l'établissement d'une relation utilisable pratiquement.

.. / ...

Soit à intégrer:

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial y^2} - \frac{1}{k} \frac{\partial T_s}{\partial t} = 0 \quad \text{pour } t>0, x>0, y>0 \quad (1)$$

où T_s est la température du solide

A l'interface solide-fluide on a les conditions

$$k_s \frac{\partial T_s}{\partial y} = mc \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{pour } x>0, t>0 \text{ et } y=0 \quad (2)$$

et

$$T_s = T \quad \text{pour } x>0, t>0 \text{ et } y=0 \quad (3)$$

On pose $T=0$ pour $y>0, x>0$ et $T=1$ pour $x=0$ pour $t>0$

En prenant les transformées de Laplace des équations (1), (2) et (3)

on a:

$$\frac{\partial^2 \bar{T}_s}{\partial y^2} - q^2 \bar{T}_s = 0 \quad x>0, y>0 \quad \text{avec } q^2 = \frac{p}{k} \quad (4)$$

$$v \frac{\partial \bar{T}_s}{\partial x} + p \bar{T}_s - K \frac{\partial \bar{T}_s}{\partial y} = 0 \quad x>0, y=0 \quad (5)$$

et

$$\bar{T}_s = \bar{T} \quad x>0, y=0 \quad (6)$$

en posant $K = \frac{k_s}{mc}$

Cherchons une solution de la forme:

$$T_s(x,y) = h(x)g(y)$$

d'où

$$hg'' - q^2 hg = 0$$

$$\text{et } g'' - q^2 g = 0$$

En posant: $h(x)g(y) = (A \exp(qy) + \exp(-qy)) h(x) \quad (7)$

On a: $\bar{T}_s(x,0) = (A+B) h(x) = \bar{T}(x) \quad \dots$

avec la condition (5):

$$v((A+B)h'(x)) + p(A+B)h(x) - Kq(A-B)h(x) = 0$$

on tire:

$$v(A+B)h'(x) + (p(A+B) - Kq(A-B))h(x) = 0$$

$$\frac{h'(x)}{h(x)} = - \frac{p(A+B) - Kq(A-B)}{v(A+B)}$$

L'intégration de cette équation différentielle est immédiate,

$$h(x) = C_2 \exp(C_1 x)$$

avec

$$C_1 = - \frac{p(A+B) - Kq(A-B)}{v(A+B)}$$

d'après (6) on peut écrire:

$$\bar{T} = (A+B)C_2 \exp\left(-\frac{p(A+B) - Kq(A-B)}{v(A+B)} x\right)$$

Or quand $x=0$, on a:

$$\bar{T}(x) = \frac{1}{p}$$

et

$$\bar{T}(0) = (A+B)C_2 = \frac{1}{p}$$

Il faut en outre que \bar{T}_s soit fini quand $y \rightarrow \infty$ d'où d'après (7) $A = 0$.

Et:

$$\bar{T}(x) = \frac{1}{p} \exp\left(-\frac{p+Kq}{v} x\right)$$

D'une table de transformées de Laplace, on tire finalement la fonction:

$$T(x) = \operatorname{erfc} \frac{Kx}{2v\sqrt{k(t - \frac{x}{v})}}$$

Nous nous proposons de donner ici quelques notions élémentaires sur les notations de thermodynamique chimique que nous avons utilisées dans ce travail. Des exposés détaillés seront trouvés dans les ouvrages classiques de thermodynamique, dont nous donnons quelques titres à la fin de ce texte.

La formation d'un composé à partir de ses éléments est accompagnée d'une "chaleur de formation" appelée aussi variation d'enthalpie et que l'on écrit ΔH . En thermodynamique les valeurs absolues de beaucoup de grandeurs ne peuvent pas être obtenues. On est donc contraint de choisir un état de référence par rapport auquel seront données les valeurs de ces grandeurs. Le choix de cet état de référence ou état standard est évidemment arbitraire. Généralement, il correspond à l'espèce la plus stable existant à la température ordinaire (298K) et à la pression de une atmosphère. C'est cet état de référence que nous avons choisi dans cette étude et que nous avons appelé en ce qui concerne l'enthalpie ΔH° .

Par convention, une enthalpie négative correspond à l'existence d'une réaction exothermique, alors que le signe de variation d'enthalpie d'une réaction n'est pas suffisant pour prédire si cette réaction est possible ou non à une température donnée. On est obligé de faire appel à la fonction enthalpie libre.

Soit un système thermodynamique susceptible de fournir un travail, si les forces environnantes sont exactement égales et opposées à celles mises en oeuvre par le système, ce dernier sera dit réversible. On obtiendra alors du système thermodynamique le "travail maximum". Ce sera le cas d'une machine thermique composée d'un cylindre et d'un piston dont la face opposée à celle soumise à la pression subit l'effet d'une force extérieure qui équilibre presque cette pression. En revanche tous les processus spontanés seront irréversibles. La mesure de la réversibilité est donnée d'après le théorème de Carnot par la fonction entropie S que l'on définit par l'équation:

$$dS = \frac{dq}{T}$$

pour un système réversible.

L'échange réversible de calories avec un système qui passe d'un état a à un état b conduit à une variation d'entropie:

$$\Delta S = S_b - S_a = \int_a^b \frac{dq}{T}$$

.../...

Annexe II (suite)

Si l'on a $\frac{dq}{T} < 0$ le processus est irréversible et est d'autant plus irréversible que $\frac{dq}{T}$ est plus négatif.

L'entropie d'un système représente la quantité de désordre dans le système et ce désordre s'accroît avec la température, c'est à dire avec l'agitation thermique. Par conséquent S donne une mesure de cette partie de l'énergie totale d'un système qui n'est pas disponible pour fournir un travail utile et TS, homogène à une énergie, doit être considéré comme cette partie de l'énergie du système qui n'est pas disponible. La température T est ici un facteur d'intensité et l'entropie S un facteur de capacité.

On peut alors définir une fonction enthalpie libre qui fait apparaître cette partie de l'énergie totale, TS que l'on appelle énergie liée et cette fonction enthalpie libre correspond à la partie de l'enthalpie disponible pour un travail:

$$G = H - TS$$

et pour une réaction chimique une variation d'enthalpie libre

$$\Delta G = \Delta H - TS$$

C'est cette fonction d'état, somme de fonctions d'états qui est intéressante pour l'étude des réactions chimiques, car elle permet de prévoir la possibilité d'une réaction, et de plus elle donne une mesure de l'affinité.

Une réaction chimique spontanée tend à se produire avec la variation d'enthalpie libre la plus élevée possible (en valeur absolue). C'est ce principe que nous avons exprimé par l'équation (25) du chapitre IV.

Nous rappellerons également une équation que nous avons utilisée au cours de cette étude et connue sous le nom d'isotherme de Van't Hoff:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \log \frac{a_A}{a_B}$$

où a_A et a_B sont les activités des espèces mises en jeu.

Cette relation exprime la variation d'enthalpie libre en fonction des activités des espèces et c'est elle qui nous a permis de prendre en considération la variation des activités du fer et du manganèse dans la solution minéralisante.

.../..

Annexe II (suite)

OUVRAGES GENERAUX

ROLF HAASE: Thermodynamik der Mischphasen (1956), Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg.

F.T. WALL: Chemical thermodynamics - W.H. FREEMAN and Co. - San-Francisco-London

L.S. DARKEN - R.W. GURRY & M.B. BEVER: Physical chemistry of Metals (1953) - Mc. Graw-Hill - New-York, Toronto, London.

R.A. SWALIN: Thermodynamics of solids (1972) - John Wiley and Sons, New-York, London Sidney, Toronto.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W.H. EMMONS: Am. Inst. Min. Eng. Trans. 70(1924) p.964
- (2) A.E. FERSMAN: Géochimie, Leningrad, 2, (1934).
- (3) C.J. SULLIVAN: Econ. Géol. 52 (1) (1957), p. 5-24
- (4) P. ROUTHIER: Les gisements Métallifères, Masson Paris 1963
- (5) H.C. HELGESON: Amer. J. Sc. 267 (1969), p.86
- (6) M.J.N. POURBAIX, J. van MUYLDER et N. de ZOUBOV - Atlas d'équilibres électrochimique à 25°C, Gauthier-Villars, Paris, 1963
- (7) R.M. GARRELS & C.L. CHRIST: Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses Paris, Gauthier-Villars, 1967
- (8) J. AMOSSE: C.R. Acad. Sc. t. 275 (1972), p.637-639
- (9) K.B. KRAUSKOPF: Researches in Geochemistry, John Willey, New-York, 1, (1959), p.260-277
- (10) O. KUBACHEWSKI E.LL. EVANS & C.B. ALCOCK : Metallurgical Thermochemistry Pergamon Press Ltd, Londres, 4è éd. (1967)
- (11) F. LEUTWEIN: Freiburger Forshungsh. C.3. (1952)
- (12) O.W. DELSNER : Freiburger Forshungsh. C.4 (1952)
- (13) H. BOLDUAN: Freiburger Forshungsh. C.10,45 (1954)
- (14) F. LEUTWEIN C. LEVY & H.G. OEHLSCHEGEL : Bull B.R.G.M. n°6 (1965), p.97/100
- (15) A.B. EDWARDS & P.J. LYON: Proc. Australas. Inst. Min. Metall. V. 181 (1957) p.93-145
- (16) D.I. GROVES & W.E. BAKER: Econ. Geol. 67 (1972), pp. 362-368
- (17) I. BARIN & O. KNACKE: Thermochemical properties of inorganics substances (1973) Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York.
- (18) J.C. MATHIEU, F. DURAND & E. BONNIER: Thermodynamics, 1, I, AEA Vienne (1966) p.75
- (19) J. AMOSSE & J.C. MATHIEU: C.R. Acad. Sci. t.279 (1974) p.871-873
- (20) R. HULTGREN & al.: American Society for Metals Park, Ohio, 44073, (1973), p.47
- (21) F. NORONHA: Diplôme d'études approfondies de Géologie Appliquée. Université de Nancy I (1972).
- (22) C. TEIXEIRA: Report. 23th. Session Intern. Geol. Congr. Prague, 13 (1968), p.233-242.
- (23) A. RIBEIRA, A. MEDEIROS & J.A. REBELO: Bol. Soc. Geol. Portugal, 16 (1966) p. 93-110
- (24) J.M. NEIVA : Bol. Soc. Geol. Portugal 3 (1943), p. 46-49
- (25) F. MENDES: Geol. Fac. Ciências. Univ. Lisboa, 11 (1968), p. 3-157.
- (26) J.P. PROUHET: Communication privée.
- (27) Y. VIALETTE: Ann. Fac. Sc. Univ. Clermont-Ferrand, n°6, fasc.6 (1962), p.56-57

- (28) J. LAMEYRE: Ann. Fac. Sci. Univ. Clermont-Ferrand n°29, fasc.12, (1966), 264 p.
- (29) M. ROQUES: Mem. Serv. Carte Geol. Fr. Paris (1941) 530p.
- (30) P. BECARIE: Mem. Dipl. Etudes Supérieures. Univ. Clermont-Ferrand (1958), 53p.
- (31) A. BONNE: C.R. Acad. Sc. t. 271 (1970), p.12-15
- (32) F. BOYER & P. ROUTHIER: C.R. Acad. Sc. t. 279 (1974), p.1829-1832
- (33) H.C. SORBY: Quart. J. Geol. London 14 (1858) pp. 453-500
- (34) G.G. LAEMMLEIN Geochemistry (1956), pp.630.
- (35) F.G. SMITH: Physical Geochemistry, Addison Wesley Reding, Mass. (1963), 624p.
- (36) B. POTY: Thèse Doctorat d'Etat, Nancy (1967).
- (37) F. NORONHA: Publicações do Museu e Laboratorio Mineralogico e Geologico Porto
(sous-presse).
- (38) S.S. KABALKINA & L.F. VERESHCHAGIN: Soviet Physics Doklady, 5 (1960), p.373
- (39) J.F. SMITH et al. Rev. Sci. Instrum. 36 (1965), p.1742
- (40) N.A. TIKHOMIROVA & al. Soviet Physics Crystallography, 5, (1960), p. 787
- (41) R. MAURY: C.R. Acad. Sc. t. 271 (1970), p.950-953
- (42) D. BLOCH: Thèse d'état, Université de Grenoble (1965)
- (43) H. BARTHOLIN: Thèse d'état Université de Grenoble (1970)
- (44) A. LACROIX : Minéralogie de la France, 4, (1910), p.283
- (45) W. SCHMEIDLER: Z. f. angew. Math. und Mech. B8, H.5 (1928), p.385-393
- (46) J. CRANK: The Mathematics of Diffusion, Oxford Univer. Press, London and
New-York (1956)
- (47) H.S. CARLSLAW & J.C. YEAGER:Conduction of Heat in Solids, 2ns ed. Oxford, Clarendon Press (1959)
- (48) P. LAFFITTE:Symposium-Problems of Postmagmatic Ore Deposition 1, Prague (1963)
- (49) P. LAFFITTE: C.R. Acad. Sc. 246 (1958) p. 2148-2151.

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